

Prof. Zdzisława Owsiak, mgr inż. Justyna Zapała, mgr inż. Przemysław Czapik

Politechnika Świętokrzyska, Katedra Technologii i Organizacji Budownictwa

Rozpoznanie przyczyn reakcji kruszywa żwirowego z alkaliom w betonie

Sources of the gravel aggregate reaction with alkalis in concrete

1. Wstęp

Reakcja alkaliów z krzemionką zachodzi w wyniku oddziaływania jonów sodu i potasu zawartych w fazie ciekłej zaczynu z krzemionką, występującą w kruszywie. Tak jak alkalia zawarte w cemencie mogą występować w rozmaitych fazach o różnej rozpuszczalności (1, 2) tak i kruszywa krzemionkowe występują w wielu minerałach i mają różną reaktywność (3, 4). Wszystkie kruszywa są polimineralne, a występująca w nich krzemionka jest zawarta w przypadku jednej skały w kilku minerałach, a w żwirach w co najmniej kilku skałach, składających się z wielu minerałów. Do reaktywnych formy krzemionki, występujących w kruszywie zaliczamy między innymi: opal, kwaśne szkła wulkaniczne, trydymit, cristobalit, chalcedon, krypto-kryształiczny kwarc (5). Związek petrografii kruszywa z jego reaktywnością został szczególnie podkreślony podczas opracowywania „Petrographic Number” (PN), będącego liczbowym wskaźnikiem potencjalnej trwałości kruszywa stosowanego do produkcji betonu (6). O znaczeniu wpływu składu mineralnego kruszyw świadczy fakt wyróżniania dwóch rodzajów reakcji alkaliów: pierwsza z krzemionką, druga z dolomitom, a właściwie z zawartymi w nim jonami magnezu (7, 8). Wśród kruszyw krzemionkowych wyróżnia się kruszywa szybko reagujące z alkaliom (ze skał osadowych piroklastycznych oraz klastycznych) oraz kruszywa wolno reagujące (ze skał plutonicznych i metamorficznych) (9).

Problem czasu, po którym powszechnie można stwierdzić skutki wystąpienia reakcji alkaliów z krzemionką w betonie, nie jest jednak tylko zależny od składu kruszywa. Szybkość tej reakcji zależy też od uziarnienia kruszywa. Im kruszywo krzemionkowe jest drobniejsze tym większa jest jego reaktywność, co w przedziale frakcji wykorzystywanych do przygotowania zapraw i betonów oznacza ich większą ekspansję (12). Grubsze frakcje kruszywa reagują wolniej niż frakcje drobniejsze, jednak z czasem różnica ekspansji maleje (12, 13). Wiąże się to z większą powierzchnią reaktywną drobnego kruszywa, co przyspiesza przechodzenie do zasadowego roztworu krzemionki. Trzeba jednak pamiętać, że duże

1. Introduction

Alkali – silica reaction occurs as a result of sodium and potassium from the concrete pore solution interaction with silica from aggregate. Alkalis in cement are present in cement clinker phases varying in solubility (1, 2); silica originating from various mineral constituent of aggregate, has different reactivity (3, 4) as well. Aggregate reveals generally the polymineral character and silica can occur in more than one mineral; the gravel aggregate is composed of a few different polymineral rocks. The opal, acid volcanic glass, tridymite, cristobalite, chalcedony and crypto-crystalline quartz are the reactive forms of silica occurring in aggregate (5). The relation of petrographic nature and the reactivity of aggregate is given by the so-called “Petrographic number” – the potential durability determining factor, characterizing the applicability of aggregate in concrete technology (6). The mineral composition of aggregate is of special importance as the two types of alkaline reaction are concerned: with silica and with dolomite. The latter one occurs with the magnesium ions from dolomite material (7, 8). Among the siliceous aggregates there are the ones reacting rapidly with alkalis (produced from the deposit of pyroclastic and clastic rocks) and those reacting slowly (from the plutonic and metamorphous rocks) (9).

The time, after which one can detect the symptoms of alkali – silica reaction in concrete is not only the question of aggregate nature. The rate of reaction depends on the grain size composition. As finer the aggregate, as higher the reactivity; it means that the expansion corresponding to the finer fraction is higher (12). The coarser fractions react more slowly than the finest ones; however the difference in expansion diminishes with time (12, 13). This is the consequence of the higher surface area of fine aggregate and accelerated release of silica to the basic solution. However, one should take in mind that at the high fineness the siliceous component transforms into the pozzolanic material, promoting the hydration process (12).

rozdrobienie krzemionki powoduje jej przekształcenie w materiał pucolanowy, o korzystnych właściwościach (12).

Szczególnie skomplikowane są badania reaktywności kruszywa żwirowego (14), które w swym składzie zwykle zawiera wiele skał o odmiennych właściwościach. Tym samym może w nim występować kilka skał reaktywnych, które jednak mogą mieć różną reaktywność. Towarzyszące im okruchy skał niereaktywnych również mogą wpływać na przebieg tej reakcji. Kruszywa żwirowe są jednak powszechnie stosowane do produkcji betonów. Z tego powodu w niniejszej pracy przeprowadzono porównanie kilku metod oceny reaktywności kruszywa. Porównane zostaną wyniki badań chemicznych oraz przyspieszonych badań opartych na rozszerzalności zaprawy.

2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano polodowcowe kruszywo żwirowe o uziarnieniu nie przekraczającym 16 mm. Przeprowadzono ocenę potencjalnej reaktywności kruszywa szybką metodą zgodnie z PN-92/B-06714-46. Frakcje od 1 mm do 8 mm uzyskano rozdrabniając kruszywo wyjściowe, natomiast do badania frakcji 8÷16 mm zastosowano kruszywo odsiane. Ponadto ziarna frakcji 4÷8 mm i 8÷16 mm rozdzielono na kilka grup ze względu na barwę, przełam, połysk, teksturę i porowatość w celu rozpoznania reaktywnych składników kruszywa. Kruszywo zbadano również w oparciu o zawartość rozpuszczalnej krzemionki zgodnie z normą ASTM C 289-94. Przeprowadzono także badania ekspansji beleczek z zaprawy o wymiarach 25 x 25 x 250 mm według normy ASTM C 1260. Do wykonania prób użyto dwóch cementów, A i B o zbliżonej zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, odpowiednio 0,66 i 0,64%, o składach przedstawionych w tablicy 1.

3. Wyniki badań

Badania ubytku masy poszczególnych frakcji kruszywa żwirowego pod wpływem działania roztworu NaOH przeprowadzono metodą opisaną przez Rivarda i in. (14). Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 1.

Wszystkie przebadane frakcje kruszywa wykazały ubytek masy od 0,5% do 2,0%, co pozwala na zakwalifikowanie tego kruszywa jako potencjalnie reaktywnego. Stwierdzono, że ubytek masy zwiększa się z rozdrobieniem kruszywa. Badając ubytek masy

The studies of gravel aggregate reactivity are particularly difficult, because this material is usually composed of many rocks, of various properties (14). Gravel can be the mixture of a few components differing with alkaline reactivity; the accompanying inactive rock pieces can impact this process too. This type of aggregate is commonly used in concrete technology. In the presented work the assessment of several methods aimed in the determination of aggregate reactivity was carried out. The results of chemical and accelerated tests based on the expansion measurements will be compared.

2. Materials and methods

The gravel aggregate with the grain size not exceeding 16 mm was used in the experiments. The determination of potential aggregate reactivity by the accelerated method was performed according to the PN-92/B-06714-46 standard. The 1 to 8 mm fraction was produced by grinding; the 8÷16 mm was obtained by sieving. The grains from the fractions 4÷8 mm and 8÷16 mm were separated for several groups varying with color, fracture, luster, structure and porosity in order to detect the reactive components of material. The active silica was analyzed according to the ASTM C 289-94 standard. The expansion was measured on the 25 x 25 x 250 mm mortar bars, according to the ASTM C 1260 standard. The two cements A and B, with similar $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ content, 0.66 and 0.64% respectively, were used in the experiments. The composition of cements is shown in table 1.

3. Results

The loss of mass for the particular gravel aggregate fractions, subjected to the leaching with NaOH solution, was determined following the method proposed by Rivard et al (14). The results are presented in Fig. 1.

All the aggregate fractions subjected to the analysis reveal the loss of mass from 0.5 % to 2.0 % and these results allow their classification to the potentially reactive ones. The loss of mass increases with the fineness. In the case of 4÷8 mm and 8÷16 mm fractions separated on the base of the color the two groups, of various shade, are responsible for about 90% of the loss of mass. The petrographic examination of aggregate of light color and high porosity reveals that this is the quartz – glauconite sandstone with clay – limestone binder. This aggregate contributes to the mass

Tablica 1 / Table 1

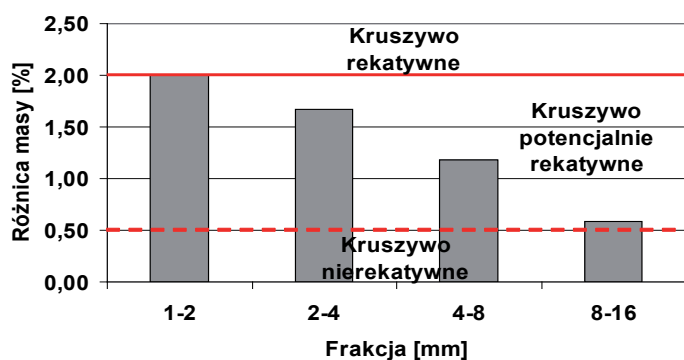
SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Materiał Component, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	LOI	unsoluble
Cement A	20.20	4.80	3.00	61.70	1.80	2.70	0.78	0.15	0.45	3.00	1.00
Cement B	21.50	4.25	4.00	63.50	0.60	2.45	0.55	0.28	0.07	2.45	1.50

LOI – straty prażenia

unsoluble – części nierozpuszczalne



Rys. 1. Ubytek masy poszczególnych frakcji wg PN-92/B-06714-46

Fig. 1. Loss of mass for particular aggregate fractions according to PN-92/B-06714-46

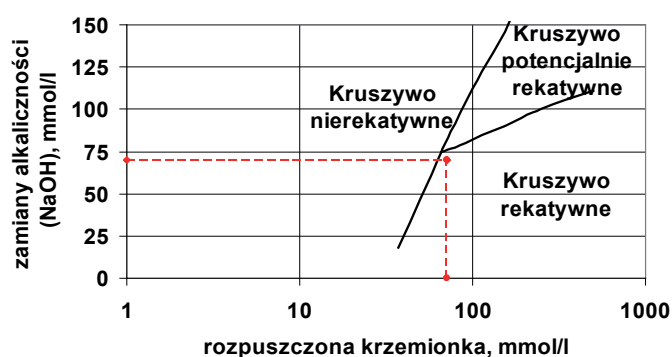
w przypadku frakcji 4÷8 mm i 8÷16 mm tego kruszywa, podzielonego na grupy ze względu na barwę stwierdzono, że za około 90% ubytku masy odpowiadają tylko dwie różniące się odcieniem barwy grupy skał. Badania petrograficzne kruszywa o barwie jasnej i dużej porowatości wykazały, że jest to piaskowiec kwarcowo-glaukonitowy o spoiwie ilasto-węglanowym. Stwierdzono, że kruszywo to odpowiada za 71,4% ubytku masy. Podczas badania kruszywa w 10% roztworze NaOH obserwowano wytrącanie osadu, który mógł powstawać w wyniku reakcji roztworu wodorotlenku sodu z lepszczem prowadząc do uwalniania pojedynczych ziaren matrixu. Badania petrograficzne kruszywa o barwie jasnej i małej porowatości wykazały, że jest to wapień organodetrytyczny sparytowo-mikrytowy, a kruszywo o barwie ciemnej to metamorficzny łupek kwarcowo-piroksenowy o spoiwie opalowym. Wymienione powyżej rodzaje skał stanowią około 48 % masy badanego kruszywa żwirowego. W badanym kruszywie stwierdzono też, że niewielki ubytek masy wykazały ziarna kruszywa ze skały magmowej będącej granitem skaleniuowo-biotytowym.

Wyniki badania kruszywa wg ASTM C 289-94 przedstawiono na rysunku 2. Kruszywo żwirowe rozdrobnione do uziarnienia < 0,3 mm zawiera 71 mmol/l rozpuszczalnej krzemionki przy zmianie alkaliczności rzędu 70 mmol/l, co pozwala zakwalifikować je jako reaktywne.

Wyniki analizy rentgenograficznej kruszywa przedstawiono na rysunku 3.

W wyniku badań rentgenograficznych stwierdzono, że kruszywo żwirowe oprócz kwarcu i kalcytu zawiera duży udział minerałów skałotwórczych, plagioklazów, szeregu albit-anortyt, z wyraźną obecnością minerałów ilastych: illit (lub muskowit) i kaolinit oraz mniejszą zawartością kordierytu i dolomitu, a także węglan wapniowo-potasowy i węglan potasowy.

Wyniki badań ekspansji beleczek zaprawy pokazano na rysunku 4. Ekspansja beleczek zaprawy po 14 dniach badań w 1 N roztworze NaOH w temperaturze 80°C przekroczyła 0,2 % co wykazało, że badane kruszywo jest reaktywne. Największa szybkość przyrostu ekspansji trwała przez pierwsze 6 dni, po czym obserwowano jej spowolnienie.



Rys. 2. Reaktywność kruszywa wg ASTM C 289

Fig. 2. Aggregate reactivity according to ASTM C 289

loss of 71.4%. The processing with 10% NaOH solution results in the precipitation of a material which could be formed as the product of reaction between the sodium hydroxide and the binder, with the release of single grains from the matrix. The petrographic examination of aggregate of dark color and low porosity reveals that this is the organo-dendritic, sparite - micrite limestone with opal binder. The dark aggregate grains are composed of metamorphous quartz – pyroxene with opal binder. The rocks presented above constitute about 48% of gravel aggregate mass. The magmatic, feldspar – biotite granite rock grains are present in this aggregate too. They show the low loss of mass.

The results of the studies performed according the ASTM C 289-94 standard are presented in Fig. 2. The soluble silica content in the gravel aggregate ground to the fineness < 0.3 mm is 71 mmole/l, at alkalinity change on the level 70 mmole/l and hence it should be classified as a reactive material.

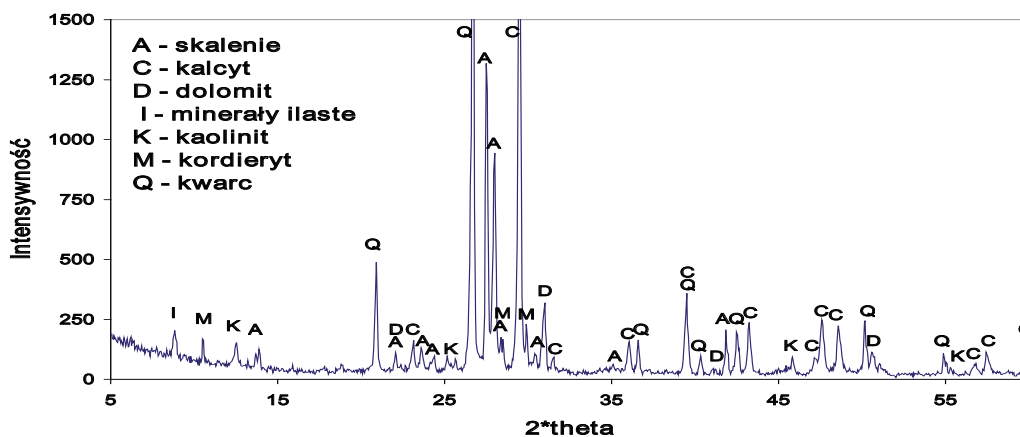
The XRD pattern of aggregate is shown in Fig. 3.

As it results from the XRD studies in the gravel aggregate, beside the quartz and calcite, a significant amount of the rock forming minerals, such as plagioclases, albite – anorthite series, clay minerals: illite and kaolinite, muscovite, as well as, at lower content, the cordierite, dolomite, calcium – potassium carbonate and potassium carbonate are present.

The results of expansion measurements on the mortar bars are shown in Fig. 4. The expansion after 14 – days maturing in 1 N NaOH solution at temperature 80°C was higher than 0.2 % and therefore the reactive character of aggregate was proved. The most intensive expansion increase was observed within the first 6 days and subsequently the changes decreased.

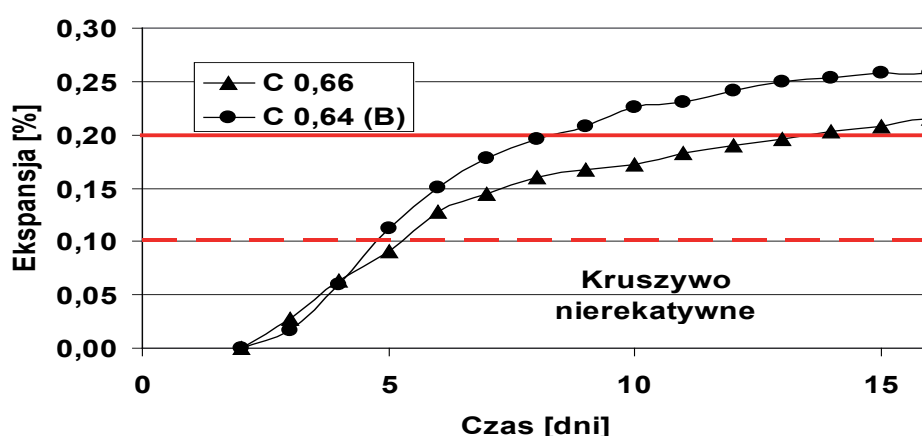
4. Summary

The methods of aggregate reactivity assessment were compared. Based on the chemical examination of the four fractions, the gravel aggregate can be classified as the potentially reactive material. On the other side, from the changes of alkalinity and soluble silica content in the 0.15÷0.30 mm fraction of crushed aggregate, as



Rys. 3. Dyfraktogram kruszywa żwirowego

Fig. 3. X-ray pattern of gravel aggregate



Rys. 4. Zmiany długości belek z zapraw cementowych wg ASTM C 1260

Fig. 4. Expansion of cement mortar bars, according to ASTM C 1260

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono porównanie różnych metod oceny reaktywności kruszywa. Na podstawie badań chemicznych czterech frakcji, kruszywo żwirowe można zaklasyfikować jako potencjalne reaktywne. Natomiast badania zmiany alkaliczności oraz zawartości krzemionki rozpuszczalnej frakcji 0,15÷0,30 mm z kruszywa rozdrobnionego i badania ekspansji beleczek zaprawy pozwoliły sklasyfikować je jako reaktywne. Jest ot więc metoda ostrzejsza.

Spośród wydzielonych grup skał z badanego kruszywa najbardziej reaktywne należą do skał osadowych. Przebieg reakcji alkalia-krzemionka można przedstawić wg schematu zaproponowanego przez Rivarda i in. (19).

Według tego schematu podczas reakcji alkaliów ze skałą klastyczną następuje kolejno:

- Wnikanie wapnia, sodu i potasu do wnętrza kruszywa przez mikrorysy i połączone pory,
- Rozpuszczanie reaktywnego krzemionkowego lepiszcza i uwalnianie zespolonych przez nie ziaren,

well as from the mortar expansion results, one can classify these aggregates as reactive ones. These latter methods give more severe data.

Amongst the separated groups of rock materials present in the aggregate, the deposit rocks are the most reactive ones. The mechanism of alkali – silica reaction can be proposed according to Rivard et al. (19).

The following processes are involved in this alkali – silica reaction in the clastic rock aggregate material:

- Penetration of calcium, sodium and potassium inside the aggregate grain through the microcracks and pore network,
- Dissolution of reactive siliceous binder and release the grains from the matrix ,
- Partial exuding of silica on the surface of aggregate grains in contact with cement paste,
- Thickening of the reaction zone and consolidation of material in the interface,
- Formation of alkali – silica gel inside the aggregate grains resulting in their swelling,

- Wydzielanie części krzemionki na powierzchni ziaren stykającej się z zaczynem cementowym,
 - Wzrost strefy reakcji na granicy faz,
 - Powstawanie żelu alkaliczno-krzemionkowego wewnątrz ziaren kruszywa prowadzące do ich pęcznienia,
 - Wnikanie jonów sodu i potasu poprzez szczeliny powstałe w strefie reakcji do ziarna kruszywa.
- Further transport of sodium and potassium ions through the microcracks formed in the reaction zone inside the aggregate grains.

Potwierdzeniem rozpuszczania się lepszca skał osadowych może być powstawanie osadu drobnych ziaren podczas oddziaływania roztworu NaOH na rozdrobnione ziarna kruszywa.

Badania petrograficzne wykazały, że najbardziej reaktywnymi z alkaliami składnikami żwiru są piaskowiec kwarcowo-glaukonitowy o spoiwie ilasto-węglanowym z domieszką chalcedonu, wapień organodetrytyczny sparytowo-mikrytowy oraz metamorficzny łuppek kwarcowo-piroksenowy o spoiwie opalowym. W badanym kruszywie stwierdzono, że jedną czwartą jego masy stanowią skały magmowe zawierające dobrze wykształcony kwarc, a około 1,5% kruszywa z tych skał wykazuje niewielką zmianę masy pod wpływem roztworu NaOH.

Porównując wyniki badań chemicznych i wyniki badań ekspansji zapraw w roztworze wodorotlenku sodu (wg ASTM C 1260) zaobserwowano, że w przypadku metody ultraszybkiej otrzymano wyniki w większym stopniu przemawiające za uznaniem kruszywa za reaktywne. W dalszym etapie zostaną podjęte badania długoterminowe.

Praca współfinansowana z środków Unii Europejskiej w ramach EFS z projektu p.t.: "INWENCJA – Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki", Nr WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Dissolution of binder consolidating the components of deposit rock is proved by the presence of fine grained precipitate during the interaction between the NaOH solution and ground aggregate.

The petrographic examinations prove that the most reactive gravel components are: the quartz – glauconite sandstone with clay – limestone binder and chalcedony admixture, organo-dendritic, sparite - micrite limestone with opal binder, metamorphous quartz – pyroxene shale with opal. The magmatic rocks with well developed quartz component constitute one fourth of the aggregate mass and only about 1.5 % of this aggregate shows the mass change in the presence of NaOH solution.

Comparison of results obtained with chemical and expansion test (in NaOH solution, according to ASTM C 1260) leads to the conclusion that in the case of ultra – rapid method the aggregate can be more readily assessed as a reactive one. The observations will be continued over longer period of time.

The work has been cofunded from the European Union funds within the European Social Fund from project: "INWENCJA – Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki", Nr WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, SPC, Kraków 2010.
2. Z. Owsiak: „Wpływ składu cementu na zmiany liniowe zaprawy w badaniu reakcji alkalia-krzemionka metodą przyspieszoną”, Cement Wapno Beton, 2, s.71-74 (2002).
3. M. A. T. M. Broekmans, Structural properties of quarts and their potential role for ASR, Mater. Char., 53, 129-140 (2004).
4. Z. Owsiak: "Wpływ reakcji alkaliów z kruszywem krzemionkowym na trwałość betonu", Cement Wapno Beton, 2, s. 92-97, (2005).
5. I. Sims, P. Nixon, RILEM Recommended Test Method AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates – Petrographic method, Mater. Struct., 26, 480-496 (2003).
6. C. A. Rogers, Petrographic examination of aggregate and concrete in Ontario, Report EM-91, Ministry of Transportation, Ontario.
7. T. Katayama, The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) – Its mineralogical and geochemical detail, with special reference to ASR, Cem. Concr. Res., 40, 643-675 (2010).
8. P. E. Grattan-Bellew, L. D. Mitchell, J. Margesin, D. Min, Is alkali-carbonate reaction just a variant of silica reaction ACR = ASR?, Cem. Concr. Res., 40, 556-562 (2010).

9. J. M. Ponce, O. R. Batic, Different manifestation of the alkali-silica reaction in concrete according to the kinetics of the reactive aggregate, *Cem. Concr. Res.* 36, 1148-1156 (2006).
10. J. Lindgård, Ö. Andiç-Çakır, I. Fernandes, T. F. Rønning, M. D. A. Thomas, Alkali-silica reaction (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing, *Cem. Concr. Res.*, (in press).
11. Š. Lukschová, R. Příklad, Z. Pertold, Petrographic identification of alkali-silica reactive aggregates in concrete from 20th century bridges, *Constr. Build. Mat.*, 23, 734-741 (2009).
12. C. Hang, A. Wang, M. Tang, B. Wu, N. Zhang, Influence of aggregate size and aggregate size grading on ASR expansion, *Cem. Concr. Res.*, 29, 1393-1396 (1999).
13. S. Multon, M. Cyr, A. Sellier, P. Diederich, L. Petit, Effect of aggregate size and alkali content on ASR expansion, *Cem Concr. Res.*, 40, 508-516 (2010).
14. W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska, Przyspieszona metoda oceny reaktywności kruszywa zawierającego wapień wg ASTM C 1260, *Cement Wapno Beton*, 6, 339-348 (2005).
15. PN-92/B-06714-46 Kruszywo mineralne – Badania – Oznaczenie potencjalnej reaktywności alkalicznej metodą szybką.
16. ASTM C 289-94 Standard Test Method for Potential Alkali Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method).
17. ASTM C 1260-07 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method).
18. I. Sims, P. Nixon, RILEM Recommended Test Method AAR-0: Detection of Alkali-Reactivity Potential in Concrete – Outline guide to the use of RILEM methods in assessments of aggregates for potential alkali-reactivity, *Mater. Struct.*, 36, 472-479 (2003).
19. P. Rivard, J.-P. Ollivier, G. Ballivy, Characterization of the ASR rim Application to the Potsdam sandstone, *Cem. Concr. Res.*, 32, 1259-1267 (2002).