

*kruszywo dolomitowe,
reaktywność alkaliczna, ACR, ASR*

Joanna BABIŃSKA*

WPLYW REAKCJI DEDOLOMITYZACJI NA WYBRANE PARAMETRY FIZYKOMECHANICZNE ZAPRAW – BADANIA PORÓWNAWCZE

Przedstawiono badania wykonane na kruszywie węglanowym – na trzech dolomitach, jednym wapieniu dolomitycznym i jednym wapieniu odnośniku. Określono ich cechy fizykomechaniczne, strukturę i skład chemiczny, a przeprowadzono badania reaktywności alkalicznej wg metody AAR-2 (RILEM), przechowując próbki – świadki w wodzie. Na próbkach po badaniach reaktywności i próbkach świadkach przeprowadzono następnie badania porównawcze obejmujące wytrzymałość na ściskanie, porowatość, skład fazowy metodą dyfrakcji rentgenowskiej i analizy termicznej. Na podstawie badań stwierdzono, że im bardziej zaawansowana reakcja dedolomityzacji tym porowatość zapraw i spadek wytrzymałości po badaniach starzeniowych jest mniejszy.

1. WSTĘP

Złóża kruszyw dolomitowych oraz wapienno-dolomitowych wg krajowego bilansu zasobów stanowią ok. 12% zasobów kamieni blocznych i łamanych [1]. Często charakteryzują się dobrymi parametrami fizykomechanicznymi: odpornością na ścieranie, odpornością na rozdrabnianie, nasiąkliwością, mrozoodpornością. Dolomit, który jest ich podstawowym składnikiem, jest minerałem twardszym (4 w skali Mohsa) i bardziej odpornym na warunki atmosferyczne niż kalcyt (3 w skali Mohsa) budujący większość skał wapiennych. Ich drobnoziarnista, niekiedy przekrystalizowana tekstura i struktura pozwala na uzyskanie bardzo dobrej jakości kruszywa także pod względem właściwości geometrycznych [4].

Dolomity nie cieszą się jednak dobrą sławą wśród technologów betonu. Jedną z przyczyn negatywnej opinii jest występowanie w Polsce słabych, triasowych dolomitów, inna wiąże się z ich pokrewieństwem z marglami, będącymi przyczyną odprysków i zniszczeń betonu oraz z gezami i opokami wykazującymi reaktywność alkaliczną. Jednym z najważniejszych powodów powszechnej nieufności w stosunku do

* Instytut Techniki Budowlanej, 00-611 Warszawa, ul. Filtrowa 1, j.babinska@itb.pl

kruszyw dolomitowych jest jednak zachodzenie pod wpływem alkaliów reakcji dedolomityzacji. Reaktywność węglany–alkalia (tzw. ACR alkali–carbonate reaction) i jej rola w destrukcyjnych reakcjach alkalia–kruszywo (tzw. AAR – alkali aggregate reaction) przez długi czas była, i ciągle jeszcze jest kontrowersyjna. Niekiedy uważano za szkodliwe samo zachodzenie dedolomityzacji [2, 7], większość prac wskazywała na konieczność występowania w dolomitach minerałów ilastych, kwarcu, odpowiedniej struktury i stosunku kalcyt/wapień 1:1 [3, 9], natomiast ostatnie prace [5, 6] oddzielają całkowicie zagadnienie dedolomityzacji od przyczyn zachodzenia ekspansji betonu na skutek reakcji kruszyw z alkaliami. Reakcja dedolomityzacji jest nieszkodliwą reakcją wg Katayamy [6], destrukcja betonu zachodzi jedynie wówczas, gdy w kruszywie obecna jest reaktywna krzemionka, natomiast charakterystyczna struktura reaktywnych dolomitów nie jest przyczyną ich reaktywności, a jedynie wskazuje na prawdopodobieństwo obecności niestabilnych form SiO_2 . Dedolomityzacja odgrywa rolę w destruktywnej reaktywności alkalia–kruszywo, ale rola ta polega na maskowaniu typowych oznak jej występowania, utrzymywaniu wysokiej alkaliczności zaczynu cementowego i opóźnieniu pojawienia się pierwszych efektów jej zachodzenia. Jest także główną przyczyną problemów w zdiagnozowaniu reaktywnych skał węglanowych.

Prace poświęcone reakcji dedolomityzacji zostały zdominowane przez badania destrukcyjnej reaktywności alkalia–kruszywo i jej diagnostyki. Można znaleźć także prace poświęcone mechanizmowi rozkładu dolomitu pod wpływem alkaliów, ale trudno znaleźć takie, które byłyby poświęcone jej wpływowi na parametry fizykomechaniczne matrycy cementowej. Niniejsza praca koncentruje się na tych ostatnich aspektach – oddzielając tematykę reakcji dedolomityzacji od problemów związanych z reaktywnymi kruszywami i ekspansją.

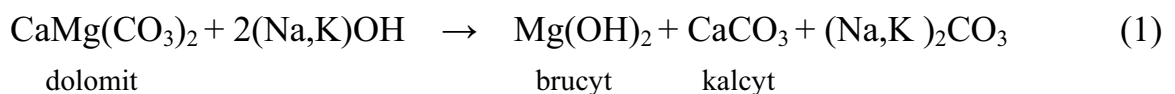
W niniejszej publikacji zawarto wyniki badań pięciu kruszyw węglanowych oraz beleczek zapraw wykonanych z ich udziałem. Dla kruszyw zbadano podstawowe parametry fizykomechaniczne i skład mineralogiczny, dla beleczek: porowatość (metodą porozymetrii rtęciowej), wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, skład fazowy metodą analizy termicznej i skład fazowy metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Beleczki badano po badaniach starzeniowych (próbki badawcze i próbki–odnośniki). Jako proces starzenia wykorzystano metodę AAR-2, opracowaną przez RILEM w celu badania reaktywności alkalia–krzemionka [8]. Metoda ta, razem z metodą AAR-5, pozwala na szybkie, w ciągu 2–3 tygodni, zdiagnozowanie większości skał pod względem ich reaktywności.

2. REAKCJA DEDOLOMITYZACJI

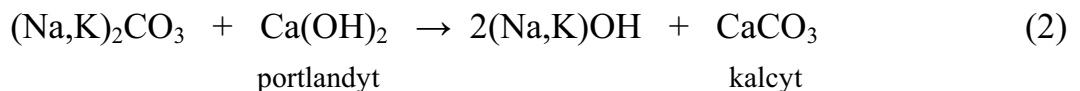
Reakcja dedolomityzacji przebiega zwykle bardzo powoli i jej zasięg jest niewielki, nie przekraczając kilku μm . W większości skał węglanowych, szczególnie grubo-

ziarnistych, nie jest obserwowana nawet mimo upływu wielu lat. Przyjmuje się, że sama reakcja dedolomityzacji nie jest szkodliwa, ale mimo wielu argumentów w powszechnej świadomości utrwaliło się, że z dolomitami przy ich zastosowaniu do betonu mogą być problemy. Ma to swoje odzwierciedlenie nawet w literaturze naukowej, gdzie nietypowe zachowanie betonu wykonanego z zastosowaniem dolomitu tłumaczy się, często na wyrost, możliwością zajścia reakcji alkalia-węglany.

Dedolomityzacja polega na rozkładzie dolomitu pod wpływem wodorotlenków sodu i potasu na kalcyt, brucyt i węglany pierwiastków alkalicznych. Te ostatnie w zaczynie cementowym mogą reagować z portlandytem dając w efekcie kalcyt i odtwarzając wodorotlenki. Reakcja dedolomityzacji (ACR) wg Katayamy [5] przebiegająca w poniższy sposób:



pociąga za sobą ubytek masy w ilości ok. 5% (objętość reagentów jest większa niż objętość produktów) natomiast reakcja jej produktów z portlandytem jest reakcją, w której objętość reagentów jest mniejsza niż objętość produktów o ok. 10%



Teoretycznie, na tej podstawie można by domniemywać, że reakcja dedolomityzacji będzie sumarycznie reakcją powodującą ekspansję betonu, zwraca się uwagę, że jej produkty mogą krystalizować w pustkach oraz porach betonu prowadząc raczej do zagęszczenia struktury zaczynu cementowego niż do nieznacznej ekspansji [6]. Z punktu widzenia technologii betonu, w której dąży się do uzyskania matrycy cementowej jak najbardziej trwałej, czyli często jak najbardziej szczelnej – sam proces dedolomityzacji, mógłby więc okazać się nawet korzystny.

Do tej ostatniej hipotezy należy podchodzić z pewną ostrożnością, proces karbonatyzacji może obejmować także fazę C-S-H, a w zależności od składu zaczynu reakcja dedolomityzacji może przebiegać w sposób bardziej złożony niż to powyżej przedstawiono.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. KRUSZYWA

Badaniom zostało poddanych pięć kruszyw:

- trzy dolomity oznaczone jako G2, G4, G5,
- wapień oznaczony jako GX,
- wapień dolomityczny oznaczony jako G1.

Badania prowadzono na frakcji 2/8 mm, która została następnie przekruszona do frakcji < 4 mm tak, by było możliwe wykonanie beleczek do badań starzeniowych.

3.2. METODYKA BADAŃ

3.2.1. Analiza fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Badania wykonano na aparaturze rentgenowskiej produkcji firmy VEB Freiburger Präzisionsmechanik, TUR-M-62 z urządzeniem DRONEK. Dyfraktogramy wykonywano w zakresie 2θ 6–66° przy warunkach: rodzaj promieniowania i filtru: $\text{CuK}\alpha$ /monochromator, napięcie i natężenie prądu lampy RTG – 40 kV/20 mA, rodzaj licznika BDS-7, krok – 0,05 s, stała czasowa – 5 s.

3.2.2. Analiza fazowa metodą analizy termicznej

Badania przeprowadzono na aparacie termograwimetrycznym produkcji firmy TA Instruments, STD Q600. Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza, w zakresie temperatur 20–1000 °C. Przyrost temperatury wynosił 10 °C/min. Do badań używano tygli ceramicznych, naważka każdej próbki wynosiła ok. 20 mg.

3.2.3. Porozymetria rtęciowa

Badania wykonano na porozymetrze rtęciowym Quantachrome Instruments PM60; zakres wielkości badanych porów od 950 do 0,0036 μm .

3.2.4. Badania starzeniowe

Zgodnie z opracowaną przez RILEM Metodą AAR-2 [7] belecзки zaprawy wykonano na frakcji do 4 mm o ściśle określonym składzie, z zastosowaniem cementu CEM I 52,5 z dodatkiem NaOH (łączna zawartość alkaliów w cemencie wynosiła 1,5 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$). Następnie próbki przez 24 h przetrzymywano w komorze wilgotnej, później w wodzie destylowanej, a następnie przez 28 dni w roztworze 1M NaOH o temperaturze 80 °C. Podobnie przygotowano próbki odnośniki, z tym, że zamiast w roztworze NaOH, przechowywano je w wodzie o temperaturze 20 °C. Podczas badań monitorowano ekspansję beleczek – prowadząc badania AAR-2.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. BADANIA KRUSZYWA

Wyniki badań fizykomechanicznych badanych kruszyw podano w tabeli 1. Najlepszymi parametrami wytrzymałościowymi i trwałością charakteryzowały się kruszywa dolomitowe G5 i G2, nieco słabsze parametry miało kruszywo wapienne GX (traktowane jako odnośnik), natomiast kruszywo dolomitowe G4 i kruszywo wapienne G1 (wapień dolomityczny) należały do kruszyw o stosunkowo niskiej wytrzymałości. Wszystkie kruszywa były niereaktywne alkalicznie.

Tabela 1

Właściwości fizykomechaniczne kruszywa węglanowego

Właściwość	G1	G2	G4	G5	GX
odporność na ścieranie m_{de}	24	15	18	11	18
odporność na rozdrabnianie la	26	22	29	18	22
suma	50	37	47	29	40
nasiąkliwość [%]	0,3	0,7	3,0	0,6	0,5
mrozoodporność [%]	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6
mrozoodporność w 1% NaCl [%]	0,55	3,67	10,4	6,86	4,0
reaktywność alkaliczna (wg AAR-2) – ekspansja beleczek	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00

Wyniki badań chemicznych podano w tabeli 2 i 3. Kruszywem o największej ilości części nierozpuszczalnych w kwasie solnym i najmniejszej zawartości węglanów było kruszywo G5. Kruszywo wapienne GX–odnośnik charakteryzowało się bardzo wysoką czystością; zawartość węglanów przekraczała 98%, a zawartość w nim dolomitu nie była większa niż 1%.

Tabela 2

Właściwości chemiczne kruszywa węglanowego – części nierozpuszczalne

	G1	G2	G4	G5	GX
Części nierozpuszczalne [%]	2,2	5,8	3,0	9,1	1,1

Skład chemiczny kruszywa węglanowego [%]

	G1	G2	G4	G5	GX
SiO ₂	1,48	2,64	2,39	5,4	1,34
TiO ₂	0,029	0,039	0,041	0,076	0,028
Al ₂ O ₃	0,32	0,83	0,75	1,63	0,50
Fe ₂ O ₃	0,25	0,54	0,66	0,72	0,28
MnO	0,060	0,079	0,094	0,033	0,031
MgO	3,10	17,67	19,58	20,31	0,31
CaO	51,38	33,38	31,25	27,59	54,74
Na ₂ O	0,11	0,14	0,15	0,15	0,10
K ₂ O	0,04	0,14	0,1	0,4	0,09
P ₂ O ₅	0,013	0,018	0,031	0,022	0,019
SO ₃	0,05	0,07	0,04	0,58	0,01
Cl	0,016	0,019	0,017	0,01	0,002
F	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01
strata prażenia	43,09	44,33	45,04	43,19	43,2
dolomit	14,3	81,3	90,1	86,7*	0,6
kalcyt	78,6	11,2	5,5	3,2*	97,7
zawartość węglanów	92,9	92,5	95,6	89,9*	98,3

* Obliczone na podstawie analizy termicznej i rentgenowskiej.

Badania strukturalne przeprowadzono jedynie dla kruszyw dolomitowych i wapienia dolomitycznego. Za wyjątkiem dolomitu G4, w którym część ziaren wykazywała wysoką porowatość, wszystkie pozostałe kruszywa charakteryzowały się strukturą zbitą, masywną. Pod względem grubodrobnoziarnistości struktury kruszywa można było uporządkować w następujący szereg, od najbardziej drobnoziarnistego do najgrubszego: G5 < G4 (niejednorodne) < G2 < G1 (tab. 4).

Tabela 4

Struktura i tekstura kruszywa dolomitowego

Kruszywo	Wielkość ziaren [mm]	Tekstura	Struktura
G1	od ok. 0,075 do 1,5	masywna, bezładna	jawnokrystaliczna, równoziarnista
G2	od 0,015 (sporadycznie) do 0,075	masywna, bezładna	kryptokrystaliczna, równoziarnista
G4	najczęściej poniżej 0,0075	masywna, bezładna, często porowata	od jawnokrystalicznej (czarny) do skrytokrystalicznej (jasny), nierównoziarnista, zachowane relikty struktur wapiennych
G5	poniżej 0,0015	masywna, bezładna	kryptokrystaliczna, równoziarnista, zachowane relikty struktur wapiennych, miejscami widoczna krzemionka opalowa

4.2. BADANIA BELECZEK PO STARZENIU

Belecзки po badaniach starzeniowych oznakowano jako Serię II, próbki–świadki przetrzymywane w wodzie zostały opisane jako Seria I.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Badania wytrzymałości na ściskanie beleczek po badaniach trwałościowych

Identyfikator próbek	Wytrzymałość na ściskanie		Wytrzymałość na zginanie	
	Seria I [MPa]	Seria II [MPa]	Seria I [MPa]	Seria II [MPa]
G1a	58,3	49,6	11,5	10,6
G2a	61,0	60,9	10,5	11,8
G4a	65,6	70,8	11,7	12,3
G5a	63,7	58,9	11,6	11,2
GXa	63,4	42,4	9,8	8,9

Tabela 6

Spadek wytrzymałości na ściskanie po badaniach starzeniowych

Identyfikator próbek	Spadek wytrzymałości na ściskanie po badaniach starzeniowych [%]
GXa	33,0
G1a	15,1
G5a	7,5
G2a	0,0
G4a	-7,86

Po badaniach starzeniowych wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek G1a, GXa, G5a spadła, natomiast próbki G4a i G2a wzrosła, przy czym największy spadek wytrzymałości zaobserwowano w przypadku próbki wapiennej. Badane próbki można było ustawić w następujący szereg, uporządkowany w kierunku malejącego spadku wytrzymałości na ściskanie po badaniach starzeniowych – GXa > ... > G4a (tab. 6).

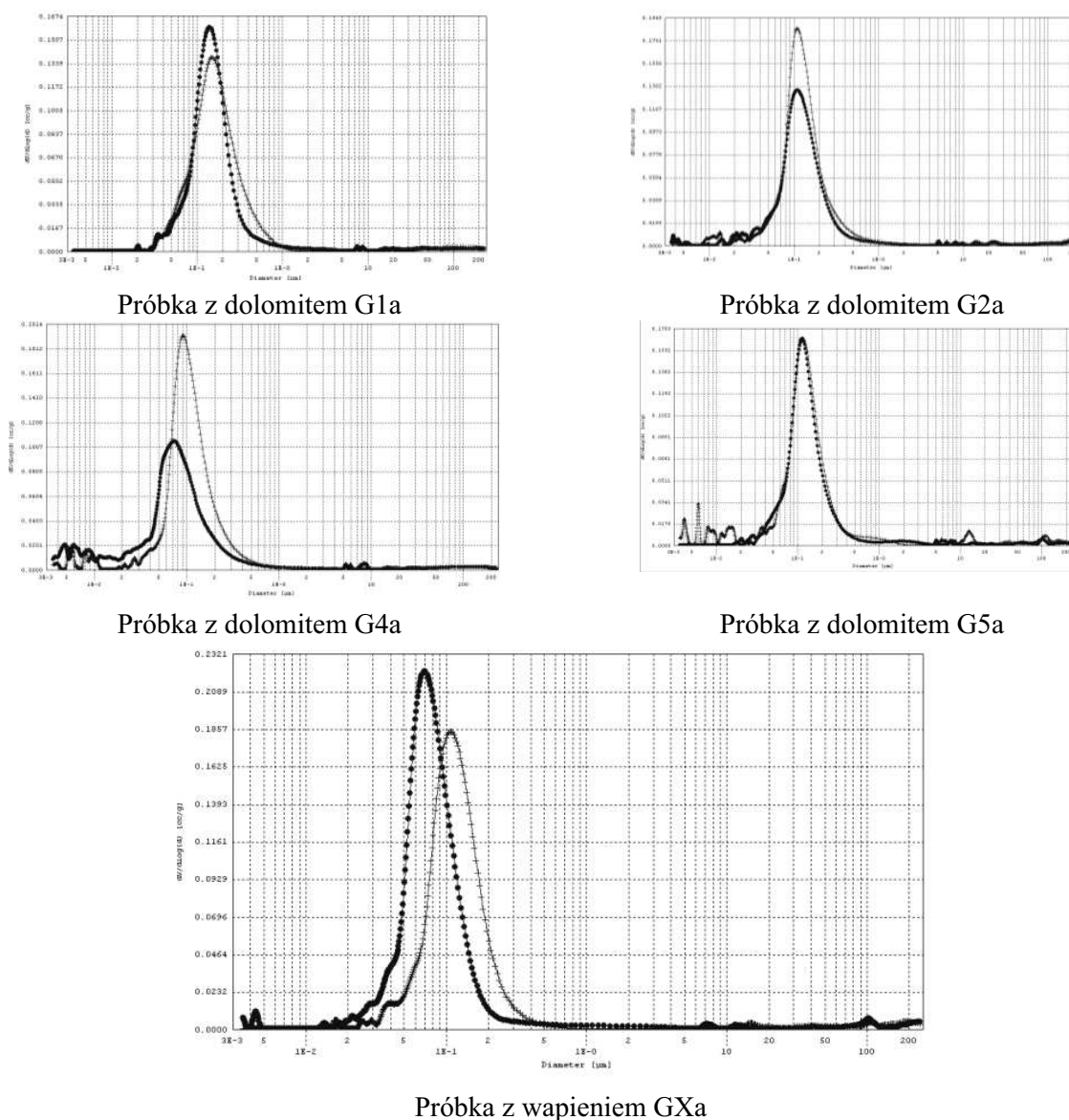
Tendencje zaobserwowane w trakcie badań wytrzymałości na ściskanie potwierdziły się w badaniach porozymetrycznych, których wyniki zamieszczono w tabeli 7. Porowatość całkowita dolomitów i wapienia dolomitycznego po badaniach starzeniowych była niższa niż przed badaniami. Odwrotną zależność stwierdzono jedynie w przypadku belecзки wykonanej z zastosowaniem wapienia.

Spadek porowatości był największy w próbce z kruszywem G4, mniejszy w próbce z dolomitom G2, najmniejszy dla G5.

Tabela 7

Wyniki badań porozymetrycznych – porowatość całkowita

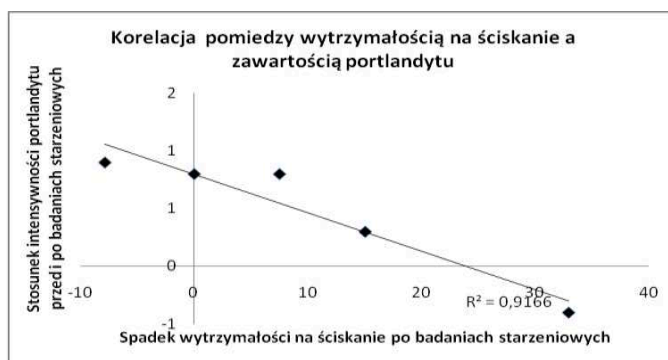
Identyfikator próbek	Porowatość całkowita [%]	
	seria I	seria II
G1a	18,0	16,8
G2a	18,8	15,2
G4a	19,1	15,5
G5a	18,2	15,8
GXa	17,0	19,1



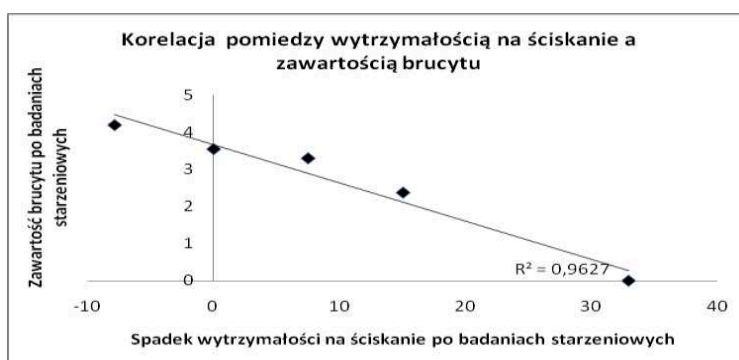
Rys. 1. Zależność $dv/d\log D$ od wielkości porów. Krzyżkami zaznaczono próbki przed badaniami dedolomityzacji, linią kropkowaną – po badaniach dedolomityzacji
 Fig. 1. Dependence of $dV/d\log D$ of pore size. The dashed line marked sample before the dedolomitization tests, dotted line – after dedolomitization tests

Badania składu fazowego wykonano dwoma metodami: badania rentgenowskie pozwoliły na identyfikację faz mineralnych biorących udział w reakcji dedolomityzacji, badania metodą analizy termicznej uzupełniły analizę o badania ilościowe dla portlandytu i brucytu.

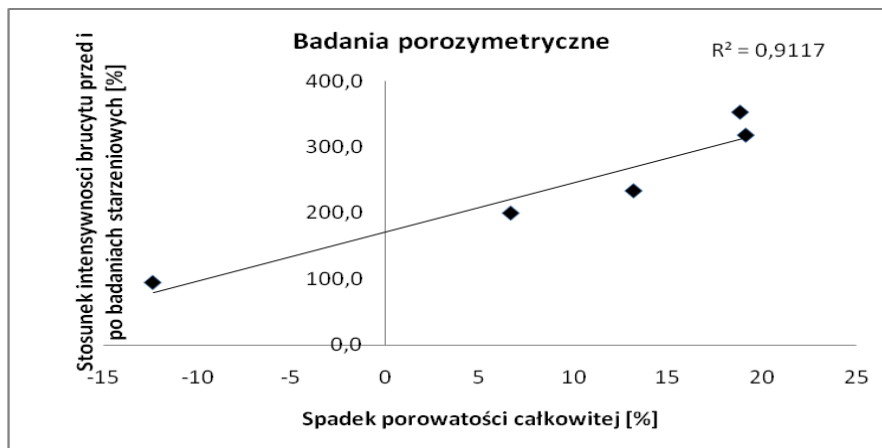
Na podstawie badań rentgenograficznych identyfikowano następujące fazy krystaliczne biorące udział w reakcji dedolomityzacji: brucyt (nr karty JCPDS 07-0239), kalcyt (nr karty JCPDS 05-0586), dolomit (nr karty JCPDS 36-0426), portlandyt (nr karty JCPDS 04-0733). Wraz z postępem reakcji dedolomityzacji ilość portlandytu i dolomitu malała, natomiast brucytu i kalcytu wzrastała. Na podstawie badań półilościowych, opartych o intensywność bezwzględną refleksów stwierdzono korelację pomiędzy spadkiem zawartości portlandytu, wzrostem zawartości brucytu, a spadkiem wytrzymałości na ściskanie beleczek po badaniach starzeniowych. Spadek ten był tym mniejszy im więcej stwierdzono brucytu i im mniej portlandytu. Analiza termiczna potwierdziła obserwowaną tendencję. Podobną zależność stwierdzono w przypadku porowatości całkowitej.



Rys. 2. Zależność spadku wytrzymałości na ściskanie od zmiany zawartości portlandytu przed i po badaniach starzeniowych portlandytu oznaczonej metodą analizy termicznej
Fig. 2. Dependence of decrease in compressive strength of the ratio of intensity of peaks of portlandite after tests and references determined by thermal analysis



Rys. 3. Zależność spadku wytrzymałości na ściskanie od zawartości brucytu oznaczonej metodą analizy termicznej
Fig. 3. Dependence of decrease in compressive strength of the ratio of intensity of peaks of brucite after tests and references determined by thermal analysis



Rys. 4. Zależność spadku porowatości całkowitej od zawartości brucytu oznaczonej metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Fig. 4. Dependence of decrease in total porosity of the ratio of intensity of peaks of brucite after tests determined by xrd method

5. PODSUMOWANIE

1. Badania wykonane w Instytucie Techniki Budowlanej potwierdziły tezę o braku negatywnego wpływu reakcji dedolomityzacji, przynajmniej na niektóre właściwości fizykomechaniczne zapraw.
2. Ich wyniki wskazały na korelację pomiędzy zawartością brucytu i portlandytu a spadkiem wytrzymałości na ściskanie po badaniach starzeniowych. Podobną korelację stwierdzono także między zmniejszeniem porowatości całkowitej próbek, a rozwojem dedolomityzacji.
3. Doświadczenia zostały wykonane na zaprawach, ich przeniesienie na beton wymaga dodatkowych badań.
4. Badania wymagają uzupełnienia w kierunku badań trwałości.

Badania zostały sfinansowane z projektu badawczego własnego nr NN 506 397 035.

LITERATURA

- [1] *Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce wg stanu na 31 XII 2010 r.*, PIG-PIB, Warszawa 2011.
- [2] DENG M., TANG M., *Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks*, Cement and Concrete Research, 23, 1993.
- [3] GÓRALCZYK S., *Reaktywność alkaliczna kruszyw węglanowych*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa PWr. nr 108, Wrocław 2004.
- [4] GÓRALCZYK S., KUKIELSKA D., *Jakość kruszyw*, Górnictwo i geologia XV, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa PWr. 132, Wrocław 2011.

- [5] GRATTAN-BELLEW P.E., MITCHELL L.D., MARGESON J., MIN D., *Is alkali-carbonate reaction just a variant of alkali-silica reaction ACR=ASR?*, Cement and Concrete Research, 40, 2010.
- [6] KATAYAMA, T., *The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) – Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR*, Cement and Concrete Research, 40, 2010.
- [7] LIANG,T., MINGSHU T., *Correlation between reaction and expansion of alkali-carbonate reaction*, Cement and Concrete Research, 25, 1995.
- [8] RILEM TC 106-AAR (AAR-2) *Detection of potential alkalireactivity of aggregates – The ultra accelerated mortar bar test*, Draft method, 2002.
- [9] SWENSON E.G., GILLOTT J.E., *Alkali-carbonate rock reaction*, Highway Research Record, 45, 1964.

EFFECT OF DEDOLOMITIZATION ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MORTAR – COMPARATIVE STUDIES

This paper presents research carried out on carbonate aggregate – on three dolomite aggregates, one dolomitic limestone and one limestone – reference. Their physical and mechanical properties, structure and chemical composition were determined, and then made from them a samples of mortar and alkali reactivity tests were performed according to the AAR-2 method (developed by RILEM), keeping the reference samples in water. On the samples after the alkali-reactivity test and on the reference samples the comparative studies were performed, including compressive strength, porosity, phase composition by X-ray diffraction and thermal analysis. Based on the results of tests it can be said that with more advanced dedolomitization reaction, the porosity of mortar and a decrease in compressive strength after testing is less.