

## **Reaktywność kilku składników mineralnych naturalnego kruszywa rzeczno-**

## **Reactivity of some mineral components in natural river aggregate**

### **1. Wstęp**

Reakcja kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu należy do częstych przypadków wewnętrznej korozji betonu. W poprzednich pracach zbadano reaktywność naturalnych kruszyw rzecznych z północnych regionów Polski przyspieszonymi metodami podanymi w normach ASTM C289 oraz ASTM C1260 (1, 2). Stwierdzono, że spośród czterech badanych jedno kruszywo jest reaktywne, a drugie potencjalnie reaktywne. Równocześnie potwierdzono dobrą zgodność przyspieszonych metod badania reaktywności kruszyw: chemiczną, polegającą na rozpuszczaniu krzemionki w ługu sodowym (ASTM C289) oraz dwie fizyczne polegające na przetrzymywaniu zaprawy w roztworze NaOH w 80°C (ASTM C1260) i zaprawy (ASTM C227) oraz betonu (ASTM C1293) w powietrzu o wilgotności 100% i w temperaturze 38°C.

Równocześnie badania te rzuciły pewne światło na przyczyny braku ekspansji zapraw i betonów z cementów zawierających dodatki mineralne żuźla lub krzemionkowego popiołu lotnego. Wyniki badań wydają się wskazywać na utrudnienie dyfuzji w kompozytach z tymi dodatkami mineralnymi i na powstawanie fazy C-S-H na ziarnach kruszywa kwarcowego w tych zaprawach (2). Równocześnie faza C-S-H absorbuje znacznie więcej sodu w zaprawach z dodatkami mineralnymi.

Badania betonu po 330 dniach w powietrzu o wilgotności 100% w temperaturze 38°C wykazała, że w przypadku cementu bez dodatków rozkładowi ulega antofyllit oraz dolomit, a więc minerały, które zawierają magnez w swojej strukturze (3). Niniejszy artykuł omawia dalsze wyniki tych badań.

### **2. Materiały i metody**

Stosowane cementy sporządzono z przemysłowego cementu CEM I 32,5 R, do którego dodano 50% zmielonego w laboratoryjnym młynku żuźla, a także 25% krzemionkowego popiołu lotnego. W ten sposób uzyskano trzy cementy, których skład podano w artykule cytowanym w pozycji (1). Jako kruszywa stosowano naturalny

### **1. Introduction**

The alkali silica reaction belongs to the more common cases of internal concrete corrosion. In our previous works we examined the reactivity of natural river aggregates from northern regions of Poland applying the accelerated tests according to the ASTM C289 and ASTM C1260 (1,2). It was found that from among the four tested aggregates one was reactive and one potentially reactive. Simultaneously the good conformity of all used accelerated methods of aggregate reactivity testing, namely chemical in which the solubility of silica in NaOH solution is determined (ASTM C289) and two physical: one in which the mortar is stored in 1N NaOH solution at 80°C (ASTM C1260) and storing of mortar (ASTM C227) and concrete (ASTM C1293) in the air of RH equal 100% and at 38°C.

Simultaneously these tests gave some information concerning the lack of expansion of mortars and concretes made of cements with mineral additions: ground granulated slag and siliceous fly ash. The obtained results seem to show the lower diffusion in materials with these mineral additions and the formation of C-S-H phase directly on the surface of quartz grains in these mortars (2). Simultaneously the C-S-H phase absorbs more sodium in the mortars with mineral additions.

The examination of concretes with reactive aggregates after 330 days of curing in air of 100% RH at 38°C has shown that in case of cement without mineral additions anthophyllite and dolomite became decomposed, thus the minerals which contains magnesium in their structure (3). The presented paper describes further results of this research.

### **2. Materials and methods**

Used cements were made from industrial cement CEM I 32.5R, to which 50% of granulated slag, ground in laboratory mill, was added, and 25% of siliceous fly ash. In this way three cements were prepared, which composition was given in previous paper

żwir rzeczny z północnych regionów Polski. Szczegółową charakterystykę tego kruszywa, które było reaktywne podano w pracach cytowanych w pozycjach (2 i 3). Można przypomnieć, że jest to kruszywo węglanowo-krzemionkowe, które ma wybitnie zróżnicowaną charakterystykę i zawiera dużo kwarcu i kalcytu oraz mniejsze ilości dolomitu, antofyllitu i ortoklazu. Zgodnie z normą ASTM C1293 betonu sporządzono z podanych cementów oraz z piasku o uziarnieniu 0 – 4,75 mm, natomiast zastosowane kruszywo miało następujące uziarnienie: od 4,75 do 9,5 mm 33%, od 9,5 do 12,5 mm 33% i od 12,5 do 19 mm, także 33%. Skład betonu podano w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BETONÓW  
CONCRETES COMPOSITION

Składnik Component	Udział w kg/m <sup>3</sup> content kg/ m <sup>3</sup>
Cement	420
Piasek kwarcowy quartz sand	564
Kruszywo aggregate	1312
w/c	0,44

Uwaga: \*alkalia z cementu uzupełnione K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do 5,25 kg/m<sup>3</sup> jako Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>.  
Remark: \*alkalis from cement was supplemented with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to give 5.25 kg/m<sup>3</sup> calculated as Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>.

Z betonów sporządzono belki o wymiarach 7,5x7,5 x 30 cm. Zmiany wymiarów kontrolowano dylatometrycznie.

Stosowano klasyczne metody badawcze, a mianowicie mikroskopię optyczną, rentgenografię, elektronową mikroskopię skaningową, z analizatorem promieniowania rentgenowskiego EDS.

### 3. Wyniki badań

Zmiany wymiarów belek z trzech betonów podano w tablicy 2. Jak widać tylko beton z cementu bez dodatków mineralnych nie spełnia

Tablica 2 / Table 2

ROZSZERZALNOŚĆ BELEK BETONOWYCH BADANE WEDŁUG ASTM C1293  
EXPANSION OF CONCRETES TESTED ACCORDING TO ASTM C1293

Okres dojrzewania Curing time	Rodzaj cementu w betonie / Kind of cement in concrete		
	CEM I	CEM I + 25% popiołu CEM I + 25% fly ash	CEM I + 25% żużła CEM I + 25% slag
	Rozszerzalność, % Expansion, %		
7 dni	0,003	0,004	-
14 dni	0,011	0,009	0,005
28 dni	0,014	0,008	0,008
56 dni	0,016	0,009	0,012
91 dni	0,020	0,010	0,012
273 dni	0,022	0,011	0,013
364 dni	0,059	0,027	0,035
454 dni	0,071	0,039	0,041

(1). As aggregate the natural river gravel from northern regions of Poland was used. The detailed characteristic of this reactive aggregate was given in the previous papers (2 and 3). One can remind that it is a carbonate-siliceous aggregate which has outstandingly differentiated characteristic and contained high amount of quartz and calcite and much smaller of dolomite, anthophyllite and orthoclase.

The concretes were produced according to ASTM C1293 with the described cements, sand of the granulometry 0-4.75 mm, and the applied aggregate which had the following granulometry: 4.75-9.5 mm 33%, 9.5-12.5 mm 33% and 12.5-19 mm also 33%. Concrete composition is given in table 1.

Concretes were moulded to give bars of dimension: 7.5 x 7.5 x 30 cm. Dilatometer was used to control the dimension changes.

Classic research methods were applied, namely X-ray, optic microscopy, SEM with EDS.

### 3. Results

The changes of bars dimensions of three concretes are depicted in table 2. As it is shown concrete of cement without mineral additions does not fulfill the requirements of American standard, it means the expansion is greater than 0.04% after a year. In two concretes with mineral additions the reactive aggregate does not cause too great expansion and they fulfill the standard requirements.

On figures 1 and 2 the examples of X-ray patterns of concretes cured 330 days in the air of RH 100% and at 38°C are shown. On X-ray patterns of three concretes the intensity of some minerals, namely anthophyllite for d=3.23 and dolomite for d=2.88 are very differentiated. The line of dolomite is absent on the X-ray pattern of concrete without mineral addition (fig. 1) and those of anthophyllite has much lower intensity. In our previous paper (3) we presented the hypothesis that antophyllite became decomposed under the influence of potassium ions present in the concrete liquid phase

wymagania normy amerykańskiej, to znaczy rozszerzalność jest większa po roku od 0,04%. W dwóch pozostałych betonach z dodatkami mineralnymi kruszywo reaktywne nie powoduje ekspansji przekraczającej normę.

Na rysunkach 1 i 2 pokazano przykładowe rentgenogramy betonów przechowywanych przez 330 dni w powietrzu o wilgotności względnej 100% i temperaturze 38°C. Wynika z nich, że zmniejszenie intensywności refleksów antofyllitu dla  $d=3,23$  i dolomitu przy  $d=2,88$  jest bardzo różne w poszczególnych betonach. Refleks dolomitu w ogóle nie występuje na rentgenogramie betonu z cementu bez dodatków mineralnych (rys. 1), natomiast znacznemu zmniejszeniu uległa intensywność refleksu antofyllitu. W artykule cytowanym w pozycji (3) wysunęliśmy hipotezę, że antofyllit ulega rozpadowi pod wpływem jonów potasu zawartych w fazie ciekłej betonu z utworzeniem brucytu i żelu uwodnionego krzemianu potasowego. Przyczynę tego procesu upatrywaliśmy w obecności jonów magnezowych w tym mineralu. Z analogicznych przyczyn ulega rozpadowi dolomit co wykazał już w roku 1957 Swenson (4).

Największe intensywności refleksów obu wymienionych minerałów występują na rentgenogramie betonu z cementu z dodatkiem popiołu lotnego. Potwierdzają się więc wnioski z naszych wcześniejszych badań (2) dotyczące utrudnionej dyfuzji jonów w tej matrycy cementowej. Na rentgenogramie betonu z cementu z dodatkiem żużla intensywności refleksów analizowanych faz są pośrednie; znacznie większe jak w przypadku cementu bez dodatków lecz mniejsze niż w betonie z cementu z dodatkiem popiołów.

Na rentgenogramie betonu z cementu bez dodatków zmniejszeniu uległ również refleks ortoklazu co wykazuje, że także ten minerał

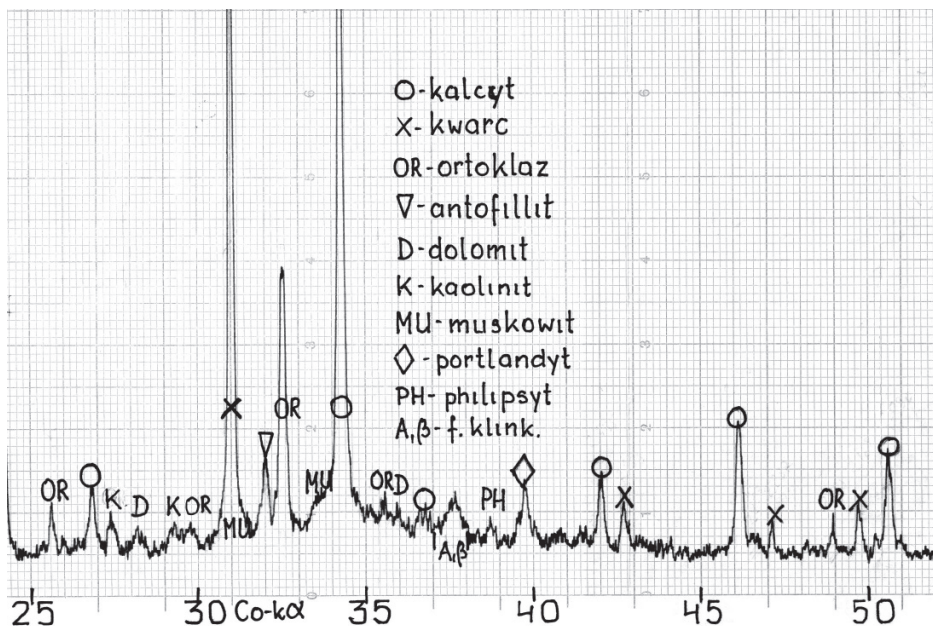
with the formation of brucite and hydrated potassium silicate gel. The reason of this process we saw in the presence of magnesium ions in the structure of this mineral. For the same reason dolomite is decomposed which has shown already in 1957 Swenson (4).

The greatest intensity of lines of these minerals are on the X-ray pattern of concrete with fly ash. It confirms the conclusions from our previous investigations (2) which concerns the lower diffusivity of ions in this cement matrix. On the X-ray pattern of concrete with slag the intensities of lines of analyzed phases are intermediate; much greater than in case of cement without additions, but smaller than in concrete of cement with siliceous fly ash.

On the X-ray pattern of concrete from cement without additions smaller is also the line of orthoclase which shows that also this mineral proceeds a slow decomposition in strongly alkaline environment, and is a source of silicate ions participating in the formation of hydrated gel of potassium-sodium-calcium silicate. Simultaneously the potassium ions are liberated which can further react with aggregate.

Generally it can be stated that very small changes of concrete bars dimension containing fly ash are well correlated with the lack or very small decrease of the intensities of the X-ray lines of minerals which became decomposed in alkaline environment of concrete. Quite different situation is in concrete without mineral additions.

Observations under SEM give the confirmation of gradual decomposition of anthophyllite (fig. 3). Simultaneously as it is clear from its analysis it contains great amount of alumina ions, which substitute silica (fig. 4a). In the microareas, in which anthophyllite reacts with concrete liquid phase the content of magnesium decreases to very small amount which is shown in the following



Rys. 1. Rentgenogram betonu z cementu bez dodatków mineralnych dojrzewający 330 dni w powietrzu o wilgotności względnej 100% i temperaturze 38°C

Fig. 1. X-ray pattern of concrete of cement without mineral additions cured 330 days in the air of RH = 100% and at 38°C

analysis in microareas. Simultaneously in these microareas the content of potassium is increased (fig. 4b and 5a) or sodium (fig. 5b), but also calcium. Probable course of action of liquid phase on anthophyllite grains starts with migration of potassium ions into the microdefects in these grains with simultaneous diffusion of magnesium ions in the solution and precipitation of its hydroxide.

In microareas with the greatest degree of reaction the C-S-H occurs which contains some magnesium (fig. 6). It is probably the nanometric mixture of gels of C-S-H and brucite.

In the case of this concrete the favourable process of transformation of silica from the anthophyllite decomposition with simultaneous its binding in C-S-H gel. This probable process finds confirmation in the influence of sodium ions, but in this case the transformation of anthophyllite is more

ulega powolnemu rozkładowi w silnie alkalicznym środowisku, dostarczając jony krzemianowe do powstającego uwodnionego żelu krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego. Równocześnie uwalniane są jony potasowe, które mogą uczestniczyć w reakcji z kruszywem.

Ogólnie można powiedzieć, że bardzo małe zmiany wymiarów belek z betonu zawierającego popiół lotny dobrze korelują z brakiem lub bardzo małym spadkiem intensywności refleksów minerałów, które ulegają degradacji w alkalicznym środowisku betonu.

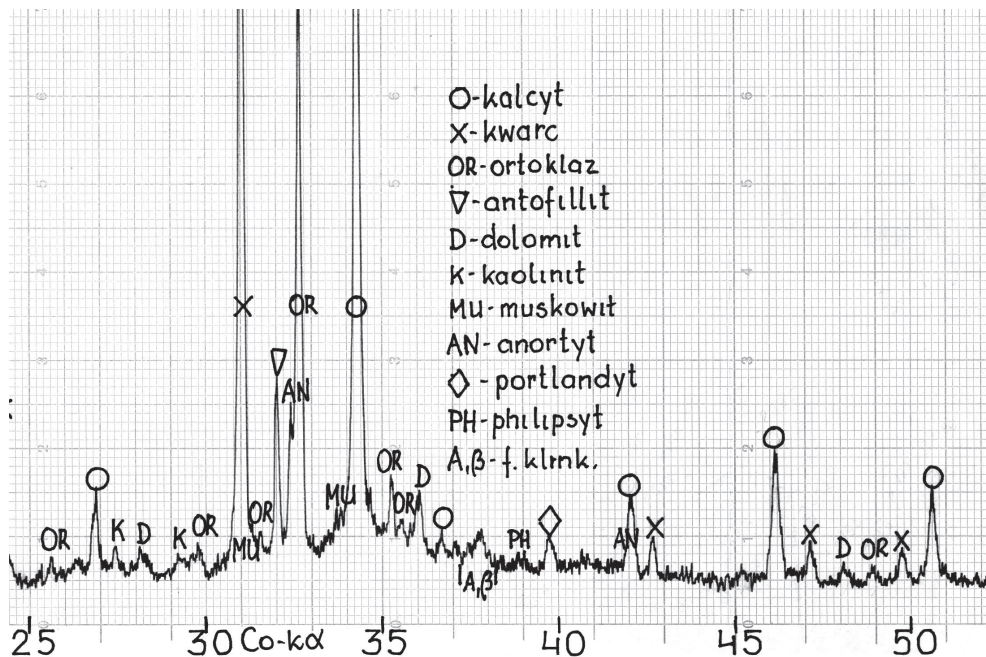
Obserwacje pod skaningowym mikroskopem elektronowym pozwoliły na potwierdzenie stopniowego rozpadu antofillitu (rys. 3). Równocześnie jak wynika z jego analizy zawiera on znaczne ilości glinu, podstawiającego krzem (rys. 4 a). W mikroobszarach, w których minerał ten ulega reakcji z fazą ciekłą w betonie zawartość magnezu spada do bardzo małych zawartości co pokazano na kolejnych analizach w mikroobszarach. Równocześnie rośnie w tych mikroobszarach zawartość potasu (rys. 4 b i 5 a), lub sodu (rys. 5 b), a także wapnia. Prawdopodobny przebieg procesu oddziaływania fazy ciekłej na ziarna antofillitu polega na stopniowym wnikaniu jonów potasu do występujących w nim mikrodefektów z równoczesną migracją jonów magnezu do roztworu i strącaniu jego wodorotlenku.

W mikroobszarach o największym stopniu przereagowania występuje faza C-S-H z pewną zawartością magnezu (rys. 6). Jest to prawdopodobnie nanometryczna mieszanina żeli fazy C-S-H i brucytu.

W przypadku tego betonu następuje więc korzystny proces przemiany krzemionki z rozkładu antofillitu z jej równoczesnym związaniem w fazie C-S-H. Ten prawdopodobny proces znajduje potwierdzenie w przypadku oddziaływania jonów sodowych,

Jednak w tym przypadku przebieg przemiany jest jeszcze korzystniejszy i równocześnie z jonami sodowymi migrują do miejsc reakcji jony wapniowe i powstaje możliwość bezpośredniego formowania się fazy C-S-H.

W betonie z cementu bez dodatków mineralnych można było znaleźć skupienia nieregularnych ziarn węgla wapniowego stanowiącego relikty po ziarnie rozłożonego dolomitu w wyniku reakcji z wodorotlenkami potasu i sodu (rys. 7).

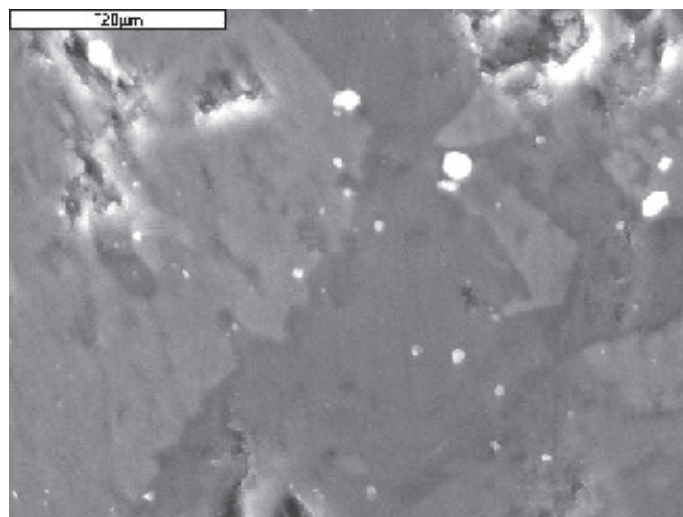


Rys. 2. Rentgenogram betonu z cementu z dodatkiem popiołu dojrzewający przez 330 dni w powietrzu o wilgotności względnej 100% i temperaturze 38°C

Fig. 2. X-ray pattern of concrete with fly ash addition cured 330 days in the air of RH=100% at 38°C

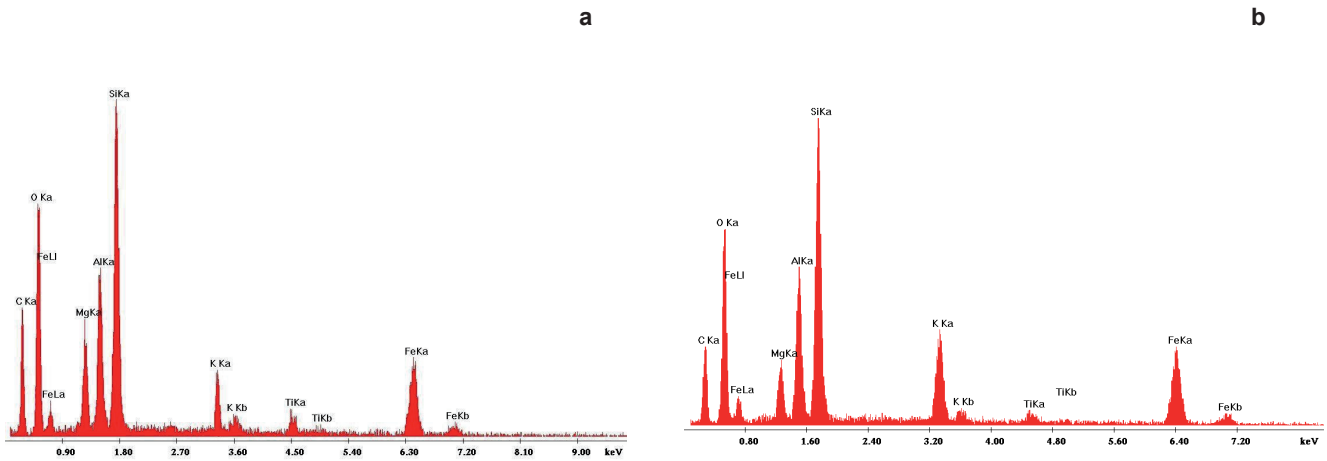
favourable because simultaneously with sodium in the reaction also participate calcium ions and the condition for direct formation of C-S-H took place.

In concrete of cement without mineral addition the conglomerates of irregular calcium carbonate grains can be found, which are the relicts after decomposed dolomite grain as the result of the reaction with potassium and sodium hydroxides (fig. 7).



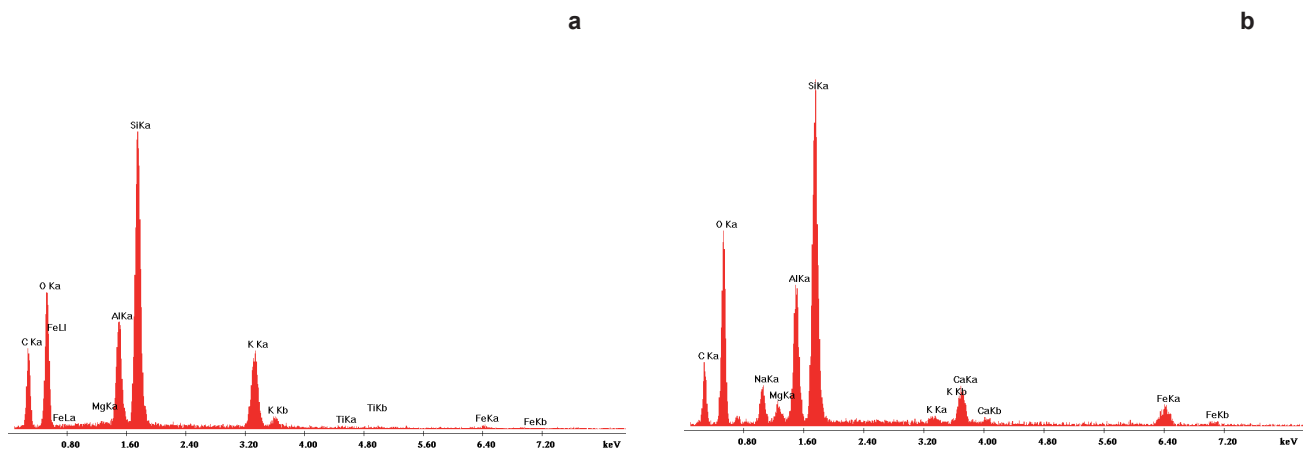
Rys. 3. Obraz z mikroskopu skaningowego. Jasno-szare ziarno antofillitu z lewej strony obrazu o skorodowanej powierzchni w wyniku reakcji z fazą ciekłą w betonie z cementu z dodatkiem żużla po 330 dniach dojrzewania w powietrzu o ww 100% i temperaturze 38°C

Fig. 3. SEM showing the anthophyllite grain on the left side of the picture with corroded surface as a result of reaction with concrete liquid phase; concrete with slag addition cured 330 days in air of RH 100% and at 38°C



Rys. 4. a) Mikroobszar nieskorodowany antofyllitu z rys. 3. b) mikroobszar antofyllitu z rys. 3 o małym stopniu przereagowania.

Fig. 4. a) Microarea of non corroded anthophyllite shown on fig. 3. b) microarea on anthophyllite surface shown on fig. 3. with small degree of reaction.



Rys. 5. a) Mikroobszar antofyllitu z rys. 3 po reakcji z jonami potasu, b) reakcja antofyllitu z roztworem bogatym w sód i wapń.

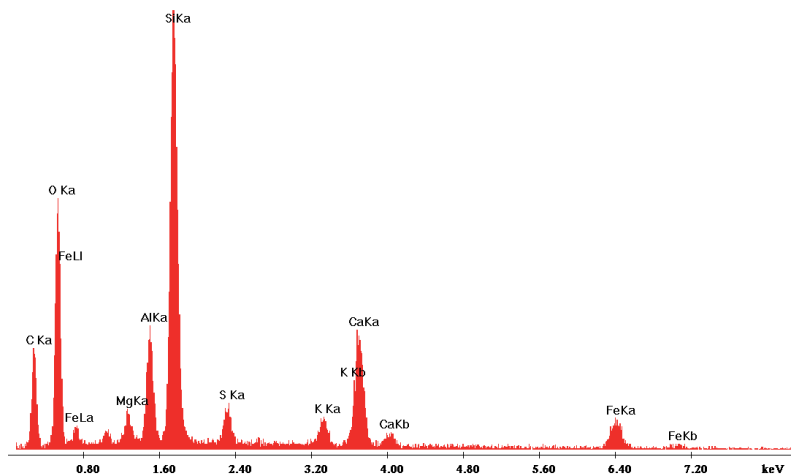
Fig. 5. a) Microarea on anthophyllite surface shown in fig. 3 after reaction of potassium ions, b) reaction of anthophyllite with the solution rich in sodium and calcium.

#### 4. Wnioski

Uzyskane wyniki potwierdzają wnioski wynikające z badań reaktywności naturalnych kruszyw rzecznych o utrudnionej dyfuzji w zaprawach z dodatkami mineralnymi popiołu krzemionkowego i żużla granulowanego. Najbardziej efektywny jest dodatek popiołu lotnego. Na ziarnach kruszywa tworzy się w zaprawach z tych cementów faza C-S-H.

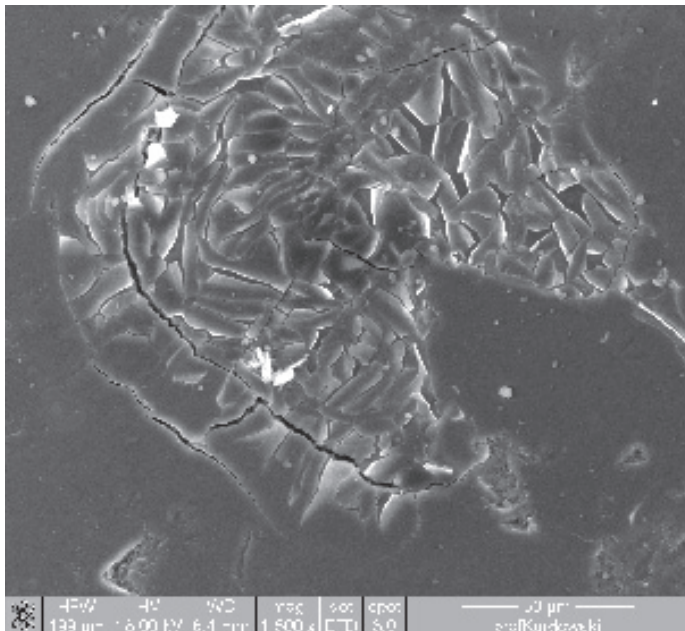
Natomiast w betonie z cementu CEM I stosunkowo szybkiemu przereagowaniu ulegają w pierwszym rzędzie dolomit i antofyllit, a więc minerały zawierające w swojej strukturze jony magnezowe. Reakcja obejmuje także kwarc, przypuszczalnie ziarna o budowie mozaikowej (3).

Beton z cementu z dodatkiem krzemionkowego popiołu wykazuje bardzo mały spadek intensywności na dyfraktogramach refleksów antofyllitu i dolomitu, natomiast nie



Rys. 6. Nanometryczna mieszanina żeli C-S-H i brucytu w matrycy cementowej wypełniającej skorodowane mikroobszary antofyllitu

Fig. 6. Nanometric mixture of gels of C-S-H and brucite in cement matrix filling the corroded microareas an anthophyllite surface



Rys. 7. Skupienie ziarn węglańca po rozłożonym dolomicie

Fig. 7. Conglomerate of calcium carbonate grains after decomposed dolomite

wykazuje zmian pików anortytu i kwarcu. Zgąda się to dobrze z bardzo małą rozszerzalnością tego betonu (tablica 2). Popiół lotny jest więc najbardziej efektywnym dodatkiem mineralnym zapobiegającym korozji kruszywa.

Wyjaśniono w wyniku obserwacji pod mikroskopem skaningowym prawdopodobny przebieg procesu rozkładu antofyllitu, który polega na migracji jonów potasowych do jego mikrodefektów i uwalnianiu jonów magnezowych. Znacznie mniejsza zawartość sodu w cemencie ogranicza jego oddziaływanie na kruszywo, jednak w pewnych mikroobszarach zostało ono potwierdzone, przy czym towarzyszy im korzystna migracja jonów wapniowych.

## Podziękowanie

Przedstawione badania były wykonane w ramach Grantu Nr 5 T07E 040 23

## Literatura / References

1. W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska, Cement Wapno Beton, 72, s. 98, 2005
2. W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska, Cement Wapno Beton, 72, s. 339, 2005
3. W. Kurdowski, A. Garbacik, T. Baran, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 22, s. 87, 2006.
4. E. G. Swenson, ASTM Bull., 48, s. 226, 1957.

## 4. Conclusions

The obtained results confirm the conclusions taken from the research of reactivity of natural river gravels with accelerated methods (2, 3) that in the mortars with fly ash and ground granulated slag the transformation of reactive minerals is more difficult, probably as the result of difficult diffusion. However the addition of siliceous fly ash is much more effective. On the aggregate grains surface in these mortars or concrete the C-S-H phase is formed.

However, in the concrete of CEM I relatively quick decomposition of dolomite and anthophyllite took place, thus of the minerals containing in their structure magnesium ions. The reaction includes also quartz, probably of mosaic forms (3).

The concrete with fly ash shows a very small decrease of lines intensity on X-ray pattern of anthophyllite and dolomite and simultaneously does not show the change of lines intensity of orthoclase and quartz. It is in good agreement with small expansion of this concrete (table 2). Siliceous fly ash is thus a most effective mineral addition which hinder the aggregate corrosion.

In the SEM observations the probable course of the process of anthophyllite decomposition was cleared up. It starts with potassium ions migration into the microdefects of this mineral and liberation of silica and magnesium ions. Much smaller sodium content in cement limits its influence on aggregate, but in some microareas it was also confirmed and favourable co-migration of calcium ions was found.

## Acknowledgements

The experiments presented in this paper was carried out as a part of project sponsored by State Committee for Scientific Research No. 5 T07E 040 23.