

**ROLA ALKALIÓW W CEMENCIE Z UWZGLĘDNIENIEM ZWIĄZKU  
MIĘDZY ICH ILOŚCIĄ A MOŻLIWOŚCIĄ ZASTOSOWANIA  
DO PRODUKCJI BETONÓW RÓŻNYCH RODZAJÓW KRUSZYW ŁAMANYCH**

**Część II\***

UKD 546.32:666.942.016.1:[620.19:666.972.12:552.3/5

**AKTYWNY CHARAKTER ALKALIÓW Z CEMENTU W  
STOSUNKU DO NIEKTÓRYCH RODZAJÓW KRUSZYW  
ŁAMANYCH**

**Reakcje chemiczne między alkaliami i kruszywem.**  
Związki alkaliczne wywierają określony wpływ nie tylko na hydratację i własności cementu, ale w wielu wypadkach wykazują także reaktywność w stosunku do kruszywa w betonie (8, 19, 25, 30, 31). W praktyce budowlanej ten drugi rodzaj oddziaływania

\* Część I wraz z literaturą do całego artykułu ukazała się w nr 2 „Przeglądu Geologicznego” z br., str. 75.

alkaliów należy do istotniejszych problemów, gdyż może doprowadzić do całkowitego zniszczenia konstrukcji betonowych. Zjawisko jest tym groźniejsze, że można je stwierdzić dopiero kilka, kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt lat po zakończeniu budowy. W celu przeciwdziałania korozji alkalicznej w betonie, potrzebne jest stwierdzenie, które rodzaje kruszyw wykazują skłonności do reakcji z potasowcami, a także poznanie charakteru tych reakcji.

Do kruszyw reaktywnych w stosunku do alkaliów zalicza się skały zawierające opal, chalcedon, trydy-

mit i inne kwaśne krzemiany w stanie szklistym lub skrytokrystalicznym. Mogą to być zarówno skały magmowe (granity, sjenity), osadowe (opoki, piaskowce), jak i metamorficzne (kwarcyty, gnejsy). Największą jednak zawartością krzemionki aktywnej w stosunku do tlenków alkalicznych charakteryzują się takie materiały, jak: łupki opalopodobne i chalcedonowe, diatomity i ziemie krzemionkowe, andezyty, riolity, kwaśne szkliwa wulkaniczne oraz wapienie i dolomity mające bezpostaciową krzemionkę w swym składzie. Ponadto skłonne do reagowania z potasowcami są kruszywa zawierające pewne ilości  $MgCO_3$ , a więc przede wszystkim dolomity i wapienie dolomityczne.

Oddziaływanie alkaliów na występującą w kruszywach aktywną krzemionkę jest procesem złożonym. Otóż cząsteczki krzemionki w otoczeniu wody mają charakter słabo kwaśny. Taki kwaśny charakter w krzemionce krystalicznej nie ma żadnego praktycznego znaczenia, ponieważ jej powierzchnia właściwa jest bardzo niska, natomiast w krzemionce mikrokryształicznej i skrytokrystalicznej, a zwłaszcza w bezpostaciowej, następuje dość znaczna hydratacja ich rozwiniętej powierzchni. Przy występowaniu w środowisku silnych roztworów alkalicznych zachodzi nie tylko hydratacja powierzchni, ale także zerwanie wiązań krzem-tlen-krzem i, co za tym idzie, peptyzacja materiału.

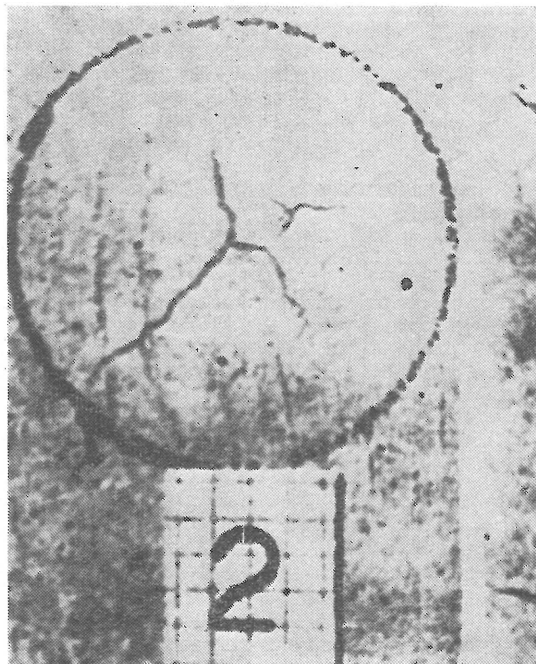
Jeżeli roztwory alkaliczne występują obok aktywnej krzemionki w betonach, to wokół powierzchni cząsteczek krzemionki wchodzących w reakcje tworzy się wapienno-krzemionkowo-alkaliczny kompleks. Odpowiednio gruba warstwa tego kompleksu może zapobiec dyfuzji jonów wapnia z roztworu i wtedy dalsze reakcje polegają już tylko na pochłanianiu alkaliów i wody oraz na tworzeniu żelu krzemionkowo-alkalicznego o zdolności nieograniczonego pęcznienia. Żel krzemionkowo-alkaliczny, wskutek peptyzującego oddziaływania alkaliów, dąży do ciągłego zwiększania swej objętości, toteż dyfuzja alkaliów i wody przez półprzepuszczalną błonę kompleksu wapienno-krzemionkowo-alkalicznego prowadzi do wytworzenia wysokiego ciśnienia osmotycznego (35).

Z kolei rozszerzający się w swej osłonie żel krzemionkowo-alkaliczny wywiera odpowiednio duże ciśnienie na okrażający go zaczyn cementowy i sąsiednie ziarna wypełniaczy. Przeprowadzone w specjalnej komorze pomiary wykazały, że reakcje alkaliów z wypełniaczami w zaprawie cementowej mogą spowodować ciśnienie przekraczające 14 MPa (35).

W kruszywach zawierających  $MgCO_3$  ich pęcznienie pod wpływem alkaliów jest spowodowane zachodzącymi tu reakcjami chemicznymi. Jak stwierdzono, w wyniku reakcji  $MgCO_3$  z NaOH lub KOH powstają żele wodorotlenku magnezu i węglanu sodu lub potasu, mające prawie trzy razy większą objętość od substancji wyjściowych (30). Powoduje to powstawanie w stwardniałym betonie rozsadzających sił, niszczących skamieniałe spoiwo cementowe.

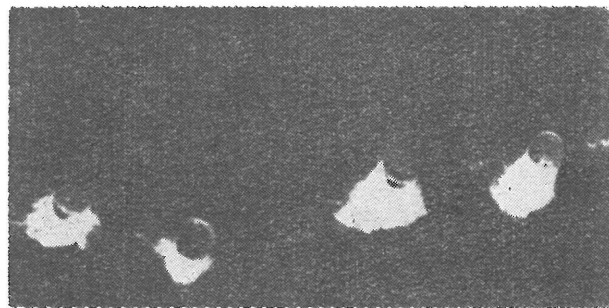
**Korozja alkaliczna budowli betonowych.** Na rozmiary korozji alkalicznej betonów wpływają liczne czynniki. Najważniejsze z nich to: zawartość alkaliów w cemencie, ilość aktywnych składników w kruszywie betonowym oraz forma występowania tych ostatnich, a szczególnie ich stopień rozdrobnienia (8, 25). Ponadto istotne są takie czynniki, jak: zawartość cementu w mieszaninie cementowej (im wyższa — tym większa skłonność betonu do korozji), temperatura twardnienia (maksymalne rozszerzenie betonu obserwuje się w temperaturze około 40°C), stosunek wodno-cementowy w betonie (jego wartość jest zawsze taka, że zagrożenie ze strony korozji jest największe) oraz atmosfera, w której beton twardnieje (im atmosfera jest wilgotniejsza, tym bardziej beton narażony jest na korozję) (35, 40, 46). W warunkach najbardziej sprzyjających rozwój korozji prowadzi przez zarysowania, spękania i wykruszenia, aż do całkowitego zniszczenia budowli betonowych.

Tworzący się w warstwie reakcyjnej kruszyw żel krzemionkowo-alkaliczny, dysponujący możliwością nieograniczonego pęcznienia, wywiera coraz większe ciśnienie na okrażający go kamień cementowy. Ciśnienie to może przewyższyć wytrzymałość materiału otaczającego ziarna kruszyw reagujące z alkaliami.



Ryc. 6. Mikropełnięcia betonu spowodowane korozją alkaliczną.

Fig. 6. Microfractures of concrete, resulting from alkaline corrosion.

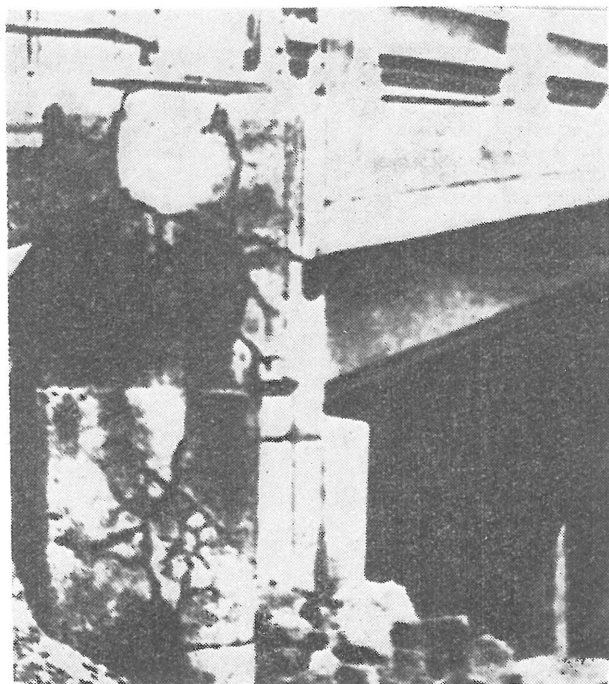


Ryc. 7. Wycieki żelu krzemionkowo-alkalicznego z betonu.

Fig. 7. Effusion of siliceous-alkaline gel out of concrete.

Pojawiają się wówczas w kamieniu cementowym mikropęknięcia (ryc. 6), które ulegają coraz większemu rozszerzeniu. Pęcznienie żelu krzemionkowo-alkalicznego wokół ziarn wypełniaczy położonych blisko powierzchni budowli betonowych sprawia, że na powierzchniach tych tworzą się wyszczerbienia i odłupania. Żel przechodząc przez pory i szczeliny betonu wydostaje się na jego powierzchnię w postaci galaretowatych, żelopodobnych pęcherzyków (ryc. 7), co łącznie z pęknięciami i odłupaniami (ryc. 8) jest dowodem przebiegania niepożądanych reakcji pomiędzy alkaliami z cementem oraz wypełniaczami betonu (7, 8).

Uszkodzone konstrukcje betonowe są mniej odporne na niszczące działania atmosferyczne. Przereagowane lub wstępujące w reakcje cząsteczki wypełniaczy krzemionkowych są mniej wytrzymałe na zamrażanie i odtażanie niż przed wejściem w reakcje alkaliczne. Szczeliny sprzyjają korozji zbrojenia oraz ułatwiają wylugowanie kamienia wapiennego; stopniowo otwiera się droga do wnętrza betonu dla niszczących czynników z powietrza, gruntu i wody (8, 9). Prowadzi to do coraz większych uszkodzeń budowli betonowych, aż do ich całkowitego zniszczenia włącznie. Pierwszymi dokładnie zbadanymi konstrukcjami, które uległy zniszczeniu pod wpływem korozji alkalicznej, były pokrycia drogowe z Bardlee (stan Kalifornia), które w 1933 r. — a więc w dwa lata po ich wykonaniu — uległy zniszczeniu w następstwie zna-



Ryc. 8. Daleko posunięta korozja alkaliczna konstrukcji betonowej.

Fig. 8. Strongly advanced alkaline corrosion of concrete construction.

cznego rozszerzenia i spękania (8). Od tego czasu stwierdzono niszczące działanie korozji alkalicznej w setkach budowli betonowych na całym świecie (7, 27, 41).

W Polsce problem zagrożenia budowli betonowych przez zachodzące w nich reakcje alkaliczne nie jest do tej pory traktowany z należytą uwagą, mimo iż prowadzone badania wykazały, jak powszechne mogą być skutki oddziaływania tych reakcji wobec wysokiej alkaliczności stosowanych u nas cementów i reaktywności licznych kruszyw używanych do wytwarzania betonu (14, 32).

#### MOŻLIWOŚCI BEZPIECZNEGO WYKORZYSTANIA SZEROKIEGO ASORTYMENTU KRUSZYW ŁAMANYCH W BETONACH PRODUKOWANYCH Z CEMENTÓW O OGRANICZONEJ ALKALICZNOŚCI

Działania zapobiegające niszczącym reakcjom alkalicznym zachodzącym w betonach mogą być oparte na wykluczeniu kruszyw zawierających składniki reaktywne w stosunku do potasowców. Jest to jednak związane z bardzo znacznym ograniczeniem bazy kruszywowej, co przy obecnym zapotrzebowaniu na ogromne masy kruszyw może doprowadzić do ich deficytu. Dlatego racjonalne rozwiązanie problemu korozji alkalicznej powinno polegać na stosowaniu wszędzie tam, gdzie istnieje możliwość jej rozwoju, cementów o odpowiednio niskich zawartościach tlenków alkalicznych. Stwierdzono bowiem, że reakcje zachodzące w betonie między aktywną krzemionką pochodzącą z kruszywa a alkaliami mogą przebiegać w sposób „bezpieczny”, bez wytworzenia krzemionkowo-alkalicznego żelu mającego własności nieograniczonego pęcznienia.

Jest to uzależnione od stosunku adsorbowanego wapna do adsorbowanych alkaliów w zewnętrznej warstwie reaktywnego kruszywa. Jeżeli stosunek ten jest odpowiednio wysoki, wapno może w dostatecznych ilościach szybko dyfundować przez warstwę reakcyjną, tworząc nierozszerzający się żel typu wapienno-krzemionkowo-alkalicznego. Względne ilości zaadsorbowanego wapna i alkaliów zależą od zawartości alkaliów w fazie ciekłej zarobu betonowego; stosunek adsorbowanego wapna do adsorbowanych alkaliów osiąga „bezpieczną” wysoką wartość, gdy stężenie alkaliów w roztworze jest niskie, a zatem gdy wyjściowy cement ma odpowiednio małą ilość

tlenków sodu i potasu (35). Liczne badania wykazały, że przy zawartości alkaliów w cemencie poniżej 0,6% istnieją warunki do „bezpiecznego” przebiegu reakcji w strefie kontaktowej kruszyw zawierających aktywną krzemionkę (8, 31, 40, 46).

W wielu krajach rozwinięto więc produkcję cementów niskoalkalicznych, przy czym niejednokrotnie normy ograniczają sumaryczną zawartość tlenków sodu i potasu w tych cementach do 0,6%. Taki warunek spełnia m.in. amerykański „low-alkali-cement” (8) oraz zachodnioniemiecki „NA-zement” (40, 46). Do wytwarzania betonów produkowanych z cementów niskoalkalicznych można używać nie tylko kruszywa zawierające aktywną krzemionkę, ale również kruszywa mające w swym składzie węglan magnezu —  $MgCO_3$ . Dzięki temu baza kruszyw łamanych ulega znacznemu rozszerzeniu o liczne złoża skał osadowych, magmowych i metamorficznych. W Polsce produkcja cementów niskoalkalicznych pozwoliłaby przede wszystkim na racjonalne wykorzystanie — jako kruszyw — dużych złóż skał węglanowych — wapieni i dolomitów. Ostateczna jednak decyzja dotycząca zastosowania danego rodzaju kruszywa do produkcji betonu powinna być podjęta na podstawie odpowiednich badań zarówno samego kruszywa, jak też i wytworzonego z nim betonu (33).

WNIOSKI

1. Alkalia stanowią nieodłączny składnik klinkieru cementu portlandzkiego, ze względu na określone zawartości tlenków potasu i sodu w surowcach używanych do produkcji cementu.

2. Cementy niskoalkaliczne można uzyskać przez:

a) wykorzystanie surowców cementowych o znikomej alkaliczności,

b) stosowanie odpowiedniej technologii wypalania klinkieru portlandzkiego, w tym używania dodatków zwiększających lotność alkaliów w piecu cementowym.

3. Zwiększenie alkaliczności cementów powodowane jest przez: a) zawracanie do ponownego wypału pyłów odlotowych z pieców obrotowych, b) stosowanie przy produkcji cementów dodatków o wysokiej zawartości tlenków sodu i potasu.

4. Rola alkaliów w wypalaniem klinkierze portlandzkim jest wybitnie negatywna. Tlenki alkaliczne hamują syntezę alitu ( $3CaO \cdot SiO_2$ ), powodują powstawanie pierścieni i narostów w piecach obrotowych, a także niszczą wykładzinę ogniotrwałą, a nawet płaszcze tych pieców. Alkalia wywierają również ogólnie ujemny wpływ na własności cementu. Wpływają one na zmiany czasów wiązania cementów oraz obniżają ostateczne wytrzymałości spoiw cementowych, choć w niektórych wypadkach mogą one powodować podwyższenie początkowych wytrzymałości cementów.

5. W masie betonowej alkalia pochodzące z cementu są reaktywne w stosunku do kruszyw łamanych zawierających aktywną krzemionkę lub też węglan magnezu. Zbyt wysoka zawartość alkaliów w cemencie może doprowadzić nie tylko do rozkładu tych kruszyw, ale także do całkowitego zniszczenia budowli betonowych.

6. Ograniczenie łącznej zawartości tlenków alkalicznych w cemencie do 0,6% pozwala na „bezpieczne” wykorzystanie wielu rodzajów kruszyw, których zastosowanie w betonach wspólnie z cementami o wyższej alkaliczności byłoby absolutnie niewskazane.

W warunkach krajowych rozwinięcie produkcji cementów niskoalkalicznych umożliwiłoby racjonalne wykorzystanie — jako kruszyw łamanych — dużych złóż skał węglanowych, przede wszystkim wapiennych.

#### SUMMARY

The paper discusses the problem of alkalinity of cements, which is directly connected with the possibility of their utilization for production of artificial aggregates containing components which react with. It is shown that alkaline oxides make inevitable components of Portland klinker; however, through a number of technological operations, the amount of alkalis in cement can be reduced or increased. The paper further discusses negative effect of alkaline

oxides both on the process of production of cements and on their technical properties. Aggression of alkalies in relation to certain aggregates in concrete and resulting alkaline corrosion of concrete segments and buildings resulting from this aggression are illustrated. It is found that the production of low-alkaline cements makes it possible to eliminate corrosion of concrete caused by alkalies, and thus to make optimal use of a wide array of artificial aggregates.

### РЕЗЮМЕ

В статье представлен вопрос щелочности цементов, с которым непосредственно связана возможность использования для производства бетона дробленной крошки содержащей компоненты реактив-

ные по отношению к элементам подгруппы калия. Выказано, что щелочные окиси являются необходимым компонентом портландцементного клинкера, но при помощи технологических операций возможно увеличение или уменьшение количества щелочей в цементе. Описано отрицательное влияние щелочных окисей как на сам процесс производства цемента, так и на его технические свойства. Представлено агрессивное действие щелочей по отношению к некоторой крошке в бетоне и вытекающая из этого действия щелочная коррозия элементов и бетонных зданий. Установлено, что производство цементов с низким содержанием щелочей позволяет элиминировать коррозию бетонов вызванную щелочами и делает возможным рациональное использование широкого ассортимента дробленной крошки.