

Zagrożenie betonów barytowych występowaniem reakcji krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu

The alkali- aggregate reaction hazard in the case of barite concretes

1. Wprowadzenie

Występowanie reakcji kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu w betonach konstrukcyjnych zależy od wielu czynników, między innymi od warunków otoczenia (wilgotność, temperatura), zawartości alkaliów w cemencie, rodzaju cementu i dodatków mineralnych do mieszanki betonowej. Wewnętrzna korozja betonu polegająca na reakcji kruszywa z jonami sodu i potasu może występować we wszystkich strefach klimatycznych, przy czym powoduje tym większe uszkodzenia betonu im wyższa jest temperatura i wilgotność środowiska.

Reakcja kruszywa w betonie występuje coraz częściej w konstrukcjach, z powodu wyczerpywania się w wielu krajach łatwo dostępnych zasobów kruszyw, nie zawierających składników reaktywnych. Powoduje to stosowanie kruszyw naturalnych, przede wszystkim żwirów o różnym składzie, które mogą zawierać składniki reaktywne. Według Góralczyka (1) co najmniej 30% polskich kruszyw, uznawanych do tej pory za bezpieczne, może być potencjalnie reaktywne. Opal, obsydian, cristobalit, trydymit, chalcedon, kwarc w stanie naprężeń, a także skały: rogowiec, andezyt i riolit, uważa się za reaktywne. Owsiak (2) analizowała powszechnie stosowane kruszywa do betonu pod kątem ich potencjalnej reaktywności. W badaniach tych nawet kruszywo granitowe, uważane za niereaktywne, wykazało po trzech latach opóźnioną reakcję krzemionki z sodem i potasem.

Sprawdzenie możliwości zachodzenia wewnętrznej korozji jest konieczne przede wszystkim ze względu na skład betonów barytowych, które będą używane w różnych konstrukcjach osłonowych, w elektrowniach jądrowych. W tych betonach będą stosowane znane kruszywa łamane lub żwirowe, łącznie z kruszywem barytowym. W przypadku konstrukcji betonowych projektowanych ze szczególnymi wymaganiami w odniesieniu do trwałości, występowanie reaktywnych składników w kruszywach jest niedopuszczalne. Dotyczy to w największej mierze konstrukcji reaktorów jądrowych, obudowy składowisk materiałów radioaktywnych i osłon w obiektach medycznych. Co więcej, w wielu elementach osłon

1. Introduction

The occurrence of alkali-aggregate (AAR) reaction in concretes is related to various factors such as environmental conditions (humidity, temperature), content of alkalis in cement, types of cement and of mineral additives in concrete mix. Internal corrosion of concrete takes a form of the reaction of aggregate grains with sodium and potassium ions in pore solution and may appear in various climatic zones. The damage of concrete is more important the higher are temperature and humidity of environment.

Alkali-aggregate reaction is developing more frequently in concrete structures built in last years because the easily accessible deposits of rocks, that does not contain reactive minerals, are partly exhausted in many countries. That is why most frequently natural aggregates are used, particularly gravel with different compositions, where reactive components may exist. After Góralczyk (1) at least 30% of aggregates in Poland that were considered up to now as safe may be potentially reactive. Opal, obsidian, cristobalite, tridymite, chalcedony, quartz under stress, but also some rocks like chert, andesite and rhyolite, are considered as active. Owsiak (2) analyzed various used aggregates with respect to their potential reactivity and after that investigation even the granite, considered as nonreactive aggregate, showed delayed AAR.

It is therefore necessary to verify the possibility of internal reaction with respect to the composition of barite concretes that will be exploited in various shields, in nuclear power stations. In these concretes both well known crushed aggregates and gravels will be applied together with barite aggregate. For concrete structures, designed according to special requirements as to their durability, it would be impossible to accept any reactive components in aggregate. This is the requirement for various concrete structures in nuclear plants, deposits of radioactive wastes and therapeutic installations. Furthermore, various concrete shields in nuclear reactors will be subjected to elevated temperature even up to 80-100°C at normal exploitation, that also may accelerate internal corrosion of concrete.

betonowych w reaktorach występuje wzrost temperatury podczas normalnej eksploatacji nawet do 80-100°C, co także będzie wpływać na przyspieszenie wewnętrznej korozji betonu.

W elektrowni jądrowej w Seabrook w Stanach Zjednoczonych, w stanie New Hampshire, która została uruchomiona w roku 1990, stwierdzono podczas badań kontrolnych w roku 2010 uszkodzenia w szeregu konstrukcji betonowych zabezpieczających reaktor (3). Były one spowodowane reakcją krzemionki w kruszywie z wodorotlenkami sodu i potasu, które doprowadziły do powstania znacznych spękań betonowych osłon i innych elementów konstrukcyjnych. Jest to pierwszy przypadek tej reakcji, będącej przyczyną uszkodzeń betonu, w elektrowni jądrowej. Nie można wykluczyć, że w przypadkach podobnych uszkodzeń betonu w innych elektrowniach jądrowych przyczyną była taka sama, jednak nie zostało to potwierdzone, gdyż nie przeprowadzono odpowiednich badań. Także w literaturze nie ma doniesień na ten temat.

Zmiany mikrostruktury betonów, zachodzące pod wpływem promieniowania jądrowego działającego w długich okresach, wpływają na ich właściwości osłonowe, wytrzymałość oraz trwałość i mogą decydować o zmniejszeniu ich użyteczności. Szczegółowej analizie powinny być poddane kruszywa stosowane do wytwarzania betonów osłonowych. Kruszywa specjalne, chociaż mają większą gęstość niż powszechnie stosowane, to jednak pod wpływem promieniowania mogą ulegać korozji, powodującej pękanie ziaren i matrycy cementowej. Reakcja kruszywa z roztworem w porach betonu, zawierającym jony sodu i potasu, powoduje powstanie żelu uwodnionego krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego. Żel ten jest ekspansywny co prowadzi do powstania wewnętrznych naprężeń i mikrospełkań, powodujących nieuniknione pogorszenie podstawowych właściwości betonu, przede wszystkim wytrzymałości i przepuszczalności. Zmiany tych właściwości poważnie zmniejszają trwałość betonu.

Niekorzystny wpływ reaktywnego kruszywa na właściwości betonu można zmniejszać stosując cementy zawierające krzemionkowe popioły lotne oraz granulowany żużel wielkopiecowy (4-7). Zawartość tych dodatków mineralnych w cemencie powinna być znaczna: w przypadku krzemionkowych popiołów lotnych 30-40%, a żużla granulowanego 50-65% (6).

Ze względu na duże znaczenie możliwości wystąpienia reakcji kruszywa z alkaliami w obiektach związanych z elektrowniami jądrowymi, studia tego zagadnienia zostały podjęte w Projekcie 'Atomshield'¹, przede wszystkim w betonach ciężkich z kruszywem barytowym.

Jak wiadomo przepuszczalność betonu ma niekorzystny wpływ na jego trwałość, może bowiem powodować migrację agresywnych roztworów, zawierających chlorki lub siarczany, których szkodliwy wpływ na właściwości betonu jest dobrze poznany. Szczelność betonów osłonowych jest koniecznym warunkiem, zapewniającym

¹ Projekt „Trwałość i skuteczność betonowych osłon przed promieniowaniem jonizującym w obiektach energetyki jądrowej”, finansowany w ramach II Programu Badań Stosowanych

In the nuclear power plant in Seabrook in United States (NH) exploited since 1990, serious damages in various concrete structures were discovered in 2010, during regular inspection, (3). These damages were caused by alkali silica reaction (ASR) and considerable cracking appeared in the shields and other concrete structural elements. This was the first case when such reaction in a nuclear power plant was detected. It is, however, possible that in other cases of damages discovered in nuclear installations, the reasons were similar but not defined, because the necessary investigations have not been executed. There are no other published information on that subject.

Under long-lasting ionizing radiation the concrete microstructure is modified and concrete shielding properties, as well as strength and durability in general are influenced in such a way that their efficiency may be reduced. Particularly, the aggregates applied for concrete shields, should be carefully verified. The special aggregates are characterized by higher density than those used in ordinary concretes, but under radiation internal corrosion (AAR) may develop and cracks in aggregate grains and cement matrix may appear. Reaction of aggregate grains with sodium and potassium ions in concrete pores results in a kind of expansive gel formation, that may cause internal stress and microcracks. Finally, reduction of important concrete properties: strength and permeability is unavoidable. These effects are sources of considerable decrease of durability of concrete.

The adverse influence of reactive aggregate on the properties of concrete may be reduced by the use of appropriate cements with siliceous fly ash and granulated blastfurnace slag addition (4-7). The content of these mineral additions should be relatively high: in the case of fly ash up to 30-40% and for granulated blastfurnace slag even 50-65% (6).

Because of the considerable importance of possible alkali-aggregate reaction in concrete structures in nuclear power plants, the investigation of that problem was initiated in the Project 'Atomshield'¹, initially with relation to heavy weight barite concretes.

The permeability of concrete has negative influence on concrete durability because it might induce migration of aggressive solutions with chlorides and sulphates; their detrimental influence on concrete properties is well known. The impermeability of concrete shields is a necessary condition in order to ensure their durability in long periods of their foreseen exploitation, (8, 9).

2. Barite concretes in the shields

When the content of heavy weight aggregates in concrete is increased, then concrete shields ensure attenuation of neutron flux and absorption of gamma radiation. Such concretes are used to build various kinds of shields in nuclear power plants and storages of radioactive waste. The problems related to the shields against

¹ Project financed from the Program PBS II, National Centre for Research and Development

wymaganą trwałość osłon, w długich okresach przewidywanej eksploatacji tych konstrukcji (8, 9).

2. Zastosowanie betonów barytowych w osłonach

Zwiększając udział kruszywo o dużej gęstości w betonie można używać osłony z betonu ciężkiego o zwiększonej masie objętościowej, w których następuje spowolnienie strumieni neutronów i pochłanianie promieniowania gamma. Z takich betonów wykonywane są różnego rodzaju osłony przy budowie reaktorów atomowych i składowisk materiałów promieniotwórczych. Zagadnienia osłon przed promieniowaniem zostały wyczerpująco opisane stosunkowo niedawno (10, 11). Celowe jednak jest przypomnienie doświadczeń Kilincarslana i in. (12), którzy badali mechaniczne właściwości betonu z kruszywem barytowym (o zawartości BaSO_4 około 90%), przy różnej jego zawartości w stosunku do zwykłego kruszywa. Gęstość takiego betonu dochodziła do 3400 kg/m^3 , wzrastał także moduł Younga, a równocześnie autorzy doszli do wniosku o braku wpływu barytu na trwałość betonu.

Komponując skład ciężkiego betonu trzeba mieć na uwadze odpowiednią urabialność oraz odporność na podwyższoną temperaturę. Kruszywo barytowe nie jest odporne na wysoką temperaturę ze względu na anizotropową zależność rozszerzalności termicznej i jej znaczną różnicę w stosunku do zaczynu cementowego, przy czym współczynnik rozszerzalności liniowej betonu barytowego jest dwukrotnie większy niż betonu zwykłego. Nie jest więc zalecane stosowanie betonu barytowego w elementach, znajdujących się w temperaturze większej od $80\div 100^\circ\text{C}$. Projektując betony barytowe trzeba także uwzględnić ich zwiększoną wodożądność, skłonność do tworzenia pyłu podczas mieszania i możliwość opóźnienia hydratacji cementu. Wskazane jest wykonanie próbnich mieszanek w celu określenia właściwych proporcji i wybór technologii w zależności od składu i wymaganych właściwości.

3. Badania doświadczalne i uzyskane wyniki

3.1. Materiały do badań

Badania przeprowadzono na próbkach barytowych zapraw. Współczynnik wodno-cementowy wynosił 0,47 a proporcja cementu do kruszywa 1:2,25. Norma ASTM C1260 [N1] nie precyzuje zawartości alkaliów w cemencie stosowanym do zaprawy, więc w badaniach zastosowano cement CEM I 42,5 R o zawartości alkaliów: $\text{Na}_2\text{O}=0,12\%$ i $\text{K}_2\text{O}=0,78\%$. Natomiast norma ta określa uziarnienie kruszywa stosowanego w badaniu. Kruszywo barytowe pochodziło z 4 różnych kopalń i oznaczono je symbolami B1, B2, B3 i B4. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe zdjęcia różnych ziaren zastosowanego w badaniach kruszywa: B2 (a – kolor brązowy, brunatny, b – kolor szaro-czarny, c – kolor biały, d – kolor jasno różowy). Pozostałe kruszywa: B1, B3 i B4 nie wykazywały takiej różnorodności ziaren. Przygotowano próbki kruszyw barytowych o następującym składzie ziarnowym: $0,15\div 0,3 \text{ mm} - 15\%$,

radiation were recently presented in details by Brandt et al. (10, 11). It is, however, useful to remind the investigations of Kilincarslan et al. (12) who tested mechanical properties of barite concretes with approximately 90% of BaSO_4 and with its different proportion to ordinary aggregate in concrete mix. Density of that concrete approached 3400 kg/m^3 and Young modulus was increased. In the conclusions no influence of barite on the concrete durability has been observed.

In the composition of a heavy weight concretes it is important to consider their workability and properties in elevated temperature. Barite aggregate does not support well high temperature because of anisotropy of its thermal expansion. Moreover, the expansion is different with respect to that of cement based matrix and the expansion of barite concrete is twice as high as of ordinary one. That is why it is not recommended to apply barite concrete in the elements exposed at temperature above $80\text{-}100^\circ\text{C}$.

In designing of barite concretes it should be considered also their increased water requirement, trend to dusting and possibility to delay hydration of cement. It is recommended to prepare preliminary mixes in order to define appropriate proportions of components and to select a correct technology as functions of composition and final requirements.

3. Experiments and obtained results

3.1. Materials for testing

The tests were executed on the specimens prepared from mortar with water/cement ratio of 0.47, and proportion of Portland cement to aggregate 1:2.25. In ASTM C1260 [N1] the content of alkalis in cement is not indicated, then cement CEM I 42,5R was used with $\text{Na}_2\text{O} = 0.12\%$ and $\text{K}_2\text{O} = 0.78\%$. On the contrary, in this standard particle size distribution of aggregate is precisely defined. There were used four sources of barite aggregate from different deposits denoted as B1, B2, B3 and B4. In Fig. 1 the examples of aggregate grains with different colours are shown: B2 (a – brown, b – gray, black, c – white, d – light pink). Other aggregate grains B1, B3 and B4 were not so variable in colours.

Barite aggregate was prepared with following distribution of grain sizes: $0.15\div 0.3 \text{ mm} - 15\%$, $0.3\div 0.6 \text{ mm} - 25\%$, $0.6\div 1.18 \text{ mm} - 25\%$, $1.18\div 2.36 \text{ mm} - 25\%$ and $2.36\div 4.75 \text{ mm} - 10\%$.

3.2. Methods

The aggregate samples for qualitative analysis of the mineral composition using X-ray diffraction method were powdered and sieved on a $0,045 \text{ mm}$ sieve. The Bruker D8 DISCOVER diffractometer was used with a voltage ratio of 40 kV and 40 mA lamp current. Cu K_α radiation was used.

Due to simultaneous application of sodium hydroxide solution at elevated temperature in the standard method of ASTM C1260 [N1] the conditions for rapid expansion were created, even in the



Rys. 1. Przykładowe ziarna barytu B2, w różnych kolorach, skala w cm

Fig. 1. Barite B2 - grains in four different colours, cm and mm

0,3÷0,6 mm – 25%, 0,6÷1,18 mm - 25%, 1,18÷2,36 mm - 25% oraz 2,36÷4,75 mm – 10%.

3.2. Metody badawcze

Próbki kruszyw do jakościowego oznaczenia składu mineralnego za pomocą rentgenografii rozdrobniono i przesiano przez sito 0,045 mm. Stosowano dyfraktometr Bruker D8 Discover przy napięciu lampy wynoszącym 40 kV i natężeniu prądu 40 mA. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa miedziana.

Połączenie środowiska alkalicznego i wysokiej temperatury w normowej metodzie ASTM C1260 [N1] stwarza warunki do szybkiej ekspansji, nawet w przypadku umiarkowanie reaktywnych kruszyw. Dlatego do badania ekspansji zapraw zastosowano tę przyspieszoną metodę. Polega ona na pomiarze zmian liniowych beleczek zaprawy zanurzonych w jednonormalnym roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze $80\pm 2^\circ\text{C}$, przez okres 14 dni. Miarą reaktywności kruszywa jest wydłużenie beleczek z zaprawy przekraczające 0,1%, po tym okresie.

Z cementu i przygotowanego kruszywa barytowego wykonano zaprawy, z których uformowano po 4 beleczki o wymiarach 25x25x285 mm dla każdego rodzaju kruszywa. Po 24 godzinach przechowywania próbek w temperaturze $23\pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\geq 95\%$ beleczki rozformowano i umieszczono w komorze klimatycznej w temperaturze $80\pm 1^\circ\text{C}$ i $W \geq 98\%$, w roztworze

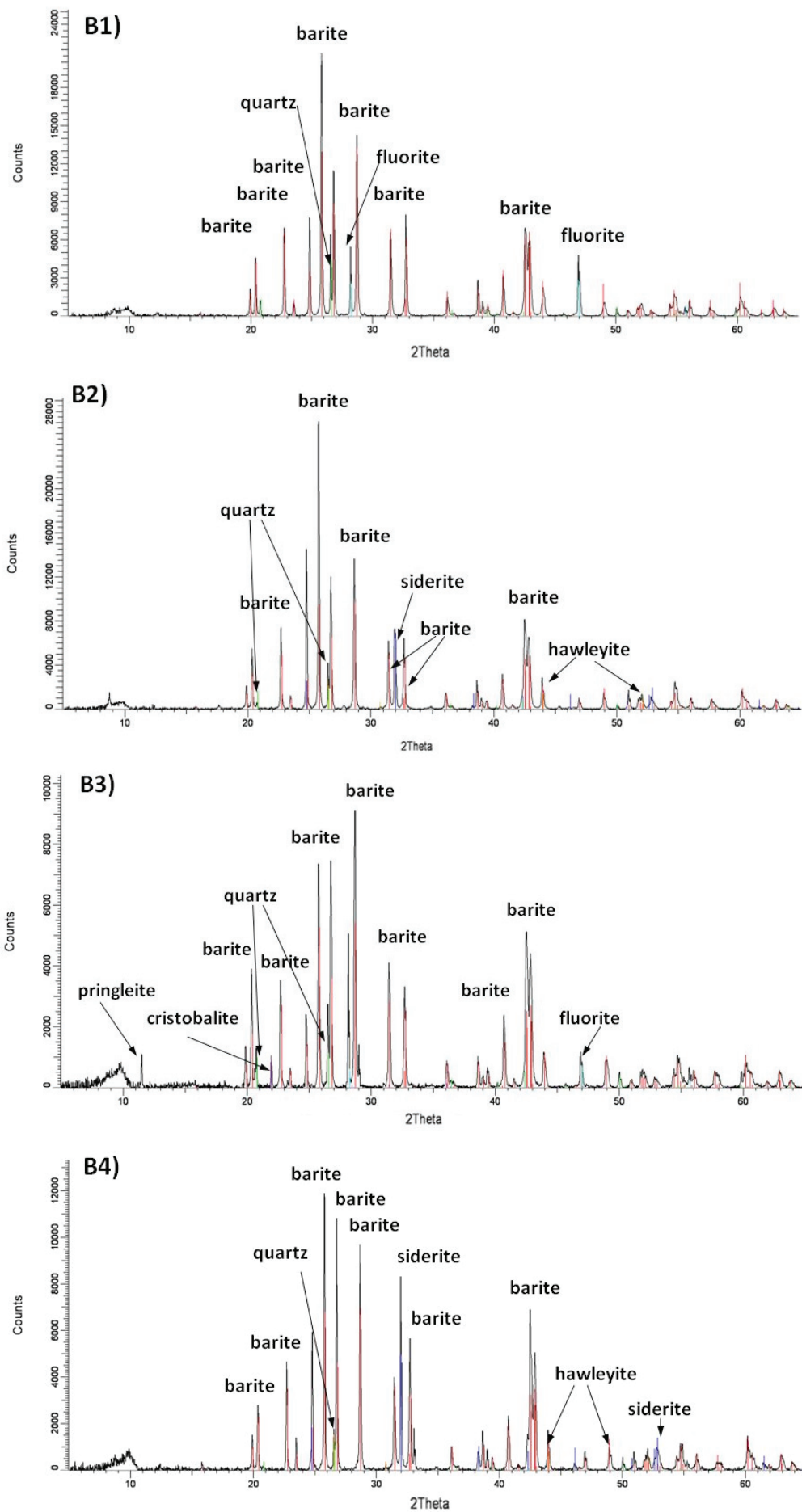
case of aggregate with relatively moderate reactivity. Therefore, for testing the aggregate reactivity this accelerated method was applied, which is based on measurement of the linear expansion of the mortar beams immersed in 1N solution of sodium hydroxide at temperature of $80 \pm 2^\circ\text{C}$, for 14 days. Reactivity of the aggregate is determined according to elongation of the mortar beam exceeding 0.1%.

Of the mortar composed of examined aggregate four beams 25x25x285 mm for testing were prepared, for each kind of barite aggregate. After 24 hours of curing at temperature of $23\pm 2^\circ\text{C}$ and $HR \geq 95\%$, the beams were demoulded and placed in the climatic chamber at $80\pm 1^\circ\text{C}$ and $HR \geq 98\%$, in 1N NaOH. The expansion of beams was measured during 14 days according to ASTM C1260 [N1] requirement.

3.3. Results

Diffraction patterns of barite aggregates are shown in Fig. 2. Not only barium sulphate is present in the samples, but also quartz, hawleyite (CdS), fluorite (CaF_2) and siderite (FeCO_3). In B3 aggregate only the presence of pringleite, mineral from the borate group, is identified.

It is typical that apart from the barite other minerals in the rock were found, namely fluorite, quartz, carbonates and sulphides (12). In B1 and B3 tested samples no carbonates were present thus



Rys. 2. Dyfraktogramy kruszyw barytowych: a) B1, b) B2, c) B3 i d) B4

Fig. 2. Diffraction patterns of barite aggregates: a) B1, b) B2, c) B3 and d) B4

wodnym NaOH. Pomiaru liniowych zmian zapraw dokonywano przez 14 dni zgodnie z ASTM C1260 [N1].

3.3. Wyniki badań

Dyfraktogramy próbek kruszyw barytowych pokazano na rysunku 2. Poza refleksami siarczanu baru w próbkach stwierdzono niedużą zawartość kwarcu, hawleyitu (CdS), fluorytu (CaF₂) i syderytu (FeCO₃). Tylko w jednym z kruszyw - B3, stwierdzono obecność pringleitu (Ca₉B₂₆O₃₄(OH)₂₄Cl₄·13H₂O), minerału z grupy boranów.

W skład żył, w których występuje baryt wchodzi też fluoryt, kwarc, węglany i siarczki (12). W badanych kruszywach B1 i B3 nie stwierdzono jednak obecności węglanów, co wskazuje na przynależność do formacji barytowo-fluorytowej kruszyw. Natomiast węglany w formie syderytu występują w kruszywach B2 i B4.

W kruszywie B3 stwierdzono występowanie cristobalitu, będącego reaktywnym składnikiem kruszywa [rysunek 2]. Owsiak (2) i Kim (13) stwierdzają, że kruszywa, które zawierają cristobalit, wykazują szczególnie dużą reaktywność. Według Farnego i Kosmatki (14) beton zawierający w kruszywie cristobalit, nawet w ilości tak małej jak 1%, jest zagrożony wystąpieniem reakcji kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu. Natomiast w żadnym z badanych kruszyw barytowych nie stwierdzono występowania anhidrytu lub gipsu. Gips oraz inne związki siarki są dosyć często spotykane w złożach barytu (15). Siarczany te mogą reagować z uwodnionymi glinianami wapnia w betonie powodując powstawanie ettringitu, któremu towarzyszy ekspansja i pęknięcie matrycy cementowej.

Z uzyskanych dyfraktogramów wynika, że skład mineralny kruszyw barytowych jest zmienny, co trzeba będzie uwzględnić w ich wyborze przy projektowaniu betonów ciężkich, ze względu na ich późniejszą trwałość.

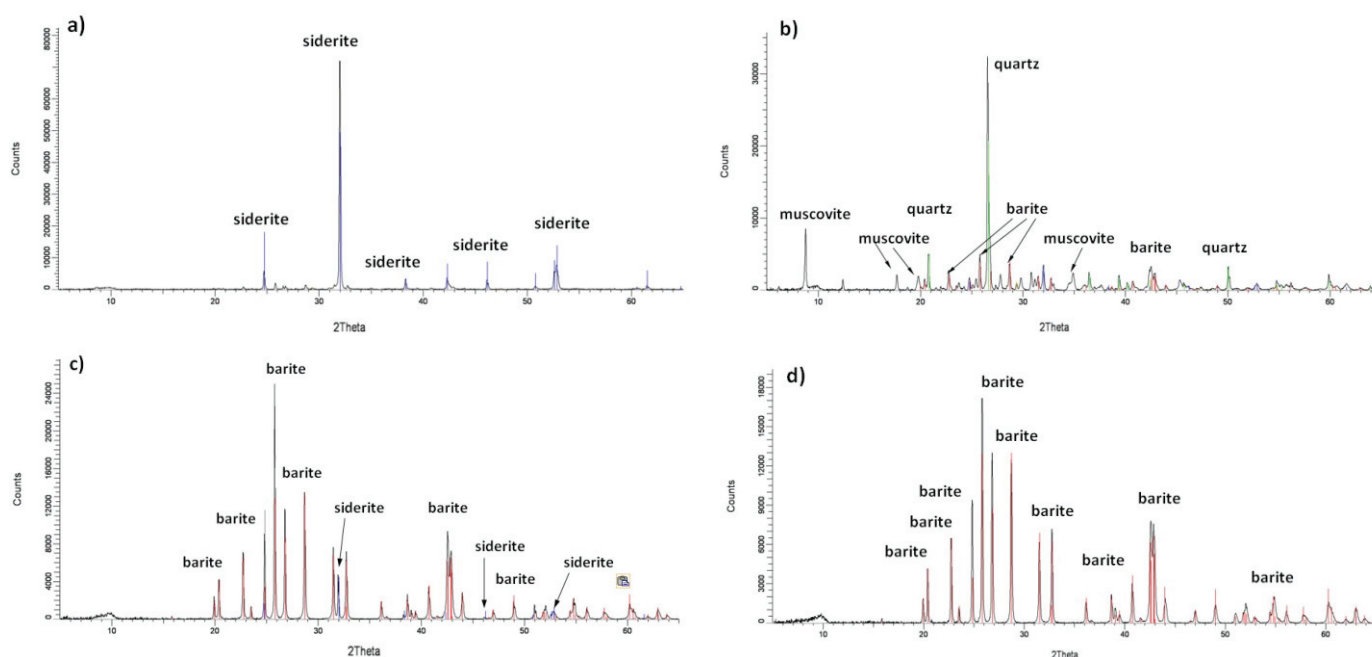
the conclusion was that their origin was barite-fluorite formation. On the contrary, carbonates were found in the form of siderite in aggregates B2 and B4.

In aggregate B3 cristobalite was found, which is the reactive component [Fig. 2]. Owsiak (2) and Kim (13) have found that the aggregates containing cristobalite had particularly high reactivity. After Farny and Kosmatka (14) the cristobalite in aggregate, even at as small amount as 1%, causes the risk of AAR. On the contrary, in no sample of tested barites anhydrite or gypsum was found. Gypsum and other sulphates are rather frequently found in barite deposits (15); these sulphates may react in concrete with hydrated calcium aluminates, with ettringite formation. That is accompanied with expansion and cracking in the cement paste matrix.

From the diffraction patterns it is evident that the mineral composition of barite aggregates is variable, which should be considered before designing heavy concretes, because of their required durability.

B2 aggregate, unlike other aggregates, contained wide variety of colours of particular grains. Therefore, the additional diffraction patterns were taken of the powdered grains of various colours [Fig. 3]. It was found that grains of aggregate B2a consisted of siderite only, whereas B2b was composed of quartz with small addition of barite and muscovite. B2c sample contained barite mainly and small admixture of siderite, but B2d sample was composed of barite only. Colours of particular aggregate grains were caused by the presence of main mineral which had their typical colours: brown – siderite, glossy black – muscovite, glossy pearly – siderite, grey – quartz, light pink and white – barite.

All minerals that have been found, except muscovite, are not dangerous with respect to AAR. High content of muscovite and



Rys. 3. Dyfraktogramy ziaren kruszywa barytowego B2

Fig. 3. Diffraction patterns of B2 barite aggregate

Kruszywo B2, w odróżnieniu od pozostałych kruszyw, charakteryzowało się dużą zmiennością kolorów, poszczególnych ziaren. Z tego powodu dodatkowo wykonano dyfraktogramy ziaren o różnych kolorach, (rysunek 3). Stwierdzono, że ziarna kruszywa B2a składały się jedynie z syderytu, a B2b z kwarcu i niewielkich ilości barytu i muskowitu, próbka B2c zawierała głównie baryt i nieduże ilości syderytu, natomiast B2d tylko baryt. Kolor poszczególnych ziaren kruszywa był związany z występowaniem głównego minerału; kolor brązowy – syderyt, połysk czarny – muskowit, połysk perłowy – syderyt, kolor szary – kwarc, kolor jasno różowy i biały – baryt.

Wszystkie znalezione minerały nie stanowią zagrożenia ze względu na reaktywność kruszywa, z wyjątkiem muskowitu. Zbyt duża ilość muskowitu i biotyty w mące znajdujących się w ziarnach piasku sprzyja powstawaniu podłużnych pęknięć ziaren (15).

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów ekspansji zapraw wykonanych z czterech różnych kruszyw barytowych, w funkcji czasu zanurzenia w roztworze NaOH. Ciągną czarną linią zaznaczono maksymalną, dopuszczalną rozszerzalność liniową próbek, z kruszyw nie wykazujących reaktywności. Ekspansja mniejsza od 0,1% wartości początkowej wskazuje na kruszywo niereaktywne. Odształcenie w zakresie od 0,1 do 0,25% wskazuje na kruszywo o małej reaktywności, a rozszerzalność przekraczająca 0,25% dotyczy kruszyw bardzo reaktywnych (2).

Przedstawione wyniki ekspansji badanej po 14 dniach świadczą o tym, że kruszywa barytowe zależnie od pochodzenia, a więc i składu mineralnego, mają różną reaktywność. Najgorsze wyniki dają próbki z kruszywa B3, zawierającego cristobalit. Najmniejszą reaktywność wykazały zaprawy z kruszywa B4, zawierającego w swym składzie mineralnym baryt, syderyt i hawleyit.

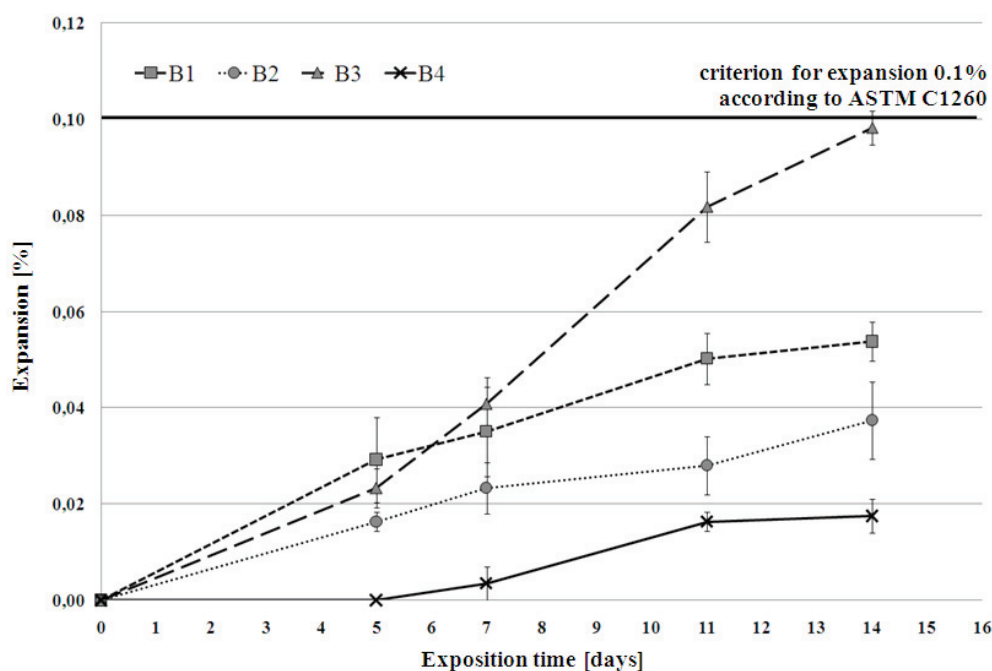
Według normy ASTM C1260 [N1] badanie kończy się po 14 dniach zanurzenia próbek w 1N NaOH, jednak dla pełniejszej oceny przydatności kruszyw barytowych przedłużono je do 56 dni, (rysunek 5). Wyniki dotyczące jednego kruszywa są średnią z trzech próbek. Po 14 dniach oddziaływania 1N NaOH na próbki dwóch zapraw wykazały szybki przyrost długości. Zarówno zaprawy B3 jak i B1, obie zawierające baryt i fluoryt, a B3 dodatkowo cristobalit, wykazały wydłużenie przekraczające 0,20%. Do aproksymacji krzywych doświadczalnych użyto funkcji drugiego stopnia, która dobrze odwzorowuje zależność odształcenia od czasu, współczynniki korelacji R^2 w przypadku wszystkich krzywych są większe od 0,95. Z krzywych przedstawionych na rysunku 5 widać,

biotite contents in sand favour the formation of longitudinal cracks in the grains (15).

Results of measurement of the beams expansion as functions of the storage time in solution of NaOH are shown in Fig. 4. As aforementioned the beams were prepared of four different mortars with barite aggregates. Continuous black line indicates maximum admissible value of linear elongation for specimens with aggregates that are not reactive. Expansion lower than 0.1% indicates non reactive aggregate. Elongation between 0.1 and 0.25% show that the aggregate has low reactivity, while elongation above 0.25% indicates very reactive aggregate (2).

The results of measured expansion after 14 days show that the barite aggregates have different reactivity depending of their origin and consequently of their mineral composition. The worst results were obtained for aggregate B3 with cristobalite and the lowest elongation showed the mortar made of aggregate B4, that contained siderite.

In the ASTM C1260 [N1] the test foreseen period is 14 days of beams immersed in 1N NaOH, but for better estimation of the barite aggregates properties, as to their applicability, the measurements were continued during 56 days [Fig. 5]. After 14 days of storage two barite samples showed rather rapid increase of expansion. Both mortars B1 and B3 contained fluorite and B3 cristobalite also; the beams made of these mortars showed elongation higher than 0.2%, but after 56 days. All tested mortar beams did not exceed the threshold value of 0.1% for expansion measurement after 14 days of testing. For approximation of the obtained results second power curves were used in order to obtain the correlation of expansion as a function of storage time; correlation coefficients over 0.95 were obtained. According to the curves plotted in Fig. 5 it may be



Rys. 4. Wydłużenie beleczek z zapraw przechowywanych w 1N NaOH, w temperaturze 80°C przez 14 dni
 Fig. 4. Expansion of mortar beams stored in 1N NaOH at 80°C during 14 days

że w zaprawach B2 i B4 ekspansja prawdopodobnie nie będzie się dalej zwiększać, w przeciwieństwie do zapraw z kruszywo B1 lub B3.

7. Podsumowanie i wnioski

Badania rentgenowskie wykazały różnice w składzie mineralnym badanych kruszyw barytowych. Oprócz barytu $BaSO_4$ w kruszywie ze sprawdzanych kamieniołomów stwierdzono występowanie w różnych ilościach syderytu, fluorytu i hawleyitu. Ponadto w kruszywach barytowych występował cristobalit i muskowiit - minerały szczególnie reaktywne.

Zastosowanie szybkiej metody ASTM C1260 [N1] pozwoliło na sprawdzenie czy zastosowane w badaniach wstępnych kruszywo jest potencjalnie reaktywne. Uzyskane wyniki potwierdziły przypuszczenia o reaktywności kruszywa barytowego. Jak można było przypuszczać, w oparciu o skład mineralny ustalony rentgenograficznie, reaktywne okazało się kruszywo zawierające cristobalit.

Uzyskane wyniki pozwoliły na wybranie jednego z spośród badanych kruszyw barytowych z kilku dostępnych źródeł, które wykazały praktycznie brak reaktywności. W dalszych pracach badawczych przy projektowaniu betonów do osłon przed promieniowaniem jonizującym będą uwzględnione baryty ze złożeń B4.

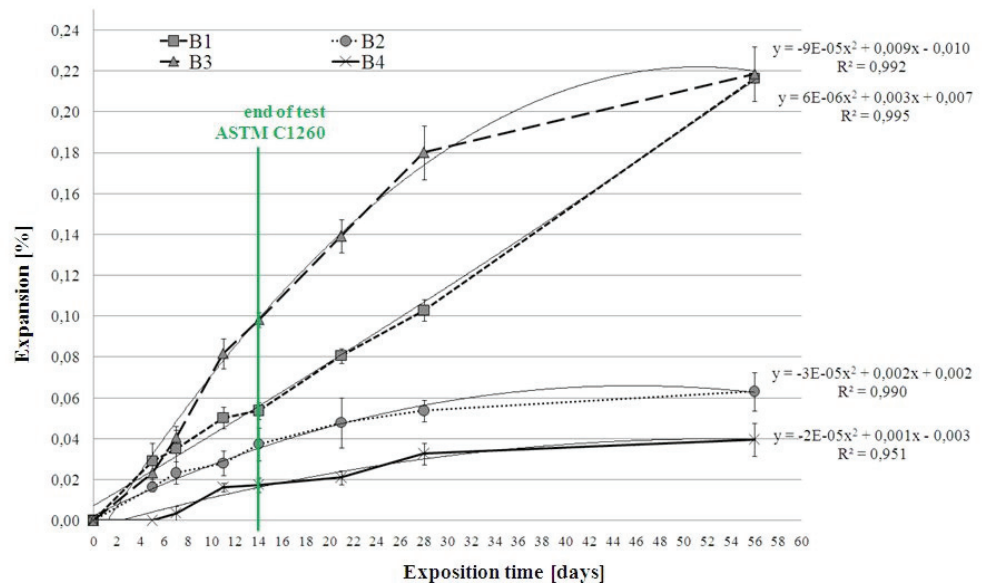
Podziękowania

Praca była przygotowana w ramach projektu „Trwałość i skuteczność betonowych osłon przed promieniowaniem jonizującym w obiektach energetyki jądrowej”, PBSII/A2/15/2014.

Badania techniką WAXS przeprowadzono wykorzystując infrastrukturę CePT finansowaną przez Unię Europejską - Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka na lata 2007-2013.

Literatura / References

1. S. Góralczyk, Reaktywność alkaliczna kruszyw – czas wprowadzić doskonalsze metody badania, *Kruszywa*, **2**, 13-15 (2011).
2. Z. Owsiak, Reakcje kruszyw krzemionkowych z alkaliom w betonie, *Ceramika Polski Biuletyn Ceramiczny*, **72**, s. 107 (2002).
3. Special NRC Oversight at Seabrook Nuclear Power Plant: Concrete Degradation, Union of Concerned Scientists, (2013).
4. D.M. Roy, Mechanisms of Cement Paste Degradation Due to Chemical and Physical Factors, 8th ICCO Rio de Janeiro, t. 1, s. 362, Rio de Janeiro (1986).



Rys. 5. Wydłużenie zapraw przechowywanych w 1N NaOH w temperaturze 80°C, przez 56 dni

Fig. 5. Expansion of beams from four different mortars, immersed 56 days in 1N NaOH, at 80°C, during 56 days

expected that in mortars B2 and B4 the expansion would be developed further, opposite to the mortars with aggregates B2 and B3.

4. Conclusions

XRD measurements have shown the differences in the mineral composition of investigated barite aggregates. Apart of barite, in the aggregates from the four quarries, siderite, fluorite and hawleyite in varying amounts were found. Moreover, in barite samples cristobalite and muscovite were identified, which are rated also among the reactive components.

Application of accelerated method of ASTM C1260 allows to verify whether the aggregate used in the preliminary tests is potentially reactive. The results confirmed initial worries concerning reactivity of these barite aggregates, justified by their mineralogical composition obtained from XRD patterns which establish the cristobalite occurrence.

The experimental results give the basis to select one of checked barite aggregates from among other available, which was nonreactive. Next stage of investigations leading to the design of concrete composition for protective shields against ionising radiation will be focused on barite B4.

Acknowledgments

Paper was prepared in the frame of the Project “Durability and efficiency of concrete shields against ionizing radiation in nuclear power structures”, PBSII/A2/15/2014.

WAXS investigations were carried out with the use of CePT infrastructure financed by the European Union – European Regional Development Fund within the Operational Programme “Innovative economy” for 2007-2013.

5. D.W. Hobbs, Influence of pulverized-fuel ash and granulated blast furnace slag upon expansion caused by the alkali-silica reaction, *Mag. Concr. Res.*, **34**, 82, 83-94 (1982).
6. T.W. Locher, S. Sprung, *Beton*, **1973** (7), 302, **1973** (8) 349.
7. H. Chen, J.A. Soles, V.M. Malhotra, "Investigations of supplementary cementing materials for reducing alkali-aggregate reactions", CANMET, Int. Workshop on AAR in Concrete, Halifax, s. 20 (1990).
8. D. Józwiak-Niedźwiedzka, A.M. Brandt, Z. Ranachowski, Self-healing of cracks in fibre reinforced mortar beams made with high calcium fly ash, *Cement Wapno Beton*, **17**, 1, 38-49 (2012).
9. M. Marks, D. Józwiak-Niedźwiedzka, M.A. Glinicki, J. Olek, M. Marks, Assessment of Scaling Durability of Concrete with CFBC Ash by Automatic Classification Rules *J. Mater. Civ. Eng.*, **24**, 7, 860-867 (2012).
10. A.M. Brandt, Application of concrete as a material for anti-radiation shielding – a review, *Cement Wapno Beton*, **18**, 2, 815-822 (2013).
11. A.M. Brandt, D. Józwiak-Niedźwiedzka, On the influence of ionizing radiation on microstructure and properties of concrete shields - a review, *Cement Wapno Beton*, **18**, 4, 1-22 (2013).
12. S. Kilincarslan, I. Akhurt, C. Basyigit, The effect of barite rate on some physical and mechanical properties of concrete, *Mat. Sc. Eng.*, **A 424**, 83-86 (2006).
13. T. Kim, Alkali-silica reaction: Chemical mechanism, thermodynamic modelling, and effects of lithium ions, Ph.D. thesis, Purdue University, s. 230 (2013).
14. J.A. Farny, S.H. Kosmatka, Diagnosis and Control of Alkali-Aggregate Reactions in Concrete, Portland Cement Association, **IS413**, s. 22 (1997).
15. S.Y. Lee, A.M. Daugherty, D.J. Broton, Assessing Aggregates for Radiation-Shielding Concrete, Methods for petrographic examination of high-density and boron bearing aggregates, *Concr. Int.*, **35**, 31-38 (2013).

Normy

ASTM C1260-07, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method).