

dr inż. Galyna Kotsay^{1)*}

ORCID: 0000-0003-3890-1157

mgr inż. Martyna Młotkowska¹⁾

Application of fine-grained waste glass and metakaolin to limit alkaline corrosion in cement mortars

Zastosowanie drobno mielonego szkła odpadowego i metakaolinu w celu ograniczenia korozji alkalicznej w zaprawach cementowych

DOI: 10.15199/33.2025.05.01

Abstract. The aim of the present study was to assess the feasibility of using fine-grained waste glass combined with metakaolin in cement mortars containing reactive dolomitic aggregate. The research encompassed an analysis of the activity of the glass and metakaolin additives, as well as cement pastes incorporating these additives in amounts of 10%, 20%, and 30%, alongside investigations into alkali corrosion and the microstructure of the mortars. The results indicate that partially replacing cement with waste glass increases alkali activity and the risk of corrosion, whereas introducing a combined additive (glass + metakaolin) significantly reduces the content of active alkali, limits mortar expansion. The data obtained confirm that metakaolin exerts a stabilizing effect by counteracting the adverse consequences of the high alkalinity of glass, thereby improving the durability and chemical stability of cementitious products. stated, employing this combined additive may provide a valuable solution in the production of cement-based materials.

Keywords: waste glass; metakaolin; cement; dolomite aggregate; alkaline activity; alkaline corrosion.

Streszczenie. W artykule zaprezentowano możliwości zastosowania drobno mielonego szkła odpadowego i metakaolinu w zaprawach cementowych zawierających reaktywne kruszywo dolomitowe. Badania obejmowały analizę aktywności dodatków (szkła i metakaolinu) oraz zaczynów cementowych z udziałem tych dodatków w ilości 10, 20 i 30%. Ponadto zbadano korozję alkaliczną oraz mikrostrukturę zapraw. Wyniki wskazują, że zastąpienie części cementu szkłem odpadowym powoduje zwiększenie aktywności alkalicznej i ryzyka korozji, natomiast wprowadzenie kompleksowego dodatku (szkło + metakaolin) redukuje znacznie zawartość aktywnych alkaliów i ogranicza ekspansję zapraw. Uzyskane dane potwierdzają, że metakaolin działa stabilizująco, neutralizując niekorzystne skutki dużej alkaliczności szkła, co przekłada się na zwiększenie trwałości i stabilności chemicznej wyrobów cementowych. W konsekwencji zastosowanie kompleksowego dodatku szkła i metakaolinu może stanowić wartościowe rozwiązanie w produkcji materiałów cementowych.

Słowa kluczowe: szkło odpadowe; metakaolin; cement; kruszywo dolomitowe; aktywność alkaliczna; korozja alkaliczna.

In the face of the growing deficit of traditional raw materials, the need to save energy and reduce carbon dioxide emissions, low-clinker and multi-component cements and alternative composite materials are becoming increasingly important in construction. In recent years, additional standards PN-EN 1975:2021 [1] and PN-EN 1976:2023 [2] have been developed, introducing new types of cements with reduced clinker content and a new non-clinker component. The cement industry usually uses non-clinker components such as fly ash or blast furnace slag, but the availability of these wastes is becoming limited as a result of the reduction in electricity production from fossil fuels and the optimization of steel production processes. Therefore, the cement industry needs alternative sources of non-clinker components. One such material may be waste glass.

There are many challenges related to glass recycling. The percentage of glass recycling varies, in the EU it is about 80% [3]. Specific difficulties are related to the unstable chemical

W obliczu zwiększającego się deficytu tradycyjnych surowców, konieczności oszczędzania energii oraz zmniejszenia emisji dwutlenku węgla, w budownictwie coraz większe znaczenie zyskują niskoklinkierowe i wieloskładnikowe cementy oraz alternatywne materiały kompozytowe. W ostatnich latach opracowano dodatkowe normy PN-EN 1975:2021 [1] oraz PN-EN 1976:2023 [2], wprowadzające nowe typy cementów o obniżonej zawartości klinkieru i nowy składnik nieklinkierowy. Przemysł cementowy wykorzystuje przeważnie składniki nieklinkierowe, takie jak popiół lotny czy żużel wielkopiecowy, ale dostępność tych odpadów staje się ograniczona w wyniku zmniejszania produkcji energii elektrycznej z paliw kopalnych oraz optymalizacji procesów produkcyjnych stali. W związku z tym przemysł cementowy potrzebuje alternatywnych źródeł składników nieklinkierowych. Jednym z takich materiałów może być szkło odpadowe.

Istnieją liczne wyzwania związane z recyklingiem szkła, który w UE wynosi ok. 80% [3]. Specyficzne trudności wiążą się z niestabilnym składem chemicznym odpadów oraz segregacją różnych rodzajów szkła podczas jego utylizacji. Mimo

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii

^{*}) Correspondence address: galyna.kotsay@pw.edu.pl

composition of waste and difficulties in separating different types of glass during its disposal. Although glass waste has a wide range of potential applications, both technical and economic limitations limit its full use. Numerous research works have analyzed the possibility of using waste glass as a non-clinker component [4 ÷ 6] or as fine aggregate in concrete [7 ÷ 9]. The main limitation in the use of glass in cement products is its high alkali content, which is about 13–15%. According to our research results [10 ÷ 12], for multi-component Portland cement the permissible amount of waste glass addition does not exceed 4.7%. In the case of blast furnace cements (CEM III/B and CEM III/C) this limit is in the range of 4.7 – 5.7%. In pozzolanic cement (CEM IV/B) and multi-component cement (CEM V/A) up to 8% of waste glass can be introduced. However, for cements of type CEM I, CEM II/B-S and CEM III/A replacing cement with finely ground glass is not recommended.

Alkalis can contribute to internal corrosion of concrete, considered one of the most dangerous, because its effects are often irreversible and attempts at repair are often ineffective. The ability of aggregates to react with active alkalis is of particular importance in large concrete structures exposed to a humid environment. There are two main types of alkaline corrosion, depending on the type of potentially reactive aggregate: in the case of amorphous silica, an alkali-silica reaction (ASR) occurs, while in the case of carbonates or dolomite, an alkali-carbonate reaction (ACR) occurs. The main difference is the reaction mechanism: ASR causes swelling of the alkaline gel, while ACR causes expansion of the concrete with simultaneous decomposition of the dolomite aggregate [13].

In alkaline corrosion, the main cause of aggregate expansion is the soluble alkali (so-called active alkali) contained in Portland cement. The total alkali content, expressed as sodium equivalent (Na_2O_e), in most cements is in the range of 0.6 – 1.3%. It was considered that alkali corrosion was unlikely if the alkali content in cement did not exceed 0.6%. However, the risk of alkaline corrosion depends not only on the alkali content in cement, but also on other components of concrete: mineral additives, chemical admixtures, aggregate, mixing water or de-icing salts for road surfaces [14, 15]. Harmful expansion of concrete containing reactive aggregate can be prevented if the alkali content in concrete is maintained at a level lower than $3.0 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O}_e$.

The Na_2O_e content may not always be a reliable parameter for determining the potential for causing alkaline corrosion. Sodium and potassium ions have different effects on expansion in alkaline corrosion. Cement usually contains several times more K_2O than Na_2O . Sodium silicates usually contain more water in their hydrated structure than potassium silicates. Therefore, potassium silicate gel achieves lower expansion than sodium silicate gel. This is due to differences in ionic radii and water-binding properties. Sodium ion is able to bind a larger number of water molecules within the hydrates, which translates into greater hygroscopicity of these compounds. As a result, sodium silicates can absorb water from the environment more strongly and are more stable under high

że odpady szklane mają duży zakres zastosowania, to zarówno parametry techniczne, jak i ekonomiczne ograniczają ich pełne wykorzystanie. W wielu pracach badawczych analizowano możliwość wykorzystania szkła odpadowego jako składnika nieklinkierowego [4 ÷ 6] lub drobnego kruszywa w betonie [7 ÷ 9]. Głównym ograniczeniem w zastosowaniu szkła w wyrobach cementowych jest jego wysoka zawartość alkaliów, wynosząca 13 – 15%. Zgodnie z wynikami naszych badań [10 ÷ 12], w przypadku wieloskładniowego cementu portlandzkiego dopuszczalna ilość dodatku szkła odpadowego nie przekracza 4,7%, a w cementach hutniczych (CEM III/B i CEM III/C) ten limit wynosi 4,7 – 5,7%. W cemencie pucolanowym (CEM IV/B) oraz wieloskładnikowym (CEM V/A) można natomiast wprowadzić do 8% szkła odpadowego, ale w przypadku cementów typu CEM I, CEM II/B-S oraz CEM III/A zastępowanie cementu drobno mielonym szkłem nie jest zalecane.

Alkalia mogą przyczyniać się do wewnętrznej korozji betonu, uznawanej za jedną z najniebezpieczniejszych, ponieważ jej skutki okazują się często nieodwracalne, a próby naprawy bywają nieskuteczne. Zdolność kruszyw do reagowania z aktywnymi alkali-ami ma szczególne znaczenie w dużych konstrukcjach betonowych, narażonych na działanie wilgotnego środowiska. Wyróżnia się dwa główne typy korozji alkalicznej, w zależności od rodzaju potencjalnie reaktywnego kruszywa: przy krzemionce bezpostaciowej dochodzi do reakcji alkalia – krzemionka (ASR), natomiast w przypadku węglanów lub dolomitu występuje reakcja alkaliczno-węglanowa (ACR). Główną ich różnicą jest mechanizm reakcji: ASR powoduje pęcznienie żelu alkalicznego, natomiast w wyniku ACR następuje ekspansja betonu z jednoczesnym rozkładem kruszywa dolomitowego [13].

Główną przyczyną ekspansji kruszyw w korozji alkalicznej są rozpuszczalne alkalia (tzw. aktywne alkalia) zawarte w cemencie portlandzkim. Całkowita zawartość alkaliów, wyrażana jako ekwiwalent sodowy (Na_2O_e), wynosi w większości cementów 0,6 – 1,3%. Uważano, że korozja alkaliczna jest mało prawdopodobna, jeżeli zawartość alkaliów w cemencie nie przekracza 0,6%. Ryzyko korozji alkalicznej zależy jednak nie tylko od zawartości alkaliów w cemencie, ale również od innych składników betonu: dodatków mineralnych; domieszek chemicznych; kruszywa; wody zarobowej lub soli do odładzania nawierzchni drogowych [14, 15]. Szkodliwej ekspansji betonu, zawierającego kruszywo reaktywne, można zapobiec, jeśli zawartość alkaliów w betonie będzie utrzymana na poziomie niższym niż $3,0 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O}_e$.

Zawartość Na_2O_e nie zawsze może być wiarygodnym parametrem określającym potencjał spowodowania alkalicznej korozji. Jony sodu i potasu wykazują różny wpływ na ekspansję przy korozji alkalicznej. Cement zwykle zawiera kilkakrotnie więcej K_2O niż Na_2O . Krzemiany sodu zawierają zazwyczaj więcej wody w swojej strukturze uwodnionej niż krzemiany potasu, dlatego też żel krzemianu potasu osiąga mniejszą ekspansję od żelu krzemianu sodu. Wynika to z różnic w promieniach jonowych oraz właściwościach wiązania wody. Jon sodu jest w stanie przyłączyć większą liczbę cząstek wody, co przekłada się na większą higroskopijność hydratów. W efekcie krzemiany sodu mogą silniej chłoniąć wo-

humidity conditions. In the work [16] different expansion levels were obtained for mortars with the same Na_2O_e content but with different $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ratios, and in the work [17] it was shown that sodium ions are more active than potassium ions, thus increasing the rate of reaction of alkali with aggregate.

It was believed that a low alkali content is a guarantee of no expansion of concrete containing reactive aggregate. However, preventing alkaline corrosion cannot be based only on limiting the amount of alkali in materials, but it is important that the alkali is bound in compounds that are insoluble or do not cause expansion. One of such methods is the use of pozzolanic additives. Reducing the calcium hydroxide content by a pozzolanic reaction with the formation of C-S-H, or exchanging calcium ions with sodium and potassium ions, which causes the formation of non-swelling C-K-N-S-H [13]. However, the effectiveness of pozzolans is quite variable [15], they show different rates of reaction with calcium hydroxide and additionally may also contain active alkali. It is important to use additives that contain, in addition to active silicon dioxide, active aluminum oxide. Such an additive is metakaolin. Metakaolin used as a pozzolanic material in cement products not only reduces the content of calcium hydroxide but also reduces the content of sodium and potassium ions. This property results from the presence of aluminum in tetrahedral coordination in the metakaolin structure. In order to balance the negative charge of AlO_4 tetrahedra, Na^+ and K^+ cations are added to the structural network. This process promotes the permanent binding of alkaline ions in solid phases, limiting their concentration in the pore solution and thus reducing the risk of alkaline corrosion [18].

The use of waste glass as a cement substitute is an important solution from the perspective of environmental protection and sustainable construction. The main disadvantage of glass is its high alkalinity. In order to reduce the negative impact of finely ground glass, this paper proposes the use of metakaolin. Metakaolin, being a source of silica and alumina, can reduce alkaline corrosion by binding alkaline ions, which helps to increase the chemical stability of cement pastes.

Materials and methods of research

The following materials were used for the tests: Portland cement CEM I 42.5R, finely ground waste glass and metakaolin. Table 1 presents the chemical composition and physical properties of the materials used.

Seven systems were made: a reference system and six systems with additives. Three systems contained finely ground waste glass in the amount of 10, 20 and 30% instead of cement. The next three systems contained a complex addition of finely ground glass and metakaolin in a 1 : 1 ratio, also in the amount of 10, 20 and 30% instead of cement. The water to dry ingredients ratio was 0.30 in the pastes and 0.47 in the mortars. In order to increase the workability of the mixture, a superplasticizer was added to the mortars.

dę z otoczenia i są bardziej stabilne w warunkach dużej wilgotności. W pracy [16] uzyskano różny poziom ekspansji zaprawy o tej samej zawartości Na_2O_e , lecz o różnym stosunku $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. W pracy [17] wykazano, że jony sodu mają większą aktywność od jonów potasu, a tym samym zwiększają szybkość reakcji alkaliów z kruszywem.

Uważano, że mała zawartość alkaliów jest gwarancją niewystępowania ekspansji betonu zawierającego kruszywo reaktywne. Zapobieganie korozji alkalicznej nie może jednak polegać tylko na ograniczeniu ilości alkaliów w materiałach. Ważne jest również to, aby alkalia zostały związane w związki, które nie są rozpuszczalne lub które nie powodują ekspansji. Jedną z takich metod stanowi wykorzystanie dodatków pucolanowych. Zmniejszenie zawartości wodorotlenku wapnia przez reakcję pucolanową z powstawaniem C-S-H lub wymiana jonów wapnia z jonami sodu i potasu powoduje powstawanie niepęczniącego C-K-N-S-H [13]. Efektywność pucolan jest jednak dość zmienna [15]. Wykazują one różną szybkość reakcji z wodorotlenkiem wapnia oraz dodatkowo mogą również zawierać aktywne alkalia. Ważne jest wykorzystanie dodatków, które oprócz aktywnego dwutlenku krzemu zawierają aktywny tlenek glinu. Takim dodatkiem jest **metakaolin**, który stosowany jako materiał pucolanowy w wyrobach cementowych nie tylko zmniejsza zawartość wodorotlenku wapnia, ale również redukuje zawartość jonów sodu i potasu. Właściwość ta wynika z obecności glinu w koordynacji tetraedrycznej w strukturze metakaolinu. W celu zrównoważenia ujemnego ładunku tetraedrów AlO_4 do sieci strukturalnej przyłączane są kationy Na^+ i K^+ . Proces ten sprzyja trwałemu związaniu jonów alkalicznych w fazach stałych, ograniczając ich stężenie w roztworze porowym, a tym samym zmniejsza ryzyko korozji alkalicznej [18].

Zastosowanie szkła odpadowego, jako zamiennika cementu, stanowi istotne rozwiązanie z perspektywy ochrony środowiska i zrównoważonego budownictwa. Główną wadą szkła jest jednak jego duża alkaliczność. W celu ograniczenia negatywnego wpływu drobno mielonego szkła, w artykule zaproponowano zastosowanie metakaolinu. Może on ograniczać korozję alkaliczną przez wiązanie jonów alkalicznych, co sprzyja zwiększeniu stabilności chemicznej zaczynów cementowych.

Materiały i metody badań

Do badań wykorzystano następujące materiały: cement portlandzki CEMI 42,5R; drobno mielone szkło odpadowe i metakaolin. W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny i właściwości fizyczne użytych materiałów.

Wykonano siedem układów: układ referencyjny oraz sześć układów z dodatkami, w tym trzy zawierające drobno mielone szkło odpadowe w ilości 10, 20 i 30% zamiast cementu. Kolejne trzy układy miały w składzie kompleksowy dodatek drobno mielonego szkła i metakaolinu w stosunku 1 : 1, w ilości 10, 20 i 30% zamiast cementu. Stosunek wody do składników suchych wynosił: 0,30 w zaczynach oraz 0,47 w zaprawach. W celu zwiększenia urabialności mieszanki dodano superplastyfikator.

Table 1. Chemical composition and physical properties of materials

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości fizyczne materiałów

Material/ Material	Ingredients [% wt.]/Składniki [% mas.]									Specific density [g/cm³]/Gęstość właściwa [g/cm³]	Specific surface area [m²/g]/ Powierzchnia właściwa [m²/g]
	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	Na₂O _e *	TiO₂	Fe₂O₃	SO₃	loss on ignition/ straty prażenia		
Cement/Cement	19,52	6,23	62,75	1,37	0,72		2,79	2,58	3.04	3,15	0,397
Glass/Szkło	72,0	1,5	9,0	4,0	14,0	0,10	–	–	–	2,43	0,362
Metakaolin/Metakaolin	52,0	41,0	0,3	0,4	1,4	0,7	1,3	–	1,6	2,5	1,136

* Na₂O_e – alkaline equivalent/Na₂O_e – ekwiwalent alkaliczny

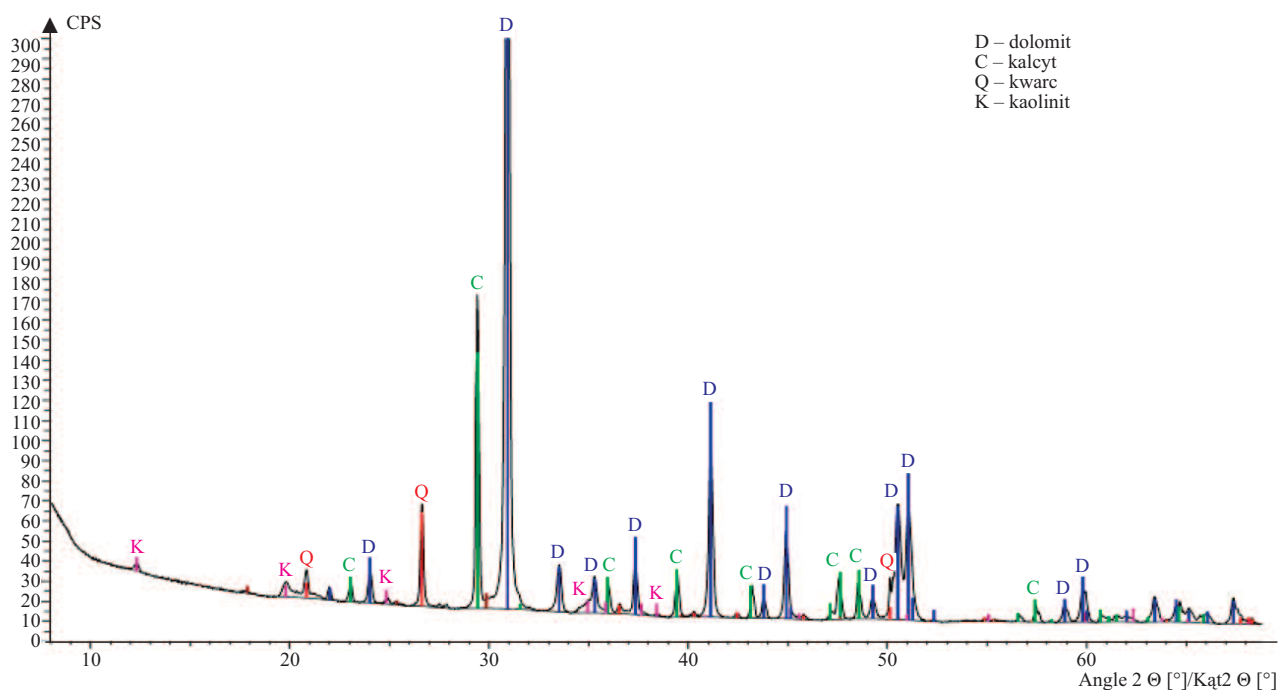
The pozzolanic and alkaline activity of the additives was tested. A chemical method based on the reaction of the additives with a saturated solution of calcium hydroxide [23] was used to determine the pozzolanic activity of the additives. According to this method, the mass of CaO (mg) reacting with 1 g of the additive after 30 days was determined. A flame photometer was used to determine the alkaline activity. The determination was performed for bulk materials and hardened paste. The alkaline activity of bulk materials was determined based on the alkali content in the solution after extraction of 1 g of material in 100 ml of distilled water for 30 seconds. The results were presented in ppm/g and ppm/m² of material. The alkali content in cement pastes was determined on cubic samples with a side of 20 mm, with a sample surface to extract volume ratio of 0.34 cm⁻¹. The results of the alkaline activity of the pastes, obtained on the basis of a series of six samples, were presented in g/m² units. The compressive strength test of cement pastes was performed on cubes with sides of 20 mm 180 days after forming.

Dolomite aggregate was used to prepare the mortars. The phase composition of the dolomite aggregate was examined by X-ray analysis (Fig. 1). The reactivity of the aggregate was assessed according to PN-92/B-06714-46 [19]. According to

Zbadano aktywność pucolanową i alkaliczną dodatków.

Do oznaczenia aktywności pucolanowej wykorzystano metodę chemiczną bazującą na reakcji dodatków z nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia [23]. Zgodnie z tą metodą określono masę CaO (mg), reagującego z 1 g dodatku, po trzydziestu dniach. Do oznaczenia aktywności alkalicznej materiałów sypkich oraz stwardniałego zaczynu zastosowano fotometr płomieniowy. Aktywność alkaliczną materiałów sypkich określono na podstawie zawartości alkaliów w roztworze po ekstrakcji 1 g materiału w 100 ml wody destylowanej przez 30 s. Wyniki przedstawiono w jednostkach ppm/g oraz ppm/m² materiału. Oznaczenie zawartości alkaliów w zaczynach cementowych przeprowadzono na próbkach sześciennych o boku 20 mm, przy stosunku powierzchni próbki do objętości ekstraktu wynoszącym 0,34 cm⁻¹. Wyniki aktywności alkalicznej zaczynów, uzyskane na podstawie sześciu próbek, przedstawiono w jednostkach g/m². Badanie wytrzymałości na ściskanie zaczynów cementowych wykonano na kostkach o boku 20 mm po 180 dniach od zaformowania

Do przygotowania zapraw zastosowano kruszywo dolomitowe, którego skład fazowy zbadano metodą analizy rentgenowskiej (rysunek 1). Reaktywność kruszywa oceniono wg PN-92/B-06714-46 [19]. Z analizy rentgenowskiej

**Fig. 1. X-ray diffraction analysis of dolomite aggregate**

Rys. 1. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna kruszywa dolomitowego

the X-ray analysis, the aggregate (Fig. 1) in addition to the main component – dolomite, also contains calcite, as well as small amounts of quartz and kaolinite. This aggregate belongs to the group of potentially reactive aggregates, according to PN-92/B-06714-46 [19].

In order to investigate how the tested pastes with the addition of waste glass and a complex additive affect the reactivity of dolomite aggregate, an accelerated method was used according to the RILEM AAR-2 guidelines [20] based on the accelerated method for testing the reactivity of aggregates according to ASTM C 1260 [21]. This method consists in testing the expansion of mortars immersed in a 1M NaOH solution at a temperature of 80°C for 14 days. According to the given method, the expansion of mortar samples after 14 days above 0.10% indicates the potential alkaline reactivity of the aggregate, while values below this threshold suggest no reactivity.

Experimental experience

In this work, two additives with different pozzolanic and alkaline activity were used. Finely ground glass contains a high content of potentially reactive SiO_2 (72%) and 14% Na_2O , therefore it shows not only pozzolanic activity but also high alkaline activity. Compared to metakaolin, its pozzolanic activity is more than twice lower (Table 2). However, glass and metakaolin differ in specific surface area – metakaolin is characterized by a three times larger specific surface area than waste glass. After calculating the pozzolanic activity per unit area, it turns out that these values are comparable for both additives.

Active alkalis in the tested materials are those characterized by the lowest binding energy and are quickly soluble according to [22]. In the case of glass, these are alkalis located on the surface of glass grains, while in the case of cement – alkalis bound in easily soluble compounds, e.g. sodium or potassium sulphates. Waste glass has the highest alkaline activity – the main source of alkali is sodium, which results from the high content of soluble Na_2O (0.33%) and very low content of K_2O (0.005%). This has a significant impact on the alkaline environment in cement. Metakaolin, on the other hand, contains the smallest amount of alkali, which makes it a more stable material. The content of active alkali in cement is 15% lower than in the case of finely ground glass, with the dominant alkaline component in cement being K_2O . According to literature data, Na_2O has a greater impact on corrosion than K_2O [15].

The use of waste glass in cementitious materials is limited due to the high content of alkali (Na_2O and K_2O), which can react with the reactive aggregate, leading to alkaline corrosion. In order to determine how waste glass and the complex

wynika, że kruszywo (rysunek 1) zawiera oprócz dolomitu, również kalcyt, a także niewielkie ilości kwarcu i kaolinitu. Dane kruszywo należy do grupy kruszyw potencjalnie reaktywnych, wg normy PN-92/B-06714-46 [19].

W celu zbadania, jak zaczyny z dodatkiem szkła odpadowego oraz dodatkiem kompleksowym wpływają na reaktywność kruszywa dolomitowego, wykorzystano metodę przyspieszoną, wg wytycznych RILEM AAR-2 [20], opracowaną na podstawie metody przyspieszonej badania reaktywności kruszyw wg ASTM C 1260 [21]. Metoda ta polega na badaniu ekspansji zapraw zanurzonych w 1M roztworze NaOH w temperaturze 80°C przez 14 dni. Zgodnie z tą metodą, ekspansja próbek zapraw powyżej 0,10% po 14 dniach wskazuje na potencjalną reaktywność alkaliczną kruszywa, natomiast wartości poniżej tego progu sugerują brak reaktywności.

Doświadczenie eksperymentalne

Wykorzystano w nim dwa dodatki o różnej aktywności pucolanowej i alkalicznej. Drobnio zmielone szkło zawiera dużą zawartość potencjalnie reaktywnej SiO_2 (72%) oraz 14% Na_2O , dlatego wykazuje nie tylko aktywność pucolanową, ale także dużą aktywność alkaliczną. W porównaniu z metakaolinem jego aktywność pucolanowa jest ponad dwa razy mniejsza (tabela 2). Szkło i metakaolin różnią się jednak powierzchnią właściwą – metakaolin charakteryzuje się

Table 2. Pozzolanic and alkaline activity of glass and metakaolin

Tabela 2. Aktywność pucolanowa szkła oraz metakaolinu i aktywność alkaliczna materiałów

Material/ Material	Pozzolanic activity/Aktywność pucolanowa		Pozzolanic alkaline/Aktywność alkaliczna		
	mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g addition/ mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g dodatku	mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / cm ² addition/ mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / cm ² dodatku	Na_2O soluble [%]/ Na_2O roz- puszczalne [%]	K_2O soluble [%]/ K_2O roz- puszczalne [%]	Na_2O [%]
Glass/Szkło	98,9	0,027	0,33	0,005	0,33
Metakaolin	250,0	0,022	0,013	0,04	0,04
Cement	–	–	0,03	0,38	0,28

trzykrotnie większą powierzchnią właściwą niż szkło odpadowe. Po przeliczeniu aktywności pucolanowej na jednostkę powierzchni okazuje się, że wartości te są porównywalne w przypadku obu dodatków.

Aktywne alkalia w badanych materiałach to te, które charakteryzują się najmniejszą energią wiązania i są szybko rozpuszczalne wg [22]. W przypadku szkła są to alkalia znajdujące się na powierzchni ziaren szkła, natomiast w przypadku cementu – alkalia związane w łatwo rozpuszczalnych związkach, jak np. siarczany sodu lub potasu. Szkło odpadowe wykazuje bardzo dużą aktywność alkaliczną. Głównym źródłem alkaliów jest sól, co wynika z dużej zawartości rozpuszczalnego Na_2O (0,33%) oraz bardzo małej zawartości K_2O (0,005%). Ma to istotny wpływ na środowisko alkaliczne w cemencie. Metakaolin zawiera natomiast bardzo małą ilość alkaliów, co czyni go materiałem bardziej stabilnym. Zawartość aktywnych alkaliów w cemencie jest o 15% mniejsza niż w przypadku drobnio mielonego szkła, przy czym dominującym składnikiem alkalicznym w cemencie jest K_2O . Z literatury wynika, że Na_2O ma większy wpływ na korozję niż K_2O [15].

Zastosowanie szkła odpadowego w materiałach cementowych jest ograniczone ze względu na dużą zawartość alkaliów (Na_2O i K_2O), które mogą reagować z reaktywnym kruszywem, prowadząc do korozji alkalicznej. W celu oznaczenia, jak

addition of glass and metakaolin affect alkalinity, the alkaline activity of the pastes was tested after 28 and 180 days. These studies are important because they allow for the assessment of the long-term effect of alkali on the structure and properties of cementitious materials. Metakaolin, being a source of alumina and silicon oxides, can reduce alkaline corrosion by absorbing alkaline ions, which helps to increase chemical stability. The results of the alkaline activity tests of cement pastes made of Portland cement with additives are presented in Table 3.

szkło odpadowe oraz kompleksowy dodatek szkła i metakaolinu wpływają na alkalizację, zbadano aktywność alkalizującą zaczynów po 28 i 180 dniach. Badania te są istotne, ponieważ pozwalają ocenić długoterminowy wpływ alkaliów na strukturę i właściwości materiałów cementowych. Metakaolin, będący źródłem tlenków glinu i krzemu, może ograniczać korozję alkalizującą przez pochłanianie jonów alkalizujących, co sprzyja zwiększeniu stabilności chemicznej. Wyniki badań aktywności alkalizującej zaczynów cementowych, wykonanych z cementu portlandzkiego wraz z dodatkami, przedstawiono w tabeli 3.

Table 3. Alkaline activity and strength of cement pastes

Tabela 3. Aktywność alkalizująca i wytrzymałość zaczynów cementowych

System symbol/ Symbol układu	Quantity of sup- plement [%]/Ilość dodatku [%]	Sodium ion content Na ⁺ [g/m ²]/Zawartość jonów sodu Na ⁺ [g/m ²]		Potassium ion content K ⁺ [g/m ²]/Zawartość jonów potasu K ⁺ [g/m ²]		Alkaline equivalent Na ₂ O _e x [g/m ²]/Ekwiwalent alkalizujący Na ₂ O _e x [g/m ²]		Compressive strength of grounds after 180 days/ Wytrzymałość na ściskanie zaczy- nów po 180 dniach
		after 28 days/ po 28 dniach	after 180 days/ po 180 dniach	after 28 days/ po 28 dniach	after 180 days/ po 180 dniach	after 28 days/ po 28 dniach	after 180 days/ po 180 dniach	
100CEM	0	0,356	1,020	2,351	5,250	2,343	5,536	36,0
90CEM+10G/90CEM+10Sz	10	0,732	1,517	3,383	8,217	3,668	8,558	35,22
80CEM+20G/80CEM+20Sz	20	0,659	1,700	1,703	6,647	2,238	7,560	35,51
70CEM+30G/70CEM+30Sz	30	0,436	1,228	1,071	2,916	1,437	3,967	26,59
90CEM+5Mk+5G/90CEM+5Mk+5Sz	10	0,181	0,539	1,116	2,484	1,129	2,696	53,19
80CEM+10Mk+10G/80CEM+10Mk+10Sz	20	0,235	0,491	1,449	1,345	1,465	1,728	40,10
70CEM+15Mk+15G/70CEM+15Mk+15Sz	30	0,192	0,318	1,105	1,540	1,135	1,649	40,25

The use of additives of different activity in cement shows a noticeable effect on the alkaline activity of the hardened cement paste. Systems with the addition of glass (G) generally show a greater increase in the content of sodium cations than the reference system, while systems with the complex addition of glass and metakaolin (G + Mk) tend to have lower contents of both sodium and potassium cations compared to the reference system.

The introduction of 10% glass instead of cement causes a twofold increase in the sodium ion content compared to the reference cement paste. However, with glass contents of up to 20% and 30%, the sodium ion content decreases by about 10% and 41%, respectively, compared to the paste with 10% glass. The potassium ion content also decreased by 50% with 20% glass addition and by 68% with 30% addition, compared to the value with 10% glass. Compared to the control sample, the equivalent alkali content after 28 days decreased only for the systems with 20% and 30% glass content instead of cement. The reduction in the equivalent alkali content was associated with the polyalkaline effect according to [9]. Adding a complex additive containing metakaolin and glass leads to an even greater reduction in alkali content after 28 days – the equivalent alkali content dropped by 38 – 52%.

After 180 days, a further increase in the total alkali content is observed in all tested systems compared to the value after 28 days, which indicates continuous alkaline activity in the tested materials. In systems with the addition of glass, especially at 10% and 20% content, the increase in alkaline ions is significant, which may increase the risk of alkaline

Dodatki o różnej aktywności zastosowane do cementu mają istotny wpływ na aktywność alkalizującą stwardniałego zaczynu cementowego. Układy z dodatkiem szkła (Sz) wykazują większy wzrost zawartości kationów sodu niż układ referencyjny, natomiast układy z kompleksowym dodatkiem szkła i metakaolinu (Sz + Mk) charakteryzują się mniejszą zawartością zarówno kationów sodu, jak i potasu w porównaniu z układem referencyjnym.

Wprowadzenie 10% szkła zamiast cementu powoduje dwukrotne zwiększenie zawartości jonów sodu w porównaniu z referencyjnym zaczynem cementowym o zawartości szkła do 20% i 30%, zawartość jonów sodu zmniejsza się odpowiednio o ok. 10% i 41% w porównaniu z zaczynem zawierającym 10% szkła. Zawartość jonów potasu również zmniejszyła się o 50% przy dodatku szkła 20% i o 68% przy dodatku 30%, w porównaniu z wartością przy 10% szkła. W porównaniu z próbką kontrolną ekwiwalentna zawartość alkaliów po 28 dniach zmniejszyła się tylko w przypadku układów zawierających 20% i 30% szkła zamiast cementu. Zmniejszenie ekwiwalentnej zawartości alkaliów powiązано z efektem polialkalizującym wg [9]. Dodanie kompleksowego dodatku zawierającego metakaolin i szkło prowadzi do jeszcze większej redukcji zawartości alkaliów po 28 dniach – ekwiwalentna zawartość alkaliów zmniejszyła się o 38 – 52%.

Po 180 dniach, we wszystkich badanych układach, stwierdzono dalszy wzrost sumarycznej zawartości alkaliów w porównaniu z zawartością po 28 dniach, co wskazuje na ciągłą aktywność alkalizującą w badanych materiałach. W układach z dodatkiem szkła, szczególnie przy 10% i 20% zawartości, przyrost jonów alkalizujących jest znaczny, co może zwiększać ryzyko ko-

corrosion. In systems where Portland cement was replaced by a complex addition of finely ground glass and metakaolin (at 20% and 30% addition), the total content of sodium and potassium cations after 180 days is ~30% of the value of the reference system. In the case of 10% complex addition, the content of cations is about 50% of the value of the control system. This indicates that metakaolin effectively limits alkaline activity in pastes.

The results of the tests of the **compressive strength of the pastes** after 180 days showed that replacing cement with glass leads to a decrease in strength – the greatest decreases were noted at 30% glass content. On the other hand, the introduction of a complex additive (glass + metakaolin) results in an increase in strength, especially at 10% addition. According to the data in Table 3, it can be stated that the complex additive significantly reduces the alkaline activity, which is beneficial in terms of reducing potential alkaline corrosion problems. The use of waste glass and metakaolin as cement additives can contribute to improving the durability and chemical stability of cement pastes. The addition of metakaolin, even with increased amounts of waste glass, helps to maintain more stable alkaline conditions in the paste.

In order to investigate how the tested pastes with the addition of waste glass and a complex additive affect the reactive dolomite aggregate, the accelerated method according to RILEM was used. The expansion test of the samples was performed after 7, 14 days. The results of the cement mortar expansion tests are presented in Fig. 2.

The use of 10% glass as a cement substitute resulted in exceeding the expansion limit of 0.1% after 14 days. On the other hand, the use of 20% and 30% glass led to a reduction of expansion to a value equal to the limit of 0.1%. The reduction in expansion was associated with a decrease in the content of active alkali in the paste. The use of a complex additive of glass and metakaolin caused the expansion of the mortars to be lower both after 7 and after 14 days. The expansion of the mortars after 14 days in the tested systems was the same and did not depend on the content of the complex

rozi alkalicznej. W układach, gdzie cement portlandzki zastąpiono kompleksowym dodatkiem szkła drobno mielonego i metakaolinu (w ilości 20% i 30%), sumaryczna zawartość kationów sodu i potasu po 180 dniach wynosi ~30% wartości układu referencyjnego. W przypadku dodatku kompleksowego, w ilości 10% zawartość kationów wynosi ok. 50% wartości układu kontrolnego. Wskazuje to, że metakaolin skutecznie ogranicza aktywność alkaliczną w zaczynach.

Wyniki badań **wytrzymałości na ściskanie zaczynów** po 180 dniach wykazały, że zastąpienie cementu szkłem prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości – największy spadek odnotowano przy zawartości szkła 30%. Wprowadzenie kompleksowego dodatku (szkło + metakaolin) skutkuje natomiast zwiększeniem wytrzymałości, szczególnie przy 10% dodatku. Z danych zawartych w tabeli 3 wynika, że kompleksowy dodatek powoduje znaczne zmniejszenie aktywności alkalicznej, co jest korzystne z punktu widzenia ograniczenia potencjalnych problemów z korozją alkaliczną. Stosowanie szkła odpadowego i metakaolinu, jako dodatków do cementu, może więc przyczynić się do poprawy trwałości i stabilności chemicznej zaczynów cementowych. Dodatek metakaolinu, nawet przy zwiększonych ilościach szkła odpadowego, pomaga utrzymać bardziej stabilne warunki alkaliczne w zaczynie.

W celu zbadania, jak zaczyny z dodatkiem szkła odpadowego oraz kompleksowym dodatkiem szkła i metakaolinu wpływają na reaktywne kruszywo dolomitowe, wykorzystano metodę przyspieszoną wg RILEM. Badanie rozszerzalności próbek wykonano po 7 i 14 dniach. Wyniki badań rozszerzalności zapraw cementowych przedstawiono na rysunku 2.

Zastosowanie 10% szkła jako zamiennika cementu spowodowało przekroczenie granicy ekspansji wynoszącej 0,1% po 14 dniach, natomiast użycie 20% i 30% szkła doprowadziło do redukcji ekspansji do wartości równej granicy 0,1%. Zmniejszenie ekspansji powiązano ze zmniejszeniem zawartości aktywnych alkaliów w zaczynie. Zastosowanie kompleksowego dodatku szkła i metakaolinu spowodowało, że rozszerzalność zapraw była mniejsza zarówno po 7, jak i po 14 dniach. Rozszerzalność zapraw po 14 dniach w ba-

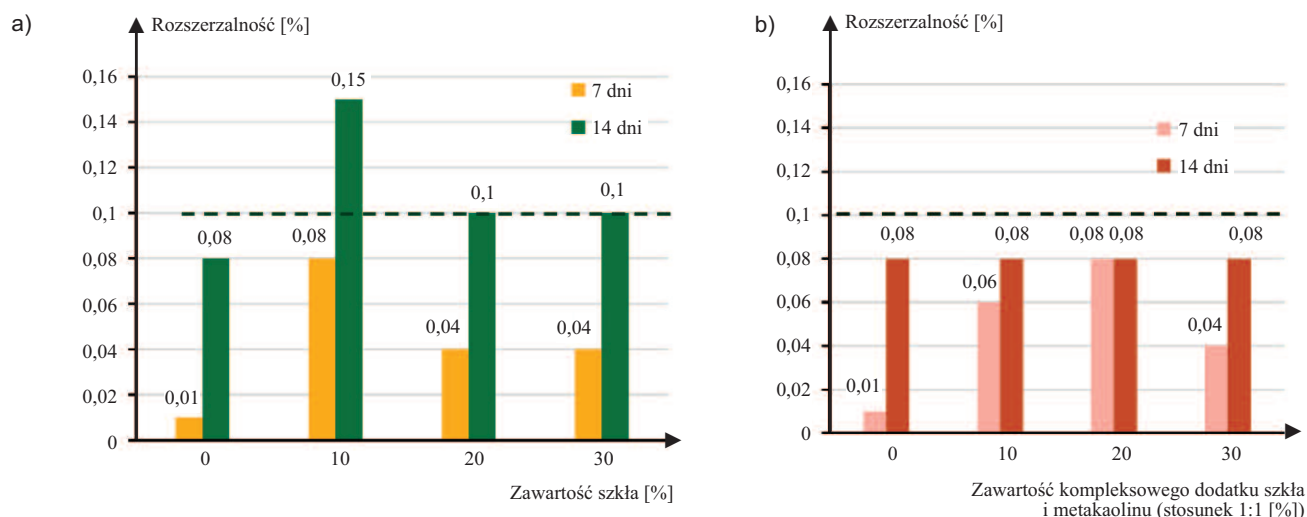


Fig. 2. Expansion of mortars with waste glass (a) and complex addition of glass and metakaolin (b)

Rys. 2. Rozszerzalność zapraw z dodatkiem szkła odpadowego (a) oraz z kompleksowym dodatkiem szkła i metakaolinu (b)

additive; it did not exceed the value of 0.1%, which is considered as evidence that the content of active alkali is lower in the tested systems.

As a result of alkaline corrosion, in addition to swelling and cracking, efflorescence or drips may also appear on the surface of the products. For this reason, after completing the mortar expansion test, photos were taken of samples dried to a constant mass after 28 days (Photo 1). White efflorescence was observed on the surface of the control samples and samples with the addition of finely ground glass, which indicates corrosive processes occurring inside the samples. However, in the case of samples with a complex additive, this phenomenon was not observed.

After the corrosion test was completed (60 days after moulding), the microstructure of the mortars was examined using a scanning electron microscope (SEM) (Photo 2). Thanks to the conducted study, changes in the structure of mortar samples were observed. In the control samples, the presence of gel around the aggregate grains was found, which may indicate alkaline corrosion. In samples containing the addition of finely ground glass, both cracks and the presence of gel around the aggregate grains were observed, which suggests acceleration of alkaline corrosion. On the other hand, in samples with a complex additive, a more homogeneous structure and no visible cracks were observed, which may indicate the durability of the material.

danych układach była jednakowa i nie zależała od zawartości kompleksowego dodatku. Nie przekraczała ona wartości 0,1%, co jest uznawane za dowód na to, że w badanych układach zawartość aktywnych alkaliów jest mniejsza.

W wyniku korozji alkalicznej, oprócz pęcznienia i pęknięcia, mogą również pojawiać się na powierzchni wyrobów wykwyty lub nacieki. Z tego względu, po zakończeniu badania ekspansji zapraw, wykonano zdjęcia próbek wysuszonych do stałej masy po 28 dniach (fotografia 1). Na powierzchni próbek kontrolnych oraz próbek z dodatkiem drobno mielonego szkła zaobserwowano białe wykwyty, co świadczy o procesach korozyjnych zachodzących wewnątrz próbek, natomiast w przypadku próbek z dodatkiem kompleksowym nie stwierdzono występowania tego zjawiska.

Po zakończeniu badania korozji (po 60 dniach od zaformowania) przeprowadzono badania mikrostruktury zapraw przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (fotografia 2). Zaobserwowano zmiany w strukturze próbek zapraw. W próbkach kontrolnych stwierdzono obecność żelu wokół ziaren kruszywa, co może wskazywać na korozję alkaliczną. W próbkach zawierających dodatek drobno mielonego szkła zaobserwowano zarówno pęknięcia, jak i obecność żelu wokół ziaren kruszywa, co sugeruje przyspieszenie korozji alkalicznej. W próbkach z dodatkiem kompleksowym zaobserwowano natomiast bardziej jednorodną strukturę oraz brak widocznych pęknięć, co może świadczyć o trwałości materiału.

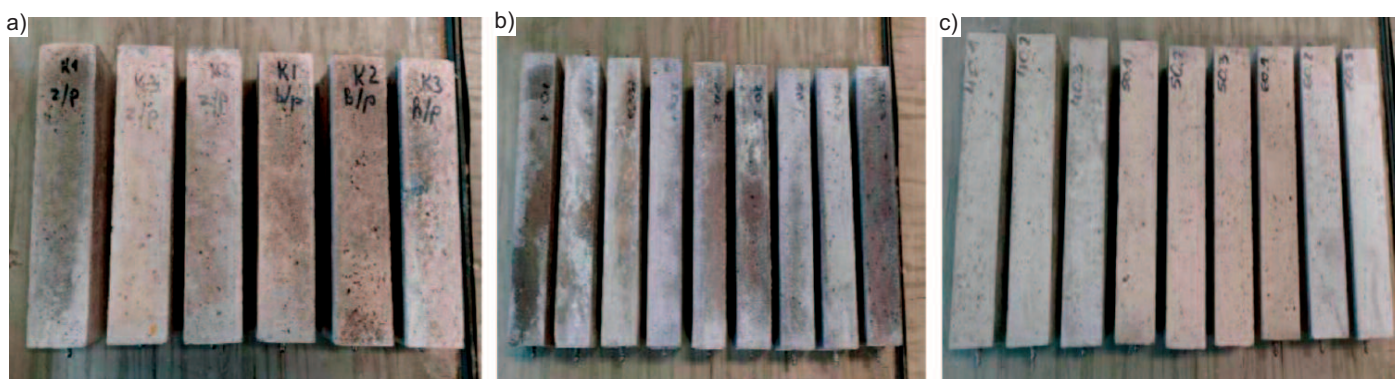


Photo 1. Mortar after completion of the alkaline corrosion test: a) control samples; b) samples with the addition of finely ground glass; c) samples with a complex additive

Fot. 1. Zaprawy po zakończeniu badania korozji alkalicznej: a) próbki kontrolne; b) próbki z dodatkiem szkła drobno mielonego; c) próbki z dodatkiem kompleksowym

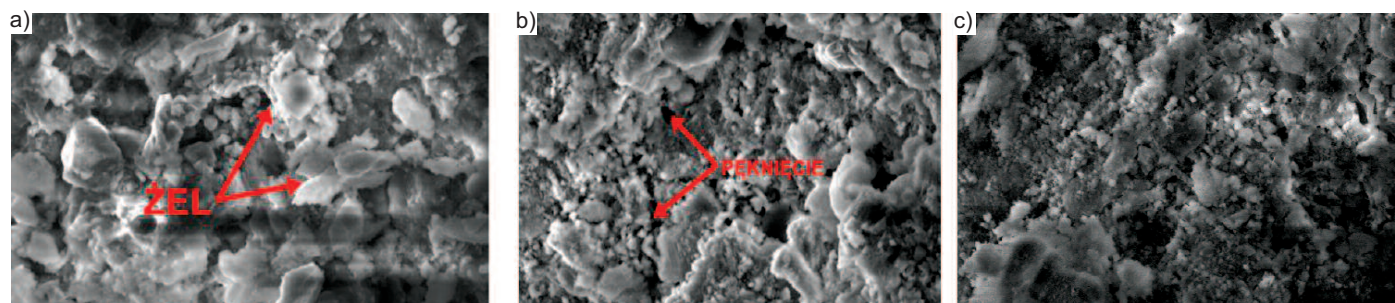


Photo 2. Microstructure of mortar with dolomite aggregate after completion of the alkaline corrosion test: a) control samples; b) sample with the addition of finely ground glass; c) sample with a complex additive

Fot. 2. Mikrostruktura zapraw z kruszywem dolomitowym po zakończeniu badania korozji alkalicznej: a) 100CEM; b) 80CEM+20Sz; c) 80CEM+10Mk+10Sz

Summary

Studies indicate that the use of a complex additive consisting of finely ground waste glass and metakaolin may be a promising solution in cement products. Main conclusions from the conducted studies:

- the complex additive effectively reduces the content of active alkali in the cement paste. Compared to systems containing only glass, samples containing metakaolin show a significantly lower content of both sodium and potassium cations, which translates into a reduced risk of alkaline corrosion.

- the use of a complex additive has a positive effect on the long-term durability of cementitious materials. Lower risk of expansion and no corrosive efflorescence on mortar surfaces.

- In strength tests after 180 days, systems with a complex additive, especially at lower contents (e.g. 10%), showed better compressive strength results compared to systems in which cement was replaced only with glass. This means that metakaolin not only neutralizes the adverse effects of high alkalinity of glass, but also contributes to improving the mechanical properties of the products.

In summary, the complex addition of waste glass and metakaolin reduces alkaline activity, thereby reducing the risk of corrosion and improving the strength of cement products. The research results suggest that with optimal selection of additive content, such modification of the cement system can become a valuable solution in the context of modern, sustainable construction technologies.

Received: 14.01.2025

Revised: 17.02.2025

Published: 22.05.2025

Podsumowanie

Badania wskazują, że zastosowanie kompleksowego dodatku składającego się z drobno mielonego szkła odpadowego i metakaolinu może stanowić obiecujące rozwiązanie w wyrobach cementowych. Główne wnioski z przeprowadzonych badań:

- kompleksowy dodatek skutecznie zmniejsza zawartość aktywnych alkaliów w zaczynie cementowym, w porównaniu z układami zawierającymi wyłącznie szkło, próbki z udziałem metakaolinu wykazują znacznie mniejszą zawartość zarówno kationów sodu, jak i potasu, co przekłada się na ograniczenie ryzyka korozji alkalicznej;

- zastosowanie kompleksowego dodatku wpływa korzystnie na długoterminową trwałość materiałów cementowych (mniejsze ryzyko ekspansji oraz brak wykwitów korozyjnych na powierzchniach zapraw);

- w badaniach wytrzymałościowych po 180 dniach, układy z dodatkiem kompleksowym, szczególnie przy małej zawartości (np. 10%), wykazały większą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z układami, w których cement zastąpiono wyłącznie szkłem. Oznacza to, że metakaolin nie tylko neutralizuje niekorzystne efekty dużej alkaliczności szkła, ale także przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych wyrobów.

Kompleksowy dodatek szkła odpadowego i metakaolinu ogranicza aktywność alkaliczną, a tym samym zmniejsza ryzyko korozji i poprawia wytrzymałość wyrobów cementowych. Wynika z tego, że przy optymalnym doborze zawartości dodatków, taka modyfikacja systemu cementowego może być wartościowym rozwiązaniem w kontekście nowoczesnych, zrównoważonych technologii budowlanych.

Artykuł wpłynął do redakcji: 14.01.2025 r.

Otrzymano poprawiony po recenzjach: 17.02.2025 r.

Opublikowano: 22.05.2025 r.

Literature

- [1] PN-EN 197-5:2021-07 Cement – Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i Cement wieloskładnikowy CEM VI.
- [2] PN-EN 197-6:2023 Cement. Część 6: Cement z materiałów budowlanych pochodzących z recyklingu.
- [3] <https://www.feve.org/dostep> 01.04.2025.
- [4] Shayan A, Xu A. Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs. *Cem. Concr. Res.* 2006; doi: 10.1016/j.cemconres. 2005.12.012.
- [5] Jiang X, Xiao R, Bai Y, Huang B, Ma Y. Influence of waste glass powder as a supplementary cementitious material (SCM) on physical and mechanical properties of cement paste under high temperatures. *J. Clean. Prod.* 2022; DOI: 10.1016/j.jclepro. 2022.130778.
- [6] Jochem LF, Casagrande CA, Onghero L, Venâncio C, Gleize PJP. Effect of partial replacement of the cement by glass waste on cementitious pastes. *Constr. Build. Mater.* 2021; DOI: 10.1016/j.conbuildmat. 2020.121704.
- [7] Ismail ZZ, AL-Hashmi EA. Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete. *Waste Manag.* 2009; DOI: 10.1016/j.wasman. 2008.08.012.
- [8] Steyn ZC, Babafemi AJ, Fataar H, Combrinck R. Concrete containing waste recycled glass, plastic and rubber as sand replacement. *Constr. Build. Mater.* 2021; DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121242.
- [9] Bahadur R, Kumar Parashar A. An investigation of waste glass powder with the substitution of sand on concrete mix. *Mater. Today Proc.* 2023; DOI: 10.1016/j.matpr. 2023.02.123.
- [10] Szewczenko G, Kotsay W. Determination of glass waste allowable amount used as an additive to Portland cement. *Czasopismo Wydziału Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury.* 2015; vol. 62, no. 3/II, pp. 403–410.
- [11] Szewczenko W, Kotsay G. Alkaline Activity of Portland Cement with Additives of Waste Glass. *Materials (Basel).* 2021; DOI: 10.3390/ma14061346.

- [12] Shevchenko VV, Kotsai GN. Alkaline activity of glass powder used as additives to Portland cement. Part II. *Glas. Phys. Chem.* 2016; DOI: 10.1134/S1087659616030123.
- [13] Zdzisława O. Korozja wewnętrzna betonu. Kielce: Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, 2015.
- [14] Glinicki MA. Inżynieria betonowych nawierzchni drogowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2023.
- [15] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2010.
- [16] Leemann A, Lothenbach B. The influence of potassium–sodium ratio in cement on concrete expansion due to alkali–aggregate reaction. *Cem. Concr. Res.* 2008; DOI: 10.1016/j.cemconres. 2008.05.004.
- [17] Hemstad P et al. Alkali metal distribution in composite cement pastes and its relation to accelerated ASR tests. *Cem. Concr. Res.* 2023; DOI: 10.1016/j.cemconres. 2023.107283.
- [18] Siddique R, Klaus J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Appl. Clay Sci.* 2009; DOI: 10.1016/j.clay.2008.11.007.
- [19] PN-92/B-06714/46 Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie potencjalnej reaktywności alkalicznej metodą szybką.
- [20] RILEM AAR-2. Detection of potential alkali-reactivity of aggregates – The ultra-accelerated mortar-bar test. RILEM AAR-2.
- [21] A. C1260, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates.
- [22] Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2011; DOI: 10.1520/C0114-11B.