



WIKTOR JASIŃSKI¹⁾
ANDRZEJ BARCZUK²⁾

REAKCJA ALKALIA-KRZEMIONKA NA PRZYKŁADZIE BETONÓW Z KRUSZYWEM NATURALNYM Z OBSZARU PÓŁNOCNEJ POLSKI

STRESZCZENIE. Przedmiotem badań były żwiry czwartorzędowe pochodzenia lodowcowego i wodno-lodowcowego, które uległy przekształceniu w środowisku morskim w wyniku erozji i transportu oraz oddziaływania fal i prądów na dno [1]. Żwiry czwartorzędowe posłużyły do sporządzenia beleczek betonowych, które poddano starannej analizie w mikroskopie skaningowym, zwracając szczególną uwagę na procesy zachodzące pomiędzy reaktywnymi minerałami (chalcedon, opal, trydymit, kryptokrystaliczny kwarc) a alkaliowymi występującymi w cemencie. Na podstawie wyników szczegółowych badań i analiz stwierdzono obecność procesów oraz produktów typowych dla przebiegu reakcji alkalia-krzemionka.

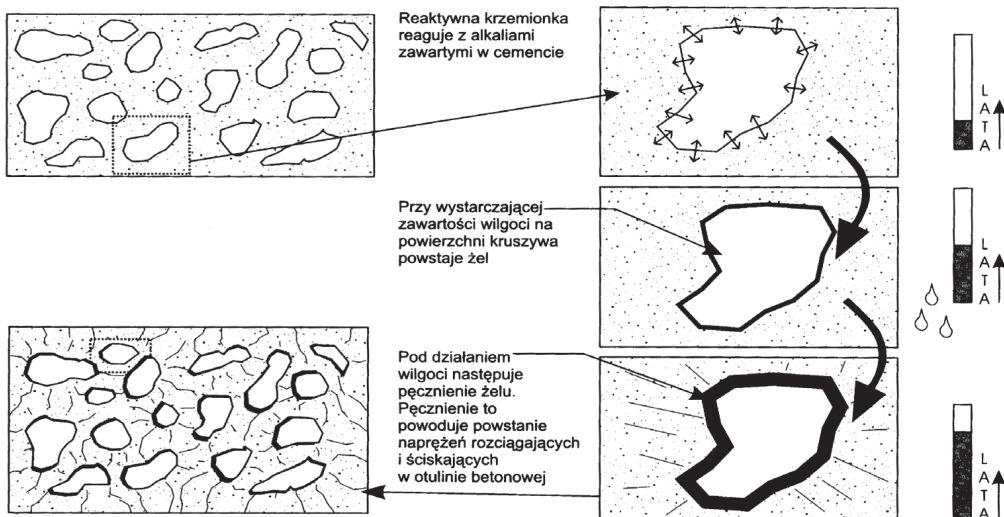
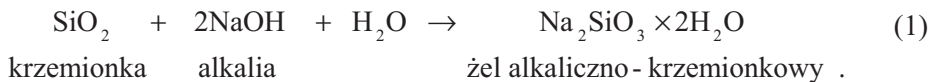
1. WSTĘP

Kruszywo stanowi co najmniej 3/4 objętości betonu i jego właściwości w dużym stopniu wpływają na cechy fizyczno-wytrzymałościowe i trwałość betonu w konstrukcji. Jednym z czynników powodujących niszczenie i rozpad konstrukcji betonowych są reakcje zachodzące pomiędzy reaktywnymi minerałami (chalcedon, opal, trydymit, kryptokrystaliczny kwarc), a alkaliowymi zawartymi w zaczynie cementowym.

¹⁾ dr inż. – Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa

²⁾ dr hab. – prof. UW, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii

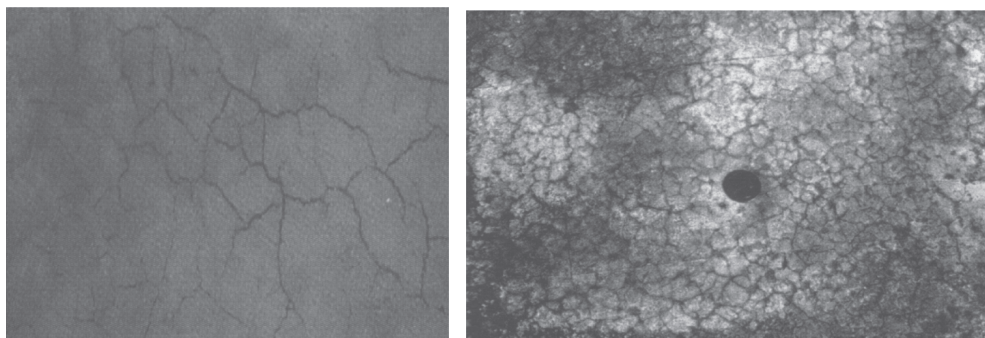
Według Komitetu Technicznego RILEM TC ARP „Alkali Reactivity and Prevention-Assessment, Specification and Diagnosis” powstałego do realizacji badań związanych ze zjawiskiem potencjalnej reaktywności alkalicznej, kruszywa dzieli się na kruszywa reaktywne oraz kruszywa niereaktywne. Kruszywa reaktywne wstępują w reakcje z alkaliomizami zazwyczaj pochodzącymi z zaczynu cementowego i znajdującymi się w roztworze porowym w betonie [2]. Istotą tych reakcji jest nieograniczone pęcznienie składników i produktów reakcji, powstające na skutek pochłaniania wilgoci. W czasie pochłaniania wody następuje wzrost objętości, który powoduje wytworzenie ciśnienia wystarczającego do powstawania pęknięć w betonie (rys. 1). Reakcja ta przebiega zgodnie ze wzorem:



Rys.1 Schemat przedstawiający zjawisko reakcji alkalia-krzemionka [3]

Fig.1 Diagram of alkali-silica reaction [3]

Proces reaktywności alkalicznej zachodzący w betonach jest niebezpieczny ze względu na powolną i długotrwałą destrukcję konstrukcji betonowych. Reakcja tego typu zachodzi powoli i zazwyczaj mija kilka lat zanim uszkodzenie jest widoczne (rys. 2). Przykładem stopniowego przebiegu tej reakcji w czasie jest Tama Chambon na rzece Romanche we Francji. Tama została wybudowana w 1935 roku, a pierwsze rysy zaobserwowano dopiero w 1950 roku. W 1985 roku odnotowano dalsze poszerzanie się rys z prędkością 2,6 - 4 mm/rok powodujące przesunięcie części tamy o 0,6 - 0,7 mm/rok [4, 5].



Rys.2. Pęknięcia w betonie wywołane zjawiskiem reakcji alkalia-krzemionka [3]
Fig.2. Cracks in concrete caused by alkali-silica reaction [3]

Maksymalne dopuszczalne zawartości minerałów potencjalnie reaktywnych zawierających w swoim składzie mikrokryształiczną krzemionkę zgodnie z wymaganiami normy [6] ASTM C 295 przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Maksymalne dopuszczalne zawartości minerałów potencjalnie reaktywnych
Table 1. Maximum content level of materials liable to reactivity

Minerał	Zawrtość max. [%]
„Strained” lub mikrokryształiczny kwarc	5,0
Chalcedon	3,0
Trydymit lub krystobalit	1,0
Opal	0,5
Szklivo wulkaniczne	3,0

2. CEL I ZAKRES BADAŃ. PROCEDURA BADAWCZA

Głównym celem badań było rozpoznanie charakteru procesu reaktywności alkalicznej w betonie zawierającym żwiry czwartorzędowe z obszaru północnej Polski oraz wytypowanie składników biorących udział w tym procesie.

W ramach badań określających stopień reaktywności alkalicznej żwirów czwartorzędowych wykonano mikroskopową analizę petrograficzną i analizę chemiczną wytypowanych żwirów czwartorzędowych, a następnie z wytypowanych żwirów zawierających minerały potencjalnie reaktywne, wykonano belecзки betonowe o wymiarach $25 \times 25 \times 250$ mm zgodnie z normą PN-B-06714-34:1991/Az1:1997 [7], do których użyto cementu zawierającego aktywne alkalia (Na_2O oraz K_2O) w przeliczeniu na Na_2O_e w ilości $1,2 \pm 0,1$ %, oraz 1-molowego roztworu NaOH zgodnie z Procedurą

Badawczą IBDiM [8]. Próbki umieszczono w łaźni nad lustrem wody w temperaturze $38 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności $> 85\%$. Po 14, 28, 60, 90, 180, 270 i 365 dniach od zaformowania próbek wykonano pomiary zmian liniowych. Badania struktury minerałów reaktywnych, analizę ilościową składu chemicznego minerałów reaktywnych oraz produktów reakcji alkalia-krzemionka przeprowadzono przy użyciu mikrosondy CAMECA SX 100 z dodatkowym detektorem EDS firmy NORAN INSTRUMENTS w Pracowni Mikroanalizy Uniwersytetu Warszawskiego. Napięcie przyspieszające wynosiło 15 kV, a średnica wiązki elektronowej 5 μm .

Analizę rentgenowską próbek betonu przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego D 5005 firmy SIEMENS wyposażonego w lampę rentgenowską Co z filtrem Fe o natężeniu 25 mA i napięciu przyspieszającym 35 kV. Pomiaru dokonano w zakresie kątowym od $4^\circ 2\theta$ do $75^\circ 2\theta$, krok pomiarowy wynosił 0,02, a czas kroku pomiarowego wynosił 2 sekundy. Badanie wykonano w Pracowni Dyfrakcji Rentgenowskiej, Zakładu Mineralogii i Petrologii Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Składniki reaktywne

W wyniku szczegółowej analizy petrograficznej w niektórych żwirach czwartorzędowych stwierdzono występowanie składników reaktywnych. I tak: w arenitach arkożowych, mułowcach i ryolitach występuje chalcedon w postaci mikrokrystalicznych, bezbarwnych agregatów o włóknistej mikrostrukturze. Lidyty zbudowane są z mikrokrystalicznej masy chalcedonowej, natomiast głównymi składnikami mineralnymi krzemieni i czertów są opal, chalcedon i kwarc.

3.2. Wyniki badań fizyczno-mechanicznych kruszyw

Ze względu na swoje właściwości fizyczno-mechaniczne (tabl.2) żwiry czwartorzędowe spełniają wymagania wg PN-EN 12620:2004 i stanowią ważny składnik do produkcji betonów zwykłych i betonów o wysokiej wytrzymałości [9].

Występujące kruszywo naturalne jest pospółką, w której zawartość kruszywa drobne-go (ziarn o wymiarach do 5,0 mm) utrzymuje się w granicach poniżej 10 %. Skład granulometryczny kruszywa charakteryzuje się przewagą frakcji grubej powyżej 8,0 mm, na którą średnio przypada powyżej 50 %. Stwierdzono średnio 0,6 % nadziarna o średnicy powyżej 80,0 mm. Maksymalny stwierdzony wymiar ziarn wynosił 153 mm. Zawartość pyłów mineralnych poniżej 0,05 mm wynosiła średnio 0,8 %. W badanym kruszywie występują pyły luźne, lub lekko oblepiające ziarna. Skład ziarnowy wg PN-EN 933-1:2000 przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 2. Cechy fizyczno-mechaniczne żwirów czwartorzędowych.
Wymagania wg PN-B-12620:2004
Table 2. Physical and mechanical properties of quaternary gravels.
Requirements according to PN-B-12620:2004

Właściwości	Badania	Wynik	Wymagania		
			10	20	30
Właściwości fizyczno-mechaniczne – wymagania dla marki			10	20	30
Ścieralność w bębnie Los Angeles: • całkowita, • wskaźnik jednorodności ścierania	PN-EN 1097-2:2000	24,85	45	35	25
		24,3	40	30	25
Zawartość ziaren słabych	PN-B-06714-43:1987	7,6	15	10	5
Nasiąkliwość	PN-EN 1097-6:2002	1,65	5	3	1
Mrozoodporność	PN-EN 1367-1:2001	1,44	10,0	10,0	5,0
Zawartość pyłów mineralnych	PN-B-06714-13:1978	0,3	3	2	1,5
Zawartość zanieczyszczeń obcych	PN-B-06714-12:1976	0,03	0,5	0,5	0,25
Zawartość zanieczyszczeń organicznych, barwa	PN-EN 1744-1:2000	barwa w normie	barwa nie ciemniejsza od wzorcowej		
Oznaczenie kształtu ziaren	PN-EN 933-4:2001	1,4	30	25	20

Tablica 3. Skład ziarnowy wg PN-EN 933-1:2000
Table 3. Sieve analysis according to PN-EN 933-1:2000

Sito [mm]	Przechodzi [% masy]	Pozostaje [% masy]
# 63	100,0	0,0
# 31,5	82,9	17,1
# 20,0	63,3	19,6
# 16,0	51,3	12,0
# 12,5	39,5	11,8
# 10,0	28,4	11,1
# 8,0	17,4	11,0
# 6,3	9,5	7,9
# 4	2,7	6,8
# 2	0,6	2,1
# 1	0,4	0,2
# 0,075	0,3	0,06
# 0,063	0,3	0,01
# < 0,063	0,0	0,3
Suma		100,0

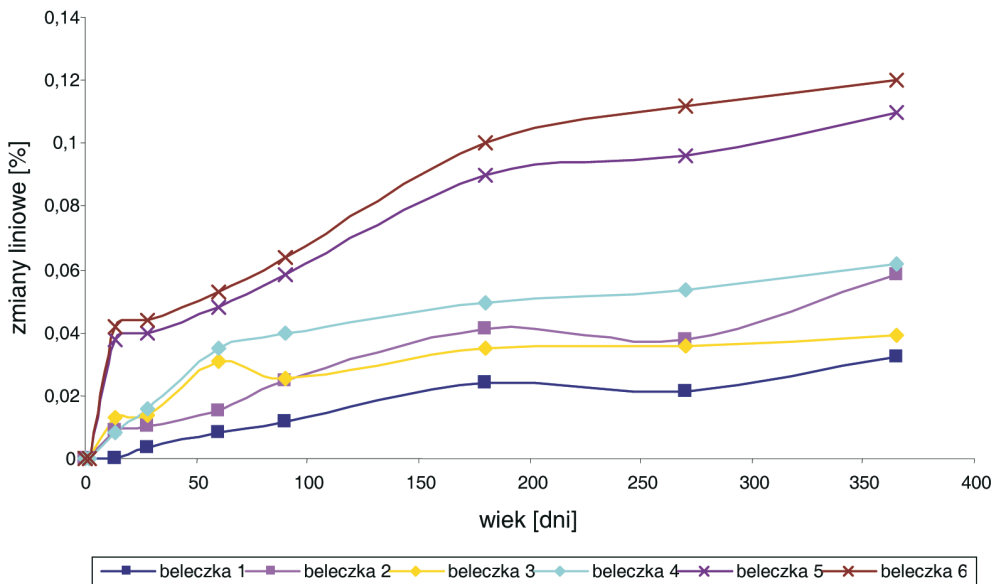
W analizowanych próbach rentgenowskich beleczek betonowych wykonanych z kruszywa naturalnego fazą dominującą jest kwarc. Współwystępuje on ze skaleniami: sodowym (albit) i potasowym (mikroklin), muskowitem i biotytem. Stwierdzono także obecność wodorotlenku wapnia (portlandytu) i węgla wapnia (kalcytu). We wszystkich badanych próbach analiza rentgenowska wykazała także obecność minerałów z grupy chlorytów, czyli produktów przeobrażenia hydrotermalnego minerałów pierwotnych bogatych w magnez i żelazo (amfibole, pirokseny, biotyty), fazy pirytu oraz tlenku tytanu (rutyl). We wszystkich analizowanych próbach stwierdzono podniesione tło analizowanej próby wskazujące na obecność faz amorficznych (tlenków żelaza i manganu oraz krzemionki bezpostaciowej).

3.4. Zmiany liniowe beleczek betonowych

Po 365 dniach od wykonania beleczek betonowych i przetrzymywania w łaźni wodnej, na powierzchniach zewnętrznych beleczek pojawiły się zmiany w postaci jasnych okrągłych plam wielkości od 0,5 mm do 2,4 mm oraz rysy szerokości 0,15 mm i długości ok. 25 mm typowe dla reakcji alkalia-krzemionka (rys. 4). Zmiany liniowe beleczek betonowych wynosiły maksymalnie 0,11% (rys. 5).



Rys.4. Belezki betonowe po 365 dniach przechowywaniu w łaźni
Fig.4. Concrete bars after 365 days bath storage

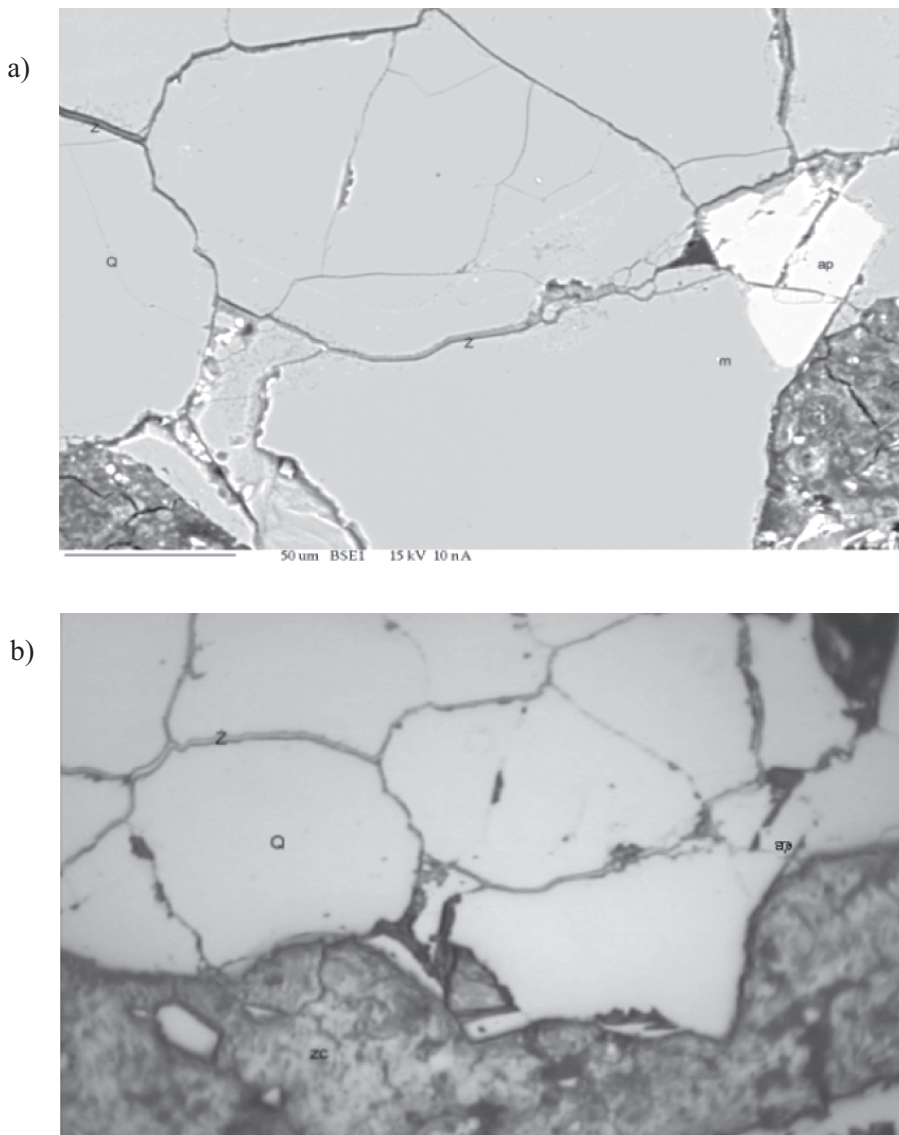


Rys.5. Zmiany liniowe beleczek betonowych po 365 dniach przechowywaniu w łaźni
 Fig.5. Concrete bars length changes after 365 days bath storage

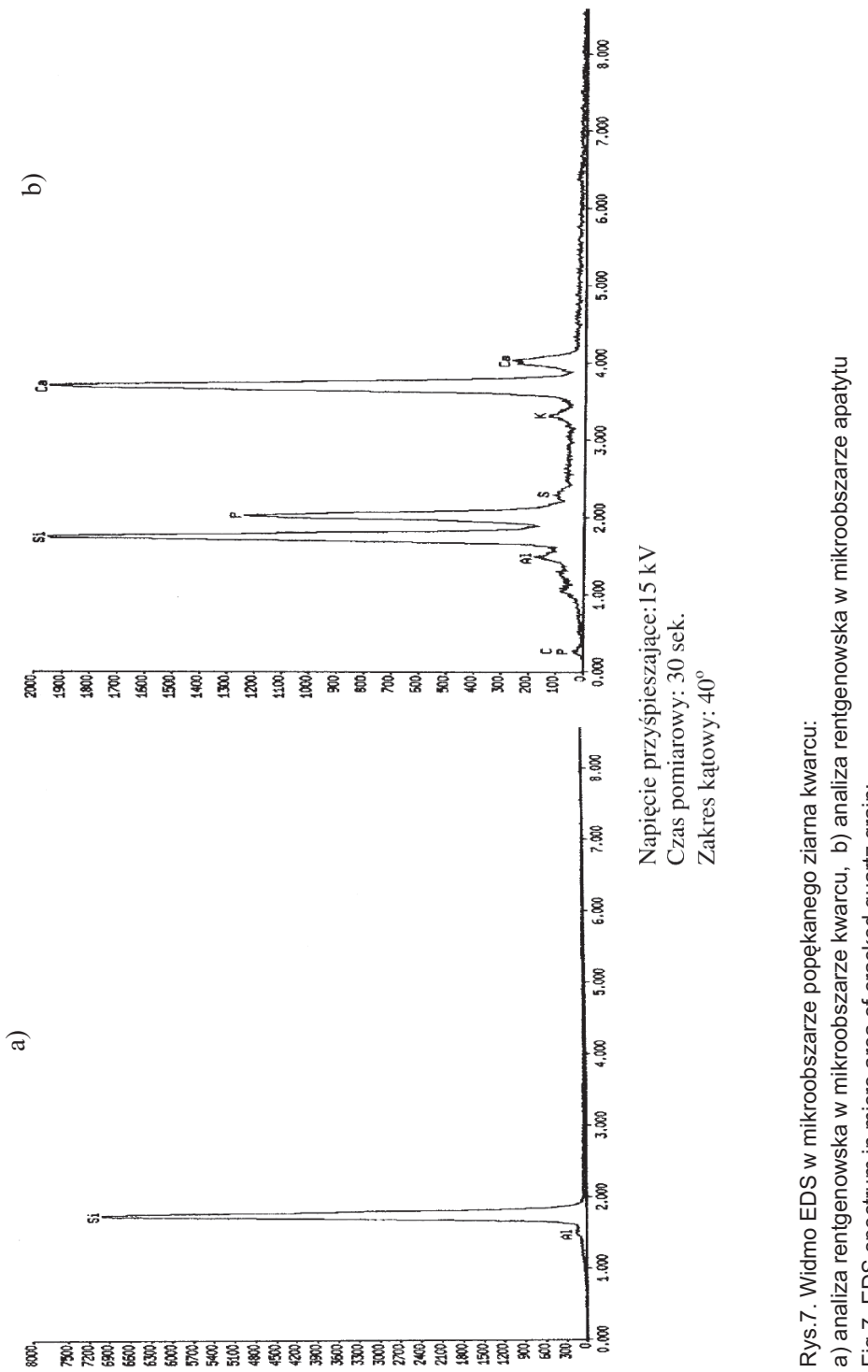
3.5. Wyniki badań w mikroobszarze

Z beleczek betonowych po upływie 270 i 365 dni od zaformowania wykonano szlify cienkie do obserwacji mikrostruktury i składu produktów reakcji w mikroskopie skaningowym wyposażonym w mikrosondę CAMECA SX 100 z dodatkowym detektorem EDS firmy NORAN INSTRUMENTS. Szlify cienkie wykonano z beleczek betonowych z miejsc charakterystycznych dla przebiegu reakcji alkalia-krzemionka: z miejsc powstania rys, z miejsc, w których pojawiły się zmiany na powierzchniach zewnętrznych w postaci jasnych okrągłych plam i nalotów. Obserwując te miejsca beleczek betonowych pod mikroskopem skaningowym stwierdzono występowanie popękanych ziaren kwarcu z wrostkami apatyty (rys. 6).

Analiza rentgenowska w mikroobszarze, w tych rejonach kwarcu wykazała obecność krzemu, alkaliów i wapnia, co świadczy o obecności żelu alkaliczno-wapniowo-krzemowego. W wyniku badań pod mikroskopem skaningowym w strefie pęknięć reaktywnego ziarna kwarcu zaobserwowano zróżnicowanie składu produktu reakcji w zależności od miejsca i charakteru występowania żelu (rys. 7).



Rys.6. a) Popękane ziarno kwarcu wypełnione żelem alkaliczno-wapniowo-krzemionkowym na kontakcie z zaczynem cementowym (Q - ziarno kwarcu, ap - apatyt, Ż - żel, m - miejsce zdeformowane w wyniku naświetlania wiązką elektronów), b) popękane ziarno kwarcu wypełnione żelem alkaliczno-wapniowo-krzemionkowym na kontakcie z zaczynem cementowym obserwowane bez analizatora
 Fig.6. a) Cement paste and cracked quartz grain filled with product of the reaction of silica with alkalis (gel alkali-calcium-silicate) (Q - quartz grain, ap - apatite, Ż - gel, m - spot with surface change as a consequence of electron beams), b) Cement paste and cracked quartz grain filled with the product of the reaction of silica with alkali observed without analyzer. BSE image



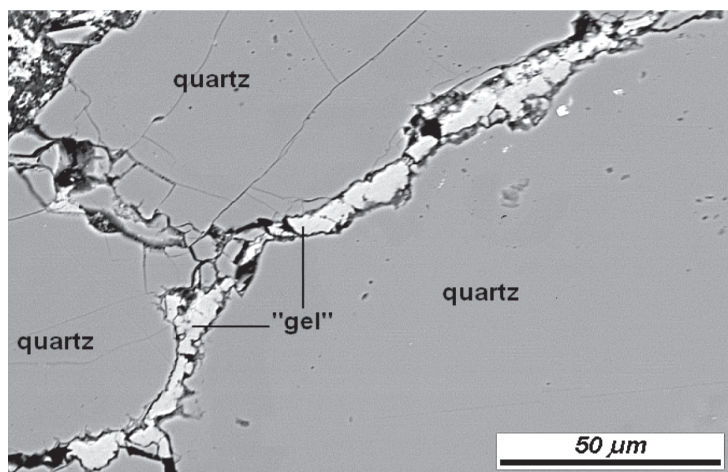
Rys.7. Widmo EDS w mikroobszarze popękaneziarna kwarcu:

a) analiza rentgenowska w mikroobszarze kwarcu, b) analiza rentgenowska w mikroobszarze apatytu

Fig.7. EDS spectrum in micro area of cracked quartz grain:

a) X-ray analysis of quartz grain, b) X-ray analysis of micro area of apatite grain

Żel alkaliczno-wapniowo-krzemowy występujący w środkowej części ziarna (rys. 8) ma barwę jaśniejszą i charakteryzuje się mniejszą zawartością jonów Ca^{+2} , a większą zawartością Si^{+2} , co w konsekwencji powoduje mniejszą jego lepkość i dokładniejsze wnikiwanie w szczeliny ziarna kwarcu. Związane jest to również z większą ilością pochłanianej przez żel wody [11]. Żel alkaliczno-wapniowo-krzemowy występujący w brzeżnej części ziarna kwarcu oraz otaczający je i będący w strefie kontaktowej z zaprawą betonową ma barwę ciemniejszą i charakteryzuje się wyższą zawartością jonów Ca^{+2} , ale mniejszą zawartością Si^{+2} w stosunku do żelu występującego w środkowej części reaktywnego ziarna kwarcu.

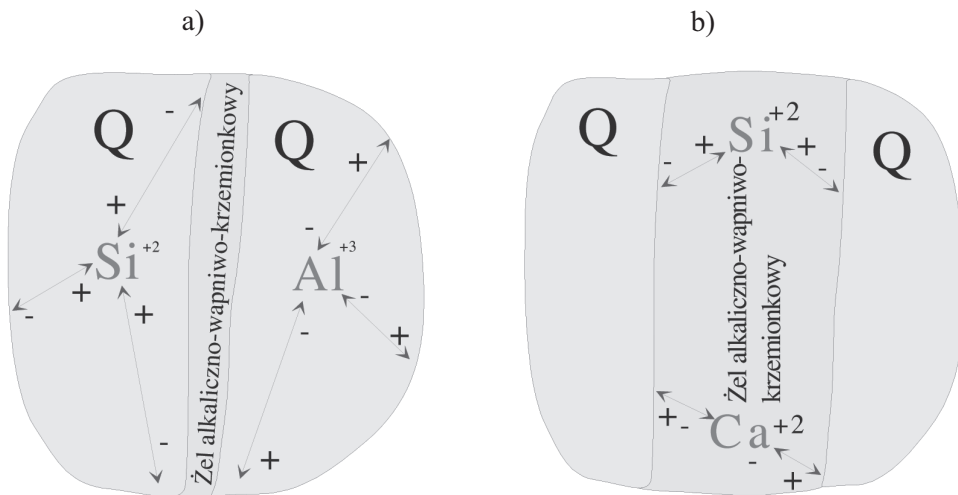


Rys.8. Popękane ziarno kwarcu wypełnione żelem alkaliczno-krzemionkowo-wapniowym na kontakcie z zaczynem cementowym (quartz - ziarno kwarcu, gel - żel)

Fig.8.Cement paste and cracked quartz grain filled with product of the reaction of silica with alkalis (gel alkali-silicate-calcium)

Analizy punktowe (w mikroobszarze) reaktywnego ziarna kwarcu wskazują na zróżnicowanie zawartości ilości Si^{+2} w ziarnie kwarcu (tabl. 4). W strefie centralnej reaktywnego ziarna kwarcu zaobserwowano zwiększenie zawartości Si^{+2} oraz brak domieszek innych pierwiastków. Przesuwając się ku zewnętrznym strefom reaktywnego ziarna kwarcu oraz zbliżając się do szczelin, wypełnionych żelem alkaliczno-wapniowo-krzemionkowym zawartość Si^{+2} maleje, natomiast wzrasta zawartość Al^{+3} (rys. 9a).

Żel, będący początkowo uwodnionym krzemianem potasowo-sodowym przemieszcza się w mikro- i mezopęknięciach reaktywnego ziarna wypełniając je stopniowo. W miarę postępowania reakcji żel przyłącza jony Ca^{+2} i jako uwodniony krzemian wapniowo-sodowo-potasowy reaguje w zaprawie betonowej. W początkowym stadium reakcji dookoła zewnętrznych granic reaktywnego ziarna kwarcu występuje większe stężenie jonów Ca^{+2} , natomiast jony Na^{+} i K^{+} występują w środkowych strefach ziarna kwarcu. W czasie nasilania się reakcji, jony Ca^{+2} wnikają w strukturę żelu krzemianu zastępując jony Na^{+} i K^{+} [12].



Rys.9. Schemat rozkładu jonów: a) Si⁺² i Al⁺³ w reaktywnym ziarnie kwarcu, b) Si⁺² i Ca⁺² w żelu alkaliczno-wapniowo-krzemionkowym
 Fig.9. Arrangement of ions: a) Si⁺² and Al⁺³ in quartz grain, b) Si⁺² and Ca⁺² in alkali-silicate-calcium gel

Tablica 4. Analiza ilościowa zawartości głównych składników w reaktywnym kwarcu
 Table 4. Quantitative analysis of the contents of the main components in quartz reactivity

Pierwiastek	Stężenie [% masy]	Stężenie normowe [% masy]
O	52,5751	53,2514
Si	46,1548	46,7486
Al	0,0000	0,0000
Suma	98,7299	100,0000
O	50,9292	52,5236
Si	45,8064	47,2405
Al	0,2288	0,2360
Suma	96,9644	100,0000
O	52,2879	53,2219
Si	45,6873	46,5034
Al	0,2698	0,2747
Suma	98,2451	100,0000

4. WNIOSKI

Analiza mikroskopowa wskazała na obecność amorficznej formy krzemionki w niektórych z analizowanych grup petrograficznych żwirów czwartorzędowych. Belecзки betonowe wykonane z cementu zawierającego aktywne alkalia w przeliczeniu na Na_2O_e w ilości $1,2 \pm 0,1$ %, żwirów czwartorzędowych oraz z dodatkiem 1-molowego roztworu NaOH, przechowywane w łaźni w temperaturze $38 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności > 85 %, wykazały po 365 dniach zmiany liniowe, przekraczające 0,1 %, zmiany na powierzchni w postaci jasnych okrągłych plam oraz rys szerokości 0,15 mm i długości ok. 25 mm.

Badania mikrostruktury przeprowadzone w mikroskopie skaningowym wraz z analizą rentgenowską w mikroobszarze wykazały występowanie żelu alkaliczno-wapniowo-krzemowego w mikropęknięciach oraz na obwodzie ziarn kwarcu. Występujący żel był zróżnicowany pod względem zawartości jonów Si^{+2} , Ca^{+2} , Na^{+} i K^{+} , w zależności od miejsca występowania.

Z analizowanych przypadków wynika, że największą siłą do wchodzenia w reakcje z alkaliami charakteryzuje się krzemionka. Ograniczenie zawartości minerałów potencjalnie reaktywnych zawierających w swoim składzie mikrokryształiczną krzemionkę lub minerałów silnie popękanych, stanowi jedną z metod zapobiegania wystąpieniu zjawiska reaktywności alkalicznej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Kramarska R.*: Objąsnienia do mapy geologicznej dna Bałtyku 1:200 000, Arkusze Ławica Słupska i Ławica Słupska N. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1991
- [2] *Budny E., Góralczyk S.*: Nowe metody badań i oceny reaktywności alkalicznej kruszyw w UE. Materiały Budowlane, nr 351/2001
- [3] *Czarnecki L., Emmons P.H.*: Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych. Polski Cement, Kraków 2002 r.
- [4] *Poole A.B.*: Alkali-Silica Reactivity, mechanism of gel formation and expansion. Proceedings on 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London 1992, 782-789
- [5] *Swamy R.N.*: The Alkali-Silica Reactions in Concrete. New York 1992, 13-26
- [6] ASTM C 295-03 Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete
- [7] PN-B-06714-34:1991/Az1:1997 Kruszywa Mineralne. Badania. Oznaczanie reaktywności alkalicznej

- [8] Procedura Badawcza IBDiM. Oznaczanie reaktywności alkalicznej metodą beleczkową z 1-molowym roztworem NaOH
- [9] *Jasiński W.*: Właściwości wytrzymałościowe kruszyw w kontekście ich zastosowań. Etap I – Kruszywa naturalne z wybranych złóż północno-wschodniej Polski a ich przydatność do budownictwa komunikacyjnego w aspekcie podstawowych cech badawczych, IBDiM-TW 35900/PW.S-194, Żmigród-Węglewo 2000
- [10] *Kretz R.*: Symbols of Rock Forming Minerals, Amer. Miner, **68**, 1983, 277-279
- [11] *Owsiak Z.*: Reakcja alkalia-krzemionka i powstanie wtórnego etryngitu. Cement-Wapno-Beton, nr 6/2000, 241-243
- [12] *Owsiak Z.*: The microstructure of the alkali-silica reaktion products. Science of Cement and Concrete, Kraków, 20-21 czerwiec 2001

ALKALI - SILICA REACTION IN CONCRETE WITH NATURAL AGGREGATES FROM NORTHERN POLAND

Abstract

Quaternary fluvio-glacial gravels, used as aggregate in concrete production, were studied. The studies aimed at verifying the thesis, that certain components of concrete are responsible for the decrease in the concrete quality. The test concrete bars were prepared using gravel as aggregate. The bars were investigated by optical microscope and electron microprobe especially at the surface contacts of the potentially reactive mineral substances (chalcedony, opal, tridymite, fine-crystalline quartz), susceptible to alkalis present in the cement. The studies showed the formation of substances typical to those formed from reactions of alkalis with various types of silica; these substances lowered the quality of the concrete.