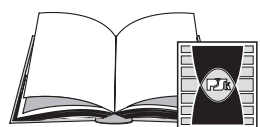


MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY

M6

Zdzisława Owsiak

**WEWNĘTRZNA KOROZJA
SIARCZANOWA BETONU**



WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI ŚWIĘTOKRZYSKIEJ
W KIELCACH

Kielce 2008

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY NR M6

Redaktor Naukowy serii

NAUKI TECHNICZNE - BUDOWNICTWO

dr hab. inż. Tomasz KOZŁOWSKI, prof. PŚk

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Wiesław KURDOWSKI

dr hab. inż. Wiesława NOCUŃ-WCZELIK, prof. AGH

Niniejsza publikacja zostanie przedstawiona jako rozprawa habilitacyjna

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2008

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część tej pracy nie może być powielana czy rozpowszechniana w jakiegokolwiek formie, w jakikolwiek sposób: elektroniczny bądź mechaniczny, włącznie z fotokopiowaniem, nagrywaniem na taśmy lub przy użyciu innych systemów, bez pisemnej zgody wydawcy.

PL ISSN 1897-2691



25-314 Kielce, Al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, tel. (0-41) 34 24 581
www.lib.tu.kielce.pl/wydawnictwo; e-mail: wydawca@tu.kielce.pl

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	7
2. Cel i zakres pracy	9
3. Występowanie ettringitu w betonie	11
3.1. Ettringit w świeżym betonie	11
3.2. Ettringit w stwardniałym betonie	12
4. Występowanie siarczanów w klinkierze cementowym	16
4.1. Fazy klinkieru cementowego zawierające siarczany	16
4.2. Zawartość siarczanów w głównych fazach klinkierowych	18
5. Roztwór w porach stwardniałego zaczynu cementowego	22
5.1. Skład roztworu w porach	22
5.2. Wpływ czynników zewnętrznych na skład roztworu w porach	24
6. Mechanizm ekspansji betonu związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu	27
6.1. Hipoteza ekspansji zaczynu cementowego i hipoteza ciśnienia wzrostu kryształów	27
6.2. Rozmieszczenie ettringitu i ciśnienie ekspansji	31
6.2.1. Ciśnienie krystalizacji	31
6.2.2. Dojrzewanie Oswalda	32
6.2.3. Naprężenia na wierzchołkach rys	33
6.3. Transport roztworu w porach betonu	34
6.4. Trwałość ettringitu	35
6.5. Rola uwodnionych krzemianów wapnia	38
6.6. Przyczyny ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu w mikrostrukturze zaprawy	42
6.6.1. Hipoteza ekspansji zaczynu cementowego	42
7. Czynniki wpływające na ekspansję betonu	46
7.1. Skład cementu i jego właściwości	46
7.2. Projektowany skład zapraw i betonów	49
7.2.1. Współczynnik w/c	49
7.2.2. Zawartość cementu w betonie	50
7.3. Warunki dojrzewania	51
7.3.1. Dojrzewanie wstępne	51
7.3.2. Warunki dojrzewania w podwyższonej temperaturze	52
7.3.3. Warunki dojrzewania po naparzeniu	55

7.4. Wpływ rodzaju kruszywa	57
7.5. Wpływ dodatków mineralnych	59
8. Znaczenie opóźnionego powstawania ettringitu i reakcji alkaliów z krzemionką w niszczeniu mikrostruktury betonu	61
8.1. Wpływ zawartości SO_3 w cemencie na opóźnione powstawanie ettringitu . .	62
8.1.1. Długotrwałe badania ekspansji zapraw z cementu o zmiennej zawartości sodu	69
8.2. Przyspieszona metoda oceny niebezpieczeństwa ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu	78
8.3. Wyniki badań reakcji alkalia–krzemionka zgodnie z ASTM C 227	82
8.4. Znaczenie ettringitu towarzyszącego reakcji kruszywa z alkaliami w kiluletnich zaprawach	85
8.5. Wpływ rodzaju kruszywa na opóźnione powstawanie ettringitu	92
8.6. Wpływ dodatków mineralnych na ekspansję zapraw cementowych dojrzewających w podwyższonej temperaturze	99
9. Podsumowanie	107
10. Wnioski	109
Literatura	111
Summary	129

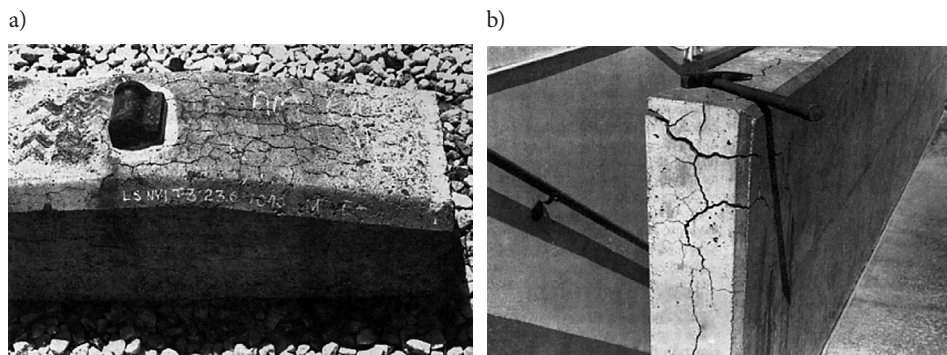
1. WPROWADZENIE

Trwałość materiałów budowlanych można zdefiniować jako zespół projektowanych właściwości, które zostają zachowane przez materiał w możliwie najdłuższym okresie eksploatacji. Jest to obecnie jedno z podstawowych kryteriów doboru materiału do wytwarzania konstrukcji budowlanych. Do takich materiałów budowlanych możemy zaliczyć beton zawierający cement jako spoiwo mineralne. Beton jest masowo stosowanym materiałem budowlanym, a jego technologia rozwija się w ostatnich latach dynamicznie. W normie PN-EN 206-1 stwierdza się, że beton ma zachować dobre właściwości użytkowe przez 50 lat. Jednak zdarzają się przypadki wynikające z niedostatków wiedzy z zakresu chemii betonu, w których wykonana konstrukcja betonowa ulega wcześniejszemu samozniszczeniu, czyli korozji wewnętrznej. Przyczyną korozji wewnętrznej betonu może być reakcja kruszyw z alkaliarni lub wewnętrzna agresja siarczanów. Zagadnienia związane z reakcją kruszyw krzemionkowych z alkaliarni autorka przedstawiła w publikacjach [138, 141, 144] oraz w monografii [139]. Niniejsze opracowanie dotyczy wewnętrznej korozji siarczanowej betonu z uwzględnieniem jednoczesnego występowania reakcji kruszywa z alkaliarni.

Przyczyną wewnętrznej korozji siarczanowej betonu jest opóźnione powstawanie ettringitu. Procesy związane z krystalizacją ettringitu w betonie należą do zagadnień niezupełnie poznanych. Tworzenie pierwotnego ettringitu w początkowym etapie hydratacji cementu jest postrzegane jako pożądany efekt, ponieważ umożliwia regulację czasu wiązania cementu i przyczynia się do wzrostu wytrzymałości, natomiast niszcząca rola jest często związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu (w literaturze angielskiej DEF, czyli delayed ettringite formation) w stwardniałym betonie. Powstający podczas tej reakcji ekspansywny produkt może prowadzić do obniżenia trwałości betonu, a nawet do destrukcji elementów betonowych.

W połowie lat osiemdziesiątych XX wieku zaobserwowano pierwszy przypadek wewnętrznej korozji siarczanowej betonu powiązanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu w elementach betonowych prefabrykowanych, które były poddane dojrzewaniu w warunkach naparzania niskoprężnego w temperaturze przekraczającej 70°C i eksploatacji w środowisku o dużej wilgotności. Były to głównie betony wysokiej jakości, dużej wytrzymałości i małej porowatości. Rysy i pustki w tych elementach prefabrykowanych, wykazujących uszkodzenia związane z naprężeniem rozciągającym były całkowicie lub częściowo wypełnione kryształami ettringitu (rys. 1.1).

Stwierdzono, że ettringit nie jest trwały w warunkach podwyższonej temperatury i może ulegać przemianie w monosiarczan podczas obróbki termicznej betonu czy w budowlach masywnych, niedostatecznie chłodzonych. Często także obserwuje się dużą zawartość ettringitu w uszkodzonych elementach betonowych, które nie były poddawane obróbce cieplnej (np. nawierzchnie betonowe).



Rys. 1.1. a) Rysy powstałe w wyniku wewnętrznej korozji siarczanowej w prefabrykowanych, sprężonych podkładach kolejowych po kilku latach eksploatacji; b) w prefabrykowane ścianie garażu po ośmiu latach eksploatacji [76].

Powtarzające się uszkodzenia prefabrykowanych podkładów kolejowych spowodowały rozpoczęcie podstawowych badań przyczyn ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Dyskutowano mechanizmy tego zjawiska oraz przedstawiano różne hipotezy wyjaśniające ekspansję. Opóźnione powstawanie ettringitu jest obserwowane w betonach poddawanych naparzeniu w temperaturze przekraczającej 70°C , a także w betonach nie naparzanych, w których siarczany powoli przechodzą z klinkieru do fazy ciekłej betonu. Ekspansja powstaje w wyniku tworzenia kryształów ettringitu o submikroskopowych wymiarach w zaczynie cementowym lub dużych kryształów będących produktem rekrystalizacji, obserwowanych w rysach i porach powietrznych.

W praktyce często są obserwowane przypadki uszkodzeń elementów betonowych w wyniku opóźnionego powstawania ettringitu, a od pewnego czasu są przedstawiane w literaturze raporty dotyczące uszkodzeń elementów betonowych, związanych z opóźnionym powstawaniem ettringitu w betonach nie dojrzewających w podwyższonej temperaturze. Zaobserwowano w tych przypadkach, że powodem destrukcji betonu mogła być równocześnie występująca reakcja kruszyw z alkalią. Duża liczba opracowań na ten temat w ostatnich latach świadczy, że opóźnione powstawanie ettringitu stało się jednym z ważniejszych zagadnień współczesnej technologii betonu [4, 14, 23, 26, 27, 35, 86, 93, 169].

2. CEL I ZAKRES PRACY

W prezentowanej pracy autorka podjęła próbę opracowania monografii obejmującej podstawy teoretyczne zagadnienia, a także analizę wyników badań własnych, koncentrując się na równoczesnej reakcji alkaliów z krzemionką oraz opóźnionym powstawaniu ettringitu w betonie.

Badania laboratoryjne poprzedzono analizą dostępnych danych literaturo-
wych na ten temat, omawiając przede wszystkim następujące zagadnienia:

- rola ettringitu w świeżym i stwardniałym betonie;
- hipotezy wyjaśniające mechanizm ekspansji betonu związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu;
- czynniki technologiczne mające wpływ na opóźnione powstawanie ettringitu w betonie;
- równoczesna reakcja alkaliów z krzemionką oraz opóźnione powstawanie ettringitu.

W świetle dyskusji literatury staje się oczywiste, że zagadnienie równoczesnej reakcji alkaliów z krzemionką oraz opóźnionego powstawania ettringitu, lub następującego niedługo po pierwszej reakcji, nie są doświadczalnie udokumentowane oraz w pełni wyjaśnione. Z tego względu przeprowadzono wiele badań mających na celu zebranie materiału doświadczalnego, który mógłby stanowić dodatkowe wyjaśnienie tych zagadnień. Zaprogramowane doświadczenia pozwoliły na określenie roli obydwu procesów w niszczeniu mikrostruktury betonu.

Wykonano badania modelowe zapraw przygotowanych z cementów o zróżnicowanej zawartości siarczanów i zwiększonej zawartości alkaliów oraz kruszywa reaktywnego z alkaliami. Wyniki badań obejmują zarówno zaprawy dojrzewające w podwyższonej temperaturze (naparzane), jak i zaprawy dojrzewające w warunkach naturalnych. W pracy zamieszczono również wyniki badań zapraw obejmujące wpływ dodatków mineralnych i rodzaju kruszywa na przebieg wewnętrznej korozji betonu.

Badania obejmują:

- zmiany liniowe beleczek zaprawy;
- oznaczenie składu fazowego metodą analizy rentgenowskiej;
- analizę mikrostruktury i składu produktów powstałych w reakcji alkaliów z kruszywem i w procesie opóźnionego powstania ettringitu przy zastosowaniu mikroskopii skaningowej (SEM) połączonej z analizą rentgenowską w mikroobszarach (EDS). Do obserwacji powierzchni zglądów wykorzystano elektrony wstecznie rozproszone (BSEM).

Obniżenie trwałości betonu spowodowane wewnętrzną korozją siarczaniową i reakcją kruszywa z alkaliami wynika ze zmian jego mikrostruktury, stąd w programowaniu badań założono, że wyniki uzyskane na próbkach zapraw mogą być zastosowane bezpośrednio do betonów.

Wyniki prezentowanych badań stwarzają możliwość lepszego zrozumienia przemian zachodzących w betonie podczas jednoczesnego zachodzenia obydwu procesów wywołujących korozję wewnętrzną.

3. WYSTĘPOWANIE ETTRINGITU W BETONIE

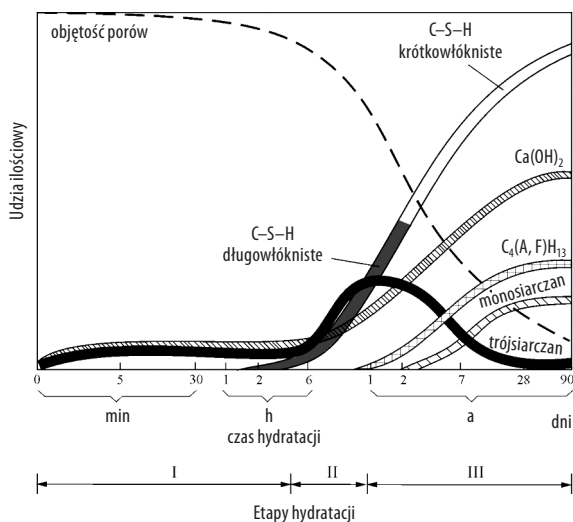
3.1. ETTRINGIT W ŚWIEŻYM BETONIE

Tworzenie ettringitu pierwotnego z C_3A i gipsu, w obecności wodorotlenku wapnia, po dodaniu wody przebiega zgodnie ze schematyczną reakcją:



Reakcja ta kończy się w zaczynie cementowym, gdy stężenie siarczanów potrzebne do tworzenia ettringitu zmniejszy się poniżej granicznej wartości. Po wyczerpaniu gipsu glinian trójwapniowy ulega szybkiej hydratacji, równocześnie ettringit przechodzi w monosiarczan. Mogą także powstawać roztwory stałe między $C_3A\bar{S}H_{12}$ i C_4AH_{13} .

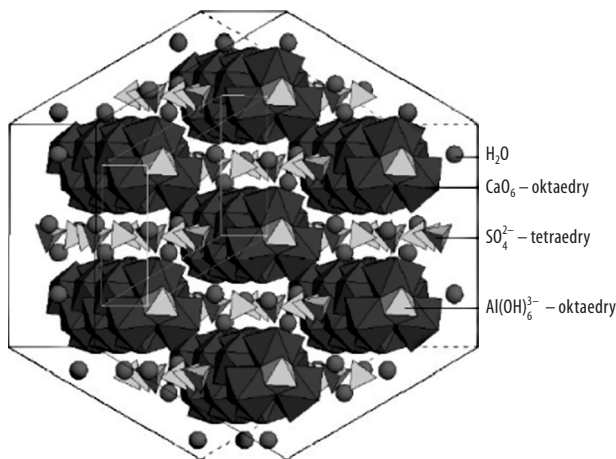
Zakładając, że zawartość C_3A w cementach portlandzkich wynosi około 10%, do pełnego przereagowania glinianu w ettringit konieczna jest zawartość 9,1% SO_3 pochodząca z 19% gipsu. Jednak zgodnie z PN-EN 197-1, zawartość siarczanu w przeliczeniu na SO_3 jest ograniczona. Wynosi maksymalnie od 3,5 do 4%, zależnie od typu i klasy cementu, co uzasadnia występowanie w zaczynie cementowym monosiarczanu i jego roztworów stałych z uwodnionymi glinianami wapniowymi.



Rys. 3.1. Schemat tworzenia uwodnionych faz podczas hydratacji cementu według Kurdowskiego [91].

Rozkład ettringitu w podwyższonej temperaturze przebiega szybciej przy dużej zawartości alkaliów, ponieważ ze zwiększeniem stężenia alkaliów w fazie ciekłej, dla zapewnienia trwałości ettringitu, konieczna jest większa zawartość siarczanów w roztworze [27]. Rozkład pierwotnego ettringitu nie jest całkowity i w stwardniałym betonie występują zarówno ettringit, jak i monosiarczan (rys. 3.1). Podczas pierwszych godzin hydratacji pokrój i wielkość kryształów ettringitu i monosiarczanu na ogół zmieniają się w zależności od składu roztworu, co ma wpływ na wiązanie cementu [107].

W betonie dojrzewającym w normalnych warunkach tworzenie ettringitu rozpoczyna się już w pierwszych minutach hydratacji i proces ten trwa prawie 24 godziny. Ettringit $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ tworzy na ogół kryształy o pokroju heksagonalnym. Zgodnie z modelem przedstawionym przez Taylora [192], strukturę tych kryształów tworzą kolumny kationów o składzie $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12H_2O\}^{3+}$. Oktaedry $Al(OH)_6^{3-}$ mają od góry wspólną krawędź z wielościanami CaO_6 , w ten sposób jony glinu są powiązane z jonami Ca^{2+} , za pomocą wspólnych jonów OH^- . W lukach pomiędzy kolumnami rozmieszczone są tetraedry SO_4^{2-} i pozostałe cząsteczki wody. Część cząsteczek wody związana jest słabo w strukturze ettringitu, może więc łatwo ulegać odszczepieniu podczas spadku wilgotności czy zwiększenia temperatury, co wyjaśnia różną zawartość wody w tej fazie.

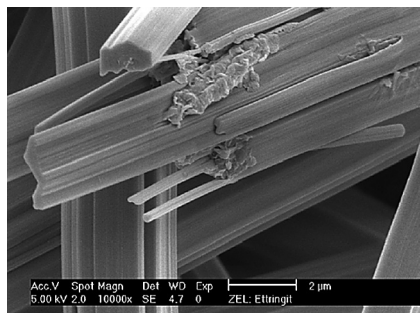


Rys. 3.2. Model struktury ettringitu według Neubauer'a [184].

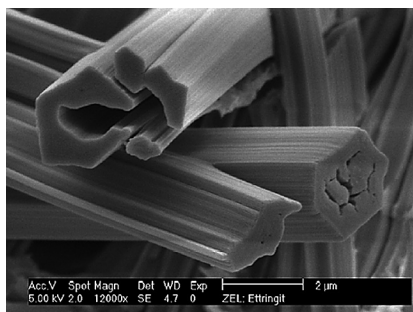
3.2. ETTRINGIT W STWARDNIAŁYM BETONIE

Badania w mikroskopie skaningowym wykazują, że ettringit występuje w betonie w różnych formach, często jako kuliste skupienia złożone ze spilśnionych lub równoległych igieł o różnych rozmiarach (rys. 3.3 i 3.4). Pokrój kryształów

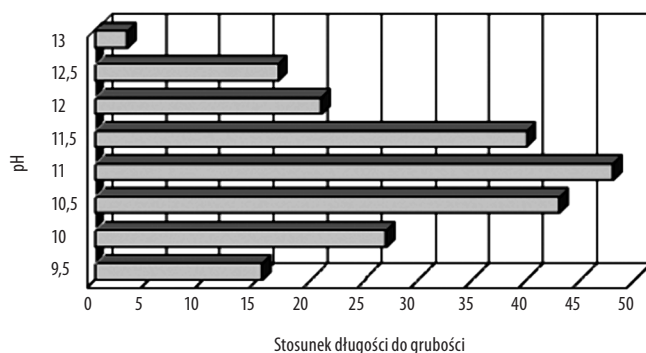
ettringitu krystalizującego w wolnej przestrzeni np. w porach, ma typową postać igieł. Przyczyna występowania ettringitu w wielu różnych postaciach nie została dotychczas w pełni wyjaśniona. Zaobserwowano, że na tworzenie różnych form ettringitu mają wpływ takie czynniki, jak warunki cieplno-wilgotnościowe,



Rys. 3.3. Wysmukłe kryształy ettringitu o grubości w zakresie od 0,02 do 0,20 μm , ułożone poziomo, blisko siebie i tworzące grube, igiełkowate formy; ESEM [184].



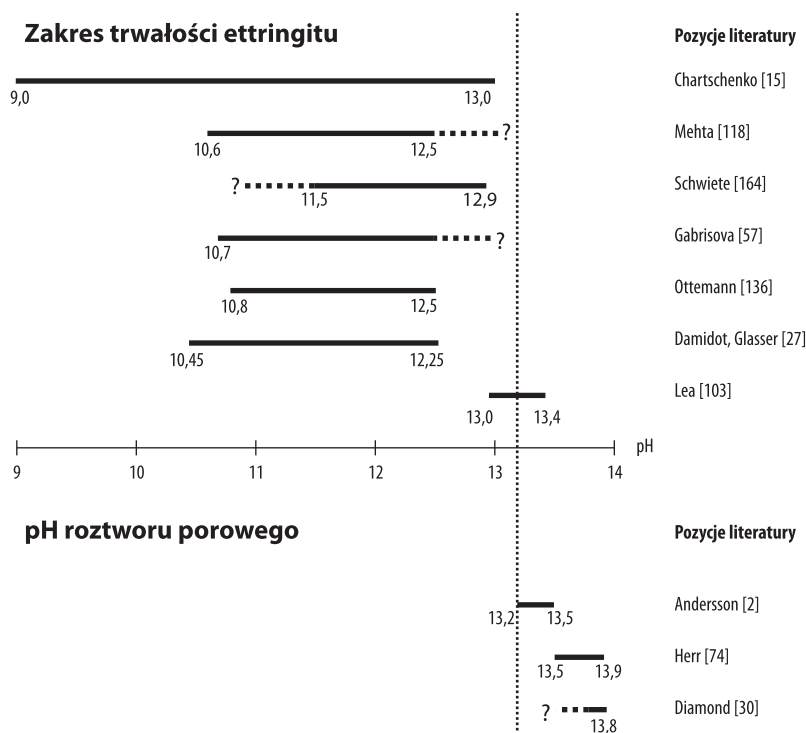
Rys. 3.4. Wysmukłe kryształy ettringitu tworzące igły o przekroju heksagonalnym i grubości około 2 μm ; ESEM [184].



Rys. 3.5. Wpływ pH na zmianę pokroju kryształów ettringitu (stosunek długości do grubości) [15].

skład, stężenie, i pH roztworów w porach betonu [57, 117], jak również warunki powstawania, roztwory stałe z jonami domieszkowymi itp. Stosunek długości do grubości syntetycznych kryształów ettringitu wyraźnie zależy od pH w roztworze, w którym przebiega reakcja [15]. Długie włókna powstają przy pH między 10 i 12, a mikrokryształiczny ettringit występuje przy pH przekraczającym 13,0.

Mehta [117] opisał dwie odmiany ettringitu, które różniły się pokrojem i rozmiarami. Do odmiany I zaliczył kryształy ettringitu tworzące długie listewki, o długości od 10 do 100 μm i różnej grubości, krystalizujące przy stosunkowo małym stężeniu jonów hydroksylowych (w roztworze o małym pH). Uważa on, że ettringit typu I nie jest ekspansywny, a stwardniały zaczyn cementowy zawierający znaczną ilość dużych kryształów ettringitu, charakteryzuje się dużą wytrzymałością i nie wykazuje ekspansji. Kryształy podobne do pręcików o długości od 1 do 2 μm i grubości od 0,1 do 0,2 μm czy mniejszej, tworzące się przy wysokim stężeniu jonów wodorotlenowych, podczas hydratacji cementu zostały określone przez Mehtę jako ettringit typu II. Ten typ mikrokryształicznego ettringitu może powodować ekspansję w wyniku absorpcji wody.



Rys. 3.6. Trwałość ettringitu w zależności od pH roztworu w porach betonu [184].

Mikroskopia skaningowa połączona z analizą rentgenowską w mikroobszarze pozwala na obserwację rozmieszczenia ettringitu w mikrostrukturze, na przykład w porach kapilarnych, porach powietrznych czy strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn. W wielu przypadkach, mikrokryształiczny ettringit nie jest wykrywany w betonie metodą analizy rentgenowskiej czy termicznej analizy różnicowej.

Porównując opublikowane dane dotyczące zakresu trwałości ettringitu [15, 57, 103] i składu roztworu w porach stwardniałego zaczynu cementowego [74, 183] w zaprawie, czy betonie można stwierdzić wpływ środowiska otaczającego na uwodnione fazy (rys. 3.6).

W betonach dojrzałych, eksploatowanych w warunkach powietrzno-suchych, ettringit jest wykrywany często po wielu latach. Jednak, o ile beton był narażony uprzednio na zmienne warunki wilgotnościowe, kryształy ettringitu mogą być obserwowane w porach już po krótkim czasie (6 miesięcy). Może to świadczyć o znacznym pogorszeniu właściwości stwardniałego betonu. Jasne warstwy złożone z ettringitu często występują na powierzchni kruszywa. W betonie naparzanym czy suszonym w podwyższonej temperaturze więcej ettringitu gromadzi się w porach i w strefie kontaktowej między kruszywem i stwardniałym zaczynem cementowym. W betonie o zniszczonej mikrostrukturze, ettringit występuje także w rysach.

4. WYSTĘPOWANIE SIARCZANÓW W KLINKIERZE CEMENTOWYM

4.1. FAZY KLINKIERU CEMENTOWEGO ZAWIERAJĄCE SIARCZANY

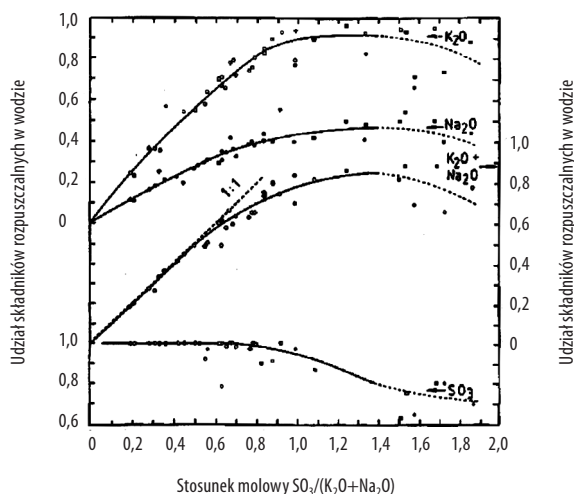
Siarka w procesie klinkieryzacji wykazuje największe powinowactwo do alkaliów i przy stosunku molowym $(K_2O + Na_2O)/SO_3 < 1$ tworzą się przede wszystkim siarczany sodu i potasu. Potas tworzy siarczan (K_2SO_4) lub powstają sole podwójne: aftitalit ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) czy langbeinit wapniowy ($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$) [114]. Siarczan sodu może występować w soli podwójnej jako aftitalit, tylko przy niezwykle małym stosunku K do Na w klinkierze może powstawać Na_2SO_4 [192]. Natomiast siarczan wapnia może tworzyć własną fazę anhydrytu lub częściej podwójny siarczan potasowo-wapniowy (langbeinit wapniowy) [80, 153, 187]. Środowisko panujące w piecu do prażenia klinkieru ma wpływ na rodzaj powstających soli podwójnych. Langbeinit wapniowy powstaje w atmosferze utleniającej, a aftitalit w warunkach redukujących [56], jednak decydujący wpływ ma stosunek molowy Na_2O_e/SO_3 .

Na rozmieszczanie siarczanów w składnikach klinkieru cementowego w znacznym stopniu wpływa stosunek molowy SO_3 do K_2O i Na_2O . Gdy stosunek ten jest mniejszy od 1, K_2O ma większe powinowactwo niż Na_2O do SO_3 , a część K_2O , która jest rozpuszczalna w wodzie jest zwykle około dwukrotnie większa niż odpowiednia ilość Na_2O . Dla stosunku molowego SO_3 do $(K_2O + Na_2O)$ mniejszego od 0,5 ilość rozpuszczalnego w wodzie SO_3 i rozpuszczalnych w wodzie $K_2O + Na_2O$ są w przybliżeniu równe, co wykazuje, że cała zawartość SO_3 występuje w siarczanych sodu i potasu. Dla stosunku molowego zawartego pomiędzy 0,5 i 1,0 niemal cała zawartość SO_3 jest zazwyczaj rozpuszczalna w wodzie, ale zawartość rozpuszczalnego w wodzie $K_2O + Na_2O$ jest mniejsza molowo od rozpuszczalnego w wodzie SO_3 , co wskazuje na obecność $C_2K_2\bar{S}_3$. Udziały K_2O i Na_2O rozpuszczalne w wodzie zbliżają się odpowiednio do 1,0 i 0,5 przy stosunkach molowych siarczanu do alkaliów bliskich 1,5.

Pollit i Braun [153] określili doświadczalnie rozmieszczenie alkaliów i SO_3 w wielu klinkierach przemysłowych i laboratoryjnych. Dane zebrane przez Taylora [192] z ich prac pokazano na rysunku 4.1. Przedstawione krzywe na rysunku 4.1. pozwalają na określenie prawdopodobnych zawartości rozpuszczalnych w wodzie K_2O i Na_2O i SO_3 , jeśli znamy ich zawartość w klinkierze. Dla większości klinkierów główną fazą siarczanową będzie aftitalit o stosunku $K : Na = 3,0$, a także niewielka zawartość siarczanu potasu lub $C_2K_2\bar{S}_3$ lub obu tych faz.

W tabelicy 4.1 zestawiono znane fazy klinkieru cementowego zawierające siarczany, ze wskazaniem stopnia uwalniania z nich siarczanów. Wiele surowców zawiera więcej K_2O niż Na_2O , stąd rzadko w klinkierze występuje tenardyt oraz anhydryt. Anhydryt jest strukturalnie identyczny z naturalnym anhydrytem II, który może występować jako przypadkowe zanieczyszczenie lub celowy dodatek kontrolujący czas wiązania i poprawiający wczesną wytrzymałość. Dane dotyczące stopnia reaktywności anhydrytu zawartego w klinkierze oraz analizy XRD [71] zaczynów zawierających go pokazały, że przereagowuje on w ciągu 24 godzin. Inne badania [122] pokazują, że w zawiesinach z C_3A , langbeinitem wapniowym i CH, anhydryt, który był prażony w $1400^\circ C$ reagował podobnie jak naturalny anhydryt, natomiast wyprażony w $600^\circ C$ reagował dużo szybciej.

Jednak klinkier cementowy o normalnym składzie z reguły nie zawiera anhydrytu [88, 122], ponieważ w temperaturze wypalania $1450^\circ C$, $CaSO_4$ ulega rozpadowi na CaO , SO_2 i tlen. Tylko w klinkierach zawierających $C_4A_3\bar{S}$, które są wyprażone w temperaturze około $1300^\circ C$ i są stosowane do produkcji cementów belitowo-siarczanowych lub ekspansywnych, anhydryt może występować w małych ilościach.



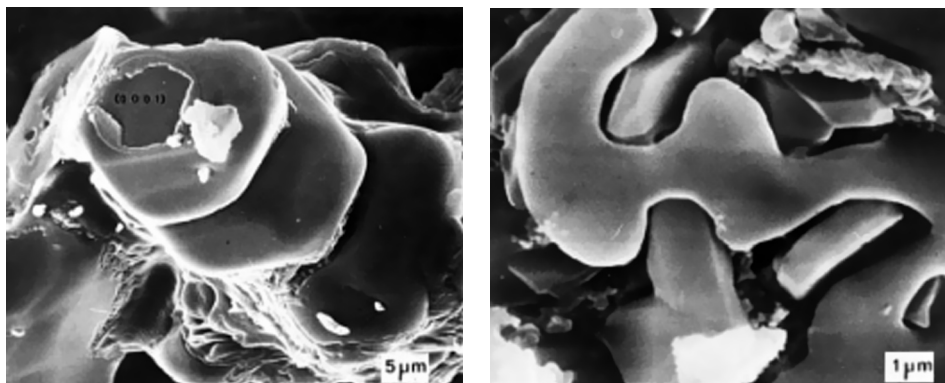
Rys. 4.1. Udziały molowe K_2O , Na_2O , $K_2O + Na_2O$ i SO_3 rozpuszczalne w wodzie w zależności od stosunku molowego SO_3 do sumy $K_2O + Na_2O$ w klinkierach cementowych [192].

Klinkiery cementowe w Europie Centralnej prawie zawsze zawierają więcej alkaliów niż siarczanów, dlatego po wypaleniu klinkieru, SO_3 tworzy głównie siarczany sodu i potasu. K_2SO_4 jest niezależną fazą w klinkierze, pokrywającą kryształ alitu i inne minerały klinkierowe cienką warstwą. Potwierdzają to obserwacje pod mikroskopem skaningowym klinkieru, które wykazują, że siarczany sodu i potasu osadzają się na powierzchni faz klinkierowych (rys. 4.2),

prawdopodobnie w wyniku kondensacji z fazy gazowej w piecu obrotowym [153]. Siarczany te rozpuszczają się szybko w wodzie.

Tablica 4.1. Fazy klinkieru cementu portlandzkiego, w których występują siarczany [193].

Fazy	Stopień reakcji z wodą w zaczynie cementowym
Siarczany alkaliów	
K_2SO_4 (arkanit)	bardzo duży
$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (aftitalit)	bardzo duży
Na_2SO_4 (thenardyt)	bardzo duży
$K_2SO_4 \cdot 2 CaSO_4$ (langbeinit wapniowy)	bardzo duży
$CaSO_4$ (anhydryt)	podobny do anhydrytu dodanego podczas mielenia cementu
Główne fazy klinkierowe w roztworze stałym	taki sam jak fazy, w której występuje

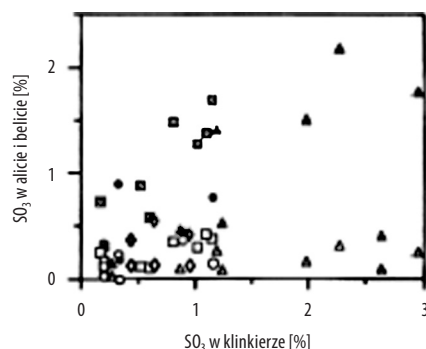


Rys. 4.2. Siarczan potasu pokrywający fazy klinkierowe [184].

4.2. ZAWARTOŚĆ SIARCZANÓW W GŁÓWNYCH FAZACH KLINKIEROWYCH

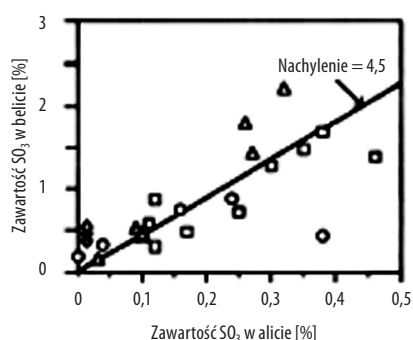
Po utworzeniu siarczanów sodu i potasu pozostała siarka jest wiązana w fazach klinkieru cementowego. Analiza rentgenowska pokazuje, że siarczany mogą występować w alicie, belicie oraz żelazianach. Siarczany występujące w żelazianach są pomijane w rozważaniach, ze względu na zbyt małe ich zawartości. Na rysunku 4.3. przedstawiono zależność zawartości SO_3 (w % masy) w alicie i belicie od zawartości SO_3 w klinkierze [11, 71]. Analizowane klinkiery zawierające poniżej 2% SO_3 , były klinkierami przemysłowymi, a klinkiery z większą

zawartością SO_3 klinkierami laboratoryjnymi. Zawartość SO_3 większa niż 3% rzadko występuje w klinkierach przemysłowych. W klinkierach zawierających ponad 3% SO_3 , zawartość siarczanu w alicie jest mniejsza od 0,5%, a w belicie rzadko przekracza 2%.



Rys. 4.3. Zależność zawartości SO_3 w % masy w alicie i belicie od zawartości SO_3 w klinkierze [193] (alit $\triangle \square \diamond$), (belit $\blacktriangle \blacksquare \blacklozenge$).

Na zawartość SO_3 w fazach krzemianowych wpływa prawdopodobnie nie tylko całkowita zawartość siarczanu w klinkierze. Przedstawiona na rysunku 4.4 zawartość SO_3 w alicie w zależności od zawartości siarczanów w belicie w tych samych klinkierach wykazuje, że zawartość SO_3 w belicie jest przeważnie cztery do pięciu razy większa niż w alicie, odwrotnie niż stosunek alitu do belitu w większości klinkierów przemysłowych.



Rys. 4.4. Zawartości SO_3 w alicie w zależności od zawartości siarczanów w belicie w tych samych klinkierach [193] ($\triangle$ dane z pracy [71]; $\square$ dane z pracy [67]).

W ostatnich latach, zaobserwowano [33, 123], że zarysowania w eksploataowanym betonie dojrzewającym w normalnej temperaturze mogą być spowodowane przez opóźnione powstawanie ettringitu. To z kolei może być spowodowane zbyt

dużą całkowitą zawartością SO_3 w cemencie, zbyt dużą jego zawartością w klinkierze czy występowaniem w klinkierze znacznej ilości faz, z których siarczany powoli przechodzą do fazy ciekłej. Uważa się, że tymi fazami mogą być anhydryt i krzemiany.

Siarczany występujące w klinkierze mogą być wewnętrznym źródłem jonów siarczanowych [76]. Jony te mogą być uwalniane podczas hydratacji składników klinkieru i mogą powodować powstawanie ettringitu w stwardniałym betonie, bez dodatkowego, zewnętrznego źródła siarczanów. W klinkierach przemysłowych tylko mała ilość siarczanów, mniejsza niż 0,5%, znajduje się w fazach klinkierowych i jest uwalniana podczas procesu hydratacji.

Ilość SO_3 , która może wbudować się do struktury alitu i belitu jest ograniczona przez zdolność tych faz do tworzenia roztworów stałych. Nadmiar SO_3 większy od zawartego w tych fazach, czy w siarczanach sodu i potasu i langbeinicie wapniowym, może występować w anhydrylicie. Siarczany wchodzące w skład alitu, jak i związane w anhydrylicie, nie mogą być przyczyną powstawania ettringitu w stwardniałym betonie z powodu względnie dużej szybkości reakcji tych faz z wodą jak to wykazali Klemm i Miller [89]. Natomiast belit reagujący z wodą względnie wolno, a występujące w ziarnach belitu inkluzje anhydrytu, jak wykazał Kurdowski [92] mogą być przyczyną opóźnionego uwalniania jonów siarczanowych i destrukcji spowodowanej powstawaniem ettringitu. Zarówno mikroanaliza rentgenowska, jak i dane z ekstrakcji pokazują, że z wyjątkiem klinkieru z bardzo dużą zawartością belitu, zawartość SO_3 w tej fazie prawdopodobnie nie przekracza 0,5%. W ciągu 28 dni może przereagować połowa belitu, stąd później może przechodzić do fazy ciekłej mniej niż 0,3% SO_3 . Jest mało prawdopodobne, aby ettringit tworzony z tak małej ilości SO_3 czy z dodatkowej małej ilości siarczanów alkaliów zamkniętych w innych fazach powodował destrukcję betonu.

Oszacowano, że część SO_3 większa niż 1,0% w klinkierze nie jest rozpuszczalna w wodzie lub w rzeczywistości wolno rozpuszczalna [192]. Uszkodzenie mikrostruktury betonu nie naparzanego, w wyniku opóźnionego tworzenia ettringitu, może być zmniejszone przez zastosowanie klinkieru zawierającego mniej niż 1% SO_3 , a destrukcja spowodowana dużą zawartością siarczanów w klinkierze może być zminimalizowana lub wyeliminowana przez dojrzewanie betonu w środowisku o niskiej wilgotności. Brakuje jednak danych dotyczących eksploatowanych betonów wykonanych z cementów otrzymanych z klinkierów o zwiększonej zawartości siarczanu wapniowego [77].

W strukturze krzemianów siarka i glin zastępują krzemionkę, ładunek jest równoważony głównie przez podstawienie $2\text{Al}^{3+} + \text{S}^{6+} \rightarrow 3\text{Si}^{4+}$ [12]. Można oczekiwać, że stosunek Al/S w klinkierach belitowych wyniesie około 2, co potwierdza mikroanaliza rentgenowska [11, 71]. Podczas hydratacji belitu, glin i siarczany tworzą fazy siarczanoglinianów, powstaje głównie monosiarczan, a nie ettringit [124].

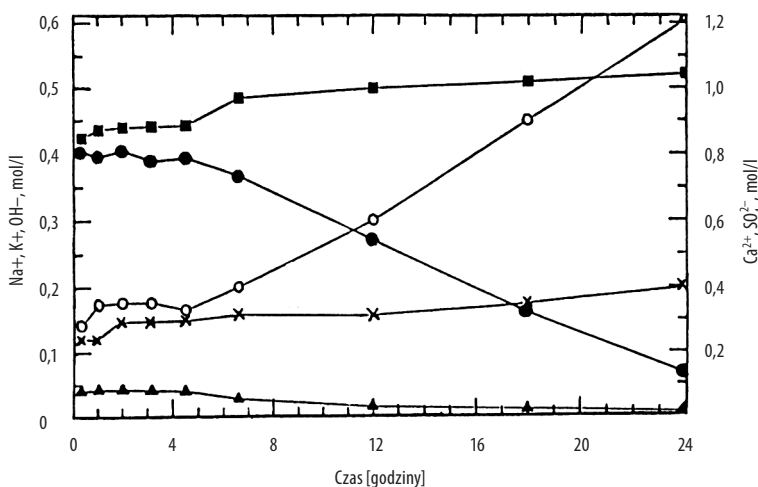
Zestawienie wyników badań klinkierów nie potwierdza hipotezy, że w cementach zarówno całkowita zawartość SO_3 w klinkierze jak i jego występowanie w fazach klinkieru, jest prawdopodobnym źródłem zniszczenia poprzez opóźnione tworzenie ettringitu w betonie nie dojrzewającym w podwyższonej temperaturze [193].

5. ROZTWÓR W PORACH STWARDNIAŁEGO ZACZYNU CEMENTOWEGO

5.1. SKŁAD ROZTWORU W PORACH

Wydaje się, że skład roztworu w porach betonu jest ściśle powiązany z trwałością ettringitu. Skład roztworu w porach betonu można oznaczyć po wydzieleniu fazy ciekłej przez jej wyciskanie ze stwardniałego zaczynu cementowego pod wysokim ciśnieniem od 320 MPa do 375 MPa [2]. Zmiany składu fazy ciekłej w zaczynie z cementu o dużej zawartości alkaliów ($\text{Na}_2\text{O}_e = 0,91\%$, $w/c = 0,5$) we wczesnym okresie hydratacji przedstawiono na rysunku 5.1.

Stężenie jonów wapnia utrzymuje się początkowo na poziomie około 0,02 mola na liter w ciągu pierwszych kilku godzin, a następnie pod koniec pierwszego dnia zmniejsza się do około 0,005 mola na liter. Jony sodu i potasu mają początkowo dużo większe stężenie, około 0,42 mola na liter dla K^+ i 0,13 mola na liter dla Na^+ . W przeciwieństwie do spadku stężenia jonów Ca^{2+} , stężenie jonów sodu i potasu zwiększa się z czasem, początkowo powoli w pierwszych 5 godzinach, a później szybciej. Z końcem pierwszego dnia stężenie K^+ może osiągać 0,52 mola na liter, a stężenie Na^+ 0,2 mola na liter [30].

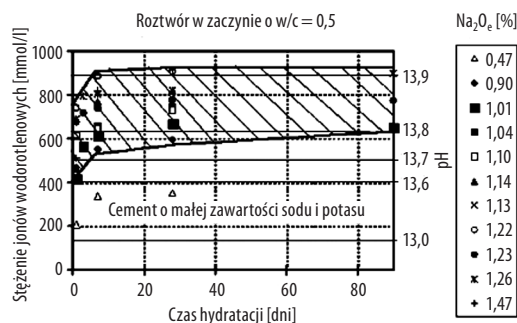


Rys. 5.1. Zmiany stężenia wybranych jonów w roztworze wypełniającym pory w zaczynie cementowym, w pierwszym dniu hydratacji [150].

Interesujące są wartości stężeń anionów. Stężenie jonu siarczanowego w tym roztworze jest bardzo duże 0,8 mola na litr, o wiele większe niż spodziewane w wyniku rozpuszczania gipsu. Stężenie to utrzymuje się przez około 5 godzin, potem następuje początek szybkiego spadku stężenia jonów siarczanowych. W tym samym czasie stężenie jonów OH^- , które jest mniej więcej niezmiennie i wynosi około 0,17 mola na litr, zaczyna szybko wzrastać. Stężenia anionów po 5 godzinach od początku hydratacji odzwierciedlają stan, w którym rozpoczyna się wytrącanie ettringitu, który wiąże jony siarczanowe, zaś jony OH^- oddawane do roztworu utrzymują równowagę między anionami i kationami. Po około 24 godzinach stężenie jonów OH^- zwiększa się do około 0,6 mola na litr, a stężenie SO_4^{2-} spada poniżej 0,14 mola na litr. Po jednej dobie roztwór zawiera głównie rozpuszczone wodorotlenki sodu i potasu z niewielką tylko ilością innych składników. Stężenia wodorotlenków alkaliów mogą nieco wzrastać w ciągu kilku następnych tygodni, jeżeli dodatkowe ilości alkaliów są uwalniane z faz cementowych, a woda jest wiązana przez produkty hydratacji. Stężenia K^+ , Na^+ , OH^- utrzymują się na wysokim poziomie i faza ciekła staje się w zasadzie roztworem wodorotlenków sodu i potasu [91]. Taylor [192] podaje, że typowe stężenia wynoszą odpowiednio: dla Na^+ 0,05–0,2 mola na litr; dla K^+ 0,2–0,5 mola na litr, a pH 13,4–13,8. Stężenia te utrzymują się na niezmiennym poziomie przez bardzo długi czas. Stężenie jonów SO_4^{2-} w większości zaczynów spada prawie do zera, lecz w późniejszych okresach zaczyna nieznacznie wzrastać, a stężenie jonów OH^- wzrasta równowagowo do stężeń jonów sodu i potasu. Ponadto roztwór wypełniający pory jest w zasadzie stężonym roztworem wodorotlenków sodu i potasu zawierającym mało jonów wapnia i śladowe stężenia glinu, żelaza i krzemionki [128].

We wczesnej fazie hydratacji tak długo, jak są obecne niezhydratyzowane fazy cementu, ciągle zachodzą procesy rozpuszczania i wytrącania, a jony w roztworze nie są w równowadze termodynamicznej z fazą stałą. Najczęściej wyniki badań dotyczą hydratacji po 28 dniach. Dalszy przebieg zmian stężenia jonów pokazuje, że dla wielu cementów po tym okresie obserwuje się małe zmiany w składzie roztworu w porach.

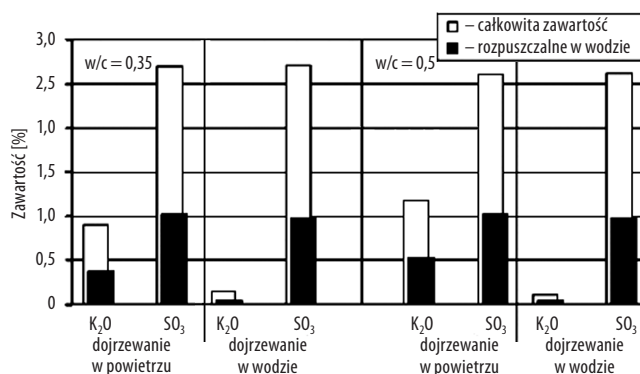
Główna część alkaliów przechodzi do roztworu na początku hydratacji. Późniejsze zwiększenie stężenia jest przypisywane spadkowi zawartości fazy ciekłej w wyniku hydratacji. Przy $w/c = 0,5$, pH roztworu w stwardniałym zaczynie cementowym w większości cementów portlandzkich (wyłączając cementy z małą zawartością alkaliów) jest wyższe niż 13,6 już po 1 dniu. Z powodu dalszego zmniejszania się fazy ciekłej podczas hydratacji, pH zwiększa się stopniowo i osiąga 13,8 po 28 dniach (rys. 5.2). W praktyce są stosowane często znacznie niższe wartości w/c , stąd stężenia jonów są dużo wyższe z powodu małej zawartości fazy ciekłej. Roztwór otaczający uwodnione fazy wykazuje stężenie jonów hydroksylowych większe od 600 mmol/litr.



Rys. 5.2. Stężenia jonów OH^- i wartości pH w roztworze porowym dla różnych cementów CEM I (CEM I 32,5 $\blacktriangle$, $\bullet$, $\blacksquare$), (CEM I 42,5 $\triangle$, $\circ$, $\square$, $\times$) [184]

5.2. WPŁYW CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH NA SKŁAD ROZTWORU W PORACH

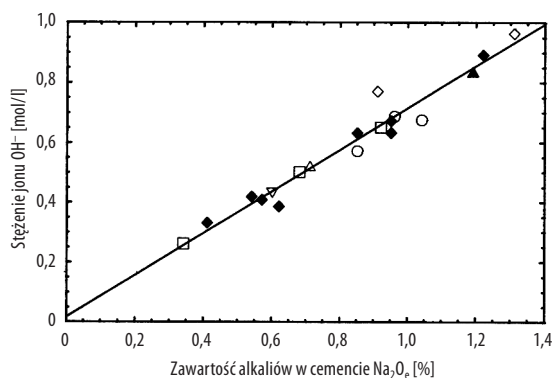
W elementach betonowych narażonych na naturalne zmiany klimatu podczas eksploatacji, skład roztworu w porach zmienia się nieuchronnie z powodu wpływu wilgotności. Proces biegnie wolniej w mniej przepuszczalnych betonach i obejmuje głównie obszary powierzchniowe, natomiast duża porowatość kapilarna i mikrouszkodzenia mogą wspomagać ten proces w głębie położonych fragmentach betonu. Powoduje to zmniejszenie zawartości alkaliów i związanej z nimi zawartości jonów OH^- w roztworze. Po 1 roku dojrzewania zaprawy czy zaczynu w wodzie zawartość alkaliów w fazie ciekłej ulega znacznemu zmniejszeniu (rys. 5.3), powodując spadek pH roztworu.



Rys. 5.3. Zawartość alkaliów i siarczanów w betonie po 1 roku dojrzewania w wodzie i powietrzu [184].

Ponadto w zaprawie dojrzewającej w wodzie, zawartość alkaliów związanych jest niższa niż w zaprawie dojrzewającej w powietrzu, co może świadczyć, że początkowo związane alkalia w produktach hydratacji cementu mogą także

ulegać częściowemu rozpuszczaniu. Zawartość Na_2O , która zwykle wynosi około 1/5 zawartości K_2O , ulega zmniejszeniu w podobnych proporcjach, jak zawartość K_2O . Na skład fazy ciekłej i zmniejszenie pH mogą wpływać, oprócz warunków zewnętrznych, inne procesy takie jak włączanie alkaliów w produkty reakcji, ich adsorpcja w fazie C-S-H oraz wiązanie alkaliów w żel w reakcji alkaliów z kruszewym krzemionkowym. Z drugiej strony, zawartość siarczanów w zaczynie ulega małym zmianom, niezależnie od warunków dojrzewania.



Rys. 5.4. Stężenie jonu OH^- w roztworze wypełniającym pory w zaczynach i zaprawach o $w/c = 0,5$ w funkcji zawartości sodu i potasu w cemencie [31].

Stężenie jonów hydroksylowych w roztworze wypełniającym pory zapraw i zaczynów zarówno po 30 dniach [186], jak i po 180 dniach [90] w funkcji zawartości alkaliów w cemencie jest zależnością liniową. Stężenia sodu i potasu zmieniały się w poszczególnych roztworach od 0,322 mola na liter do 0,965 mola na liter, w zależności od zawartości alkaliów w cemencie. Wartość pH roztworów wynosiła od 13,4 do 14,0, z tym, że faza ciekła w zaprawach z cementami o małej zawartości alkaliów miała pH mniejsze od 13,6, a z cementami o dużej zawartości alkaliów większe od 13,6. Z zależności pokazanej na rysunku 5.4, przynajmniej w przypadku betonów o $w/c = 0,5$, można prognozować stężenie jonów OH^- w fazie ciekłej.

Przy braku dopływu wilgoci i zmian wywołanych innymi reakcjami, stężenie wodorotlenków sodu i potasu nie zmieniało się i odzwierciedlało zawartość alkaliów w cemencie i zawartość cementu w betonie. Dalsze zmiany stężeń wodorotlenków sodu i potasu w roztworach wypełniających pory w zaczynie cementowym są nieregularne i zwykle nieznaczne. Może wystąpić niewielki spadek zawartości tych jonów, ale w zasadzie w ciągu około miesiąca roztwory wypełniające pory pozostają w quasi-równowadze z zaczynem. Duschesne i Berube [39] zanotowali większe stężenia alkaliów w fazie ciekłej zaczynu cementowego, a stężenie jonów hydroksylowych w przypadku cementu o dużej zawartości alkaliów ($\text{Na}_2\text{O}_e = 1,05\%$) wynosiło 0,689 mola na liter po 7 dniach dojrzewania zaczynu i wzrosło do 0,92 mola na liter po 545 dniach hydratacji.

Przewidywane stężenia wodorotlenku sodu i potasu mogą być większe, jeśli beton został wysuszony. Te wyniki eksperymentalne [186] znalazły potwierdzenie w teoretycznych obliczeniach przeprowadzonych przez Taylora [188], który obliczył przewidywane stężenie jonów sodu i potasu w roztworze w porach, przy założeniu, że wszystkie alkalia z cementu przechodzą do roztworu. Stwierdził on, że tylko 42% alkaliów występuje w roztworze w porach, a pozostała ilość jest związana w produktach hydratacji. Z kolei Berube i inni [8] wykazali, że gdy hydratacja jest zakończona około 40% alkaliów znajduje się w produktach hydratacji. Rozbieżności w obserwowanych stężeniach wynikają z faktu, że w betonach poziom stężenia wodorotlenków sodu i potasu w roztworze wypełniającym pory zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od zawartości alkaliów w zastosowanym cemencie, zawartości cementu w betonie i stosunku w/c w mieszance betonowej.

W zasadzie po długim czasie dojrzewania zawartość alkaliów w roztworze wypełniającym pory zmierza do wartości bliskich 70 do 80% całkowitej zawartości alkaliów w cemencie. Z czasem, przy większym udziale zhydratyzowanych faz cementowych, mniej pozostaje fazy ciekłej, stąd obserwuje się zwiększone stężenie alkaliów. Gdy nie jest stosowane suszenie lub inne specjalne zabiegi można oczekiwać, że stężenie alkaliów w roztworze wypełniającym pory będzie się zmieniać od około 0,35 mola na litr – w przypadku betonu z cementu o małej zawartości alkaliów do nieco ponad 1 mol na litr – dla betonu z cementu o dużej zawartości alkaliów i przy małej zawartości wody [188]. Suszenie może powodować, że w pewnych obszarach w betonie powstaną lokalne stężenia wyższe niż stężenia średnie. Większość wyników badań wykazuje, że z czasem hydratacji zawartość alkaliów w roztworze zmniejsza się. Także alkalia z niektórych rodzajów kruszywa mogą przechodzić do roztworu w porach betonu, zwiększając zawartość wodorotlenków sodu i potasu w roztworze.

6. MECHANIZM EKSPANSJI BETONU ZWIĄZANEJ Z OPÓŹNIONYM POWSTAWANIEM ETTRINGITU

Obecnie istnieje kilka głównych hipotez wyjaśniających mechanizm ekspansji betonu spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu. Poniżej przedstawiono zagadnienie opóźnionego powstawania ettringitu i aktualny stan wiedzy dotyczącej mechanizmu związanej z nim ekspansji.

6.1. HIPOTEZA EKSPANSJI ZACZYNU CEMENTOWEGO I HIPOTEZA CIŚNIENIA WZROSTU KRYSZTAŁÓW

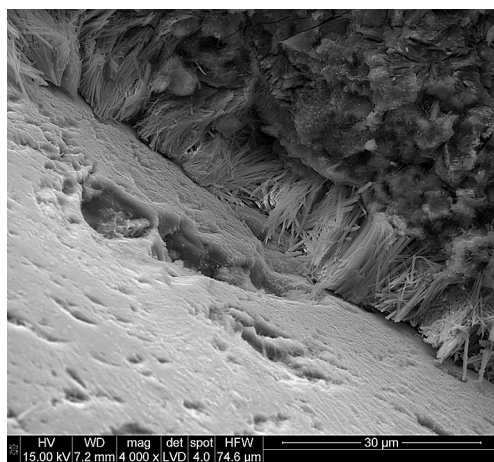
W dyskusjach nad mechanizmem opóźnionego powstawania ettringitu najczęściej rozważa się czy pustki w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn, zwykle wypełnione kryształami ettringitu, są spowodowane przez naprężenie wytworzone podczas wzrostu w nich tych kryształów (hipoteza ciśnienia wzrostu kryształów), czy są tworzone wyraźnie wcześniej w tej strefie w wyniku ogólnej ekspansji zaczynu cementowego spowodowanej tworzeniem ettringitu (hipoteza ekspansji zaczynu).

Hipoteza ciśnienia wzrostu kryształów została po raz pierwszy zaproponowana we wcześniejszych pracach dotyczących opóźnionego powstawania ettringitu przez Heinza i Ludwiga [69, 70]. Wykazano pozytywną korelację między ekspansją i zwiększeniem intensywności refleksów ettringitu na rentgenogramach. Obserwując mikrostrukturę betonu stwierdzono, że strefa kontaktowa pomiędzy kruszywem i zaczynem cementowym jest obszarem, w którym powstaje ettringit w wyniku rekrystalizacji i w ten sposób wytwarza ciśnienie ekspansji. Day [28] wyjaśnia w swojej pracy, że podobne strefy przejściowe, jak strefa kontaktowa kruszywo–zaczyn, w których występuje granica rozdziału pomiędzy fazami o wyraźnie różnych właściwościach, mogą być rozważane jako obszar początkowej destrukcji. Grabowski i inni [64] zastosowali metodę Duggana, pozwalającą na szybkie określenie możliwości ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu. W metodzie Duggana [41] próbki zaprawy po naporzaniu są poddawane 3 cyklom suszenia w 82°C i nawilżania w wodzie w 20°C. Uzyskane wyniki badań w tej metodzie pozwoliły na stwierdzenie, że na właściwości ekspansyjne zaprawy wpływa nie tylko zawartość, ale i morfologia ettringitu, a także jego rozmieszczenie w porach, rysach i matrycy cementowej. Autorzy ci uważają, że naprężenia ekspansji są wytwarzane w wyniku opóźnionej

krystalizacji ettringitu z fazy koloidalnej, bezpośrednio na powierzchni ziaren kruszywa, z utworzeniem grubej warstwy kryształów, zorientowanych prostopadle do powierzchni kruszywa (rys. 6.1).

Natomiast, wcześniej Johansen i inni [81] wysunęli odmienną hipotezę ekspansji zaczynu, wykazując, że szerokość pustek wokół ziaren kruszywa jest prawie zawsze wprost proporcjonalna do rozmiaru ziaren, chociaż pustki te nie zawsze są wypełnione kryształami ettringitu. Według Skalnego i innych [180] (rys. 6.2) stwardniały zaczyn cementowy rozszerzając się, odsuwa się od granicy z kruszywem. Zakładając, że kruszywo nie rozszerza się, w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn tworzą się w wyniku tego procesu pustki o szerokości proporcjonalnej do wielkości ziaren kruszywa. Dlatego też powszechnie obserwuje się, że brzeg rozszerzającego się zaczynu cementowego jest odwzorowaniem zarysu ziarna kruszywa.

Pade i inni [149] ustalili zależność między szerokością pustek wokół ziaren kruszywa i ich średnicą. W pęczniejącej zaprawie zależność między szerokością pustek i średnicą ziaren kruszywa jest funkcją liniową o współczynniku nachylenia 0,008. Przedstawiający oszacowanie stopnia ekspansji, całkowity pomiar ekspansji odpowiadający jednokierunkowemu wydłużeniu próbek do sumy szerokości pustek wokół ziaren kruszywa jest zależnością liniową o współczynniku nachylenia równym 2. Wynikająca z tych obliczeń ekspansja wynosiła 1,6% i była prawie równa zmierzonej, wynoszącej 1,54%.

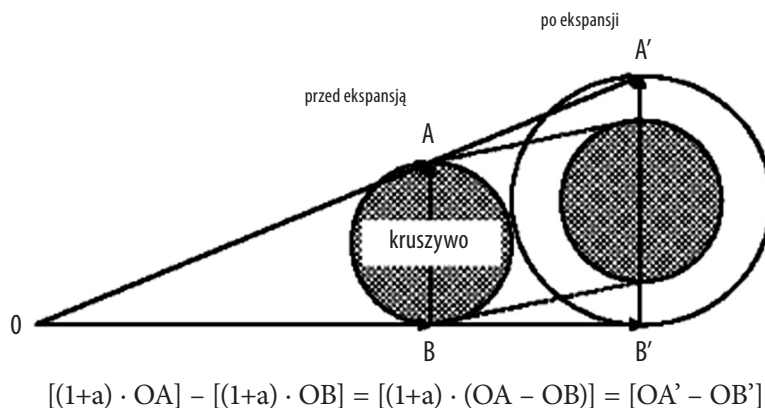


Rys. 6.1. Mikrostruktura zaprawy o ekspansji 1,3% spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu, SEM, warstwy kryształów ettringitu są ułożone prostopadle do powierzchni kruszywa (K) (badania własne autorki).

Także Johansen i Osbeck [82] stwierdzili występowanie pustek wokół ziaren kruszywa obserwowanych w zaprawie o ekspansji przekraczającej 10% i uznali te wyniki badań za dowód doświadczalny nie potwierdzający hipotezy powstawania

naprężeń w wyniku wzrostu kryształów. Famy i Taylor [46] również obserwowali w zaprawach o różnym stopniu ekspansji występowanie pustych otoczek wokół ziaren kruszywa, a ich szerokość była zależna od stopnia ekspansji. Wynikami tych doświadczeń dodatkowo potwierdzono wiarygodność hipotezy jednorodnej ekspansji zaczynu.

a)



gdzie:

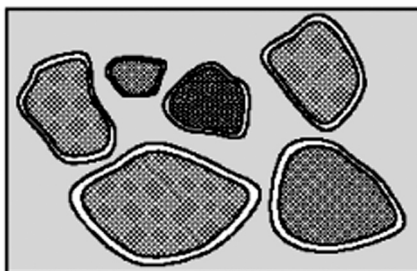
OA i OB – ciśnienie ekspansji w zaczynie;

a – współczynnik ekspansji;

[AB] – średnica ziarna kruszywa równa odległości między brzegami zaczynu przed ekspansją;

[A'B'] – odległość między brzegami zaczynu po ekspansji.

b)



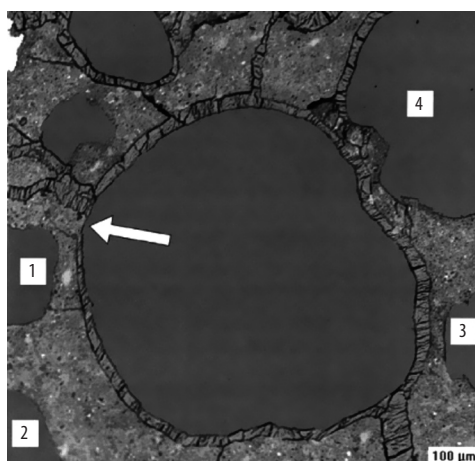
Rys. 6.2. Schemat przedstawiający tworzenie pustek otaczających ziarna kruszywa [180]:

a) wektorowo przedstawiona ekspansja zaczynu odpowiada ciśnieniu ekspansji w zaczynie;

b) graficzny obraz 15% ekspansji matrycy zaczynu względem obojętnych ziaren kruszywa.

Tymczasem Diamond [33] uważa, że ekspansja zaczynu nie jest jednorodna. Autor ten w badaniach wykazał, że pustki nie występują wokół wszystkich ziaren kruszywa (rys. 6.3) i mogą być częścią sieci mikrorys biegnących w zaczynie cementowym. Natomiast Lawrence [101] uważa, że ekspansja jest wynikiem

zarówno ekspansji zaczynu powodującej otwarcie mikrorys w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn, które stają się miejscami zarodkowania kryształów ettringitu jak i wzrostu kryształów ettringitu. W oparciu o opisaną przez Diamond’a [33] mikrostrukturę zaprawy, Sahu i inni [160] zaproponowali rozważenie występowania miejscowej, zamiast jednolitej czy jednorodnej ekspansji zaczynu. Uważają oni, że nawet nieznaczne zwiększenie temperatury dojrzewania może powodować niejednolity rozkład siarczanów oraz wystąpienie ekspansji zaczynu w małym obszarze.



Rys. 6.3. Mikrostruktura zaprawy zawierającej opóźniony ettringit, pęcznienie 1,9%, BSEM, [35], strzałka wskazuje położenie małych fragmentów pozostałych nienaruszonych obwódek (cyframi 1, 2, 3, 4 oznaczono ziarna kruszywa).

Zaprawa lub beton, jako materiały składające się z różnego rodzaju kruszyw i produktów hydratacji, wytwarzają niejednorodne naprężenia i zniekształcają rysy wytworzone wokół kruszywa podczas samorzutnych zmian liniowych zaczynu. Taylor i inni [194] uważają, że na ekspansję mają wpływ różnice w wytrzymałości strefy kontaktowej kruszywo–zaczyn oraz miejscowe zróżnicowanie stopnia hydratacji zaczynu.

Scrivener i inni [170] przedstawiając symulację liczbową modelu rys tworzonych w wyniku jednorodnej ekspansji zaczynu wykazali, że można utworzyć całkowicie losowy model rys pomimo jednoczesnego występowania początkowych rys w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn i jednorodnej ekspansji. Stąd hipoteza ekspansji zaczynu wydaje się być bardziej prawdopodobna niż hipoteza ciśnienia wzrostu kryształów ettringitu. Ponadto, potwierdzeniem hipotezy ekspansji zaczynu jest występowanie ekspansji zaczynu cementowego spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu, w przypadku której obecność ziaren kruszywa nie jest warunkiem koniecznym. Odler i Chen [132, 133] obserwowali

znaczną ekspansję zaczynów cementowych po obróbce termicznej, po około jednym roku dojrzewania. Podobnie Yang i inni [208] podają, że ekspansję zaczynu cementowego obserwuje się dopiero po 2,5 latach, natomiast ekspansja zaprawy z tego samego cementu rozpoczyna się po mniej niż 100 dniach. Wyjaśnienie przyczyny późniejszego wystąpienia ekspansji zaczynu cementowego w porównaniu z zaprawą czy betonem wymaga dalszych badań.

6.2. ROZMIESZCZENIE ETTRINGITU I CIŚNIENIE EKSPANSJI

6.2.1. Ciśnienie krystalizacji

Taylor [190] przypomina, że maksymalne ciśnienie, które może być wywołane przez wzrost kryształów ettringitu jest funkcją poziomu przesycenia roztworu w stosunku do tej fazy. Ujmuje to równanie 6.1.

$$P = (RT/V) \cdot \ln (K/K_s) \quad (6.1)$$

gdzie:

- P – ciśnienie w MPa;
- T – temperatura bezwzględna w °K;
- R – stała gazowa (8,3 J °K mol⁻¹);
- V – objętość molowa ettringitu (m³ mol⁻¹);
- K/K_s – stopień przesycenia.

Deng i Tang [29] wyrażają pogląd, że małe kryształy ettringitu powstające w sąsiedztwie glinianów będących źródłem jonów Al(OH)₄⁻, a więc w obszarach o dużym przesyceniu, będą wywoływały większe ciśnienie (równanie 6.1) niż większe kryształy powstające w oddaleniu od źródeł jonów glinianowych, w obszarach o małym przesyceniu. W związku z tym stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze (kontrolujące rozpuszczalność wodorotlenku wapnia) może także wpływać na ekspansję. Duże stężenie jonów wodorotlenowych, wapniowych i siarczanowych stwarza warunki, w których krystalizacja ettringitu zachodzi w pobliżu powierzchni glinianów wapniowych i związana jest z powstawaniem małych kryształów. Scrivener i inni [169] wykazali, że ciśnienie jest funkcją stopnia przesycenia i rozmiaru porów, w których zachodzi krystalizacja. Wysokie ciśnienie jest wytwarzane tylko w małych porach, które są całkowicie wypełniane przez kryształy, a tworzenie ettringitu w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn wydaje się być nieszkodliwe. Deng i Tang [29] dodatkowo przypominają, że małe kryształki ettringitu, o dużej powierzchni właściwej, adsorbują cząsteczki wody i jony z roztworu, co prowadzi do wytworzenia sił odpychania pomiędzy cząstkami związanymi z podwójnymi warstwami elektrycznymi. Powracają tym samym do starej hipotezy Mehty [116].

6.2.2. Dojrzewanie Oswalda

Obserwowane odkładanie się ettringitu w rysach, porach powietrznych i strefie kontaktowej z kruszywem jest wynikiem klasycznego przebiegu procesu starzenia znanego jako „dojrzewanie Oswalda”. Jest ono wynikiem rozpuszczania drobnych kryształów ettringitu w roztworze i krystalizacji względnie dużych kryształów w dostępnych większych przestrzeniach.

Scherer [163] bardzo dokładnie zilustrował proces wzrostu i rozpuszczania kryształów ettringitu. Spadek temperatury podczas chłodzenia po dojrzewaniu betonu w wysokiej temperaturze powoduje przesycenie roztworu w jego porach, a zarodki kryształów tworzą się przypadkowo i wzrastają w porach o różnych rozmiarach. Gdy kryształ, rosnąc w małych porach, napotyka na ich ściany, dalszą możliwość jego wzrostu można ocenić na podstawie następującej zależności (równanie 6.2):

$$2\gamma_{CL}/r_s = (RT/V) \cdot \ln(Q/K) \quad (6.2)$$

gdzie:

γ_{CL} – energia powierzchniowa na granicy kryształ–ciecz;

r_s – średnica poru cylindrycznego;

R – stała gazu doskonałego;

T – temperatura bezwzględna;

V – objętość molowa ettringitu;

Q/K – stopień przesycenia.

Jeżeli stężenie jonów w roztworze przekracza iloczyn rozpuszczalności ettringitu, kryształ rośnie i wywiera ciśnienie na ścianę poru. Pomiedzy kryształem i ścianą poru występuje warstewka cieczy, przez którą dyfundują jony do powierzchni wzrastającego kryształu [163]. Może także występować ciśnienie chwilowe, dopóki jony są transportowane szybciej, niż ulegają migracji do większych porów. Zgodnie z Schererem [163], jednym z czynników decydujących o okresie trwania i intensywności chwilowego ciśnienia krystalizacji jest stopień przesycenia roztworu, który zależy od szybkości desorpcji jonów siarczanowych z fazy C–S–H. Drugim czynnikiem jest szybkość wzrostu kryształów, na którą wpływa szybkość wiązania jonów na granicy rozdziału oraz szybkość ich dyfuzji w roztworze do tej powierzchni. Przy dużym przesyceniu szybkość wzrostu kryształów jest znaczna. Stąd dyfuzja jonów w roztworze do makroporów praktycznie decyduje o wzroście kryształów.

Jeśli wzrost kryształów w większych porach dostatecznie zmniejsza przesycenie, wtedy mniejsze kryształy rozpuszczają się i następuje wzrost większych kryształów. Ten proces powoduje, w materiale zawierającym pory o różnych rozmiarach, stopniowe „przemieszczanie” kryształów do większych porów. W przypadku dużej zawartości porów makroskopowych, proces przebiega szybko, a powstające ciśnienie krystalizacji jest małe, krótkotrwałe i nieskuteczne.

6.2.3. Naprężenia na wierzchołkach rys

Diamond [33] uważa, że ciśnienie krystalizacji może pochodzić raczej z naprężeń wytworzonych przez wzrost kryształów w rysach czy na wierzchołkach rys, niż w zaczynie cementowym. Równanie (6.3), będące ogólną formułą stosowaną w mechanice pęknięcia podaje, że największe naprężenia rozciągające występują na wierzchołku rysy.

$$\sigma_{yy} = 2\sigma_1 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (6.3)$$

gdzie:

σ_{yy} – maksymalne naprężenie wytworzone na wierzchołku rysy;

σ_1 – naprężenie rozciągające w połowie długości rysy;

c – połowa długości rysy;

ρ – promień krzywizny wierzchołka rysy.

Diamond [33] wykazał, że długość i geometria rys w betonie są wynikiem naprężeń oraz, że tylko niewielkie ciśnienie jest konieczne do wywołania propagacji rys. Dlatego wzrost szerokości rys może zachodzić już przy niewielkim stopniu przesycenia. Należy zaznaczyć, że proces propagacji rys wymaga wcześniejszego występowania rys, wywołanych przez inny mechanizm niszczący, poprzedzający opóźnione powstawanie ettringitu.

Także inni autorzy uważają, że ettringit powstający w mikrorysach jest całkowicie lub przynajmniej częściowo odpowiedzialny za ekspansję. Fu i inni [50], analizując zależność pomiędzy energią swobodną tworzenia zarodków, a rozciąganiem powierzchniowym przy różnych granicach faz stwierdzili, że zarodki kryształów łatwiej się tworzą na wierzchołku rysy niż na powierzchni fazy. Następnie rysy te zwiększają szerokość, co powoduje ekspansję zaczynu cementowego. Sugerowano także, że stosunkowo duże rysy, które potrzebują mniejszego ciśnienia ekspansji do wywołania wzrostu ich szerokości, powodują destrukcję. Dla potwierdzenia tego poglądu przeprowadzili doświadczenie, celowo wcześniej powodując powstawanie rys w próbce zaczynu cementowego przed jego obróbką termiczną, i udowodnili, że próbki te wykazały znacznie większą ekspansję po dojrzewaniu w wysokiej temperaturze, niż próbki bez rys lub dojrzewające w niskiej temperaturze.

Fu i Beaudoin [53] badając wpływ mikrorys na opóźnione powstawanie ettringitu, poddawali naparzone próbki betonu cyklom suszenia/nawilżania, zamrażania/rozmrężania, obciążenia/odciążenia. Beton wykazywał ekspansję tylko po cyklu termicznego suszenia i uważano, że sprzyja jej występowanie mikrorys obserwowanych w zaczynie cementowym i w strefach kontaktowych kruszywo–zaczyn, w których rekrystalizuje ettringit. Wcześniejsze występowanie rys w zaczynie cementowym poprzedza ekspansję będącą następstwem rozwierania rys w wyniku opóźnionego powstawania ettringitu. Jednak występowaniu ekspansji w betonie poddanym suszeniu w podwyższonej temperaturze może

bardziej sprzyjać termiczny rozkład pierwotnego ettringitu i tworzenie ettringitu wtórnego niż kształt i rozmieszczenie mikrorys.

Fu i Beaudoin [54] uzyskali wyniki doświadczalne wykazujące, że głównym mechanizmem uprzywilejowanego zarodkowania ettringitu w rysach jest dyfuzja jonów w roztworze w porach. W rdzeniach zaprawy nie zawierającej ettringitu celowo wywołano powstawanie rys, a następnie te rdzenie zaprawy umieszczono oddzielnie w zaprawach zawierających 5% ettringitu. Przyczyną obserwowanej ekspansji tych próbek było tworzenie ettringitu w istniejących rysach, które rozciągane powodowały uszkodzenia rdzeni zaprawy, nie poddawanych działaniu wysokiej temperatury.

Do odmiennych wniosków dochodzą Petov i Tagnit-Hamou [152] dowodząc, że rysy spowodowane szybkimi zmianami temperatury nie sprzyjają ekspansji. Zaobserwowano większy końcowy stopień ekspansji dla zapraw i betonów chłodzonych do temperatury pokojowej z szybkością $2^{\circ}\text{C}/\text{godzinę}$ niż dla zaprawy czy betonu umieszczonych bezpośrednio po obróbce termicznej w wodzie wapiennej o temperaturze pokojowej, w celu wywołania wstrząsu termicznego. Stwierdzono tworzenie ettringitu w mikrorysach bez objawów ekspansji. Odler i Chen [133] podają, że stopień ekspansji nie zależy od ilości utworzonego ettringitu, określonego ze średniej zawartości oznaczonej metodą termicznej analizy różnicowej (DTA) i analizy rentgenowskiej. Także Famy [44] i Zhang [215] niezależnie od siebie wykazali, że nie występuje bezpośrednia zależność między zawartością ettringitu oznaczoną metodą analizy rentgenowskiej i ekspansją. Brak bezpośredniej zależności potwierdza, że ekspansja spowodowana opóźnionym powstawaniem ettringitu w dużym stopniu zależy od rozmieszczenia i wielkości kryształów ettringitu lub miejsca, w którym powstają zarodki i wzrastają kryształy. Obserwacja powyższa dotyczyła zaczynu cementowego, w którym nie ma stref kontaktowych kruszywo–zaczyn, a kryształy ettringitu tworzyły się w rysach i w tych objętościach w zaczynie cementowym, które początkowo były zajmowane przez wodę. Dlatego badacze ci uważają, że drobne kryształy ettringitu powstające w zaczynie cementowym są przyczyną ekspansji bardziej prawdopodobną niż tworzenie masywnego ettringitu w rysach.

6.3. TRANSPORT ROZTWORU W PORACH BETONU

Z wielu doświadczeń wynika, że zaprawy czy betony, w których występuje rozwinięty układ rys są bardziej podatne na ekspansję związaną z opóźnionym powstawaniem ettringitu, a wcześniejsze występowanie rys w betonie wydaje się często ułatwiać ekspansję. Rzeczywiście, występowanie reakcji alkalia–krzemionka wytwarzającej mikrorysy zwiększa późniejszą ekspansję, spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu [145]. Występowanie wcześniejszej ekspansji w zaprawie lub betonie niż w zaczynie cementowym

może także być następstwem obecności stref kontaktowych kruszywo–zaczyn, powodujących osłabienie mikrostruktury.

Jak wiadomo, obecność defektów mikrostruktury w formie ciągłych porów kapilarnych występujących w betonie, znacznie zwiększa jego przepuszczalność i dyfuzyjność. Sprzyja to transportowi jonów w roztworze, również tych koniecznych do tworzenia ettringitu. W zaczynie cementowym charakteryzującym się względnie zwartą mikrostrukturą, transport jonów w roztworze w porach jest znacznie wolniejszy, niż w zaprawie czy betonie, w których obecność stref kontaktowych kruszywo–zaczyn ułatwia migrację fazy ciekłej i zawartych w niej jonów.

Famy [44] badając wpływ na ekspansję warunków dojrzewania, następujących po dojrzewaniu w warunkach hydrotermalnych, zaobserwowała znacznie mniejszą ekspansję zaprawy dojrzewającej w powietrzu nasyconym parą wodną niż w wodzie. Wykazano także, że dojrzewanie zaprawy w roztworze zasadowym zmniejsza, a nawet przy dużym stężeniu alkaliów, likwiduje ekspansję. W obydwu przypadkach zmniejszenie ekspansji było wynikiem zmniejszenia wypłukiwania alkaliów z zaprawy do otaczającego ośrodka. Obserwacja ta wykazuje, że wymywanie alkaliów powodujące zmianę składu roztworu w porach, ma wpływ na ekspansję związaną z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Dlatego też zwiększenie przepuszczalności układu może ułatwiać powstawanie ettringitu. Ekspansji mogą również sprzyjać różnego rodzaju uszkodzenia mikrostruktury i wcześniejsza obecność rys, powodujące obniżenie wytrzymałości, zmniejszenie różnicy w stosunku do powstającego ciśnienia ekspansji.

6.4. TRWAŁOŚĆ ETTRINGITU

Przyczynę ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu w zaczynie cementowym wyjaśnia się w oparciu o trwałość ettringitu. Na trwałość uwodnionych siarczanoglinianów wapnia wpływa zarówno pH, jak i temperatura roztworu. Te parametry kontrolują równowagę faz i ich przemiany w układzie.

Constantiner i Farrington [24], analizując dane źródłowe dotyczące termodynamicznej trwałości ettringitu, zaobserwowali występowanie znacznych różnic w rozpuszczalności ettringitu w funkcji temperatury (iloczyn rozpuszczalności K_{sp} w temperaturze otoczenia jest w zakresie od $1,1 \times 10^{-40}$ do $5,0 \times 10^{-112}$). Niemniej jednak wartości K_{sp} dla innych faz, które występują w układzie $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, włącznie z fazą AFm, są znacznie większe, niż iloczyn rozpuszczalności ettringitu, co wykazuje, że ettringit jest najbardziej trwałą fazą w tym układzie. Rozpuszczalność ettringitu w roztworze jest wyznaczona przez stężenie i współczynniki aktywności czterech rodzajów jonów podanych w równaniu (6.4):

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^6 \times [Al(OH)_4^-]^2 \times [SO_4^{2-}]^3 \times [OH^-]^4 \quad (6.4)$$

Ettringit, według danych literaturowych, jest trwały w szerokim zakresie temperatury. Mehta [116], badając zależność trwałości ettringitu od temperatury stwierdził, że ettringit jest trwały do temperatury 65°C i częściowo rozkłada się w 93°C po 1 godzinie w powietrzu o małej wilgotności. W wilgotnym, nasyconym parą wodną powietrzu obserwował częściową przemianę ettringitu w monosiarczan w 149°C i do uwodnionego glinianu wapniowego w 232°C, chociaż udział ettringitu pozostawał niezmienny po 1 godzinie przechowywania w tej temperaturze. To jest zgodne z obserwacjami Satava i Veprek [162], którzy badali przemiany fazy ettringitu metodą analizy termicznej w warunkach hydrotermalnych, przy stałym wzroście temperatury wynoszącym 10°C/min. Opisany rozkład ettringitu w nasyczonej parze wodnej występował w 111°C, z utworzeniem monosiarczanu i półhydratu ($C\bar{S}H_{0,5}$). Z monosiarczanu w 190°C powstawał uwodniony glinian wapniowy i anhydryt ($C\bar{S}$), a tworzenie się w 280°C uwodnionego glinianu wapniowego i wodorotlenku wapnia powodowało oddawanie jonów siarczanowych do roztworu. Ogawa i Roy [134] opisują rozkład ettringitu w czystej wodzie w temperaturze od 130°C do 150°C w zakresie ciśnienia od 100 do 600 psi i tworzenie głównie monosiarczanu, jak również półwodzianu i anhydrytu. Powyższe wyniki badań wykazały, że czysty ettringit może występować w wilgotnych warunkach w temperaturach znacznie wyższych niż 100°C.

Natomiast Gorab i inni [58], stwierdzili, że monosiarczan jest najbardziej trwałą fazą w 80°C w następujących trzech układach: $C_3A-CaSO_4-CaO-H_2O$; $C_3A-CaSO_4-CaCO_3-CaO-H_2O$ i $C_3A-CaSO_4-C_3S-CaO-H_2O$, podczas gdy ettringit i karboglinian ($C_4A\bar{C}H_{11}$) występują w tych układach jako fazy dominujące w 5°C i 20°C. Gorab i Kishar [59] stwierdzili, że ettringit jest trwały przez 14 dni w czystej wodzie w temperaturze 60°C i niższej, natomiast w gotującej wodzie szybko przechodzi w monosiarczan (już po 1 godzinie), a później rozkłada się tworząc gips. Ghorab [61] stwierdziła, że monosiarczan częściowo rozłożył się, tworząc ettringit w momencie kontaktu z wodą o temperaturze otoczenia, jednak bez włączania siarczanów z roztworu.

Na względną trwałość uwodnionych siarczanoglinianów wapnia wpływa jednak nie tylko temperatura, lecz również pH roztworu, w którym one występują. Gabrisowa [57], badając przemiany faz uwodnionych glinianów wapnia w temperaturze 20°C jako funkcję pH, obserwowała występowanie ettringitu wspólnie z monosiarczanem przy pH równym lub wyższym od 11,6. Przy zmniejszeniu pH do 10,7, monosiarczan zniknął, a pojawiał się uwodniony glinian wapnia. Ettringit przy pH 10 i mniejszym nie był już trwały i rozkładał się, tworząc uwodniony glinian wapnia i gips. Ghorab i Kishar [60], badając trwałość ettringitu i monosiarczanu w roztworze o różnym stężeniu NaOH, zaobserwowali częściową lub całkowitą przemianę ettringitu w monosiarczan w zależności od temperatury i stężenia wodorotlenku sodu w roztworze. Im stężenie roztworu wodorotlenku

sodu było niższe, tym przemiana ettringitu w monosiarczan zachodziła w wyższej temperaturze. Następnie ze zwiększeniem pH, temperatury i czasu reakcji monosiarczan w obecności dwutlenku węgla przechodził w karboglinian. Stwierdzono również, że monosiarczan częściowo przekształca się ponownie w ettringit w czystej wodzie w 30°C, z powodu niskiego pH roztworu.

Damidot i Glasser [26, 27], analizując równowagi fazowe w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 25°C, 50°C i 80°C, w oparciu o obliczenia termodynamiczne wykazali, że podczas zwiększania temperatury od 25 do 85°C, zakres pH, przy którym ettringit jest trwały zawęża się, natomiast trwałość monosiarczanu zwiększa się w miarę wzrostu temperatury. Zwiększenie temperatury rozszerza także zakres stężenia jonów siarczanowych, powyżej którego uwodniony glinian wapniowy i monosiarczan są trwałe i krystalizują kosztem ettringitu. Damidot i Glasser [27], badając przemiany fazowe w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ w normalnej temperaturze wykazali, że zwiększenie pH przez dodatek wodorotlenku sodu (w zakresie od 12,5 do 13,23) zwiększa trwałość ettringitu, a są to wartości pH odpowiadające roztworowi w zaczynie cementowym. Przedstawione wyniki badań wykazują, że ettringit jest trwałą fazą w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze otoczenia, natomiast monosiarczan jest metastabilny w temperaturze 25°C i przechodzi w uwodniony glinian wapniowy lub ettringit. Jednak ze zwiększeniem temperatury, zwiększa się rozpuszczalność ettringitu, zmniejsza monosiarczanu, co sprzyja przemianie ettringitu w monosiarczan.

W układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ettringit jest trwałą fazą w temperaturze 100°C, a rozkłada się dopiero w temperaturach większych od około 130°C. Jeżeli jednak układ wzbogacimy w wodorotlenki sodu lub potasu trwałość ettringitu ulega zmianie. Już w temperaturze 75°C przy stężeniu NaOH 400 mmol/litr ettringit ulega rozkładowi, a pozostaje faza C_4AH_{13} . Przy większym stężeniu NaOH równym 1 mmol/litr glinian wapnia występują w formie bezpostaciowej, a jony siarczanowe pozostają w fazie ciekłej. W temperaturze około 100°C, przy stężeniu NaOH – 400 mmol/litr występuje faza monosiarczanu, a przy większym stężeniu NaOH – 1 mmol/litr faza C_3AH_6 [207].

W wytwarzanych obecnie cementach portlandzkich zawartość potasu jest zwykle bliska 1%, co razem z niewielką ilością sodu daje ogólny równoważnik Na_2O_e około 1%. Przy takiej zawartości alkaliów stężenie potasu w fazie ciekłej zaczynu bezpośrednio po obróbce termicznej wynosi około 1 mmol/litr. Natomiast w cementach o bardzo małej zawartości alkaliów ($\text{Na}_2\text{O}_e \sim 0,4\%$) stężenie tych składników, w przeliczeniu na tlenki, wynosi $\text{Na}_2\text{O} \sim 200$ mmol/litr, a $\text{K}_2\text{O} \sim 300$ mmol/litr [95]. Porównując te wielkości z wynikami badań Wikera [207] możemy stwierdzić, że ettringit nie będzie trwały przy obróbce cieplnej już w temperaturze około 70°C. Zmiany składu fazowego zaczynu cementowego w procesie obróbki termicznej wpływają na zawartość jonów siarczanowych

w fazie ciekłej zaczynu. Stężenie jonów siarczanowych utrzymuje się na wysokim poziomie do kilkunastu godzin po zakończeniu obróbki w temperaturze 90°C i spada do około 200 mmol/litr po okresie 28 dni.

Te wyniki doświadczalne zostały potwierdzone w obliczeniach teoretycznych przeprowadzonych przez Glassera i innych [62]. Stwierdzili oni, że w temperaturze 85°C ettringit jest trwałą fazą tylko w obecności dużego stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej. Zwiększenie zawartości alkaliów w cemencie powoduje konieczność dalszego zwiększenia stężenia siarczanów w roztworze wymaganego dla zapewnienia trwałości ettringitu.

Glasser [63] także wykazał, że w przypadku dużego stężenia alkaliów, termiczna trwałość ettringitu znacznie się zmniejsza. Temperatura bliska 70°C jest podawana jako temperatura graniczna przemiany ettringitu w monosiarczan. Potwierdzają to wyniki badań metodą analizy rentgenowskiej i rezonansu magnetycznego, pokazujące słabo krystaliczne fazy AFm zbliżone do monosiarczanu i małą ilość uwodnionych glinianów wapnia, natomiast nie wykrywające ettringitu. Trwałość ettringitu w zaczynie cementowym powyżej 70°C, zależy od sumarycznej ilości siarczanów, i przy ich dużej zawartości może on występować nawet w temperaturze 90°C [69]. Ogólnie uważa się, że temperatura bliska 70°C jest temperaturą przemiany, w której zachodzi odwracalna przemiana ettringitu w monosiarczan, w zaczynie cementowym.

6.5. ROLA UWODNIONYCH KRZEMIANÓW WAPNIA

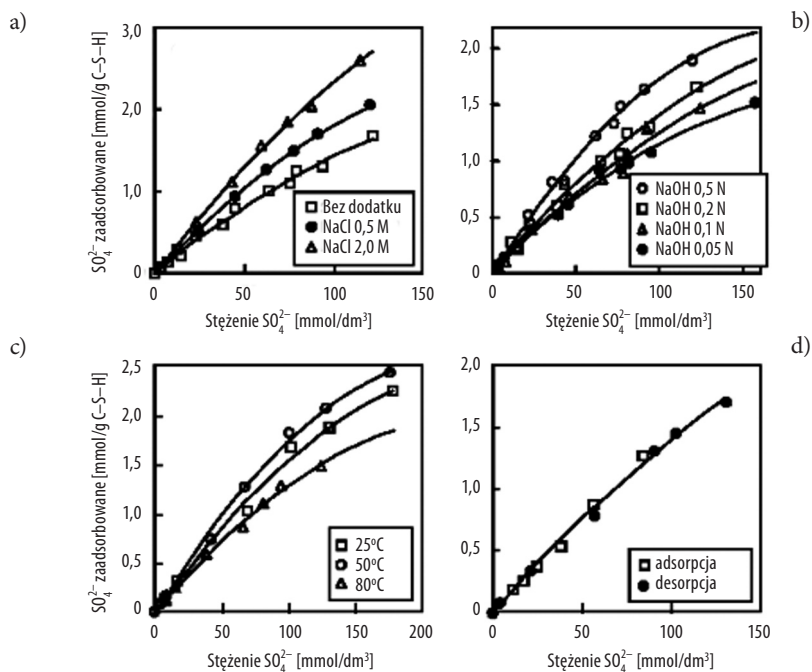
Podczas dojrzewania betonu w podwyższonej temperaturze faza C–S–H adsorbuje jony siarczanowe, a następnie podczas chłodzenia betonu i dalszego dojrzewania w temperaturze otoczenia, w warunkach wilgotnych może je uwalniać [45]. Przebieg tego procesu zależy od składu roztworu w porach, który wpływa na trwałość faz siarczanoglinianu wapnia, w tym na uwalnianie jonów siarczanowych i powstawanie ettringitu. Odler [130], badając zarówno metodą analizy rentgenowskiej, jak i termicznej hydratację mieszaniny C₃S i gipsu, po 28 dniach hydratacji nie obserwował występowania gipsu. Stwierdzona przez niego największa zawartość jonów siarczanowych w fazie C–S–H wynosiła 1/6 mola. Po dodaniu przez niego do zaczynu C₃A powstawał ettringit. Stanowi to dowód, że faza C–S–H może oddawać zaadsorbowane jony siarczanowe do roztworu. Względnie szybka reakcja między jonami siarczanowymi i C₃A świadczy o fizycznej adsorpcji jonu siarczanowego na powierzchni C–S–H.

Podobnie Fu i inni [51] badając reakcję gipsu w mieszaninie z C–S–H i CH w różnych temperaturach i hydratację z dodanym później C₃A wykazali, że stopień adsorpcji siarczanu przez fazę C–S–H zwiększa się ze wzrostem temperatury, a jego desorpcja (oceniana na podstawie powstawania ettringitu i C₄AH₁₃) zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury, w której zachodziła

jego adsorpcja. W późniejszych doświadczeniach Fu i Beaudoin [54] stwierdzili, że graniczna temperatura, powyżej której adsorpcja jonów siarczanowych ulega przyspieszeniu wynosi 65°C. Divet i Randriambololona [36] wykazali natomiast, że adsorpcję jonów siarczanowych na powierzchni C–S–H dobrze opisuje izoterma Langmuira, co wskazuje na adsorpcję monomolekularną. Równocześnie adsorpcja ta była odwracalna i wzrastała wraz ze zwiększeniem pH, temperatury i siły jonowej roztworu (rys. 6.4).

Natomiast Barbarulo i inni [4] podają, że sorpcja jonów siarczanowych w rzeczywistości zależy raczej od współczynnika Ca/Si w fazie C–S–H niż od temperatury. Wzrost temperatury prowadzi do zwiększenia współczynnika Ca/Si w fazie C–S–H, który wynosi 1,5 w temperaturze 20°C i 1,58 w 85°C. Równowagowe stężenie jonów siarczanowych w 20°C wynosiło około 0,4 mmol/dm³ i 5 mmol/dm³ w 85°C.

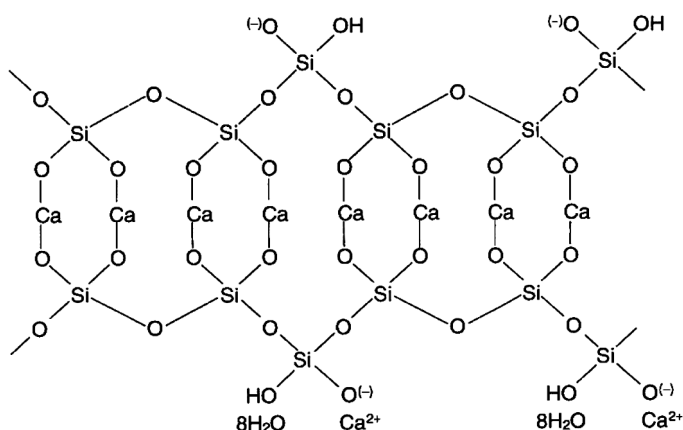
Odler i inni [131] podają, że faza AFm całkowicie się rozkłada po 3 dniach podczas hydratacji cementu w temperaturze 95°C z powodu włączania jonów glinu i żelaza w strukturę fazy C–S–H. Copeland i inni [25] poddawali zaczyn C₃S działaniu różnych jonów i stwierdzili, że jony glinu i żelaza mogą zastępować krzem w strukturze C–S–H.



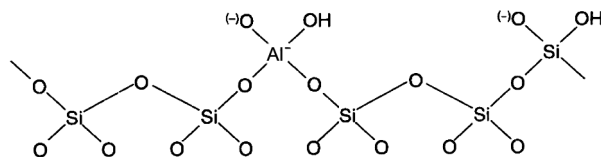
Rys. 6.4. Adsorpcja jonów siarczanowych w fazie C–S–H [36]: a) wpływ stężenia NaCl na izotermę adsorpcji w 0,2M NaOH; b) wpływ stężenia NaOH na izotermę adsorpcji; c) wpływ temperatury na izotermę adsorpcji w 0,1 M roztworze NaOH; d) izoterma adsorpcji i desorpcji jonów SO_4^{2-} z fazy C–S–H w 0,05 M NaOH, w temp. 25°C.

Stade i Muller [182] badali koordynację glinu w strukturze C–S–H stosując rezonans magnetyczny (^{27}Al MAS–NMR). Roztwór stały jonów glinu w fazie C–S–H otrzymano przez reakcję z wodą mieszaniny C_3S z C_3A . Jak wiadomo, struktura C–S–H zawiera warstwy CaO_6 i łańcuchy czworościanów krzemianowych (rys. 6.5). Większość jonów glinu zastępowała w strukturze C–S–H wapń, natomiast pozostałe jony glinu podstawiały jony krzemu w tetraedrach krzemianowych. Położenie glinu jednak zależało od składu C–S–H, ze zwiększeniem stosunku Ca/Si , więcej glinu występowało pomiędzy warstwami. Taylor [188] uważał, że z powodu dużej różnicy promieni jonów wapnia i glinu, takie lokowanie się Al^{3+} jest bardziej prawdopodobne i może powodować powstawanie AFm.

a)



b)

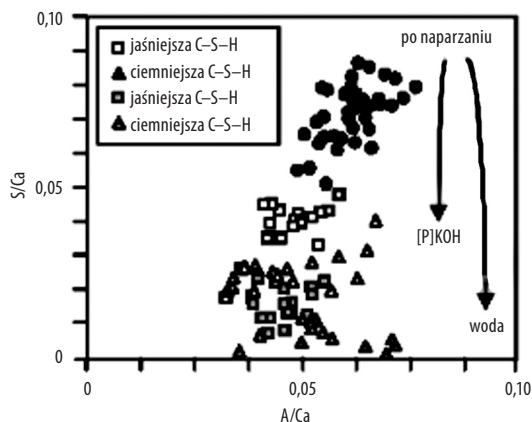


Rys. 6.5. a) Schemat struktury C–S–H [168]; b) schemat przedstawiający łańcuch tetraedrów w tobermorycie, w którym Al^{3+} zastępuje Si^{4+} [156]. Łańcuchy czworościanów krzemianowych są połączone z warstwami CaO_6 . Cząsteczki wody są położone pomiędzy warstwami.

Według tej hipotezy faza C–S–H, może tworzyć nanomieszaninę z warstwami AFm, w których występują jony glinu, żelaza i siarczanowe. Richardson i Groves [156], stosując TEM i EMPA, stwierdzili współwystępowanie tych faz a nawet fazy AFt. Wang i Tong [206] uważają, że jest duże powinowactwo pomiędzy ettringitem i fazą C–S–H. Mierzac potencjały zeta ettringitu i tobermorytu

stwierdzili, że cząsteczki tych dwóch faz miały przeciwny ładunek. Tobermorytopodobne koloidalne cząstki fazy C–S–H, wykazujące ujemny ładunek mogą silnie przyciągać cząstki ettringitu o powierzchniowym ładunku dodatnim. Lewis [105] analizując zmiany składu fazy C–S–H wykazał, że uwalnianie jonów siarczanowych z fazy C–S–H po dojrzewaniu w podwyższonej temperaturze zachodzi po ochłodzeniu do normalnej temperatury.

Zmniejszenie rozpuszczalności ettringitu ze spadkiem temperatury prowadzi do jego powstawania z wiązaniem jonów siarczanowych i glinianowych z roztworu w porach. Powstaje różnica stężeń pomiędzy roztworem w porach, a wewnętrzną fazą C–S–H, co ułatwia proces uwalniania jonów przez ten składnik i powstawanie ettringitu. Famy [44, 45] uważa, że powstawanie ettringitu zachodzi w wyniku uwalniania jonów siarczanowych przez zewnętrzną fazę C–S–H. Famy i inni [44, 46], głównie w wyniku obserwacji pod elektronowym mikroskopem, stwierdzili występowanie fazy C–S–H o dwóch zabarwieniach, powstającej podczas wstępnego dojrzewania – ciemniejszej, wewnętrznej i powstałej w podwyższonej temperaturze dojrzewania – jaśniejszej, zewnętrznej otaczającej niezhydratyzowane ziarna alitu. Podczas dalszego dojrzewania w wodzie w temperaturze 20°C ziarna alitu ulegając hydratacji, tworzą ciemniejszą, wewnętrzną fazę C–S–H.



Rys. 6.6. Związek pomiędzy S/Ca a Al/Ca w jaśniejszej i ciemniejszej wewnętrznej fazie C–S–H w zaprawie naparzanej w 90°C, a potem dojrzewającej 100 dni w wodzie lub w roztworze KOH.

P odpowiada stężeniu KOH w roztworze w porach zaprawy bezpośrednio po dojrzewaniu w podwyższonej temperaturze [45].

Na rysunku 6.6 pokazano zmiany składu jaśniejszych i ciemniejszych (wewnętrznych) obszarów fazy C–S–H podczas dalszego dojrzewania w wodzie i roztworze KOH o takim stężeniu alkaliów, jak w roztworze w porach. Wyniki te potwierdzają dużą zawartość jonów siarczanowych i glinianowych w wewnętrznej fazie C–S–H, bezpośrednio po naparzeniu w 90°C. Po 100 dniach dojrzewania

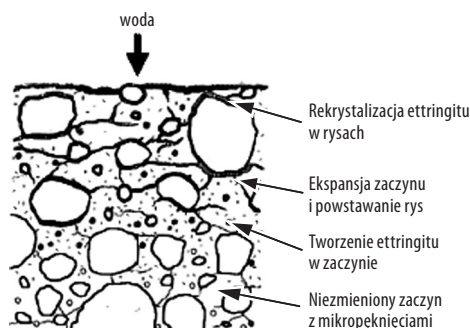
w wodzie zachodzi zmniejszenie stosunku Al/Ca, co wykazuje, że jony gliniano-
we są uwalniane przez fazę C–S–H. Jony siarczanowe także przechodzą do roz-
tworu z fazy C–S–H, co powoduje zmniejszenie stosunku S/Ca. Równocześnie
stwierdzono, że przechodzenie jonów siarczanowych do roztworu było znacznie
zmniejszone podczas dojrzewania w roztworach bogatych w alkalia, w których
ograniczono wymywanie alkaliów z zaprawy.

Zmniejszona zawartość jonów siarczanowych w roztworze w porach, koniecz-
nych do tworzenia wtórnego ettringitu, spowodowała zmniejszoną ekspansję za-
praw dojrzewających w roztworze bogatym w alkalia. Wykazano, że jaśniejsza
i ciemniejsza, wewnętrzna faza C–S–H, mogą spełniać rolę źródła jonów siarcza-
nowych w procesie opóźnionego tworzenia ettringitu.

6.6. PRZYCZYNY EKSPANSJI ZWIĄZANEJ Z OPÓŹNIONYM POWSTAWANIEM ETTRINGITU W MIKROSTRUKTURZE ZAPRAWY

6.6.1. Hipoteza ekspansji zaccynu cementowego

Scrivener i Taylor [165] podczas badań fazy C–S–H w zaccynie cemento-
wym, stosując mikroanalizę rentgenowską, stwierdzili, że faza C–S–H zawiera
sporo jonów glinianowych i siarczanowych, jak również w formie nanomiesza-
niny małą ilość monosiarczanu i uwodnionego glinianu wapnia, pochodzących
z rozkładu ettringitu podczas obróbki termicznej. Występowanie ekspansji,
związanej z tworzeniem opóźnionego ettringitu podczas dalszego dojrzewania
zaccynu w wodzie, przypisywali powtórnemu tworzeniu bardzo małych krysz-
tałów ettringitu luźno rozmieszczonych w fazie C–S–H. Taylor [190] przedstawił
pierwotny model ekspansji związanej z powstawaniem opóźnionego ettringitu
(rys. 6.7).



Rys. 6.7. Schematyczny obraz ekspansji zaprawy spowodowanej opóźnionym
powstawaniem ettringitu [190].

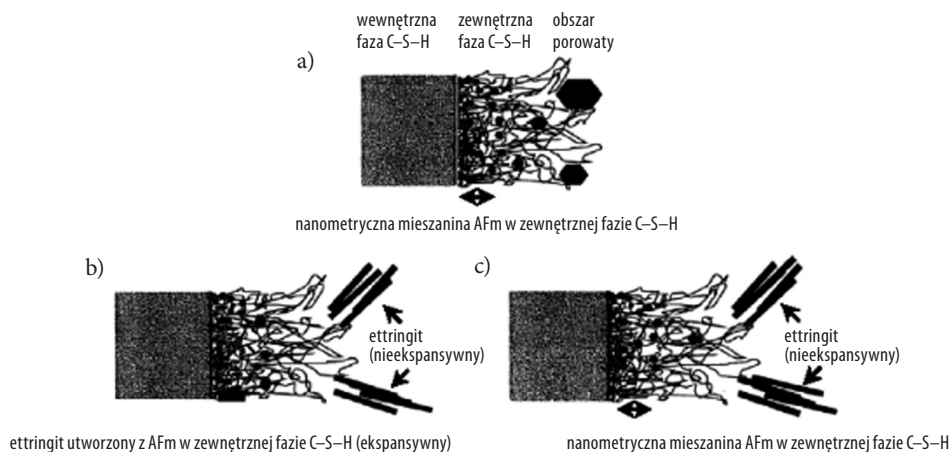
Ta hipoteza zakłada, że powstawanie mikrokryształów ettringitu w żelu
C–S–H powoduje ekspansję zaccynu cementowego, prowadząc do powstawania

pustek wokół ziaren kruszywa i mikrorys w zaczynie cementowym. W tej hipotezie masowy ettringit w porach i rysach jest wynikiem rekrytalizacji tej fazy i jest wtórny w stosunku do ekspansji zaczynu.

Lewis i współautorzy [104, 106] rozszerzyli model Taylora i zaproponowali hipotezę ekspansji opartą o skład chemiczny fazy C–S–H. Dojrzewanie w podwyższonej temperaturze powoduje rozkład pierwotnego ettringitu utworzonego podczas dojrzewania wstępnego w temperaturze otoczenia i zapobiega dalszemu jego tworzeniu. Faza C–S–H w tym czasie łatwo absorbuje jony siarczanowe. Gdy zaprawa lub beton ponownie znajdzie się w temperaturze otoczenia, faza C–S–H zawiera jony siarczanowe, które pozostają w kontakcie z roztworem o stężeniu znacznie mniejszym od nasycenia. Wytworzona różnica stężeń pomiędzy SO_4^{2-} zaadsorbowanymi przez fazę C–S–H i roztworem w porach, powoduje desorpcję jonów siarczanowych przez uwodniony krzemian wapnia i przechodzenie ich do roztworu. Uwalniane przez fazę C–S–H zaadsorbowane jony glinianowe i wapniowe, razem z jonami siarczanowymi, powodują powstawanie w zaczynie opóźnionego ettringitu. W tym procesie woda może pochodzić ze źródła zewnętrznego. Zwiększenie objętości związanej z krystalizacją ettringitu powoduje ekspansję zaczynu cementowego. Ettringit ulega także rekrytalizacji, tworząc względnie duże kryształy w wolnych przestrzeniach, takich jak pustki w strefach kontaktowych kruszywo–zaczyn czy mikropęknięcia w zaczynie cementowym, utworzone w wyniku jego ekspansji. W wyniku ciągłego, opóźnionego powstawania ettringitu i wymywania alkaliów z zaczynu do cieczy otaczającej zaprawę, utrzymuje się małe stężenie jonów siarczanowych w roztworze w porach. W związku z tymi procesami utrzymuje się spadek stężenia SO_4^{2-} i dopóki równowaga nie zostaje osiągnięta, trwa desorpcja jonów siarczanowych. Ekspansja ustaje po spadku w roztworze stężenia jonów siarczanowych poniżej iloczynu rozpuszczalności ettringitu, co z kolei może spowodować rozpoczęcie krystalizacji monosiarczanu, z utworzeniem nanometrycznej mieszaniny z fazą C–S–H.

Glasser i inni [62, 63] przeprowadzili analizę termodynamiczną zaczynu cementowego w różnych temperaturach. W klasycznym zaczynie cementowym, przewidywane stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej może znacznie wzrosnąć z 2 mmol/dm^3 w 25°C do 200 mmol/dm^3 w 85°C [63]. W dodatku zwiększenie zawartości alkaliów w klinkierze może równocześnie zwiększać stężenie jonów siarczanowych w roztworze. Odwrotnie, stężenie jonów glinianowych jest przeważnie bardzo niskie w porównaniu do stężenia jonów siarczanowych, a współczynnik $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$ jest zwykle większy niż 100. Możliwość bezpośredniego strącania ettringitu z roztworu jest więc uzależniona od zawartości glinianów wapniowych. Stąd obecność fazy AFm, będącej bogatym źródłem jonów wapnia i glinu jest konieczna dla zarodkowania i wzrostu opóźnionego ettringitu. Natomiast jony siarczanowe są na ogół zawarte w fazie ciekłej. Autorzy ci

uważają, że ettringit powstający z małych kryształów AFm, otoczonych zwartą fazą C-S-H powoduje powstawanie ciśnienia ekspansji.



Rys. 6.8. Schemat proponowanego mechanizmu ekspansji dojrzewających w podwyższonej temperaturze zapraw, gdzie AFm oznacza monosiarczan [44]: a) bezpośrednio po naporowaniu; b) ekspansywna zaprawa po 200 dniach dojrzewania w wodzie; c) nieekspansywna zaprawa po 200 dniach dojrzewania w wodzie.

Famy i inni [44, 45], w oparciu o systematyczne obserwacje mikrostruktury zaczynu cementowego, podają nieco inny model ekspansji (rys. 6.8). Siarczany i glin występujące w jaśniejszym, wewnętrznym żelu C-S-H bezpośrednio po naporowaniu, nie odpowiadają składowi ettringitu, gdyż są w rzeczywistości zaadsorbowanymi jonami siarczanowymi oraz jonami glinu podstawiającymi krzem w fazie C-S-H. Zewnętrzny żel C-S-H utworzony w objętości zajmowanej początkowo przez wodę, jako wynik hydrolizy krzemianów i wytrącania produktów hydratacji, po obróbce termicznej stanowi nanometryczną mieszaninę z fazą monosiarczanu. Pozostała ilość siarczanów ulega adsorpcji na wewnętrznym żelu C-S-H, a jedynie około 7% siarczanów znajduje się w fazie ciekłej, w porach zaprawy. W trakcie przechowywania w wodzie zaprawy po obróbce termicznej zaadsorbowane jony siarczanowe ulegając uwolnieniu przez fazę C-S-H, mogą reagować z monosiarczanem z utworzeniem ettringitu. Podczas powstawania ettringitu kosztem monosiarczanu w ograniczonej przestrzeni, w małych porach zewnętrznej fazy C-S-H, wytwarza się ciśnienie powodujące ekspansję. Powstają bowiem submikroskopowe kryształki ettringitu, a pęcznienie zaczynu wywołane ich powstawaniem powoduje tworzenie luk wokół ziaren kruszywa, w których później rekrystalizują otoczki masywnego ettringitu.

Famy [47] podsumowując powyższe rozważania stwierdziła, że warunkami opóźnionego powstawania ettringitu, powodującego ekspansję zaczynu cementowego, jest dojrzewanie w podwyższonej temperaturze, przechowywanie w warunkach wilgotnych, tworzenie submikrometrycznych kryształów ettringitu w zaczynie w zewnętrznej fazie C-S-H, w wyniku reakcji cząstek monosiarczanu z jonami siarczanowymi, zaadsorbowanymi przez wewnętrzną fazę C-S-H.

7. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA EKSPANSJĘ BETONU

Poznanie czynników wpływających na ekspansję betonu oraz określenie zakresu ich oddziaływania ma znaczenie praktyczne, szczególnie w przypadku obiektów betonowych narażonych na uszkodzenia spowodowane opóźnionym powstawaniem ettringitu. Do tych czynników należy zaliczyć skład i właściwości cementu oraz warunki dojrzewania betonu.

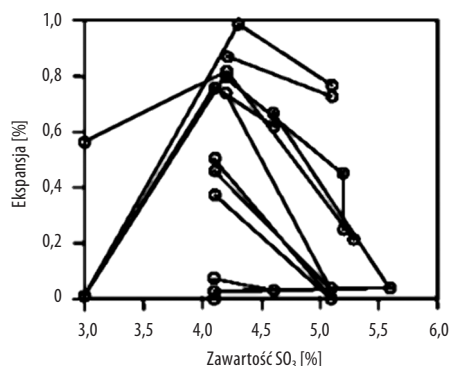
7.1. SKŁAD CEMENTU I JEGO WŁAŚCIWOŚCI

Skład cementu i jego powierzchnia właściwa są czynnikami mającymi duży wpływ na opóźnione powstawanie ettringitu. Jedni autorzy badając oddziaływanie wysokiej temperatury na cement stwierdzili, że opóźnione powstawanie ettringitu zależy od stosunku $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, jednak następnie wykazali, że cement z małą zawartością C_3A czy siarczanu wapniowego nie powoduje opóźnionego powstawania ettringitu [69]. Z kolei w późniejszych badaniach stwierdzili występowanie uszkodzeń spowodowanych opóźnionym powstawaniem ettringitu w zaprawie z cementu o współczynniku $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A w C_3A) większym niż 2 [70]. Także Zhang i inni [215] wykazali, że opóźnione powstawanie ettringitu zależy od stosunku molowego $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ekspansji nie zaobserwowali, gdy stosunek molowy $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ był mniejszy od 0,8, natomiast występowała ona, gdy ten współczynnik osiągał 1,1. Odmienny pogląd niż Heinz i Ludwig [69] przedstawił Lawrence [101]. Także Taylor [189] oraz Odler i Chen [132] stwierdzili, że współczynnik $(\text{SO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ wykazuje mniejszą korelację z ekspansją niż zawartość siarczanów. Ekspansja zmniejsza się ze zmniejszeniem zawartości tych składników.

Zaobserwowano, że przechodzenie siarczanów z faz klinkierowych do roztworu ma wpływ na ekspansję związaną z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Collepari i inni [23] wykazali, że duża zawartość siarczanu większa niż 2% w fazach klinkierowych przyspiesza ekspansję. Kurdowski [92] wykazał, że anhydryt występujący w formie inkluzji w belicie może być źródłem ekspansji betonu dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych, w temperaturze przekraczającej 90°C. Natomiast Herfort i inni [73] nie znaleźli dowodów na to, że anhydryt w klinkierze może być przyczyną obserwowanej ekspansji.

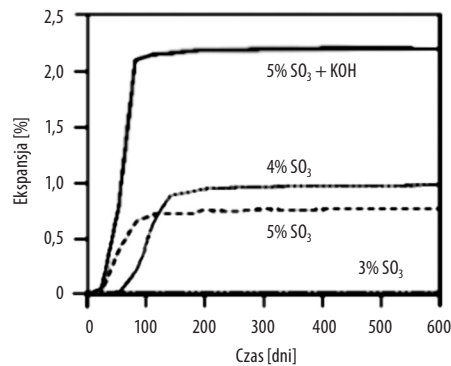
Występuje zależność między składem chemicznym zastosowanego cementu i opóźnionym powstawaniem ettringitu. Szczególnie wiele przypadków

opóźnionego powstawania ettringitu opisanych w literaturze było związanych z cementami o wysokiej zawartości siarczanów (4–5% SO_3). Zwykle te cementy mają także dużą zawartość SO_3 w klinkierze. Kelham [85] wykazał, że największą ekspansję ma zaprawa z cementu zawierającego 4% siarczanu (rys. 7.1). Jednak ze zwiększeniem zawartości Na_2O_e w cemencie najbardziej niekorzystna zawartość SO_3 ze względu na ekspansję, zwiększa się o ponad 4%. Podobny wpływ zawartości alkaliów i siarczanu na przebieg ekspansji obserwował Lewis i inni [104] (rys. 7.2). Natomiast Zhang i inni [215] nie odnotowali w swoich badaniach najbardziej niekorzystnej zawartości siarczanu ze względu na ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu.



Rys. 7.1. Wpływ zawartości SO_3 na ekspansję po 5 latach dojrzewania zaprawy naparzonej w 90°C przez 12 godzin [85]. Linie łączą punkty dla poszczególnych cementów z różną zawartością SO_3 .

Lawrance [99, 100] i Taylor [189] badając przez kilka lat ekspansję betonów, zapraw i zaczynów cementowych wykonanych z kilkudziesięciu cementów o zróżnicowanym składzie wykazali, że dla prognozowania całkowitego stopnia ekspansji szczególne znaczenie ma całkowita zawartość SO_3 , CaO , MgO i Na_2O , natomiast ze wzrostem zawartości C_3A ekspansja zmniejsza się. Jednak ekspansja wykazywała niewielką zależność od zawartości K_2O , C_3A i rozdrobnienia cementów. Cement portlandzki (poza cementem odpornym na siarczany) zawsze ma nadmiar C_3A w stosunku do SO_3 , stąd prawdopodobnie zawartość siarczanów decyduje o maksymalnej zawartości ettringitu, która może powstawać i powodować destrukcję betonu. Heinz i inni [68] podali, że cementy portlandzkie, w których występuje prawdopodobieństwo opóźnionego powstawania ettringitu zawierają ponad 3% SO_3 i ponad 1% Na_2O_e , a stosunek $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ powinien być większy niż 0,45. Divet [38] badając betony ulegające zniszczeniu z powodu opóźnionego powstawania ettringitu zauważył, że zastosowany w tych betonach cement zawierał ponad 0,6% Na_2O_e , ale zawartość SO_3 i C_3A nie była zbyt wysoka.



Rys. 7.2. Wpływ zawartości SO₃ i dodatku wodorotlenku potasu na ekspansję zapraw dojrzwających w 90°C przez 12 godzin [104].

Kelham [85] badając wpływ rozdrobnienia cementu na stopień ekspansji, wykazał, że zwiększenie powierzchni właściwej wpływa na zwiększenie stopnia ekspansji (rys. 7.3). Natomiast ekspansja maleje, jeśli cement zawiera więcej niż 5% SO₃, lecz mało siarczanów w klinkierze albo dużo potasu. Przeciwnie do obserwacji Lawrence'a [100], Kelham [85] w swoich badaniach zanotował, że zwiększenie zawartości C₃A i C₃S powoduje zwiększenie ekspansji.

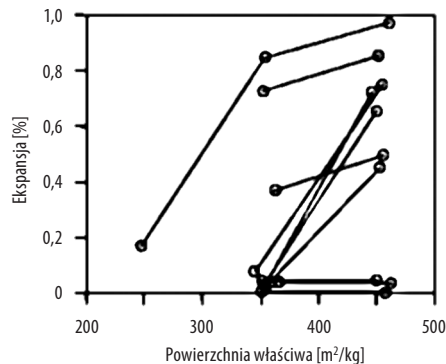
Kelham [85] zaproponował wprowadzenie zależności matematycznej pozwalającej na przewidywanie stopnia ekspansji zaprawy dojrzwającej w 90°C przez 12 godzin (równanie 7.1).

$$\text{Ekspansja (\%)} = 0,00474 \times \text{SSA} + 0,0768 \times \text{MgO} + 0,217 \times \text{C}_3\text{A} + 0,0942 \times \text{C}_3\text{S} + 1,27 \times \text{Na}_2\text{O}_e - 0,737 \times \text{ABS} [\text{SO}_3 - 3,7 - 1,02 \times \text{Na}_2\text{O}_e] - 10,1 \quad (7.1.)$$

gdzie:

SSA – powierzchnia właściwa w m²/kg;

składniki cementu są wyrażone w procentach wagowych.



Rys. 7.3. Wpływ stopnia rozdrobnienia cementu na ekspansję zapraw dojrzwających przez 5 lat po naparzeniu w 90°C przez 12 godzin [85]. Każda linia łączy dane dla cementów o tym samym składzie, ale różnym rozdrobnieniu.

Pomimo, że McDonald [115] potwierdził przydatność tego równania do oceny podatności cementu na opóźnione powstawanie ettringitu, jednak racjonalne dopasowanie równania uzyskano tylko dla ograniczonego zakresu danych. Także później Kelham [86], analizując wpływ składów mineralnych i chemicznych 128 cementów na ekspansję stwierdził, że zawartość alkaliów powyżej 0,8% obniża krytyczną temperaturę dojrzewania powodującą ekspansję, natomiast przy średniej zawartości alkaliów zwiększenie C_3A lub MgO w cementach obniża tę temperaturę. Jednak w 2003 roku wycofał się ze stosowania tego wzoru empirycznego. Zhang i inni [215] zaproponowali „wskaźnik opóźnionego powstawania ettringitu” przedstawiający zależności ekspansji od składu cementu (równanie 7.2).

$$DEF_{\text{wskaźnik}} = (SO_3/Al_2O_3)_m \times [(SO_3+C_3A)_w/10] \times (Na_2O_e)^{1/2} \quad (7.2.)$$

gdzie:

$(SO_3/Al_2O_3)_m$ – jest stosunkiem molowym SO_3 do Al_2O_3 ;

$(SO_3+C_3A)_w$ – jest sumą zawartości SO_3+C_3A według Bogue’a;

$(Na_2O_e)^{1/2}$ – jest pierwiastkiem kwadratowym z zawartości procentowej Na_2O_e .

Nie zaobserwowano ekspansji, gdy wartość tego wskaźnika wynosi około 1,1. W przypadku cementów o wskaźniku większym od tej wartości, ekspansja wykazywała w przybliżeniu zależność liniową od różnicy pomiędzy wskaźnikiem rzeczywistym, a jego wartością graniczną 1,1. Należy jednak podkreślić, że wartość graniczna wskaźnika zmienia się z warunkami dojrzewania.

Według powyższych danych literaturowych ważnymi parametrami wykazującymi dobrą korelację z ekspansją są zawartości SO_3 , Na_2O_e , MgO , CaO , C_3A , powierzchnia właściwa cementu oraz zawartość C_3S . Współzależność tych czynników prowadzi do sumarycznego ich wpływu na wynik ekspansji. Pomimo wielu prób ustalenia zależności między składem cementu i powstającą ekspansją, nie zaproponowano zależności ogólnej słusznej we wszystkich przypadkach. Może to wykazywać na powiązanie ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu nie tylko ze składem chemicznym cementu, ale również z innymi czynnikami, w tym fizycznymi. Z tego względu dokładne prognozowanie wymaga pełniejszych analiz.

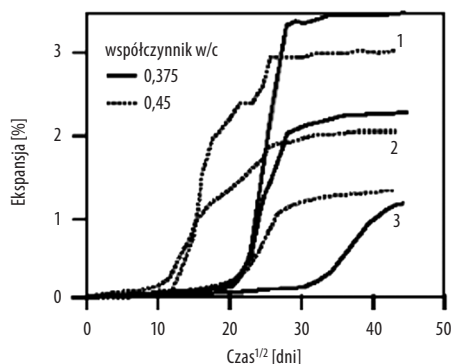
7.2. PROJEKTOWANY SKŁAD ZAPRAW I BETONÓW

7.2.1. Współczynnik w/c

Heinz i Ludwig [68, 69, 70] badając wpływ współczynnika w/c w zakresie 0,4 do 0,7 nie obserwowali wyraźnej zależności z wielkością ekspansji zapraw lub betonów. Zauważyli jednak, że zmniejszenie kapilarnej porowatości przez obniżenie

współczynnika w/c może ograniczyć ekspansję, chociaż zmiana rozkładu uziarnienia kruszywa drobnego eliminuje ten wpływ. Zgodnie z tymi wskazaniem, Odler [133] zaobserwował zmniejszenie ekspansji zaczynów cementowych wraz ze zmniejszeniem współczynnika w/c od 0,5 do 0,4. Natomiast Lawrence [100] stwierdził, że zwiększenie współczynnika w/c w zaprawach przyspiesza ekspansję początkową, lecz zmniejsza końcowy stopień ekspansji (rys. 7.4).

Zmiana ekspansji początkowej ze zwiększeniem współczynnika w/c może być wynikiem różnic w porowatości kapilarnej zaprawy lub betonu. Zwiększenie współczynnika w/c zwiększa przepuszczalność zaprawy lub betonu i ułatwia migrację roztworu w porach. Może to ułatwiać ługowanie alkaliów z matrycy i obniża pH, przyspieszając powtórne tworzenie ettringitu. Należy zwrócić uwagę, że zmiana współczynnika w/c także zmienia zawartość zaczynu w objętości zaprawy. Ponadto współczynnik w/c wpływa także na inne właściwości zaczynu, takie jak szybkość procesu hydratacji i reologię zaczynu, które mają wpływ na mikrostrukturę zaprawy i mogą pośrednio zmieniać przebieg ekspansji.



Rys. 7.4. Wpływ współczynnika w/c na ekspansję zapraw wykonanych z różnych cementów, dojrzewających w wodzie po naparzeniu w 85°C [100].

7.2.2. Zawartość cementu w betonie

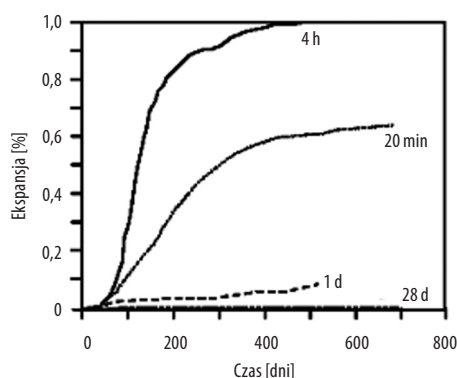
Duża zawartość cementu w betonie powoduje powstanie wyższej temperatury tego kompozytu podczas hydratacji, ale także zwiększa ilość ettringitu na jednostkę objętości betonu. Można oszacować objętość, jaką może zajmować ettringit wytworzony w stwardniałym betonie. W CEM I 42,5 R zawierającym 8% C_3A (obliczenia według Bogue'a) i 2,3% SO_3 może teoretycznie powstać 12,02 g ettringitu/100 g cementu. Przy zawartości 300 kg cementu/ m^3 betonu i gęstości ettringitu 1,77 g/ cm^3 , odpowiada to objętości 2,04% ettringitu w $1m^3$ betonu. O ile przy tej samej zawartości cementu zwiększy się zawartość SO_3 do 4%, maksymalna objętość powstałego ettringitu może wynosić 3,54%. Ze zwiększeniem

ilości cementu zwiększa się objętość powstającego ettringitu w jednym metrze sześciennym betonu. Średnia objętość porów w stwardniałym betonie wynosi od 9 do 15% objętości betonu, stąd w betonie o przeciętnym składzie maksymalna zawartość ettringitu, która może powstawać teoretycznie, jest mniejsza niż całkowita objętość porów. To wykazuje, że decydujące znaczenia dla stopnia zniszczenia może mieć nie całkowita objętość porów, ale raczej rozkład ich wielkości.

7.3. WARUNKI DOJRZEWANIA

7.3.1. Dojrzewanie wstępne

Obserwacje wpływu różnych czasów wstępnego dojrzewania zapraw w temperaturze otoczenia na późniejszą ekspansję prowadzą do sprzecznych wniosków. Heinz i Ludwig [70] wykazali, że przedłużone wstępne dojrzewanie od 1 dnia do 1 roku, powodujące wytworzenie bardziej zwartej i sztywnej mikrostruktury zaprawy w porównaniu do zaprawy dojrzewającej tylko jedną lub dwie godziny, zwiększa stopień zniszczenia spowodowanego powstawaniem ettringitu. Odler i Chen [133], jednak nie zaobserwowali większego wpływu czasu wstępnego dojrzewania w zakresie od 30 minut do 4 godzin na stopień ekspansji. Przeciwnie, Fu i współautorzy [55] podali, że stopień ekspansji znacznie zmniejsza się ze zwiększeniem czasu wstępnego dojrzewania od 1 do 5 godzin.



Rys. 7.5. Wpływ czasu wstępnego dojrzewania zapraw przed naparzeniem na ich ekspansję, po naparzeniu w 90°C przez 12 godzin [44].

Famy [44] wykazała, że wydłużenie wstępnego dojrzewania do 28 dni eliminuje ekspansję, która nie występuje nawet po długim czasie (rys. 7.5). W przypadku czasu dojrzewania betonu pierwotny ettringit ulega przemianom w duże kryształy monosiarczanu, które są względnie trwałe i nie tworzą łatwo wtórnego ettringitu. Stąd niewielka ilość jonów siarczanowych, powstająca podczas termicznego

rozkładu pierwotnego ettringitu, może ulegać adsorpcji przez fazę C-S-H. Także powstająca podczas długiego okresu wstępnego dojrzewania, zwarta faza C-S-H powoduje w wyniku „efektu rozcieńczenia” zmniejszenie ilości uwalnianych siarczanów. Z drugiej strony krótki okres wstępnego dojrzewania przez 20 minut pozwala tylko na utworzenie małej ilości fazy C-S-H, adsorbującej niewielką ilość jonów siarczanowych. Dlatego, najbardziej niekorzystny dla wystąpienia późniejszej ekspansji był czas wstępnego dojrzewania wynoszący 4 godziny, w którym powstawała na tyle wystarczająca ilość fazy C-S-H, że zaadsorbowane przez nią jony siarczanowe, w dalszym czasie dojrzewania przyczyniły się do wystąpienia dużej ekspansji.

7.3.2. Warunki dojrzewania w podwyższonej temperaturze

Stwierdzono występowanie ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu w betonach, które nie były poddawane dojrzewaniu w podwyższonej temperaturze, lecz dojrzewały zarówno w warunkach otoczenia, jak i podwyższonej temperaturze, a następnie były eksploatowane w tych samych warunkach. Batic i inni [6] poddali laboratoryjnie wytworzone betony dojrzewające w temperaturze otoczenia różnym procesom, w tym reakcji alkalia–krzemionka, cyklicznemu nawilżaniu–suszeniu oraz zamrażaniu–rozmarzaniu. W oparciu o obserwacje morfologii ettringitu metodą mikroskopii skaningowej stwierdzili, że rekrytalizacja ettringitu po cyklach suszenia i nawilżania jest najbardziej prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za ekspansję obserwowanych betonów. Stark i Bollmann [183] próbując określić rolę powstającego ettringitu w tworzeniu rys w betonach nie poddawanych dojrzewaniu w podwyższonej temperaturze wykazali, że powstawanie ettringitu nie jest pierwotnym powodem pękania betonu.

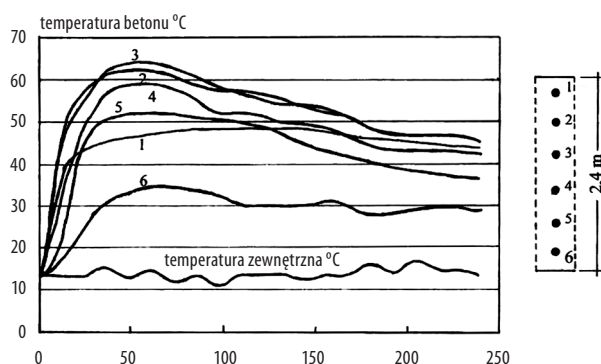
Collepari [22] badając betony po różnych okresach eksploatacji wykazał, że wystąpienie uszkodzeń związanych z opóźnionym powstawaniem ettringitu jest identyczne zarówno wtedy, gdy betony dojrzewają w wysokiej temperaturze czy też nie. Hime [76] podał, że uszkodzenia związane z opóźnionym powstawaniem ettringitu mogą być obserwowane w betonach nie poddanych działaniu wysokiej temperatury, gdy klinkier cementowy zawiera ponad 1,5% SO_3 . Mehta [119] wyraził pogląd, że niezależnie od źródła siarczanów i zastosowanych warunków dojrzewania, w każdym przypadku pękanie związane z powstawaniem ettringitu, jest spowodowane opóźnieniem tego procesu. Mielenz i inni [123] przedstawili podobne objawy uszkodzenia betonu bez względu na historię dojrzewania i przypuszczają, że prawdopodobnie zawartość siarczanów w tych betonach przekraczała normową zawartość graniczną i występowały one głównie w fazach klinkierowych. Opóźnione powstawanie ettringitu przypisywali oni małej reaktywności tych faz związanej z niską rozpuszczalnością anhydrytu i siarczanów zawartych w klinkierach.

Pomimo tych stwierdzeń, kilku badaczy [46, 72, 88, 89, 124, 195] wykazało, że anhydryt reaguje względnie szybko, normalnie w ciągu 24 godzin, nie stwierdzając, że klinkier o dużej zawartości SO_3 może powodować ekspansję. Taylor [193] dodatkowo wykazał, że chociaż belit reaguje znacznie wolniej niż anhydryt czy alit, jest bardzo mało prawdopodobne, aby zawartość ettringitu utworzona z 0,3% siarczanu z belitu po 28 dniach hydratacji cementu mogła spowodować zniszczenie betonu. Taylor [191] analizując warunki, w których ettringit może powstawać w betonie nie dojrzewającym w podwyższonej temperaturze czy w zaczynie cementowym, doszedł do wniosku, że nie ma danych obejmujących nowoczesne cementy i klinkiery potwierdzających możliwość zniszczenia betonu spowodowanego opóźnionym powstawaniem ettringitu, bez wcześniejszego rozkładu ettringitu w warunkach dojrzewania, w podwyższonej temperaturze. Na tej podstawie Taylor [194] później stwierdził, że te wnioski dotyczące opóźnionego powstawania ettringitu nie są oparte na wynikach badań laboratoryjnych wykonanych w kontrolowanych warunkach i dlatego mają wątpliwą wartość. Collepari [21] później zmienił ten pogląd opierając się na nowych pracach i stwierdził, że dojrzewanie w wysokiej temperaturze może powodować opóźnione powstawanie ettringitu. Obecnie uznaje się, że brak trwałości lub rozkład pierwotnego ettringitu w wysokiej temperaturze dojrzewania, a następnie tworzenie wtórnego ettringitu podczas chłodzenia i dojrzewania w warunkach wilgotnych w temperaturze otoczenia, są głównymi procesami towarzyszącymi opóźnionemu powstawaniu ettringitu.

Temperatura obróbki termicznej uznawana jest jako czynnik mający największy wpływ na zjawisko opóźnionego powstawania ettringitu. Famy i inni [48] uważają, że ryzyka wystąpienia ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu nie można uniknąć przez dobranie specjalnego składu cementu, ale można wyeliminować przez ograniczenie wewnętrznej temperatury betonu. Maksymalna temperatura betonu podczas dojrzewania nie powinna być wyższa od 80°C a, o ile istnieje możliwość opóźnionego powstawania ettringitu, nie powinna przekraczać 70°C . Ekspansja związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu była obserwowana w zaczynach, zaprawach i betonach dojrzewających w temperaturze 65°C i wyższej. Obecnie brak danych dotyczących ekspansji próbek dojrzewających w temperaturze przekraczającej 105°C . Hime [75] uważa, że graniczna temperatura dojrzewania zapobiegająca opóźnionemu powstawaniu ettringitu to 70°C czy nawet 60°C . W wyższej, od tej progowej, temperaturze dojrzewania obserwuje się zwiększenie częstotliwości występowania i skrócenie czasu oraz zwiększenie stopnia ekspansji. Progowa temperatura zależy od takich parametrów, jak skład cementu, skład mieszanki betonowej i warunki dojrzewania betonu.

Divet i Pavoine [37] badając betony po pewnym czasie ich eksploatacji stwierdzili, że opóźnione powstawanie ettringitu występuje nie tylko w betonach

naparzanych, ale także w betonowych konstrukcjach masywnych. W betonach masywnych dochodzi do znacznego zwiększenia temperatury w ciągu kilku godzin, a podczas chłodzenia jej spadek jest powolny. W związku z tym temperatura przekraczająca 70°C może utrzymywać się przez kilka dni, a w większych budowlach masywnych beton ma wysoką temperaturę przez dłuższy czas. Na podstawie doświadczeń europejskich w latach 1970–1980, Skalny i Locher [181] stwierdzili, że zawsze należy uwzględniać wzrost temperatury betonu spowodowany ciepłem hydratacji cementu. Yan i inni [211] wykazali, że wzrost temperatury podczas hydratacji cementu w budowlach masywnych może powodować rozkład pierwotnego ettringitu i w ten sposób stwarzać warunki do wystąpienia późniejszej ekspansji.



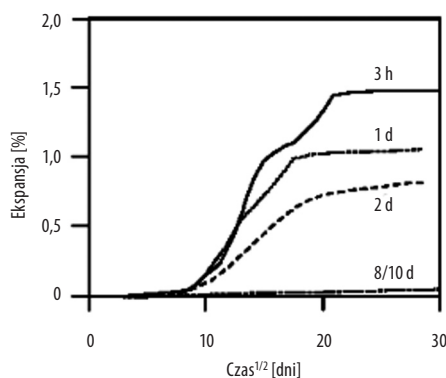
Rys. 7.6. Rozkład temperatur w płycie betonowej wykonanej z betonu B25 [87].

Wysoka temperatura betonu może także wystąpić podczas jego układania w podwyższonej temperaturze zewnętrznej (letnia pogoda) lub może być spowodowana zastosowaniem gorącego cementu do sporządzenia mieszanki betonowej. Także w wyniku uwalniania ciepła hydratacji temperatura betonu może przekroczyć 70°C, szczególnie w elementach masywnych (rys. 7.6). Podobne warunki mogą występować w betonach, które nie były poddawane obróbce cieplnej, ale podczas betonowania temperatura była wyższa od temperatury granicznej zapewniającej trwałość ettringitu i występowały zmienne warunki wilgotnościowe. Także w zewnętrznych warstwach betonowych płyt, w fragmentach nawierzchni, zewnętrznych elementach ścian, elementach mostów, płytach parkingów dojrzewających na otwartej przestrzeni, przy intensywnym nasłonecznieniu może wystąpić temperatura wyższa od 60°C.

Sahu i Thaulow [160] badając betonowe podkłady kolejowe naparzone w maksymalnej temperaturze nie przekraczającej 60°C wykazali, że opóźniony ettringit może powstawać w temperaturze dojrzewania niższej niż 70°C, przy zastosowaniu cementu o niekorzystnym składzie. Jednak wydaje się, że bardziej prawdopodobną przyczyną ekspansji był większy wzrost temperatury

wewnątrz elementów betonowych, spowodowany wydzielaniem ciepła hydratacji cementu.

Heinz i Ludwig [70] podali, że zwiększenie czasu dojrzewania cieplnego z 4 godzin do 3 dni prowadzi do wcześniejszego rozpoczęcia ekspansji, ale zmniejsza jej wielkość. Lawrence [99] także zaobserwował, że zwiększenie czasu dojrzewania w podwyższonej temperaturze powoduje zmniejszenie ekspansji oraz częste pojawienie się ekspansji wraz ze wzrostem okresu dojrzewania w podwyższonej temperaturze z 3 godzin do większego od 16 godzin w zaprawach wytworzonych z różnych cementów (rys. 7.7).



Rys. 7.7. Wpływ czasu dojrzewania w temperaturze od 95 do 100°C na ekspansję zapraw [100].

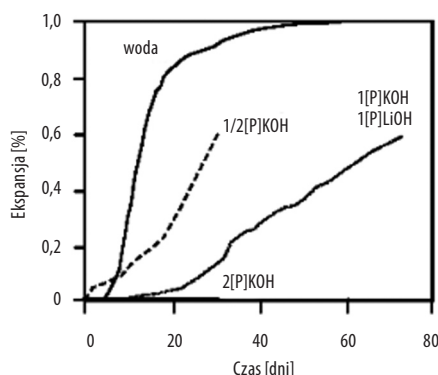
Lawrence [100, 101] uważa, że powodem zmniejszenia ekspansji jest zwiększenie ilości jonów glinu włączanych do fazy C-S-H, zapobiegające następnie powstawaniu ettringitu. Natomiast Famy [44] obserwowała zwiększenie stopnia ekspansji, jeżeli okres dojrzewania termicznego zwiększał się z 6 do 12 godzin, a dalsze wydłużenie do 10 dni zwykle eliminowało ekspansję. Po 10 dniach dojrzewania obserwowała ona powstawanie hydratów nie zawierających siarczanów, bogatych w glin, takich jak gliniany: $C_4A_3H_{13}$ czy C_2ASH_8 , zamiast monosiarczanu. Uważa się, że dojrzewanie przez 6 godzin nie wystarcza, aby spowodować całkowity rozkład pierwotnego ettringitu.

7.3.3. Warunki dojrzewania po naparzeniu

Heinz i Ludwig [68, 69, 70] podają, że dojrzewanie w wodzie lub w wilgotnym, nasyconym parą wodną powietrzu, jest warunkiem koniecznym do wystąpienia ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu. Uważają oni, że wtórne powstawanie ettringitu, ze względu na jego dużą zawartość wody, wymaga oddziaływania wody ze środowiska zewnętrznego. Odler i Chen [132, 133] także obserwowali, że dojrzewanie pod wodą, bardziej niż w wilgotnym powietrzu, w widoczny sposób przyspiesza powstawanie ettringitu i zwiększa stopień

ekspansji. Yan i inni [211] stwierdzili, że ekspansja zwiększała się tak długo, dopóki betony narażone na opóźnione powstawanie ettringitu pozostawały w warunkach wilgotnych.

Famy [44] także stwierdziła, że dojrzewanie w środowisku o wilgotności względnej od 90% do 100% prowadzi do zmniejszenia szybkości wystąpienia i stopnia ekspansji. Jednak uważa, że nie tylko zmniejszenie dostępu wody, ale także ograniczenie strat alkaliów w zaprawie, powoduje zmniejszenie ekspansji. W celu przedstawienia wpływu wymywania alkaliów na ekspansję, przechowywała zaprawy w stężonych roztworach alkaliów i stwierdziła, że szybkość i stopień ekspansji zmniejszył się wraz ze zwiększeniem stężenia alkaliów w otaczającym zaprawę roztworze, w wyniku zmniejszenia wymywania alkaliów (rys. 7.8).

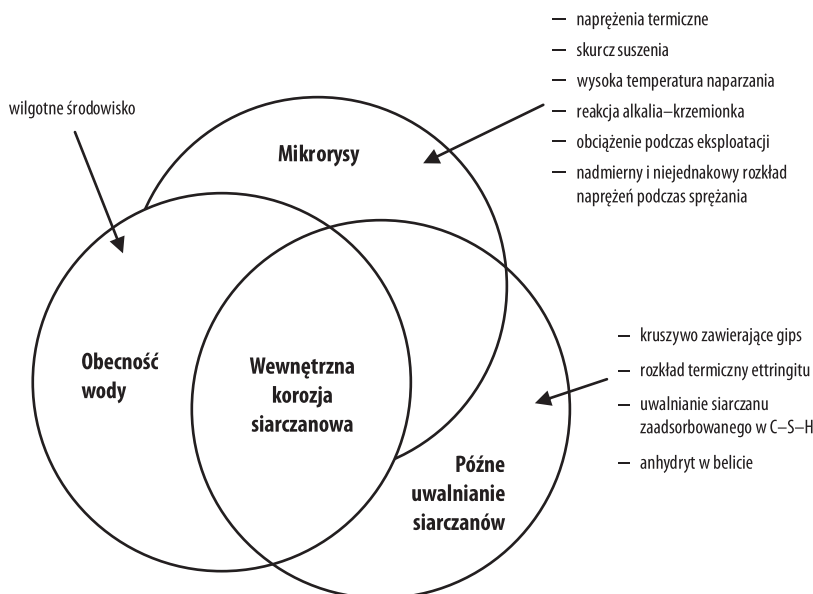


Rys. 7.8. Wpływ stężenia alkaliów w roztworze, w którym dojrzewa zaprawa na ekspansję zaprawy twardniejącej w 90°C przez 12 godzin [44], P odpowiada stężeniu alkaliów występującym w porach zaczynu cementowego.

W zaprawie zanurzonej w stężonym roztworze wodorotlenków sodu i potasu utrzymuje się dużą zasadowość fazy ciekłej w porach, co zwiększa rozpuszczalność ettringitu, przeciwdziałając jego rekrytalizacji. Gdy nie tworzy się ettringit wiążący jony siarczanowe z roztworu w porach, różnica stężenia tych jonów w roztworze w porach i wewnętrznym C–S–H nie występuje. To opóźnia czy ogranicza uwalnianie jonów siarczanowych z wewnętrznego C–S–H i w następstwie zmniejsza szybkość i stopień ekspansji. Z drugiej strony, podczas dojrzewania w wodzie, jony sodu i potasu szybko są wymywane z próbek zaprawy, powodując znaczną ekspansję. Jednak należy zaznaczyć, że warunki, takie jak dojrzewanie w dużej ilości wody lub innych roztworach są laboratoryjną metodą przyspieszania ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu nie odpowiadają normalnym warunkom eksploatacji betonu.

Diamond [34] badał betony po dłuższym czasie eksploatacji, w których za-
szło opóźnione powstawanie ettringitu i wykazał, że w budowlach betonowych

ze względu na wymiar przekrojów elementów, możliwość wymywania alkaliów jest mała. Thomas i Ramlochan [201] uważają, że to jest jedna z przyczyn braku znacznych uszkodzeń z powodu opóźnionego powstawania ettringitu, w powszechnie eksploatowanych betonach. Collepardi [21] zwrócił uwagę, że przy braku jednego z trzech głównych czynników, tj. późnego uwalniania siarczanów, oddziaływania środowiska o dużej wilgotności podczas eksploatacji betonu i występowania mikrorys, uszkodzenie betonu spowodowane wewnętrzną korozją siarczanową nie występuje.



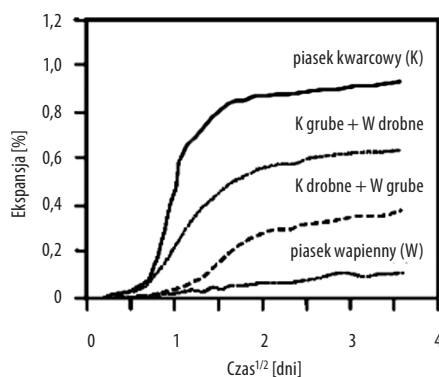
Rys. 7.9. Schemat przedstawiający trzy grupy czynników wpływających na wewnętrzną korozję siarczanową, zależną od opóźnionego powstawania ettringitu [21].

7.4. WPŁYW RODZAJU KRUSZYWA

Autorzy opracowań dotyczących wpływu rodzaju kruszyw i ich właściwości na ekspansję związaną z opóźnionym powstawaniem ettringitu są zgodni, że ekspansja beleczek zaprawy z piaskiem kwarcowym zwiększa się wraz z rozdrobnieniem kruszywa [55]. Podobnie Grattan-Bellew i inni [65] zaobserwowali, że ekspansja jest odwrotnie proporcjonalna do wymiaru ziaren kruszywa kwarcowego i wykazali, że zawartość powstającego ettringitu (oceniana na podstawie intensywności piku XRD) i ekspansja zwiększają się z powierzchnią właściwą kruszywa. Zgodnie z hipotezą powstawania ciśnienia ekspansji w wyniku wzrostu kryształów w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn zwiększenie powierzchni

właściwej kruszywa sprzyja dodatkowemu tworzeniu ettringitu i związanej z nim ekspansji. Nadal jednak przeważa pogląd, że bardziej prawdopodobną przyczyną ekspansji zaczynu jest samo opóźnione powstawanie ettringitu, a nie wzrost względnie dużych jego kryształów w strefie kontaktowej zaczynu z kruszywem. Przeciwnie do tych wniosków, nie znaleziono jednak zależności między ilością tworzonego ettringitu, a stopniem ekspansji. Natomiast najprawdopodobniej wpływ wielkości ziaren kruszywa wynika ze zmiany upakowania. Zastosowanie drobnego kruszywa o dużej powierzchni właściwej pozwala na łatwiejsze przemieszczanie roztworu w porach zaczynu przez strefę kontaktową z kruszywem, co może sprzyjać opóźnionemu powstawaniu ettringitu. Potwierdzają to obserwacje wskazujące na późniejsze występowanie ekspansji zaczynu cementowego, niż ma to miejsce w przypadku zaprawy i betonu [100, 210].

Badając wpływ rodzaju kruszywa wykazano, że zastosowanie piasków wapiennych zamiast kwarcowych znacznie zmniejsza stopień ekspansji [99, 101]. Podobny, korzystny wpływ piasku wapiennego został również opisany w pracy Kurdowskiego i Duszaka [93], w której ekspansja była znacznie zmniejszona przez dodatek 15% piasku wapiennego i prawie wyeliminowana przy 30% dodatku.

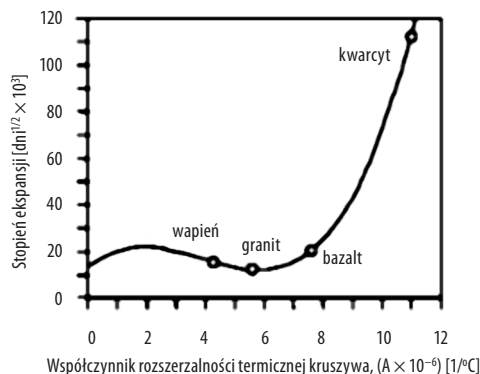


Rys. 7.10. Wpływ stopnia rozdrobnienia kruszywa na ekspansję zapraw dojrzewających od 3 do 16 godzin w 100°C [101].

Dobre wiązanie między zaczynem cementowym i ziarnami kruszywa węglanowego spowodowane chropowatością powierzchni ziaren piasku wapiennego ma wpływ na znaczne zmniejszenie ekspansji zaprawy [208]. Zmniejszenie ekspansji można także wyjaśnić tworzeniem mocnego wiązania między wapieniem i zaczynem cementowym [105], które przeciwdziała ciśnieniu ekspansji oddzielającemu zaczyn cementowy od kruszywa. Zwarta mikrostruktura fazy C–S–H w zaprawie z kruszywem wapiennym może sprzyjać gromadzeniu większej ilości jonów siarczanowych, mogących spowodować wystąpienie ekspansji w późniejszym okresie. Rzeczywiście, Yang i inni [210], opisują późniejsze wystąpienie ekspansji zaprawy z kruszywem wapiennym i wskazują na istotną rolę

mikrostruktury w mechanizmie ekspansji. Mocne wiązanie między kruszywem i zaczynem cementowym utrudnia przemieszczanie się roztworu przez porowatą strefę kontaktową kruszywa z zaczynem i spowalnia tworzenie ettringitu.

Innym czynnikiem, który może wpływać na ekspansję jest współczynnik rozszerzalności termicznej różnych rodzajów kruszywa. Grattan-Bellew i inni [65] zaobserwowali ekspansję tylko w zaprawie wykonanej z kruszywa kwarcowego, natomiast zaprawa wykonana z wapienia, granitu czy bazaltu nie wykazała ekspansji.



Rys. 7.11. Zależność stopnia ekspansji beleczek zaprawy z powodu opóźnionego powstawania ettringitu w 70°C od współczynnika rozszerzalności termicznej kruszyw [65].

Piasek o współczynniku rozszerzalności termicznej większym niż $10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, (takim jak współczynnik dla kwarcu), może znacznie odkształcać się w wysokiej temperaturze dojrzewania, powodując powstawanie mikrorys. Mikrorysy odgrywają rolę dróg transportowych dla roztworu w zaprawie i mogą przyspieszać wystąpienie ekspansji. Tymczasem Fu i współautorzy [55] nie obserwowali wpływu zmiany stosunku piasku do cementu w zakresie od 1 do 3 na zmianę ekspansji. Zwiększenie stosunku piasku do cementu w zaprawie zmniejsza zawartość cementu, prowadząc do zmniejszenia ilości powstającego ettringitu. Te obserwacje wykazują, że ekspansja związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu zależy od wielu czynników.

7.5. WPŁYW DODATKÓW MINERALNYCH

W wielu pracach został odnotowany korzystny wpływ dodatków mineralnych do cementu na opóźnione powstawanie ettringitu. Ronne [158] wykazał, że wprowadzenie 5% lub 10% pyłu krzemionkowego zapobiega lub opóźnia ekspansję, spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu. Ramlochan i inni [154] stwierdzili natomiast, że zawartość około 8% pyłu krzemionkowego w betonie, przy równoczesnym stosowaniu dojrzewania w podwyższonej temperaturze,

nie zapobiega ekspansji, lecz początek ekspansji ulega tylko opóźnieniu, w wyniku zmniejszenia przepuszczalności zaprawy zawierającej pył krzemionkowy. W dalszych badaniach Ramlochan i inni [155] wykazali, że mniej porowata matryca zaczynu z pyłem krzemionkowym, powodowała we wczesnym okresie dojrzewania zaprawy zmniejszenie szybkości wypłukiwania alkaliów z roztworu w porach.

Ramlochan i inni [154] stwierdzili, że metakaolinit także ogranicza czy nawet zapobiega ekspansji przy względnie małym dodatku, ze względu na dużą zawartość Al_2O_3 . Zapobieganie powstawaniu wtórnego ettringitu z monosiarczanu było spowodowane dostępnością znacznych ilości jonów glinu z tego dodatku. Dodatkowo Ramlochan i inni [155] zaobserwowali, że zastosowanie metakaolinitu także zmienia morfologię zewnętrznej fazy C-S-H i porowatość matrycy cementowej w początkowym okresie. Może to wynikać z reakcji pucolanowej metakaolinitu, która zmniejsza przepuszczalność zaczynu i opóźnia proces ekspansji [9].

Ramlochan i inni [154] stwierdzili, że zastosowanie popiołu lotnego także skutecznie obniża ekspansję, a wielkość efektu zależy od składu popiołu. Kelham (2002) wykazał także, że krytyczna temperatura ekspansji zwiększa się, gdy zastosowano dodatek popiołu lotnego krzemionkowego, a dodatek 30% czy 40% popiołu zapobiega ekspansji. Podobnie Kurdowski i Duszak [93] zaobserwowali, że ekspansja była znacznie mniejsza przy zastosowaniu 15% popiołu i nie występowała przy zawartości 30%.

Kelham [86] stwierdził, że zastosowanie mielonego żużla wielkopiecowego zwiększa temperaturę graniczną trwałości ettringitu, a ekspansji zapobiega dodatek 50% lub nawet 30% żużla. Ramlochan i inni [154] uważają, że zastąpienie 25% cementu mielonym żużlem wielkopiecowym może zmniejszać ekspansję, ale większy dodatek żużla może być konieczny w przypadku zastosowania cementu z większą zawartością SO_3 lub sodu i potasu. Miller i Conway [125] stwierdzili, że zastąpienie 17,5% cementu żużlem wystarczy do ograniczenia ekspansji i w przypadku cementów wykazujących średni poziom ekspansji, dodatek 5% żużla przeciwdziałania jej wystąpieniu. Dodatkowo, oprócz zmniejszenia stosunku $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, przypisuje się korzystny wpływ mielonego żużla zmniejszeniu pH roztworu w porach, do zakresu w którym trwałość ettringitu jest większa. Miller i Conway [125] przypuszczają także, że podczas reakcji żużla z wodorotlenkiem wapnia, uwalnianym w wyniku hydrolizy krzemianów wapnia w cemencie, zachodzi wiązanie jonów wapnia w fazie C-S-H, a więc nie biorą one udziału w powstawaniu ettringitu. Małe stężenie jonów wapnia może ograniczać powstawanie ettringitu powodującego naprężenia.

8. ZNACZENIE OPÓŹNIONEGO POWSTAWANIA ETTRINGITU I REAKCJI ALKALIÓW Z KRZEMIONKĄ W NISZCZENIU MIKROSTRUKTURY BETONU

Obserwowanie równoczesnego występowania w budowlach betonowych procesu opóźnionego powstawania ettringitu i reakcji alkalia–krzemionka sprawia trudności w wyjaśnieniu mechanizmu ekspansji. Niektóre odmiany krzemionki, występujące w kruszywie mogą reagować z jonami wodorotlenowymi w roztworze w porach betonu, tworząc żel krzemianu sodowo-potasowego, który pęczniąc powoduje powstawanie wewnętrznego naprężenia i ekspansji betonu [192].

Shayan i Quick [171, 172, 173], a także Adams [1], Meland [120] i Shayan i Ivanusec [175] zaobserwowali w betonach poddanych obróbce termicznej równoczesne występowanie reakcji alkalia–krzemionka i opóźnione powstawanie ettringitu. Interesujące, że nie we wszystkich pierwszych obserwacjach opisano opóźnione występowanie ettringitu wraz z produktami reakcji alkaliów z krzemionką [197]. W niektórych pracach zaobserwowano, że wcześniej występująca reakcja alkaliów z krzemionką powoduje powstawanie mikropęknięć, sprzyjających opóźnionemu powstawaniu ettringitu [129, 174]. Także w badaniach laboratoryjnych zapraw Fu i inni [50, 51] potwierdzają wpływ wcześniejszych zarysowań sprzyjających opóźnionemu powstawaniu ettringitu i uważają, że opóźniona krystalizacja ettringitu ma miejsce szczególne w obszarach występowania mikrorys.

Wyniki doświadczeń wielu autorów [131, 207] wykazały, że ettringit nie jest trwały w trakcie obróbki cieplnej już w temperaturze przekraczającej 70°C. Te wyniki eksperymentalne znalazły potwierdzenie teoretyczne w obliczeniach termodynamicznych przeprowadzonych przez Damidot'a i Glasser'a [27]. Najważniejszym wnioskiem wynikającym z tych obliczeń jest stwierdzenie, że w temperaturze 85°C ettringit, w przypadku dużej zawartości alkaliów jest trwałą fazą tylko w obecności dużego stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej.

W świetle dyskusji literatury staje się oczywiste, że zagadnienie równoczesnej reakcji alkaliów z krzemionką oraz opóźnionego powstawania ettringitu, lub następującego niedługo po pierwszej reakcji, nie są doświadczalnie udokumentowane oraz w pełni wyjaśnione. Z tego względu autorka niniejszej monografii przeprowadziła wiele badań mających na celu zebranie materiału doświadczalnego, który mógłby stanowić dodatkowe wyjaśnienie tych zagadnień.

8.1. WPŁYW ZAWARTOŚCI SO_3 W CEMENCIE NA OPÓŹNIONE POWSTAWANIE ETTRINGITU

Zaprogramowano doświadczenia pozwalające na wyjaśnienie roli obydwu procesów w niszczeniu mikrostruktury betonu. W badaniach zastosowano trzy rodzaje spoiw cementowych przygotowanych w laboratorium z klinkierów przemysłowych. Jeden cement sporządzono z przeciętnego przemysłowego klinkieru portlandzkiego wprowadzając jako regulator wiązania gips. Do drugiego cementu obok gipsu, w celu zwiększenia zawartości SO_3 , dodano siarczan potasu. Trzeci rodzaj spoiwa stanowił cement portlandzki, nie zawierający glinianu trójwapieniowego, do którego nie dodano gipsu. Zwiększenie zawartości alkaliów w cementach do stałego poziomu wynoszącego 1,2% Na_2O_e uzyskano przez dodatek wodorotlenku potasu. Skład chemiczny i mineralny klinkierów cementowych zamieszczono w tablicy 8.1. Z tych dwóch klinkierów przygotowano cementy, których skład i oznaczenie zapraw podano w tablicy 8.2.

Tablica 8.1. Skład chemiczny i mineralny (Bogue) klinkierów cementowych.

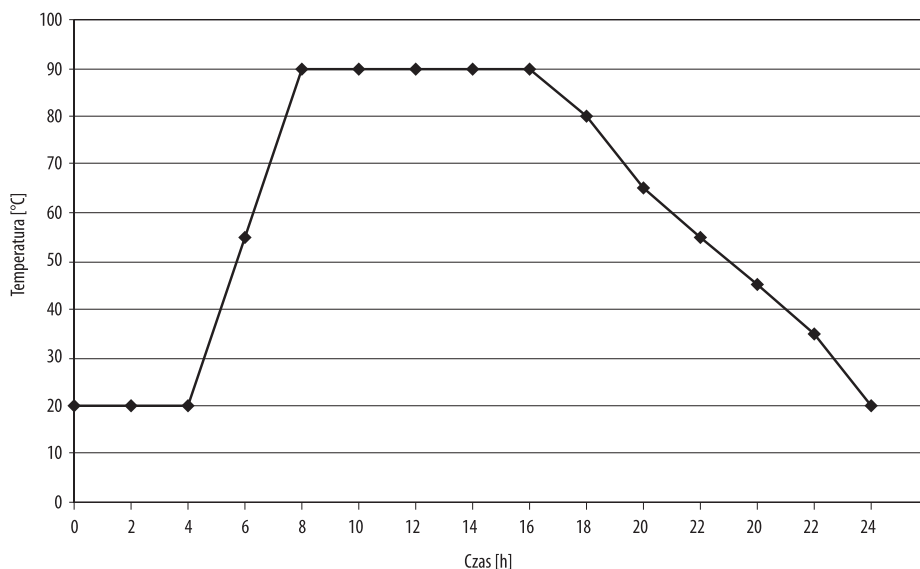
Skład chemiczny [%]											
Rodzaj klinkieru	Strata prażenia	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CaO_w	Na_2O	K_2O	Na_2O_e
1	0,23	22,85	4,94	2,23	68,03	0,92	0,13	1,46	0,32	0,25	0,45
2	0,20	21,57	4,52	7,45	64,68	0,91	0,19	0,42	0,27	0,23	0,42
Skład mineralny klinkieru [%] i powierzchnia właściwa cementu											
	C_3S	$\beta\text{C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF	$S, \text{cm}^2/\text{g}$						
1	61	20	9	7	3500						
2	54	21	0	23	3500						

Tablica 8.2. Oznaczenie zaprawy, skład cementu oraz zawartość SO_3 i Na_2O_e .

Oznaczenie zaprawy	I	Ia	II
Rodzaj klinkieru	portlandzki 1	portlandzki 1	portlandzki 2
Regulator wiązania	6% gips	6% gips	–
Dodatek	KOH	KOH + K_2SO_4^*	KOH
Zawartość SO_3 [%]	2,29	3,76	0,19
Zawartość Na_2O_e [%]	1,2	1,2	1,2
Stosunek molowy $\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{O}_e$ w cemencie	1,48	2,45	0,12

* 2,11 %

Cementy wyróżniały się bardzo małą zawartością alkaliów i SO_3 . Z cementów i piasku kwarcowego z dodatkiem 6% opalu wykonano zaprawy zgodnie z ASTM C 227 i zaformowano beleczki 25 x 25 x 250 mm, a następnie próbki te poddano naparzeniu według schematu zamieszczonego na rys. 8.1. Po obróbce termicznej próbki dojrzewały w komorze w powietrzu w temperaturze $38 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej większej od 95%. Wyniki badań zmian liniowych beleczek zapraw w czasie pokazano na rys. 8.2.

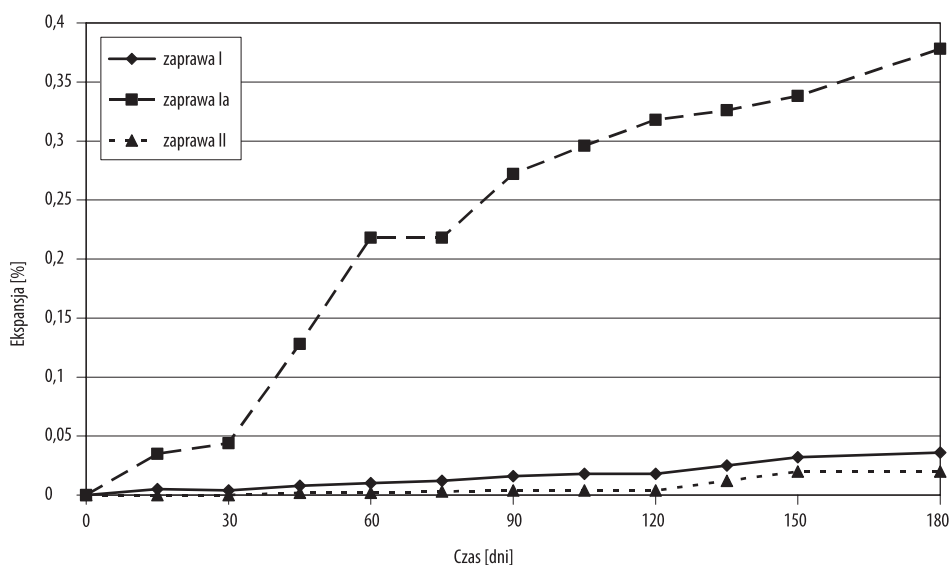


Rys. 8.1. Schemat obróbki cieplnej próbek zaprawy.

Jak wynika z krzywych pokazanych na rysunku 8.2. zaprawa I, z cementu portlandzkiego z 6% dodatkiem gipsu oraz zaprawa II z cementu portlandzkiego 2, nie zawierającego C_3A i gipsu, nie wykazują pęcznienia w czasie dojrzewania przez 120 dni i bardzo niewielki jego wzrost po tym czasie. Natomiast największą ekspansję – 0,37 % wykazuje zaprawa Ia, z cementu ze zwiększoną zawartością SO_3 , do którego oprócz gipsu dodano K_2SO_4 (tablica 8.2).

Wyniki badań mikrostruktury metodą mikroskopii skaningowej wykonane po 150 dniach twardnienia, pokazano na rysunkach od 8.3 do 8.7. Po naparzeniu próbek i po 150 dniach ich dojrzewania w zaprawach I i II w miejscu ziaren opalu występuje żel krzemianu potasowo-wapniowego (rys. 8.3, rys. 8.5).

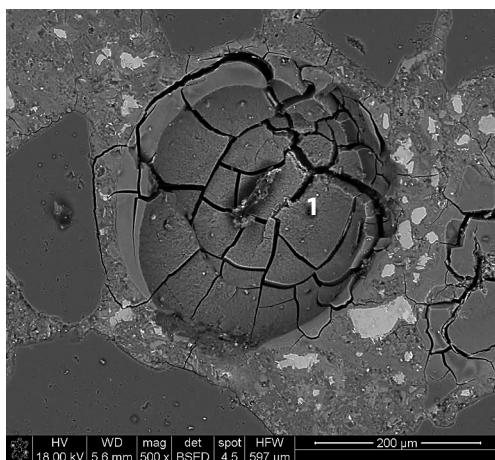
W zaprawie I z cementu portlandzkiego 1, o normowej zawartości SO_3 występuje również sporadycznie ettringit w pustkach powietrznych częściowo je wypełniając, a także w matrycy cementowej w formie niewielkich skupień w pobliżu niezhidratyzowanych ziaren cementu (rys. 8.4). Ten rodzaj obecności ettringitu w zaprawie, jak pokazano na rysunku 8.4, jest typowy dla tej fazy i spotyka się go w wielu próbkach betonu, nie poddawanych obróbce termicznej [95].



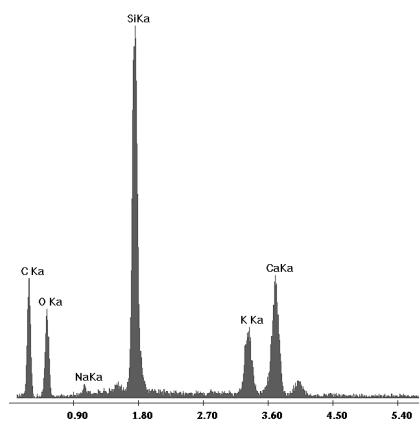
Rys. 8.2. Rozszerzalność beleczek zapraw z kruszywem reaktywnym i cementami o zróżnicowanej zawartości siarczanów wapnia i potasu.

W zaprawie Ia, z cementem o zwiększonej zawartości SO_3 , występuje masywny ettringit tworzący warstewki na powierzchni ziaren piasku oraz wypełniający rysy w matrycy zaczynu cementowego, także rysy rozchodzące się od skorodowanych ziaren opalu (rys. 8.6). Ten pokrój ettringitu jest typowy dla jego opóźnionego powstawania. W obszarze skorodowanych ziaren opalu występuje żel krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego (rys. 8.7).

a)

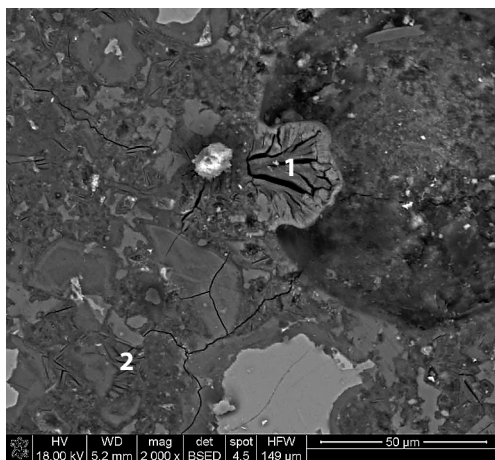


b)

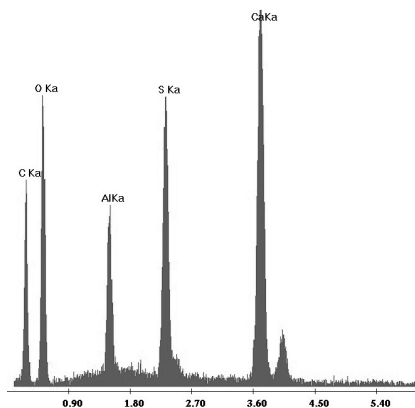


Rys. 8.3. a) Krzemian potasowo-wapniowy w miejscu ziarna opalu; b) wynik analizy w mikroobszarze 1 (zaprawa I).

a)

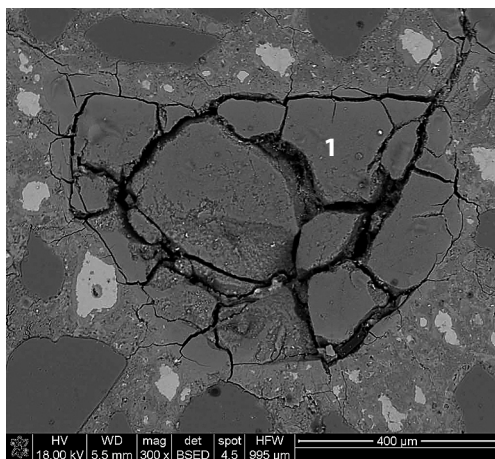


b)

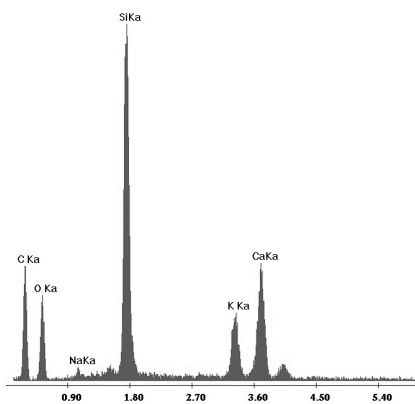


Rys.8.4. a) Ettringit masywny w pustce powietrznej (1) i jego konglomerat w zaczynie cementowym; b) analiza rentgenowska w mikroobszarach 1 i 2 (zaprawa I).

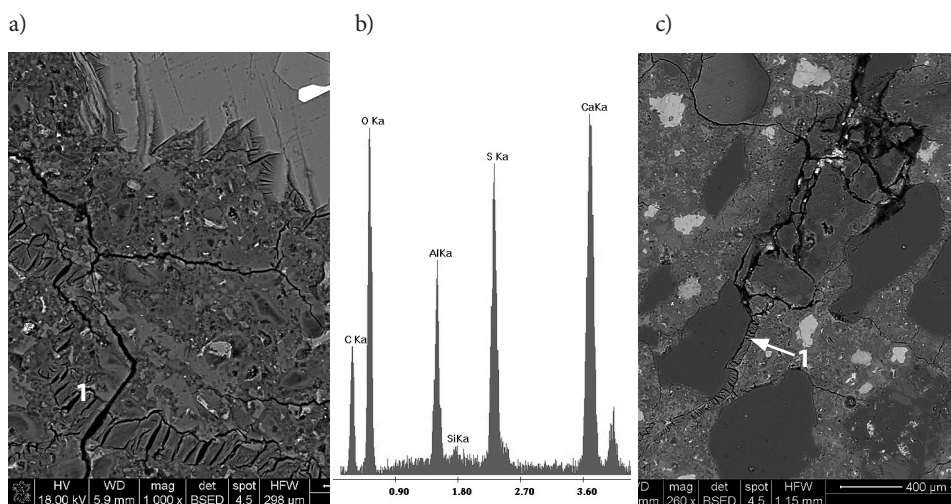
a)



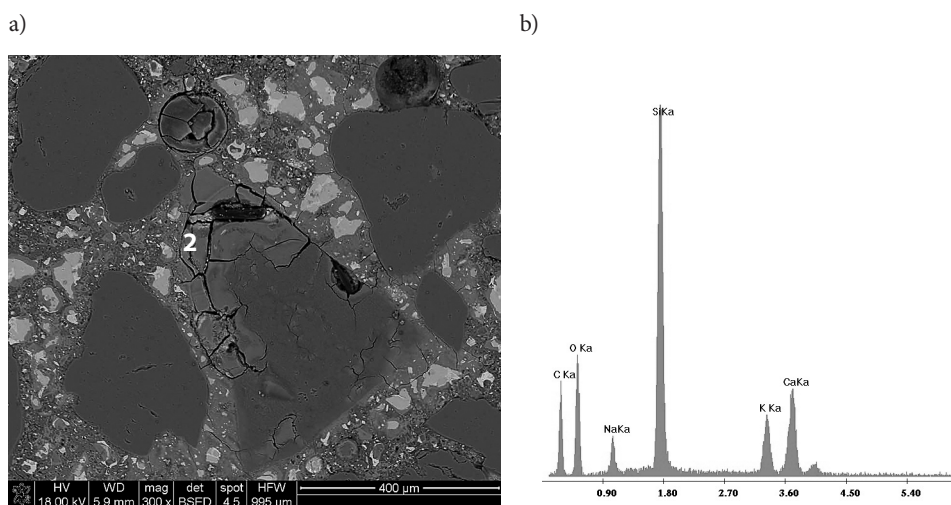
b)



Rys. 8.5. a) Skorodowane ziarno opalu; b) analiza rentgenowska w mikroobszarze 1 (zaprawa Ia).



Rys. 8.6. a) Ettringit na powierzchni ziarna piasku oraz w rysach w zaczynie cementowym; b) analiza w mikroobszarze 1 (zaprawa Ia); c) skorodowane ziarno opalu oraz ettringit wypełniający rysę odchodzącą od ziarna piasku w głąb matrycy cementowej.



Rys. 8.7. a) Skorodowane ziarno opalu (zaprawa II); b) analiza w mikroobszarze po ziarnie opalu wypełnionym przez żel krzemianu potasowo-wapniowego.

Obserwacje mikrostruktury zapraw I i II wykazały, że wpływ wodorotlenku potasu spowodował utworzenie w miejscu ziaren opalu żelu krzemianu potasowo-wapniowego, o zwiększonej zawartości wapnia. Jednocześnie zaprawa zawierająca bardzo niewielką ilość SO_3 (zaprawa II) oraz zaprawa z normową zawartością gipsu (zaprawa I) nie wykazują pęcznienia. Wyniki badań nie wykazały występowania ettringitu w zaprawie II, z cementu bez C_3A , oraz o bardzo

małej zawartości SO_3 . W zaprawie I, o normowej zawartości SO_3 , ettringit powstaje w niewielkich ilościach, głównie w pustkach powietrznych, i nie ma wpływu na ekspansję.

Mikrostruktura zaprawy Ia, z cementu o zwiększonej zawartości SO_3 , wykazującej duże pęcznienie, różni się od mikrostruktury zapraw wcześniej omawianych. W zaprawie tej ziarna piasku otoczone są ettringitem, a także masywny ettringit występuje w rysach w matrycy cementowej. Obserwuje się także występowanie ettringitu w rysach rozchodzących się od skorodowanego ziarna opalu (rys. 8.6c). Stąd można przypuszczać, że pierwotną przyczyną powstawania rys obserwowanych w tej zaprawie jest reakcja alkalia–krzemionka, przyspieszana podczas obróbki termicznej, natomiast powstający ettringit wypełnia te rysy czy pustki w strefie kontaktowej z ziarnem kruszywa.

Uzyskane przez autorkę wyniki są nietypowe. Otóż zaprawy I i II nie wykazują ekspansji w trakcie dojrzewania po naparzeniu. Jest to zaskakujące, ponieważ obie zaprawy zawierały dodatek opalu i dużą zawartość potasu, który wraz z niewielką zawartością sodu z klinkieru (około 0,3%) dawał ekwiwalent sodowy na poziomie 1,2%. W obu zaprawach stwierdzono powstawanie żelu krzemianu potasowo-wapniowego, jednak o dużej zawartości wapnia i małej zawartości sodu. W tych dwóch zaprawach nie wystąpiło opóźnione powstawanie ettringitu. Natomiast w zaprawie Ia powstał żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego o znacznie większej zawartości sodu, a relatywnie mniejszej zawartości wapnia. Ten rodzaj żelu wykazuje jak wiadomo większą ekspansję [139]. Równocześnie wystąpił w zaprawie ettringit w typowych formach, świadczących o jego opóźnionym powstawaniu (rys. 6.3). Odpowiada to wynikom uzyskanym przez Kellhama (rys. 7.1), który stwierdził największą ekspansję związaną z opóźnionym powstawaniem ettringitu w zaprawie zawierającej 4% SO_3 . W przypadku zaprawy Ia zawartość SO_3 wynosiła 3,76%.

Pozostaje niewyjaśnione, dlaczego, pomimo dodatku opalu, nie wystąpiła ekspansja związana z jego reakcją z alkaliarni. Wyjaśnienie tkwi w dużej zawartości wapnia w żelu. Nie można wykluczyć, że powstawanie mikropęknięć wywołanych opóźnionym powstawaniem ettringitu ułatwia dyfuzję sodu i powoduje zmiany składu żelu krzemianowego, który zapewnia większą ekspansję.

Wyniki badań autorki można opatrzyć następującymi komentarzami rzucającymi dodatkowe światło na nieoczekiwany brak ekspansji zaprawy I, która pomimo dodatku opalu nie wykazała ekspansji po naparzeniu. Shayan i Ivanusec [175] uważają, że pomiar długości początkowej próbek jest wykonywany po częściowym przebiegu reakcji alkalia–krzemionka podczas naparzenia, stąd dalsze pomiary wykazują mniejszy przyrost odkształceń, a obserwowana ekspansja podczas dalszego dojrzewania wykazuje mniejsze wartości. Również podczas naparzenia mogła być włączona większa ilość jonów potasu w strukturę C–S–H [8].

Uzyskane wyniki wskazują na wpływ zawartości SO_3 i alkaliów w cemencie na trwałość ettringitu, w zaprawie poddanej obróbce termicznej. W zaprawie z kruszywem reaktywnym z cementu z dużą zawartością SO_3 (3,76%) za początkową ekspansję w okresie do 150 dni odpowiedzialny jest proces opóźnionego powstawania ettringitu. Świadczy o tym występowanie ettringitu w zarysowaniach oraz na powierzchni ziaren kruszywa. Wieker [207] wykazał doświadczalnie, że istnieje wyraźny związek pomiędzy zawartością alkaliów w cemencie oraz trwałością ettringitu i szybkością jego powstawania w naparzanych zaczynach. W trakcie obróbki cieplnej w 90°C zachodzi całkowity rozkład ettringitu, a ilość utworzonego ettringitu po 90 dniach dojrzewania wynosi 1/3 jego maksymalnej teoretycznej zawartości.

Damidot i Glasser [26, 27], analizując równowagi fazowe w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 25°C i 85°C , w oparciu o obliczenia termodynamiczne wykazali, że minimalna zawartość SO_4^{2-} w fazie ciekłej, warunkująca trwałość ettringitu, zależy od temperatury i zawartości jonów sodu i potasu. Stwierdzili oni, że w temperaturze 85°C ettringit jest trwałą fazą tylko w obecności dużego stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej. Zwiększona zawartość alkaliów w cemencie wymaga dalszego zwiększenia stężenia jonów siarczanowych w roztworze, wymaganego dla zapewnienia trwałości ettringitu.

Ong [135] zaobserwował w zaprawie po obróbce termicznej wtórny ettringit, głównie wypełniający rysy powstałe w wyniku reakcji alkalia–krzemionka. Uważa on, że występowanie dużej ekspansji podczas i bezpośrednio po obróbce termicznej jest związane wyłącznie z reakcją alkalia–krzemionka, natomiast późniejsza ekspansja może być częściowo spowodowana opóźnionym powstawaniem ettringitu. Także Shayan i Quick [174] twierdzą, że głównym powodem zniszczenia betonu była reakcja alkalia–krzemionka. Johansen i inni [81] wykazali jednak, że naprężenia towarzyszące reakcji alkalia–krzemionka mogą powodować powstawanie rys w kruszywie i w otaczającym zaczynie cementowym, lecz nie w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn. Natomiast Diamond i Ong [32] stwierdzili, że dojrzewanie w podwyższonych temperaturach elementów betonowych może zapoczątkować reakcję alkalia–krzemionka w przypadku niektórych reaktywnych kruszyw, a późniejsze przyspieszenie reakcji alkalia–krzemionka ma miejsce po ochłodzeniu elementów i dalszym ich dojrzewaniu w wilgotnych warunkach.

Wyniki przeprowadzonych przez autorkę badań nie potwierdzają, że reakcja alkalia–krzemionka jest głównym powodem zniszczenia mikrostruktury, gdyż zaprawa przygotowana z cementu nie zawierającego SO_3 (zaprawa II) oraz zaprawa z cementu zawierającego normową ilość siarczanu wapnia w czasie do 150 dni dojrzewania nie wykazują pęcznień. Natomiast zaprawa Ia ze zwiększoną zawartością SO_3 wykazała największą rozszerzalność. Mikrostruktura tej zaprawy

wyróżnia się występowaniem ettringitu na ziarnach piasku, wypełniającego pustki w strefie kontaktowej zaczynu z kruszywem. Jest to cecha charakterystyczna zapraw wykazujących ekspansję związaną z opóźnionym powstawaniem ettringitu.

8.1.1. Długotrwałe badania ekspansji zapraw z cementu o zmiennej zawartości sodu

Przeprowadzono drugą serię doświadczeń obejmujących zaprawy poddawane obróbce cieplnej, jednak tym razem zmieniono w zaczynie zawartość wodorotlenku sodu, dodając go z wodą zarobową. Do przygotowania zapraw stosowano przemysłowy cement portlandzki o bardzo zbliżonym składzie do cementu 1, co wynika z porównania danych zamieszczonych w tablicach 8.1 i 8.3. Cement stosowany w tej serii doświadczeń miał jedynie nieco mniejszą powierzchnię właściwą – o 200 cm²/g, co jednak nie mogło mieć większego wpływu na zachowanie zapraw po obróbce cieplnej.

Tablica 8.3. Skład chemiczny, mineralny i powierzchnia właściwa cementu.

Skład chemiczny [%]									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _e	Strata prażenia
21,02	2,86	5,79	63,14	0,90	2,89	0,21	0,85	0,77	1,89
Skład mineralny [%] i powierzchnia właściwa cementu									
C ₃ S	βC ₂ S		C ₃ A	C ₄ AF		C ₂ S̄H ₂		S, cm ² /g	
58	17		9	9		6,2		3300	

Jak wynika z tablicy 8.4, zaprawy zawierały dużą zawartość SO₃ i zmienne ilości sodu. Badano ekspansję i mikrostrukturę zapraw poddanych obróbce cieplnej w temperaturze 90°C, a następnie dojrzewających w wodzie, w temperaturze pokojowej. Pomiary i obserwacje prowadzono przez 360 dni. Obok zmiennej zawartości sodu, w zakresie od 0,77 do 1,63 Na₂O_e, stosowany cement miał zwiększoną zawartość siarczanu wapniowego (4% SO₃), w formie gipsu. Jako kruszywo zastosowano normowy piasek kwarcowy, jednak we wszystkich zaprawach, z wyjątkiem pierwszej, 6% masy piasku zastąpiono opalem, jak to definiuje norma ASTM C227.

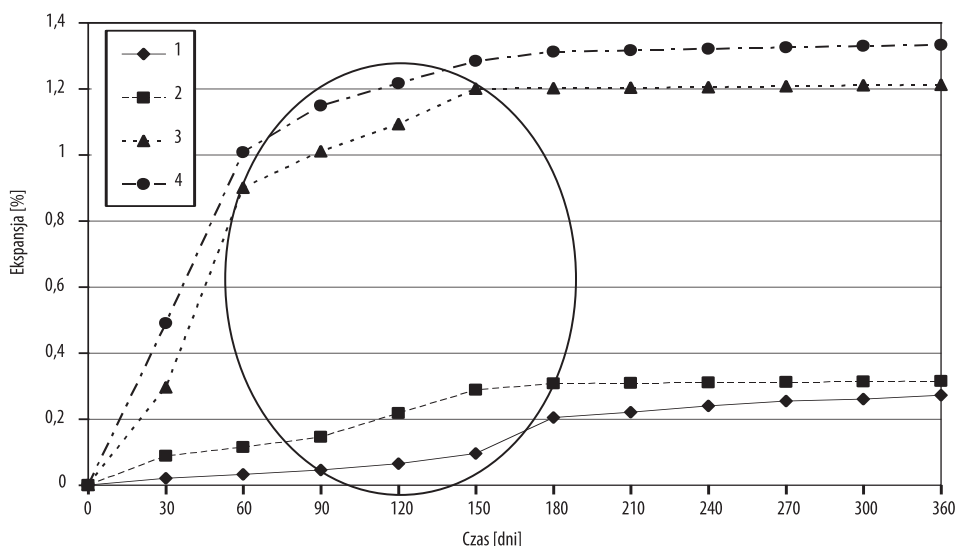
Beleczki zapraw po obróbce cieplnej, przeprowadzonej w warunkach temperaturowych pokazanych na rysunku 8.1, rozformowano, zmierzono ich długość (przyjmując ten pomiar jako wymiar początkowy) i umieszczono je w wodzie, w temperaturze 20°C. Dalsze pomiary długości beleczek wykonywano co 30 dni. Po 360 dniach dojrzewania zapraw przeprowadzono obserwacje mikrostruktury

metodą mikroskopii skaningowej. Badania SEM wykonano zarówno na preparatach będących przełamami próbek, jak i na zgładach. Do obserwacji powierzchni zgładów wykorzystano elektrony wstecznie rozproszone (BSEM), a dodatkowo w wybranych miejscach wykonano analizę rentgenowską w mikroobszarach (EDX).

Tabela 8.4. Oznaczenie zaprawy, zawartość SO_3 i Na_2O_e w cemencie.

Oznaczenie zaprawy	1*	2	3	4
Zawartość SO_3 [%]	4,0	4,0	4,0	4,0
Zawartość Na_2O_e [%]	0,77	0,77	1,49	1,63
Zawartość Na_2O_e rozpuszczalnych w wodzie [%]	0,56	0,56	nie oznaczano	nie oznaczano

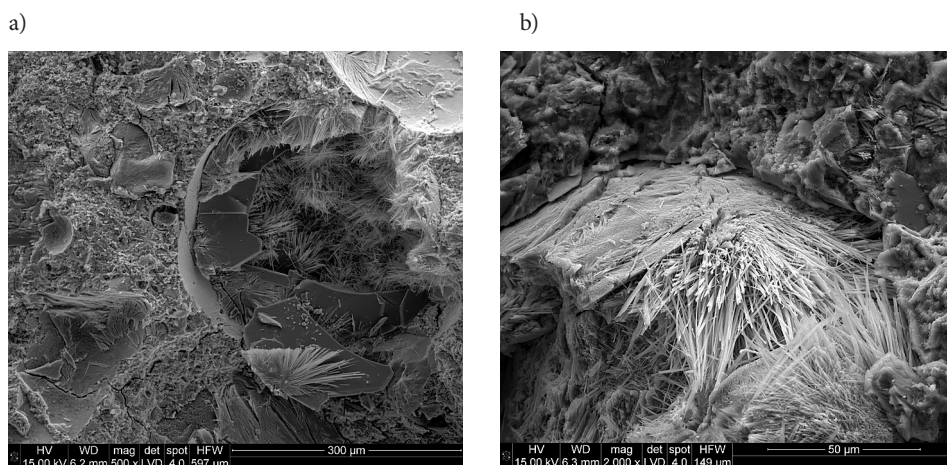
*bez dodatku opalu



Rys. 8.8. Zmiany liniowe zapraw po obróbce cieplnej, w funkcji czasu dojrzewania.

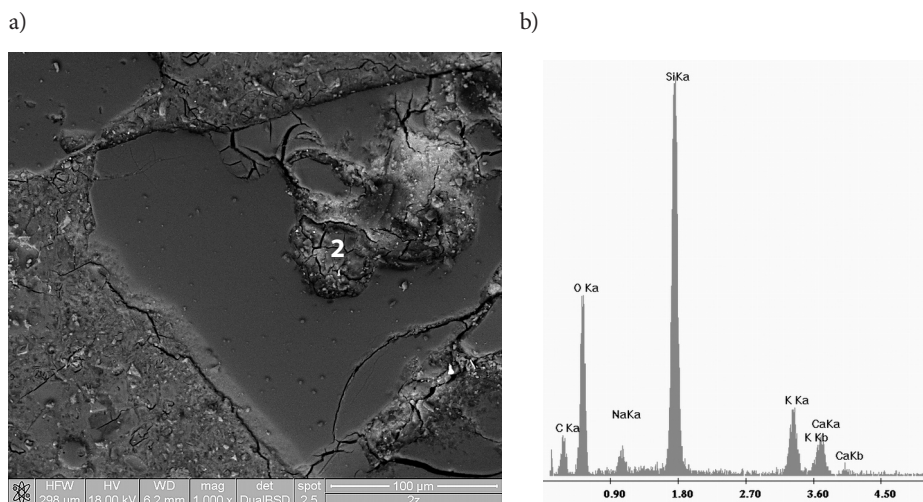
Na rysunku 8.8 pokazano zmiany liniowe zapraw w zależności od czasu dojrzewania. Próbkę zapraw poddane obróbce cieplnej wykazują różny stopień ekspansji w funkcji czasu. Jednak ekspansja po 180 dniach w przypadku każdej z zapraw znacznie przekroczyła wartość graniczną wynoszącą 0,1% (norma ASTM C227). Najmniejszą ekspansję wykazała zaprawa 1, bez dodatku opalu. W jej przypadku początkowy stopień ekspansji był mały i po 120 dniach nie przekraczał 0,1%, po czym nastąpił szybki jej wzrost, a po 180 dniach wydłużenie osiągnęło 0,2%. Zaprawa ta nie zawierała kruszywa reaktywnego, więc powodem obserwowanej ekspansji mogło być jedynie opóźnione powstawanie

ettringitu [145, 146, 147]. Zwraca jednak uwagę podobny przebieg ekspansji wszystkich próbek, pomimo że różni się ona znacznie wielkością. Można ją podzielić na dwie fazy: pierwsza – szybka, osiągająca dużą wielkość dotyczy reakcji opalu z alkaliami (zaprawy 3 i 4), a następnie wolniejsza związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Natomiast w zaprawach 1 i 2 ekspansja ulega przyspieszeniu po 90 dniach i jest ona spowodowana wyłącznie (zaprawa 1) i głównie (zaprawa 2) powstawaniem ettringitu. Jest charakterystyczne, że we wszystkich zaprawach ekspansja związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu przypada mniej więcej w tym samym czasie. Przyczynia się to do zwiększenia ekspansji próbek wykazujących wcześniej wzrost objętości wywołanej reakcją opalu z alkaliami.

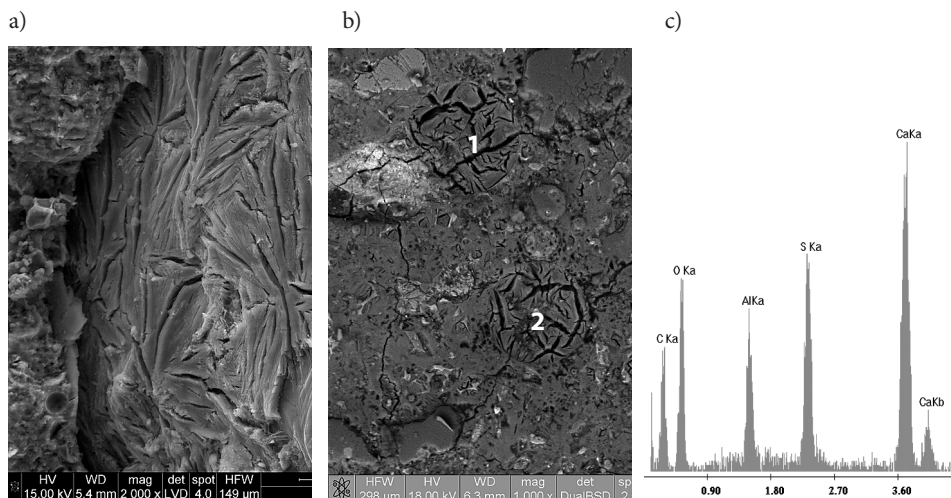


Rys. 8.9. Mikrostruktura naparzonej zaprawy 1 po 360 dniach dojrzewania w wodzie, cement przemysłowy i piasek kwarcowy: a) konglomeraty włóknistego ettringitu w pustkach powietrznych; b) ettringit otaczający ziarno piasku.

Te prawdopodobne przyczyny ekspansji potwierdzają obserwacje mikrostruktury zapraw. Na przykład w zaprawie 1, przedstawionej na rysunku 8.9 i reprezentatywnej dla tej zaprawy, występują konglomeraty włóknistego ettringitu, tworzące rozety, występujące w pustkach powietrznych (rys. 8.9a) oraz warstewki ettringitu otaczające ziarna kruszywa (rys. 8.9b). Otoczki masywnego ettringitu na ziarnach piasku są charakterystyczne dla ekspansji związanej z opóźnionym jego powstawaniem [33, 35, 167]. Uzyskane wyniki badań nie potwierdzają natomiast spostrzeżeń Shayana i Ivanuseca [175], którzy stwierdzili, że w zaprawie nie zawierającej reaktywnego kruszywa, pomimo zastosowania cementu o składzie sprzyjającym zwiększonej zawartości ettringitu, nie występuje żadna ekspansja. Z przeprowadzonych przez autorkę doświadczeń wynika, że wystąpienie ekspansji w zaprawie 1 może być spowodowane jedynie opóźnionym powstawaniem ettringitu.



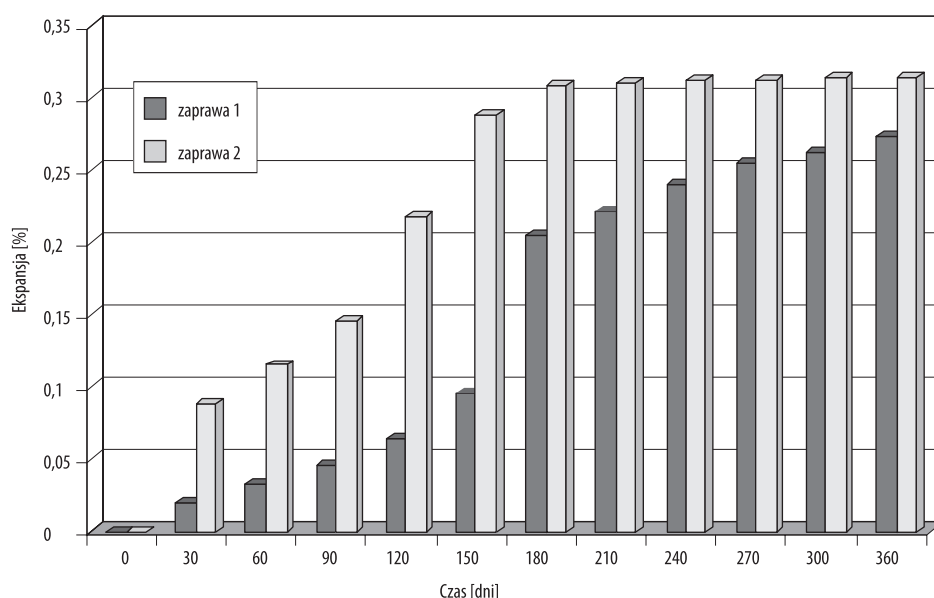
Rys. 8.10. Krzemian sodowo-potasowo-wapniowy w miejscu ziarna opalu (zaprawa 2):
a) obserwacje zglądu w elektronach wstecznie rozproszonych; b) analiza w mikroobszarze 2).



Rys. 8.11. a) Ettringit na powierzchni ziarna kruszywa (zaprawa 2); b) masywny ettringit w pustkach powietrznych, obserwacje zglądu w elektronach wstecznie rozproszonych;
c) analiza rentgenowska w mikroobszarze ettringitu.

Próbka zaprawy 2, zawierającej dodatek opalu, wykazuje nieco większą ekspansję w pierwszych miesiącach dojrzewania, a po 150 dniach jest ona nawet trzykrotnie większa niż ekspansja zaprawy 1 (rys. 8.12). Jej największy przyrost następuje jednak w przybliżeniu w tym samym okresie co zaprawy 1. Dalsze dojrzewanie w wodzie powoduje mniejsze wydłużenie beleczek. Mikrostrukturę zaprawy 2, z cementu o takim samym składzie, jak w przypadku zaprawy 1, a więc

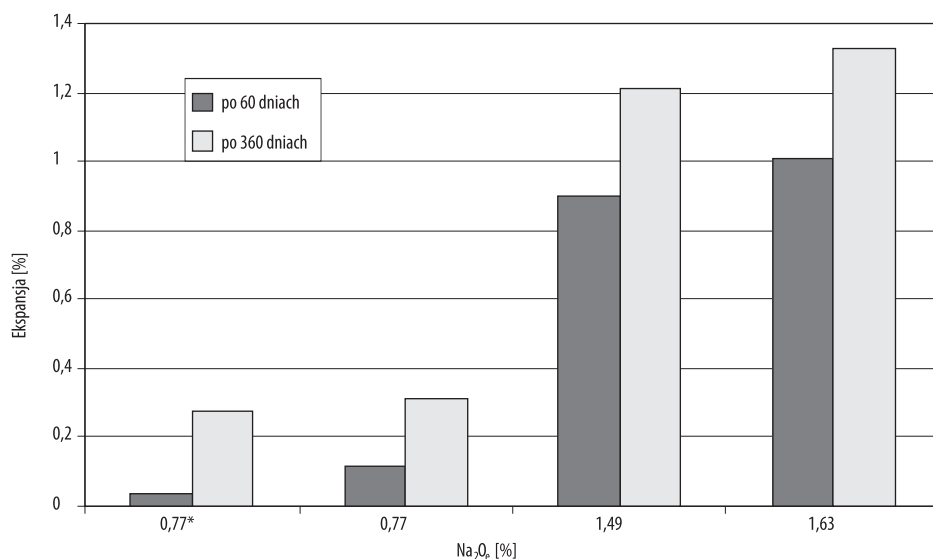
o małej zawartości sodu a jedynie z dodatkiem opalu, po 360 dniach dojrzewania pokazano na rysunkach 8.10 i 8.11. W zaprawie tej ziarna opalu wykazują nieznaczną reakcję z wodorotlenkami sodu i potasu, tworząc krzemian potasowo-sodowo-wapniowy (rys. 8.10), a na powierzchni ziaren piasku występuje masywny ettringit, tworzący warstewki o grubości dochodzącej do 30 μm (rys. 8.11a). Na rysunku 8.11b pokazano także ettringit wypełniający pustki powietrzne i typowy dla niego skład chemiczny. Wyniki przeprowadzonych badań próbek zapraw po 360 dniach dojrzewania wykazują występowanie zarówno żelu krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego jak i wtórnego ettringitu. Nie ma podstaw, aby założyć, że wtórny ettringit nie powstaje także w próbce 2 (dowodem są obserwacje w SEM rys. 8.11).



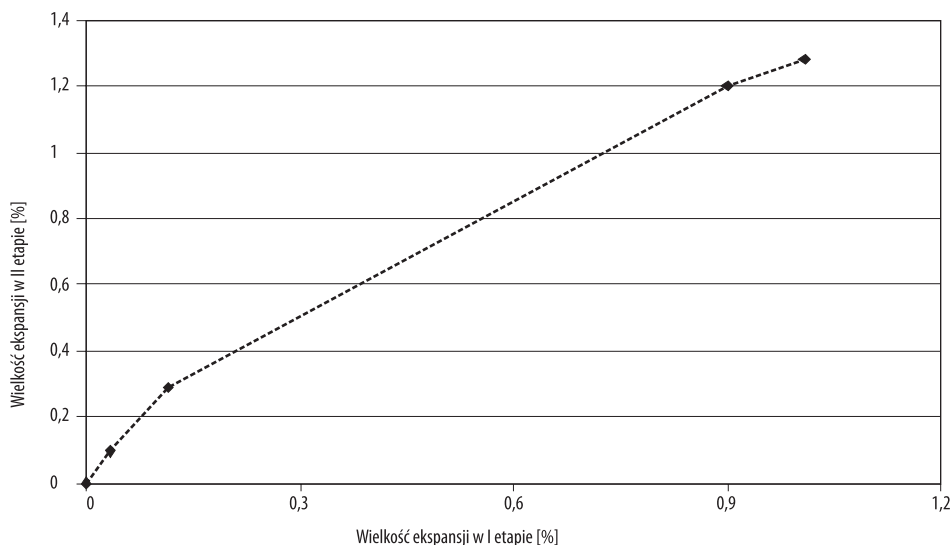
Rys. 8.12. Porównanie ekspansji zaprawy 1 (naparzonej bez kruszywa reaktywnego – ciemne kolumny) i ekspansji zaprawy 2 (z kruszywem reaktywnym – jasne kolumny).

Na rysunku 8.12 przedstawiono porównanie wielkości ekspansji zaprawy bez dodatku opalu z ekspansją zaprawy o tym samym składzie z tym dodatkiem. Ekspansja próbki 2 po 360 dniach, w porównaniu do ekspansji próbki 1, jest większa o około 15%, jednak jej przebieg jest taki sam. Można przypuszczać, że początkowa ekspansja próbek jest spowodowana reakcją alkaliów z krzemionką. Z tego względu jest ona trzykrotnie większa w przypadku zaprawy 2, która zawiera dodatek opalu. Jednak w późniejszym okresie, po 60–120 dniach, występuje we wszystkich próbkach ponowna, druga faza ekspansji. Nasuwa się spostrzeżenie, że jest ona spowodowana tym samym mechanizmem, prawdopodobnie opóźnionym powstawaniem ettringitu. Jest ona nieco większa w przypadku zaprawy 2.

Na przyspieszenie powstawania ettringitu mają wpływ mikrorysy powstałe w wyniku procesu pierwszego. To samo można powiedzieć o ekspansji próbek zapraw 3 i 4, przy czym reakcja alkaliów z opalem ma znacznie większy udział ze względu na znacznie większą zawartość alkaliów (rys. 8.13). Jednak także faza opóźnionego powstawania ettringitu daje większą ekspansję, jest więc zależność drugiej fazy od pierwszej (rys. 8.14).



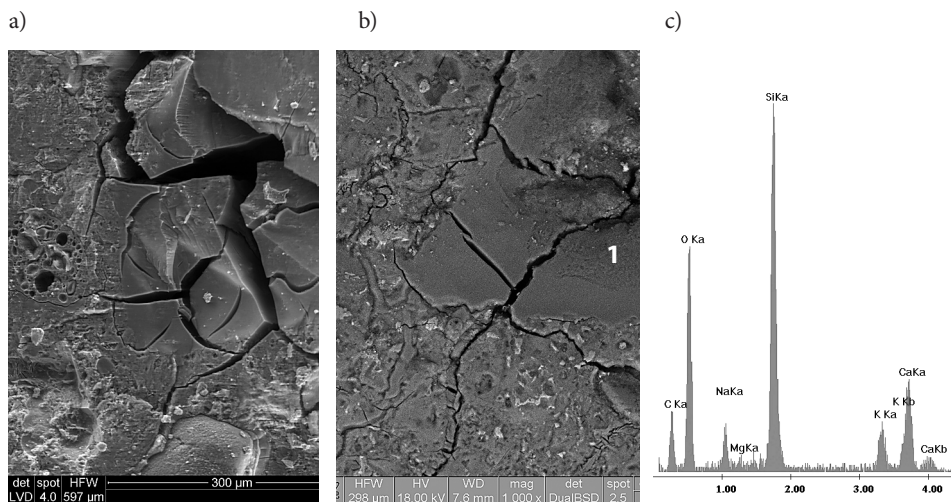
Rys. 8.13. Wpływ zawartości Na_2O_e na ekspansję zapraw po 60 i 360 dniach.



Rys. 8.14. Zależność ekspansji w drugiej fazie od wielkości ekspansji w fazie pierwszej.

Dalszych dowodów dostarczają obserwacje mikrostruktury próbek. W zaprawach 3 i 4, o znacznie zwiększonej zawartości sodu w cemencie, obserwuje się dużą korozję ziaren opalu, a utworzony żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego pęczniąc, powoduje liczne spękania matrycy cementowej (rys. 8.15). W zaprawach tych występują także warstewki ettringitu, otaczające częściowo ziarna piasku (rys. 8.16). W okresie od około 60 do 150 dni obserwuje się ekspansję próbek zapraw 3 i 4, spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu. Potwierdzają taki wniosek obserwacje mikrostruktury próbek, wykazujące występowanie masywnego ettringitu, typowego dla tego rodzaju ekspansji.

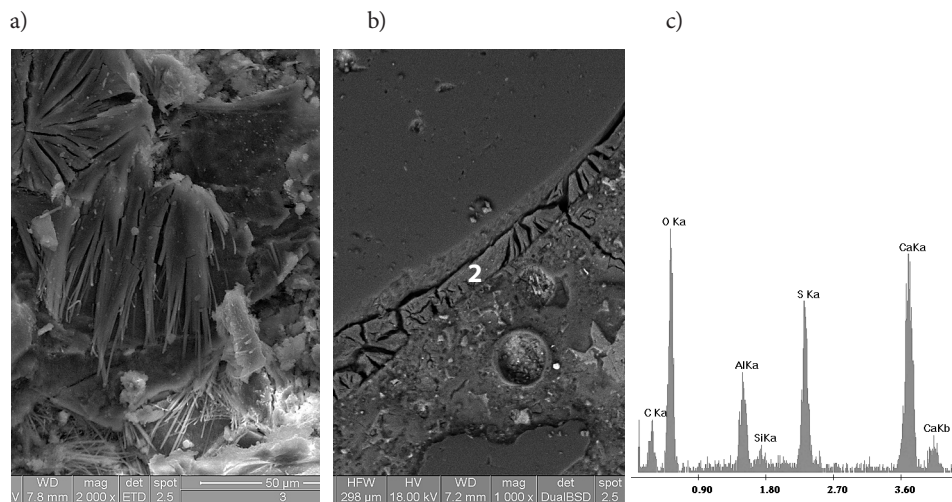
Uzyskane wyniki pozwalają na wysunięcie przypuszczenia, że podwyższona temperatura naparzania (90°C) zapraw, z cementu o dużej zawartości sodu i potasu oraz z dodatkiem opalu, spowodowała przyspieszenie reakcji alkalia-krzemionka. Z tego względu ekspansja próbek występuje bardzo szybko i jest znaczna w zaprawach bogatych w sód już po 30 dniach dojrzewania w wodzie. Podobne wyniki uzyskali Diamond i Ong [32], którzy stwierdzili, że zastosowanie obróbki termicznej przyspiesza reakcję alkalia-krzemionka, a dodatkowym czynnikiem jest późniejsze przechowywanie zaprawy w warunkach wilgotnych. W późniejszych badaniach Diamond [33, 35] również stwierdził ekspansję i zniszczenie zapraw występujące w kilku pierwszych tygodniach po naparzeniu, w przypadku cementów o dużej zawartości sodu i potasu, spowodowane reakcją alkaliów z krzemionką.



Rys. 8.15. a) Krzemian sodowo-potasowy w miejscu ziarna opalu; b) żel krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego, obserwacje zglądu w elektronach wstecznie rozproszonych; c) analiza w mikroobszarze żelu krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego (zaprawa 3).

Równocześnie skład cementu zastosowanego w badanych zaprawach sprzyjał powstawaniu zwiększonej zawartości ettringitu. Ze względu na dużą zawartość

gipsu oraz tlenków sodu i potasu w cementach, we wszystkich badanych przez autorkę zaprawach stężenia jonów SO_4^{2-} i Na^+ w fazie ciekłej zaprawy po obróbce cieplnej były wysokie. W odniesieniu do obliczonych przez Glassera [62] stężeń jonów w fazie ciekłej w równowadze z fazą stałą zawierającą ettringit, należy się spodziewać, że we wszystkich zaprawach wystąpiły warunki dla powstawania ettringitu w czasie dojrzewania w 20°C , po obróbce cieplnej.



Rys. 8.16. a) Warstewki ettringitu na ziarnie piasku; b) ettringit wypełniający rysę wokół ziarna piasku; c) analiza rentgenowska w mikroobszarze ettringitu (zaprawa 3).

Także Taylor i inni [194] omawiając wyniki badań Kelhama [85] dotyczące wpływu dodatku alkaliów stwierdzili, że ekspansja jest większa przy większej zawartości sodu i potasu w cementach równocześnie bogatych w SO_3 . Zgodnie z wnioskami Taylora i innych [194] są dwa powody, które mogą wyjaśniać tę obserwację. Po pierwsze – zwiększenie zawartości sodu i potasu może powodować zwiększenie stopnia hydratacji alitu, a utworzona faza C–S–H podczas obróbki termicznej adsorbuje jony siarczanowe. Po drugie wodorotlenki sodu i potasu zwiększają pH roztworu w porach, co stwarza korzystne warunki dla powstawania monosiarczanu. W związku z tym, w fazie C–S–H i roztworze w porach zaprawy po obróbce cieplej, występuje większa zawartość jonów siarczanowych, które podczas dalszego dojrzewania powodują opóźnione powstawanie ettringitu. Opóźnione powstawanie ettringitu zmniejsza zawartość jonów siarczanowych w roztworze w porach betonu, jednocześnie dla zapewnienia równowagi zwiększa się stężenie jonów wodorotlenowych.

Ekspansja beleczek, w przypadku wszystkich zapraw z dodatkiem opalu, pomiędzy 90 a 180 dniem dojrzewania (rys. 8.8) jest przede wszystkim spowodowana opóźnionym powstawaniem ettringitu. Opóźnionemu powstawaniu ettringitu, jak wykazali Divet i Randriambolona [36], sprzyja obniżenie

zasadowości spowodowane reakcją alkaliów z krzemionką, lub także wypływaniem alkaliów z zaprawy, podczas dojrzewania próbek w wodzie. Wyniki badań Escadeilas'a [43] potwierdzają, że duża zawartość sodu i potasu zwiększa ryzyko wystąpienia ekspansji zaprawy z cementu z dużą zawartością siarczanu, poddawanej obróbce cieplnej. Także Brown i Bothe [13] uważają, że powstawanie ettringitu jest opóźnione w obecności roztworu w porach o dużym stężeniu wodorotlenków sodu i potasu, jakie występuje w przypadku cementów o dużej zawartości tych składników. Natomiast reakcja alkalia–krzemionka zmniejszająca stężenie wodorotlenków sodu i potasu może sprzyjać powstawaniu ettringitu.

Przeprowadzone przez autorkę badania wykazały, że powodem destrukcji naparzonej zaprawy z normowym piaskiem z przemysłowego cementu ($0,77\% \text{Na}_2\text{O}_e$) o zwiększonej zawartości gipsu ($4\% \text{SO}_3$ w cemencie) jest opóźnione powstawanie ettringitu. Zaprawa ta oznaczona numerem 1 wykazuje największy stopień ekspansji pomiędzy 120 a 180 dniem dojrzewania. Obserwacje jej mikrostruktury potwierdzają występowanie ettringitu otaczającego ziarna piasku oraz w porach powietrznych. W naparzonej zaprawie z cementu o analogicznym składzie, jednak z dodatkiem opalu (zaprawa 2), głównym powodem ekspansji jest reakcja alkalia–krzemionka, a opóźnione powstawanie ettringitu dodatkowo przyczynia się do jej zwiększenia. W naparzanych zaprawach o zwiększonej zawartości alkaliów ($1,49\%$ lub $1,63\% \text{Na}_2\text{O}_e$) i znacznym dodatku gipsu ($4\% \text{SO}_3$) oraz z dodatkiem opalu (zaprawy 3 i 4), wielkość początkowej ekspansji (do 60 dni) zależy od zawartości alkaliów w cemencie (rys. 8.8), co wskazuje, że rozszerzalność ta jest w sposób wyraźny związana z reakcją wodorotlenku sodu z opalem. Potwierdzają to obserwacje mikrostruktury, wskazujące na obecność żelu krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w miejscach zajmowanych pierwotnie przez ziarna opalu. Ettringit otaczający ziarna kruszywa i wypełniający rysy w zaczynie cementowym stanowi również przyczynę ekspansji występującej pomiędzy 90 a 180 dniem dojrzewania próbek w warunkach wilgotnych. Obserwowany podobny przyrost długości próbek zapraw w okresie od 60 do 150 dni, niezależnie od zawartości alkaliów w cemencie – o czym już wspomniano – świadczy o tym, że o tej fazie ekspansji decyduje inny proces niż reakcja alkaliów z krzemionką, a więc opóźnione powstawanie ettringitu.

W podsumowaniu można stwierdzić, że wyniki pomiarów ekspansji i obserwacje mikrostruktury zapraw wykazały zarówno wpływ reakcji alkaliów z opalem, jak i opóźnionego powstawania ettringitu. W zaprawie 1, nie zawierającej dodatku opalu, niewielką ekspansję spowodowało opóźnione powstawanie ettringitu. W zaprawie 2 z dodatkiem opalu, lecz o niewielkiej zawartości Na_2O_e , większa początkowa ekspansja wiąże się z reakcją opalu z alkaliami, a jej dalszy wzrost z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Analogiczny przebieg ma ekspansja zapraw 3 i 4, jednak znacznie większa zawartość sodu przyczynia się do osiągnięcia przez nią znacznie większych wartości w tych próbkach. Druga

faza ekspansji związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu przypada we wszystkich próbkach zapraw mniej więcej w tym samym okresie. Tak więc w zaprawach z dodatkiem opalu i dużą zawartością alkaliów głównym powodem ich zniszczenia jest reakcja wodorotlenków sodu i potasu z reaktywną krzemionką, a opóźnione powstawanie ettringitu dodatkowo przyczynia się do zwiększenia ekspansji.

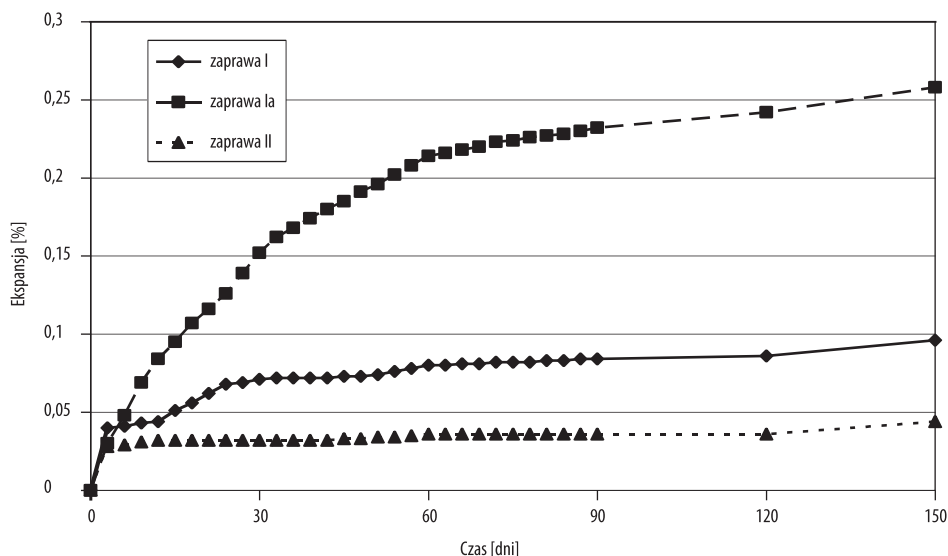
8.2. PRZYSPIESZONA METODA OCENY NIEBEZPIECZEŃSTWA EKSPANSJI SPOWODOWANEJ OPÓŹNIONYM POWSTAWANIEM ETTRINGITU

W celu przyspieszenia wystąpienia ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu zastosowano metodę Duggana [64] do zapraw stosowanych w pierwszej serii (tablica 8.2). Tę przyspieszoną metodę do określania podatności betonu na zniszczenie w wyniku reakcji kruszywa z alkaliami po raz pierwszy zastosowali Duggan i Scott [41]. Stwierdzili, że ekspansja w tym przypadku w większym stopniu zależała od powstawania ettringitu niż żelu krzemionkowego. Opóźnionemu powstawaniu ettringitu może sprzyjać łatwiejsze wnikanie wody przez mikrorysy spowodowane naprężeniami termicznymi. Zastosowanie tej metody powoduje przyspieszenie ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu. Także w innych pracach [3, 203] potwierdzono, że ekspansja zaprawy badanej tą metodą, występująca w ciągu pierwszych 20 dni, jest spowodowana opóźnionym powstawaniem ettringitu.

W doświadczeniu zastosowano trzy rodzaje spoiw cementowych z klinkierów, których skład chemiczny i mineralny zamieszczono w tablicy 8.1. Skład cementów i zapraw podano w tablicy 8.2. Z cementów i piasku kwarcowego z dodatkiem 6% opalu wykonano zaprawy zgodnie ASTM C 227 i zaformowano beleczki o wymiarach 25 x 25 x 250 mm. Próbkę po obróbce cieplnej (według schematu pokazanego na rys. 8.1), dojrzewały przez 6 dni w warunkach laboratoryjnych (wilgotność względna > 95%, temperatura 18°C), a następnie poddano je trzem cyklom: nasączania wodą w temperaturze 20°C przez jedną dobę i suszenia w 82°C przez kolejną dobę. Po ochłodzeniu i zmierzeniu długości wyjściowej próbek, umieszczono je w wodzie. Dalsze pomiary długość wykonywano co trzy dni, a zmiany liniowe próbek pokazano na rysunku 8.17. Jako dopuszczalną ekspansję w tej metodzie przyjmuje się rozszerzalność 0,05% po 21 dniach pomiarów.

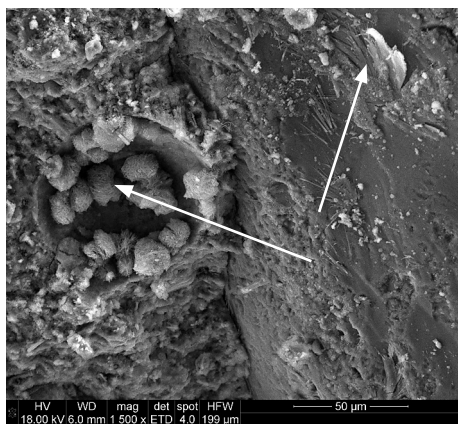
Jak widać z przebiegu krzywych pokazanych na rysunku 8.17 zaprawa II z cementu portlandzkiego 2, nie zawierającego glinianu trójwapniowego i bez gipsu, w ogóle nie wykazuje pęcznienia w czasie dojrzewania do 90 dni. Natomiast zaprawa I, z cementu portlandzkiego z normową zawartością siarczanu wykazuje niewielką ekspansję, wynoszącą po 90 dniach 0,08%, a największą ekspansję

0,23% wykazuje zaprawa Ia, z cementu ze zwiększoną zawartością siarczanów. Uzyskano więc wyniki analogiczne do pokazanych na rysunku 8.2, jedynie rozszerzalność zaprawy I i II była dwukrotnie większa. Wyniki badań mikrostruktury tej zaprawy pod mikroskopem skaningowym wykonane po 42 dniach jej dojrzewania, zamieszczono na rysunkach 8.18–8.20.

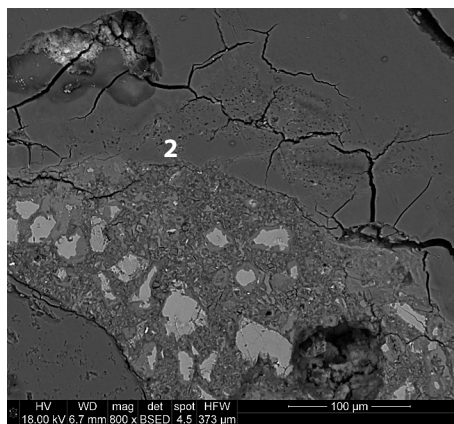


Rys. 8.17. Zmiany liniowe próbek w czasie.

a)

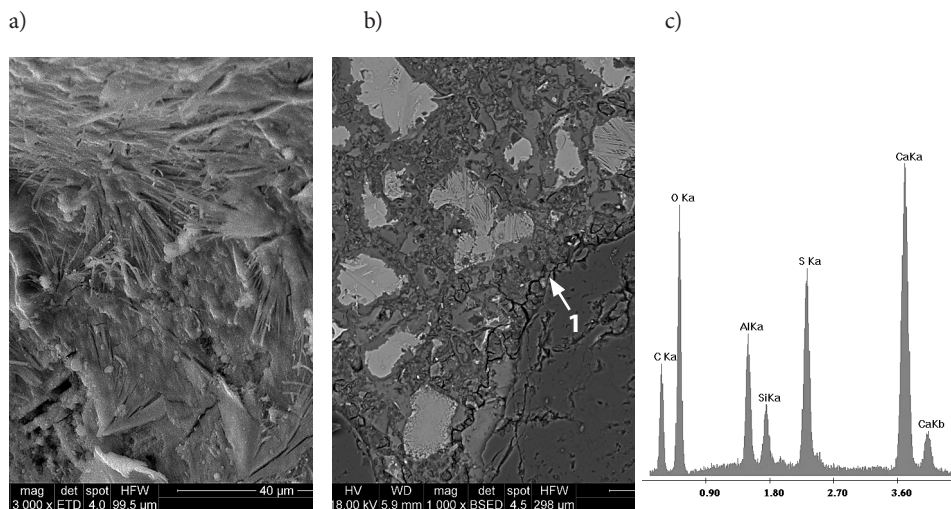


b)



Rys. 8.18. Mikrostruktura zaprawy I: a) skupienia ettringitu w pustkach powietrznych oraz niewielkie ilości na powierzchni ziaren kruszywa (SEM); b) żel krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego utworzony w częściowo przereagowanym ziarnie opalu (BSEM).

W próbkach zaprawy z cementu portlandzkiego 1 o normowej zawartości gipsu i zwiększonej zawartości alkaliów (zaprawa I) występują igiełkowe kryształy ettringitu tworzące w porach powietrznych rozety, a także otoczki ettringitu na ziarnach kruszywa (rys. 8.18a). Występuje także żel krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego utworzony z częściowo przereagowanego ziarna opalu (rys. 8.18b).

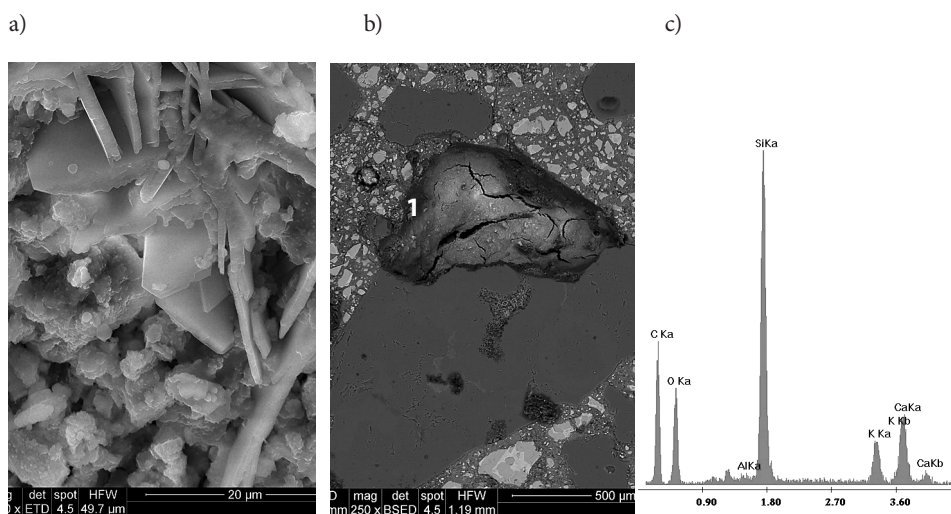


Rys. 8.19. Mikrostruktura zaprawy Ia: a) ettringit na wierzchni ziarna piasku (SEM);
b) warstwa ettringitu w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn cementowy (BSEM);
c) analiza w mikroobszarze ettringitu (EDX).

W zaprawie z cementu portlandzkiego o zwiększonej zawartości siarczaków (zaprawa Ia) występuje dużo ettringitu na powierzchni ziaren kruszywa. Kryształy ettringitu tworzą otoczki na ziarnach piasku, między tymi kryształami a zaczynem cementowym występują mikropęknięcia, które również rozprzestrzeniają się w głąb zaczynu (rys. 8.19b).

Przedstawiona na rysunku 8.20 mikrostruktura zaprawy jest reprezentatywna dla zaprawy z cementu portlandzkiego 2 (nie zawierająca gipsu, zaprawa II). Matryca cementowa tworzy dobry kontakt z ziarnami kruszywa, jedynie mała część ziaren opalu przereagowała z wodorotlenkami potasu i sodu, a utworzona niewielka ilość krzemianów potasowo-sodowo-wapniowych nie spowodowała widocznej ekspansji.

Wyniki badań wykazały, że reakcja alkalia-krzemionka jest zaawansowana w niewielkim stopniu i nie powoduje ekspansji próbek (zmiany liniowe zaprawy II). Wyniki te nie zgadzają się w pełni z poglądami prezentowanymi przez Diamonda i Onga [32], którzy uważają, że obróbka cieplna przyspiesza reakcję alkalia-krzemionka.



Rys. 8.20. Mikrostruktura zaprawy II: a) matryca cementowa z widocznymi kryształami wodorotlenku wapnia (SEM); b) krzemian potasowo-wapniowy powstały z części ziarna opalu (BSEM); c) analiza w mikroobszarze położonym w skorodowanym ziarnie opalu (EDX).

Porównując ekspansję próbek o tej samej zawartości alkaliów ($1,2\% \text{Na}_2\text{O}_e$), lecz o różnej zawartości siarczanów można stwierdzić, że większa rozszerzalność próbek I i Ia w porównaniu do zaprawy II wiąże się z większą zawartością siarczanów. Prawdopodobnie czynnikiem powodującym destrukcję zapraw jest opóźnione powstawanie ettringitu. Wyniki doświadczeń pozwalają także na stwierdzenie, że cement o większej zawartości SO_3 , a mianowicie $3,76\%$ i zwiększonej zawartości alkaliów do $1,2\%$, wiąże się z wystąpieniem maksymalnej ekspansji.

U podstaw zastosowanej metody Duggana leży przyspieszenie procesu opóźnionego powstawania ettringitu, które wiąże się z obecnością mikrorys, powstałych w wyniku kilkukrotnego nagrzewania i chłodzenia próbek. Także inni autorzy [6, 52, 53, 54, 170] uważają, że wcześniejsze wytworzenie mikrorys może sprzyjać opóźnionemu tworzeniu ettringitu lub jest nawet czynnikiem koniecznym. Nie zaobserwowano tego efektu w przeprowadzonym doświadczeniu. W zaprawie o mniejszym stosunku $\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{O}_e$ ettringit częściowo wypełnia pory powietrzne, natomiast w zaprawie o większej zawartości siarczanu, ettringit tworzy warstewki na powierzchni ziaren piasku. W żadnej próbce nie występują mikrorysy wypełnione ettringitem. Wyniki przeprowadzonych badań są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Petova i Tagnit-Hamou [152], Diamonda [32] i Ekolu'a [42]. Autorzy ci, badając zaprawy i beton wykazali, że mikrorysy będące wynikiem wstrząsów termicznych nie sprzyjają ekspansji, a nawet zmniejszają ekspansję końcową. Uważają oni, że mikrorysy stanowią przestrzeń pozwalającą na powstawanie ettringitu bez powodowania ekspansji, a także zwiększającą

dostęp wody i mogą sprzyjać wymywaniu alkaliów. W ten sposób przyspieszają opóźnione powstawanie ettringitu.

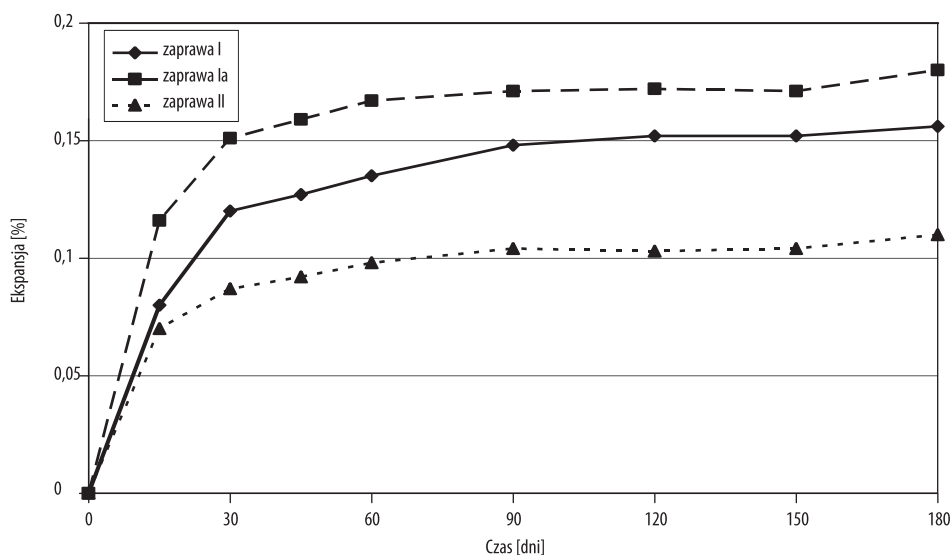
Trzeba równocześnie podkreślić, że metoda Duggana dała identyczne wyniki z zaprawami dojrzewającymi w temperaturze 38°C, po naparzeniu. Wynika stąd, że metoda ta dobrze oddaje zachowanie próbek zaprawy w praktycznych warunkach: może być stosowana w tych przypadkach, gdy ważne jest szybkie uzyskanie oceny niebezpieczeństwa wewnętrznej korozji betonu.

8.3. WYNIKI BADAŃ REAKCJI

ALKALIA–KRZEMIONKA ZGODNIE Z ASTM C 227

Przeprowadzono także badanie ekspansji beleczek zapraw wykonanych z cementów o składach podanych w tablicy 8.1 oraz piasku z dodatkiem opalu zgodnie z ASTM C 227, obejmującej dojrzewanie próbek w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze 38°C i wilgotności względnej ponad 95%. Wyniki tych doświadczeń pokazano na rysunku 8.21.

Beleczki zapraw wykonanych z trzech rodzajów cementu wykazały szybko rosnącą ekspansję już po 14 dniach. Natomiast rozszerzalność beleczek po 150 dniach była zróżnicowana i zawarta w zakresie od 0,1% do 0,17%, pomimo że zawartość alkaliów we wszystkich cementach była jednakowa i wynosiła 1,2%, również taki sam był dodatek opalu (6%). Największy wzrost długości próbek wykazuje zaprawa z cementu zawierającego największą sumaryczną ilość

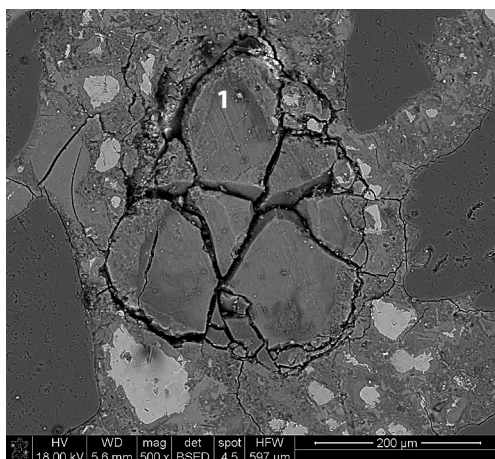


Rys. 8.21. Zmiany długości beleczek w czasie dojrzewania w 38°C i wilgotności względnej > 95%.

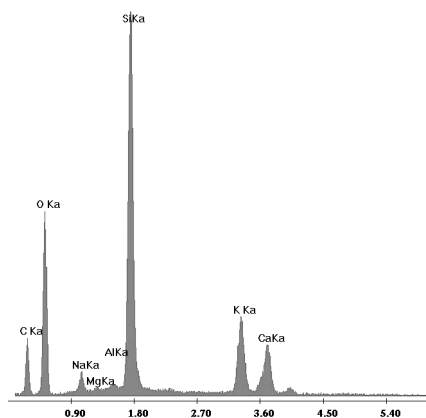
siarczanów, a najmniejsze zaprawa z cementu z najmniejszą ilością SO_3 . Należy zwrócić uwagę, że ekspansja wszystkich zapraw już po 150 dniach przekroczyła 0,1%, uznawaną jako graniczną dla niereaktywnych kruszyw.

Porównując wielkość ekspansji uzyskanej metodą Duggana (rys. 8.17) i w wyniku dojrzewania zapraw w 38°C (rys. 8.21) można stwierdzić, że w przypadku próbki zaprawy Ia o największej ekspansji jest ona wyraźnie większa w przypadku próby Duggana, natomiast w dwóch pozostałych zaprawach (I i II) jest prawie dwukrotnie mniejsza.

a)

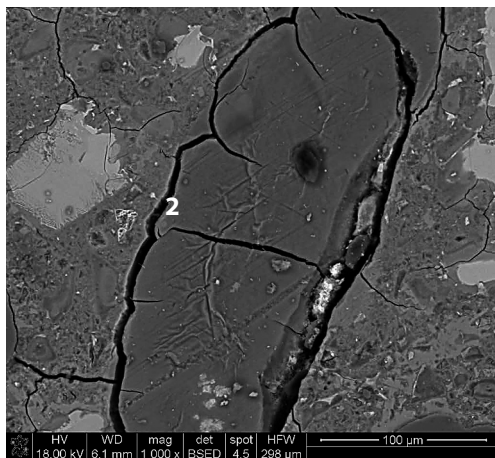


b)

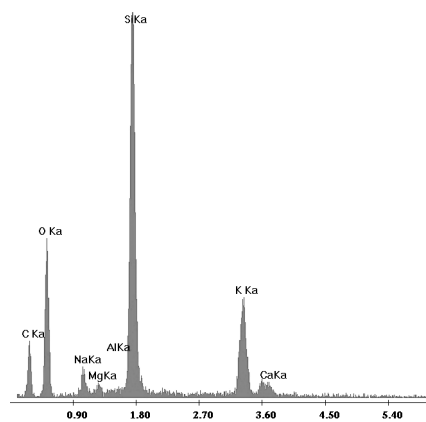


Rys. 8.22. a) Skorodowane ziarno opalu; b) analiza w mikroobszarze żelu krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego (zaprawa I).

a)



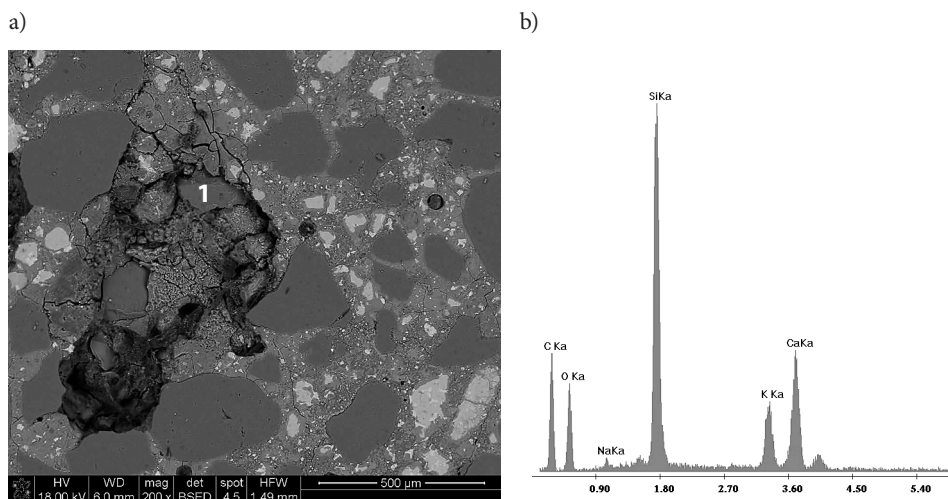
b)



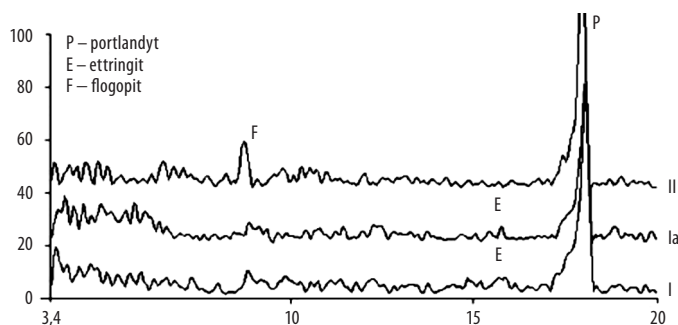
Rys. 8.23. a) Skorodowane ziarno opalu; b) analiza w mikroobszarze 2 (zaprawa Ia).

Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury za pomocą mikroskopii skaningowej, a charakterystyczne jej obrazy pokazano na rysunkach 8.22–8.24.

Wyniki badań mikrostruktury wykazały we wszystkich zaprawach występowanie żelu krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego w mikroobszarach przypadających w ziarnach opalu. Zarówno znaczne wydłużenie beleczek zaprawy (przekraczające ekspansję graniczną) świadczą o reaktywności kruszywa, jak i obecność żelu krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego stanowią dowody reakcji alkaliów z krzemionką. Wyniki badań wykazują, że powodem destrukcji w przypadku zapraw nie naporzanych i dojrzewającego w powietrzu nasyconym parą wodną w 38°C jest reakcja alkalia–kruszywo. W żadnej z badanych zapraw (w czasie do 150 dni) nie zaobserwowano ani zwiększonej obecności ettringitu, ani jego form morfologicznych, charakterystycznych dla opóźnionego powstawania ettringitu.



Rys. 8.24. a) Skorodowane ziarno opalu; b) analiza rentgenowska w mikroobszarze żelu krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego (zaprawa II).



Rys. 8.25. Rentgenogramy zapraw przygotowane wg ASTM C227, po 180 dniach dojrzewania w powietrzu nasyconym parą wodną, w temperaturze 38°C.

Trzeba jednak podkreślić, że ekspansja próbek zwiększała się wyraźnie ze wzrostem zawartości SO_3 w badanym zakresie, to jest 2,29% i 3,76% (rys. 8.21). Nie można wykluczyć, że zależność ta jest więc taka sama, jak w próbkach naparzonej zaprawy (rys. 8.2) i w metodzie przyspieszonej Duggana (rys. 8.17). Obecność ettringitu w zaprawach I i Ia wykazały badania rentgenograficzne (rys. 8.25). Jest go wyraźnie więcej w zaprawie Ia, o większej zawartości SO_3 . Stąd opóźnione powstawanie ettringitu zwiększa ekspansję próbek, natomiast jej brak powoduje stabilizację wymiarów beleczek z zaprawy już po 60 dniach.

8.4. ZNACZENIE ETTRINGITU TOWARZYSZĄCEGO REAKCJI KRUSZYWA Z ALKALIAМИ W KILULETNIICH ZAPRAWACH

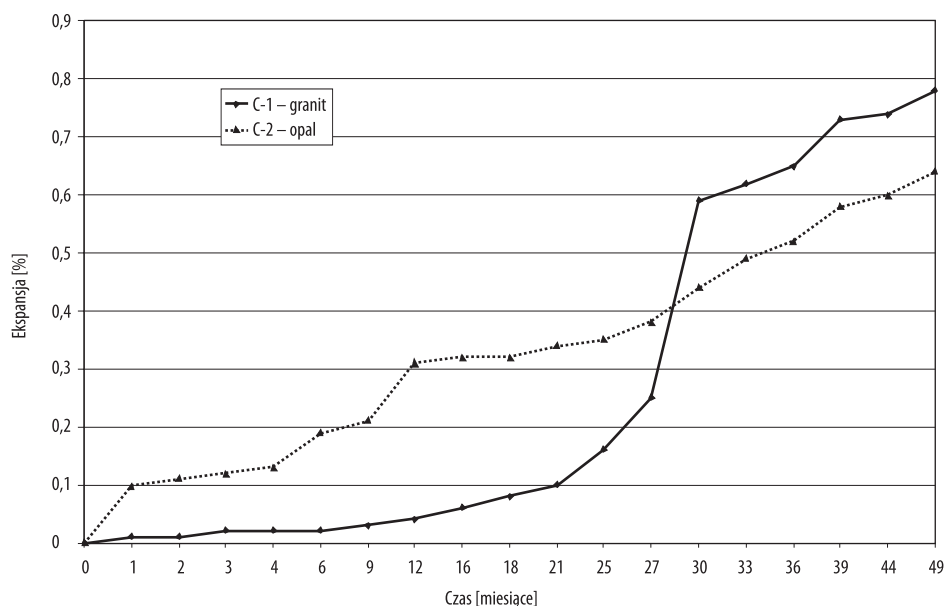
Autorka prowadziła kilkuletnie badania zapraw przygotowanych z cementów o zwiększonej zawartości alkaliów i kruszyw reaktywnych [137, 140, 143, 145]. Celem tych badań była próba wyjaśnienia, czy ettringit towarzyszący reakcji kruszyw z alkaliami ma wpływ na ekspansję zaprawy. Zaprawy wykonano z cementów przemysłowych CEM I, różniących się zawartością alkaliów, a także zawierających różne kruszywa. Skład chemiczny i mineralny cementów przemysłowych zastosowanych w badaniach podano w tablicy 8.5. Zwiększenie zawartości alkaliów uzyskano przez dodatek wodorotlenku potasu. Zastosowane w badaniach kruszywo granitowe wykazywało reaktywność z alkaliami, drugim kruszywem był piasek kwarcowy zawierający dodatek 4% opalu. Z cementu 1 i granitu oraz z cementu 2 i piasku z dodatkiem opalu wykonano zaprawy i zaformowano beleczki do badań ekspansji, zgodnie z normą amerykańską ASTM C 227. Zaprawy dojrzewały w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze 38°C i wilgotności względnej ponad 95%.

Tablica 8.5. Skład chemiczny i mineralny cementów.

Składnik	Części nierozp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Na_2O_e
Zawartość [%]										
Cement 1	0,31	20,6	5,05	2,62	63,8	1,88	2,48	0,14	1,71	1,26
Cement 2	0,10	21,1	6,40	2,80	64,2	1,70	2,05	0,17	1,41	1,10
Skład mineralny (wg Bogue'a) [%]										
	C_3S	$\beta\text{C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF	$\bar{\text{C}}\text{SH}_2$					
Cement 1	63	12	9	8	4,2					
Cement 2	59	16	12	9	3,5					

Zarówno zaprawy z granitem, jak i z piaskiem kwarcowym z dodatkiem opalu wykazały ekspansję. Wyniki pomiarów ekspansji liniowej beleczek zaprawy z cementu CEM I i kruszywa granitowego przedstawiono na rysunku 8.26. Krzywa ekspansji zaprawy z kruszywem granitowym (C-1) wykazuje zupełnie inny przebieg, niż krzywa ekspansji zaprawy zawierającej opal (C-2). Rozszerzalność zaprawy C-1 zaczyna wzrastać bardzo wolno po 6 miesiącach, jednak jej szybkość stopniowo wzrasta aż do 21 miesięcy. Po tym okresie ekspansja gwałtownie wzrasta aż do 30 miesiąca. W następnym okresie ekspansja postępuje nadal, lecz jest znacznie wolniejsza.

Odmienne przebiegi ekspansji występują w przypadku zaprawy C-2 zawierającej piasek kwarcowy z dodatkiem opalu. Rozszerzalność beleczek z zaprawy przekroczyła graniczną normową rozszerzalność, wynoszącą 0,1%, już po dwóch miesiącach. Jej dalszy przebieg do jednego roku jest charakterystyczny dla zapraw wykonanych z kruszywa szybko reagującego z alkalią, dojrzewających w warunkach laboratoryjnych, w 38°C. W okresie od jednego do dwóch lat przyrost długości próbek jest nieco wolniejszy, a po tym czasie znów szybszy, utrzymujący się do 49 miesięcy, po którym osiąga ponad 0,6%.

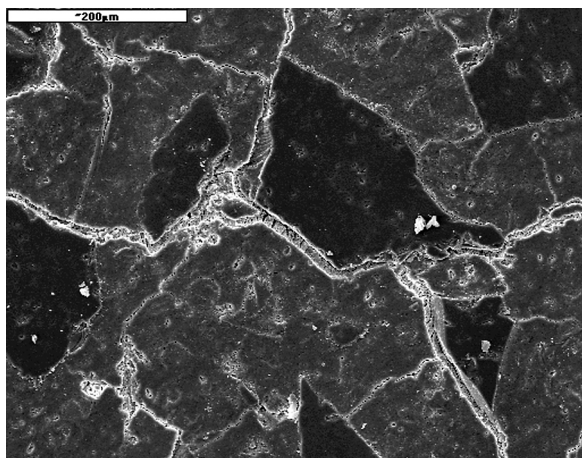


Rys. 8.26. Zmiany liniowe zapraw w funkcji czasu [144].

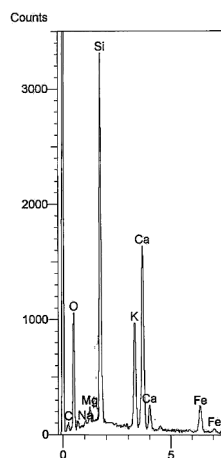
W obu zaprawach stwierdzono obecność żelu krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego oraz dobrze wykrystalizowanego ettringitu, wypełniającego rury i pory. Wykazały to obserwacje preparatów uzyskanych w wyniku przełamania próbek zaprawy z kruszywem granitowym pod mikroskopem skaningowym.

W rysach otaczających ziarna kruszywa oraz przechodzących przez matrycę cementową, występowały produkty reakcji kruszywa z alkalią w postaci żelu krzemianu potasowo-wapniowego (rys. 8.27), a także dobrze wykrystalizowany ettringit (rys. 8.28). Również w zaprawie z piaskiem kwarcowym zawierającym

a)

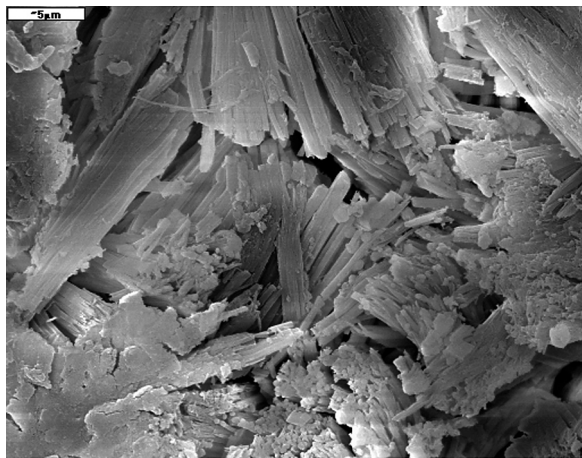


b)

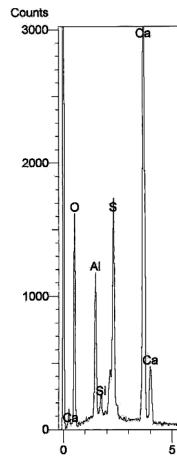


Rys. 8.27. a) Mikrorysy w zaprawie z kruszywem granitowym wypełnione żel krzemianu potasowo-wapniowego, po czterech latach dojrzewania w 38°C, wilgotność względna > 95%; b) analiza w obszarze krzemianu potasowo-wapniowego.

a)

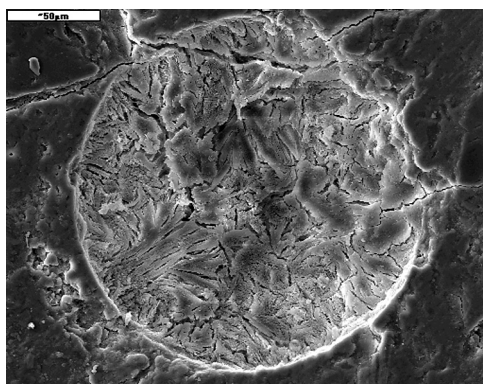


b)



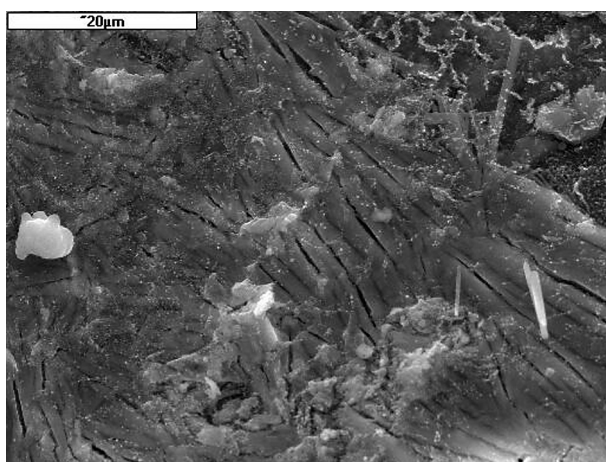
Rys. 8.28. a) Wtórny ettringit, po czterech latach dojrzewania w 38°C, wilgotność względna > 95%; b) analiza w obszarze ettringitu.

dodatek opalu występuje żel krzemianu potasowo-wapniowego oraz masywny ettringit wypełniający pory i rysy (rys. 8.29 i rys. 8.30). Natomiast składnikiem reaktywnym kruszywa granitowego jest kryptokrystaliczny kwarc. Proces reakcji tego minerału jest powolny w powietrzu o wilgotności względnej $\sim 95\%$ nawet w temperaturze 38°C . Uzyskane wyniki można skomentować następująco. Reakcja kruszyw z alkaliimi, prowadząca do powstawania ekspansywnego żelu, powoduje rozszerzalność zapraw i powstawanie mikrospękań. W związku z dużą wilgotnością powietrza, w którym dojrzewały zaprawy, możliwa jest rekryształizacja ettringitu (starzenie Oswalda), który wypełnia utworzone mikrorysy.

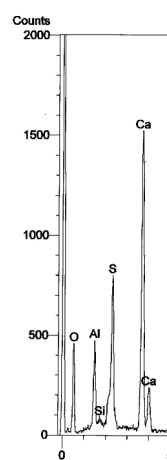


Rys. 8.29. Pustka powietrzna w zaprawie z piaskiem kwarcowym z dodatkiem opalu wypełniona masywnym ettringitem, po czterech latach dojrzewania w 38°C , wilgotność względna $> 95\%$.

a)



b)



Rys. 8.30. a) Masywny ettringit wypełniający rysy w zaprawie z piaskiem kwarcowym zawierającym opal, po dwóch latach dojrzewania w 38°C , wilgotność względna $> 95\%$;
b) analiza w obszarze ettringitu.

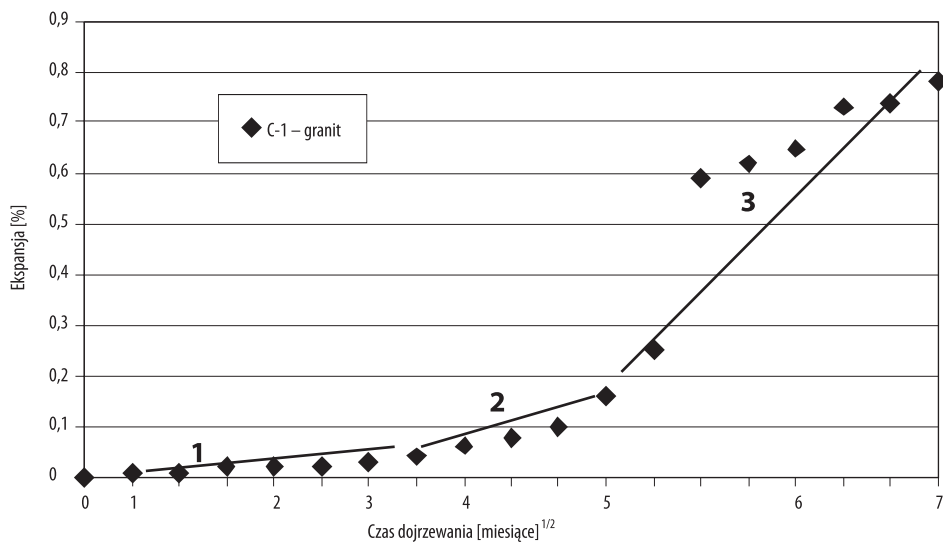
Jest bardzo prawdopodobne, że wolniejszy przyrost objętości, nieomal równoległy w przypadku obu rodzajów zapraw, po 30 miesiącach dojrzewania jest właśnie spowodowany tym procesem. Stąd nie tylko opóźnione powstawanie ettringitu, wykazane w punkcie 8.1, lecz również rekrytalizacja tej fazy, przyczynia się do wzrostu ekspansji połączonej z reakcją kruszywa z alkaliarni.

W jednej ze swoich publikacji P.E. Grattan-Bellew [66] zaproponował, w odniesieniu do wyników badań autorki, przybliżenie krzywej ekspansji beleczek zaprawy z kruszywem granitowym liniami prostymi, wykreślonymi jako zależność rozszerzalności od pierwiastka kwadratowego z czasu dojrzewania próbek (rys. 8.31). Proces rozszerzalności próbek podzielił on na trzy fazy. Pierwsza faza obejmuje około 9 miesięcy i jest okresem początkowym ze stopniem ekspansji $6 \times 10^{-3} \% / \text{miesiąc}^{1/2}$. Następnie przypada główna faza reakcji alkalia–krzemionka, której towarzyszy stopień ekspansji $40 \times 10^{-3} \% / \text{miesiąc}^{1/2}$. Trzecia faza ma stopień ekspansji $440 \times 10^{-3} \% / \text{miesiąc}^{1/2}$. Ta ostatnia faza rozszerzalności nie jest zdaniem tego autora, charakterystyczna dla ekspansji zaprawy wywołanej reakcją alkalia–krzemionka.

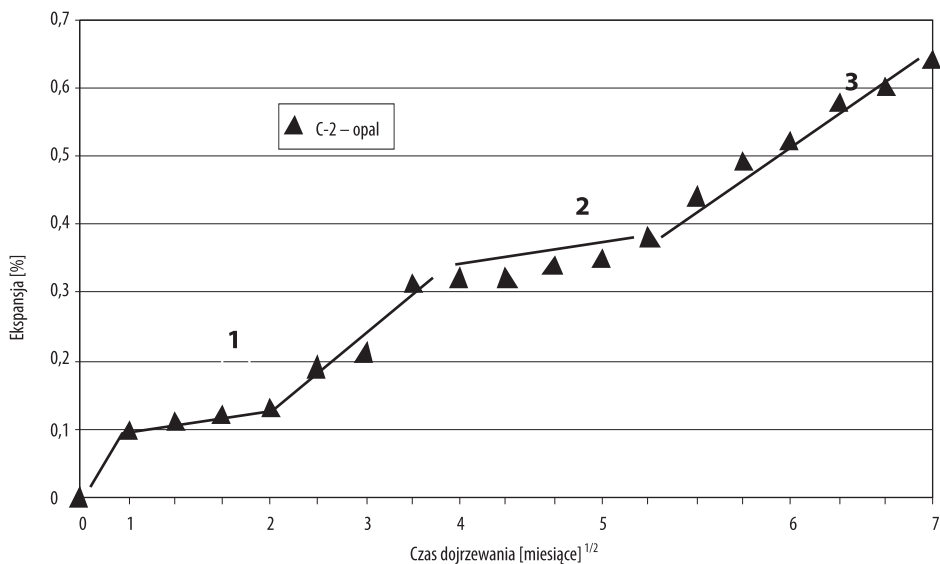
Zastosowana przez autorkę analogiczna aproksymacja prostoliniowymi odcińkami krzywej ekspansji zaprawy z piaskiem kwarcowym z dodatkiem opalu (rys. 8.32) dała nieco inny przebieg. Przede wszystkim występuje bardzo szybka rozszerzalność zaprawy z opalem w okresie pierwszego miesiąca. Następnie zaznacza się stabilizacja zmian długości próbek, aby po dwóch następnych miesiącach przejść do drugiej fazy ekspansji zakończonej po 9 miesiącach. W okresie od 9 do 25 miesięcy występuje znowu powolna zmiana długości próbek, aby po tym okresie przejść do szybszych zmian. Liczbowo stopień rozszerzalności średnio do 9 miesięcy wynosi $88 \times 10^{-3} \% / \text{miesiąc}^{1/2}$, a w drugiej fazie zmniejsza się do $57 \times 10^{-3} \% / \text{miesiąc}^{1/2}$. W trzecim okresie szybkość ekspansji ponownie wzrasta i jej stopień wynosi $137 \times 10^{-3} \% / \text{miesiąc}^{1/2}$.

Dobłą ilustrację takiej mikrostruktury stanowią zdjęcia uzyskane za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej. Na rysunku 8.27 pokazano charakterystyczne spękania, występujące w beleczkach zaprawy z granitem, wypełnione produktami reakcji kruszywa z alkaliarni, a także mikropęknięcia w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn wypełnione ettringitem. Rysy otaczają ziarna kruszywa, a także tworzą wewnętrzną sieć spękań przechodzących na wskroś przez matrycę cementową. Także, w oparciu o badania laboratoryjne, Fu [50, 51] potwierdza wpływ wcześniej powstałych rys na rekrytalizację ettringitu, uważając, że są one obszarami sprzyjającymi powstawaniu wtórnego ettringitu. Ettringit w badanych próbkach zaprawy jest dobrze wykrytalizowany, a obserwacje przy większym powiększeniu wykazują, że pojedyncze kryształy mają pokrój wydłużonych pręcików, miejscami zrośniętych (rys. 8.28). Szerokość rys wokół ziaren kruszywa wynosi około 30 μm , a tworzą się one przeważnie tylko wokół niektórych ziaren kruszywa, pozostałe ziarna mają prawidłowo zbudowaną warstwę kontaktową z matrycą cementową. W zaprawie z piaskiem kwarcowym

z dodatkiem opalu, oprócz żelu krzemianu alkaliczno-wapniowego, występuje również ettringit w rysach i pustkach powietrznych, wypełniając je w sposób mniej lub więcej całkowity (rys. 8.29 i rys. 8.30).



Rys.8.31. Krzywa ekspansji zaprawy z granitem z zastosowaniem skali czasu jako pierwiastka kwadratowego czasu w miesiącach. Stopnie ekspansji wyznaczono z nachylenia odcinków prostoliniowych ekspansji [66].



Rys. 8.32. Krzywa ekspansji zaprawy z piaskiem kwarcowym zawierającym opal z zastosowaniem skali czasu jako pierwiastka kwadratowego czasu w miesiącach. Stopnie ekspansji wyznaczono z nachylenia prostoliniowych odcinków ekspansji.

Przypuszcza się, że reakcja alkaliów z kruszywem sprzyja powstawaniu wtórnego ettringitu, nie tylko przez wcześniejsze tworzenie rys, ale także może występować chemiczna zależność przede wszystkim pomiędzy składem roztworu w porach betonu a reakcją kruszyw krzemionkowych z alkaliami i powstawaniem ettringitu [8, 13]. Także w badanych zaprawach zastosowano cementy o dużej zawartości potasu i sodu, a w obecności roztworu wypełniającego pory o dużym stężeniu wodorotlenków potasu i sodu, ettringit tworzy się z opóźnieniem [13]. Podczas reakcji alkaliów z kruszywem, na skutek wiązania sodu i potasu w produktach reakcji, zachodzi postępujące zmniejszenie stężenia tych wodorotlenków i zmniejszenie pH roztworu w porach, w następstwie czego może dochodzić do powstawania ettringitu. Szczególnie taki efekt może występować w tych mikroobszarach, w których nastąpiło duże zmniejszenie stężenia tych wodorotlenków, na przykład w pobliżu powierzchni ziarna kruszywa reagującego z alkaliami.

Przeprowadzone przez Starka i Bollmanna [184] badania modelowe wykazały, że krystalizacja ettringitu z roztworu o rosnącym pH staje się coraz mniej prawdopodobna, a ettringit pierwotny występujący w stwardniałym zaczynie może przekształcać się w monosiarczan, z powodu zwiększenia stężenia jonów wodorotlenowych. Pierwotny ettringit tworzy się przy pH około 13 w zaczynie z cementu portlandzkiego o średniej zawartości alkaliów, następnie podczas hydratacji zmniejsza się zawartość fazy ciekłej i pH zwiększa się aż do 13,8 po 28 dniach. W tych warunkach, również w normalnej temperaturze, rozkład ettringitu jest możliwy i z tego powodu ettringit nie jest wykrywany w zaczynie. W zaczynie z cementu portlandzkiego, pH roztworu w porach wynosi ponad 13,8, a zachodzący w tych warunkach rozkład ettringitu może prowadzić do zwiększenia zawartości siarczanów w tym roztworze [27]. Z powodu zmian składu fazy ciekłej w zaprawie czy konstrukcjach betonowych, ze zmniejszeniem pH ponowne powstawanie ettringitu jest możliwe, głównie w porach oraz strefach kontaktowych między matrycą cementową a ziarnami kruszywa. Występowanie ettringitu w pęknięciach i pustkach w matrycy cementowej może być wynikiem przemieszczania się fazy ciekłej, bogatej w jony siarczanowe, w kierunku uwodnionego żelu alkaliczno-krzemianowego, a obszar fazy żelowej może stanowić korzystne środowisko dla zarodkowania i wzrostu ettringitu.

Dotychczas nie ma jednoznacznego wyjaśnienia mechanizmu niszczenia mikrostruktury w wyniku powstawania ettringitu w stwardniałym betonie. W literaturze są podawane różne hipotetyczne mechanizmy niszczenia stwardniałego betonu związane z tym procesem. Jedni ekspansję przypisują obecności ettringitu koloidalnego [117] i uważają, że ten ettringit, absorbując wodę, może zwiększać objętość. W przeciwieństwie do ekspansji ettringitu uważa się, że opóźniony ettringit w formie dużych kryształów nie jest zdolny do absorpcji wody i nie wywołuje ciśnienia ekspansji, które po przekroczeniu wytrzymałości na rozciąganie betonu mogłoby powodować jego pękanie. Stąd powstający

w wyniku rekrytalizacji ettringit, wypełniający rysy wokół ziaren kruszywa, zdaniem wielu autorów, nie ma wpływu na ekspansję i zniszczenie betonu [33, 34, 37]. Także ettringit krystalizujący w rysach w zaczynie lub porach powietrznych, według tych hipotez, nie ma wpływu na zniszczenie betonu [50]. Inni autorzy twierdzą z kolei, że rekrytalizacja ettringitu w stwardniałym betonie, może prowadzić do zniszczenia betonu z powodu ciśnienia krystalizacji. Na przykład Pettifer i Nixon [151] zaobserwowali, że powstawaniu krystalicznego ettringitu towarzyszy duża rozszerzalność. Także Johanson i inni [81] uważają, że ciśnienie wywołane wzrostem kryształów ettringitu może mieć znaczący wpływ na ekspansję betonu. Stąd rekrytalizacja ettringitu w mikropęknięciach wypełnionych żelem mogła przyczynić się również do obserwowanego zniszczenia mikrostruktury zaprawy.

Praktyczne następstwa opóźnionego powstawania ettringitu wydają się być bardziej różnorodne i złożone, niż klasyczna ekspansja. Przedstawiony na rysunkach 8.31 i 8.32 przebieg ekspansji zapraw może wskazywać na wpływ opóźnionego powstawania ettringitu na ekspansję. Można przypuszczać, że odcinki prostoliniowe 1 i 2 na krzywej ekspansji zaprawy z granitem oraz odcinek 1 złożony z trzech fragmentów i odcinek 2 krzywej ekspansji zaprawy z opalem, są związane z reakcją alkaliów z krzemionką. Natomiast znaczny stopień ekspansji zaprawy przedstawiony jako odcinek 3 na krzywej może być spowodowany tworzeniem ettringitu.

8.5. WPŁYW RODZAJU KRUSZYWA NA OPÓŹNIONE POWSTAWANIE ETTRINGITU

Publikowane wyniki badań wpływu właściwości kruszyw na opóźnione powstawanie ettringitu, dotyczą przede wszystkim zależności tego procesu od rozdrobnienia kruszywa [55, 65]. W innych pracach [93, 100] wykazano, że dodatek drobnego kruszywa wapiennego znacznie zmniejsza ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu.

Autorka przeprowadziła badania obejmujące wpływ rodzaju kruszywa na równoczesne występowanie reakcji alkalia–kruszywo i opóźnione powstawanie ettringitu. W badaniach zastosowano piasek kwarcowy lub kruszywo wapienne oraz kruszywa zawierające w swoim składzie 6% opalu o uziarnieniu od 0,5 do 1 mm. Skład ziarnowy piasku i kruszywa wapiennego był zgodny z ASTM C227. Skład chemiczny i mineralny cementu przedstawiono w tablicy 8.6, a skład zapraw w tablicy 8.7.

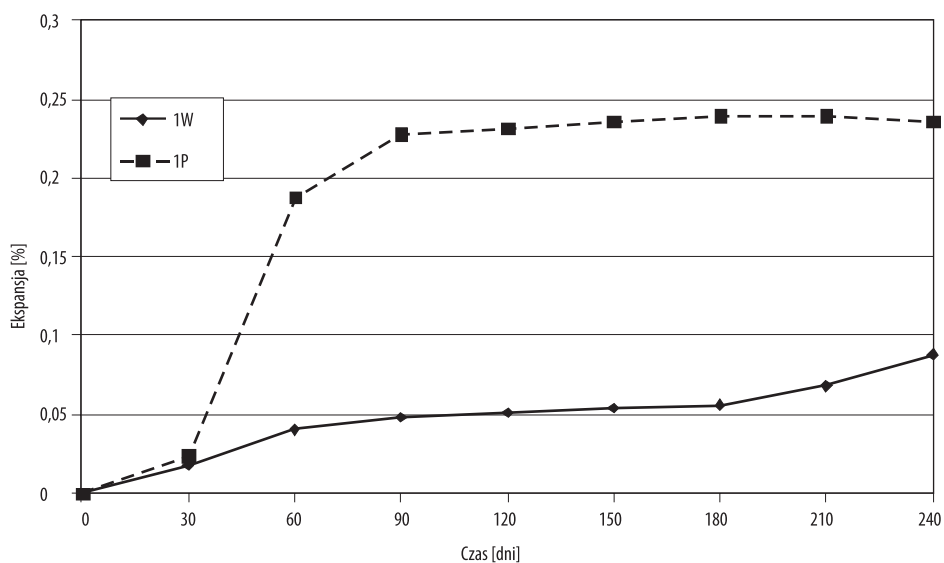
Przygotowano zaprawy według ASTM C227, które następnie poddano napażaniu w 90°C, zachowując zmiany temperatury pokazane na rys. 8.1. Po obróbce cieplnej próbki dojrzewały w wodzie, w temperaturze 20°C, a wyniki pomiarów ekspansji pokazano na rysunkach 8.33 i 8.36.

Tablica 8.6. Skład chemiczny i mineralny klinkieru cementowego.

Skład chemiczny [%]											
Rodzaj klinkieru	Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaO _w	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _e
Portlandzki	0,2	21,2	6,4	2,8	66,3	2,7	0,1	0,7	0,15	1,20	0,94
Skład mineralny klinkieru [%] i powierzchnia właściwa cementu											
	C ₃ S	βC ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	S, cm ² /g						
Portlandzki	61	17	12	10	3700						

Tablica 8.7. Oznaczenie i skład zaprawy.

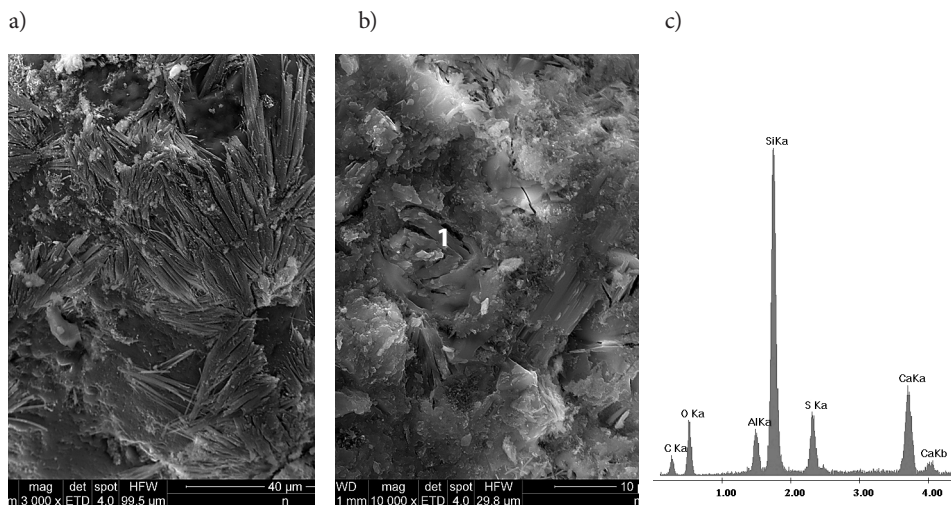
Oznaczenie zaprawy	1P	4P	1W	4W
Rodzaj kruszywa	piasek kwarcowy	piasek kwarcowy z opalem	kruszywo wapienne	kruszywo wapienne z opalem
Regulator wiązania	gips	gips	gips	gips
Dodatek	KOH	KOH	KOH	KOH
Zawartość SO ₃ [%]	4,5	4,5	4,5	4,5
Zawartość Na ₂ O _e [%]	1,2	1,2	1,2	1,2



Rys. 8.33. Zmiany liniowe beleczek z zaprawy z piaskiem kwarcowym (1P) lub z kruszywem wapiennym (1W) w czasie.

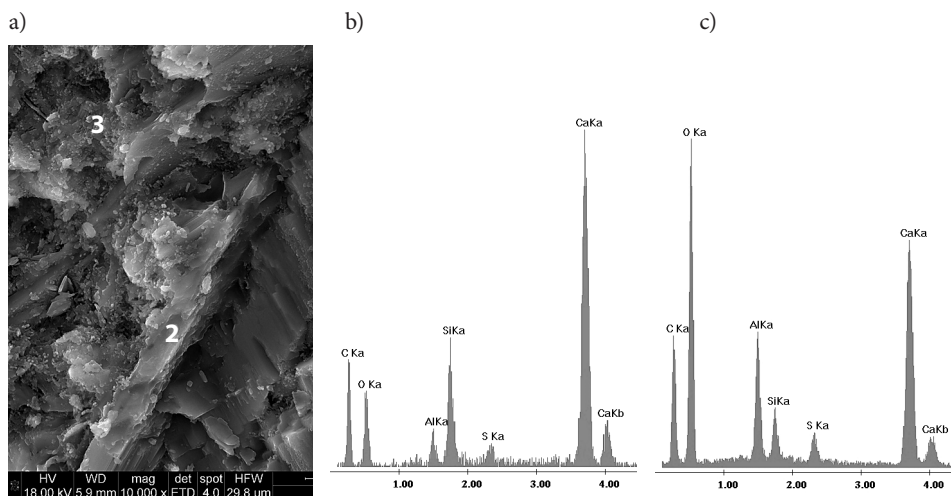
Wyniki badań wykazały, że do 30 dni dojrzewania zmiany liniowe zapraw były podobne, po tym czasie zaprawa z kruszywem wapiennym (1W) rozszerzała się w niewielkim stopniu, a jej wydłużenie po 240 dniach wynosiło tylko 0,056%. Zaprawa z piaskiem kwarcowym (1P) wyraźnie rozszerzała się i już po 60 dniach ekspansja beleczek wynosiła 0,14%. Przeprowadzone badania mikrostruktury pozwoliły na wyjaśnienie różnic w wielkości ekspansji zaprawy.

W mikrostrukturze zaprawy z piaskiem kwarcowym występują warstewki ettringitu w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn (rys. 8.34a), a także skupiska ettringitu rozmieszczone w zaczynie cementowym (rys. 8.34b). Obserwowana ekspansja jest wynikiem opóźnionego powstawania ettringitu. Także Grattan-Bellew [65] wykazał, że występowanie ettringitu w strefie kontaktowej matrycy cementowej z kruszywem krzemionkowym w naparzanych zaprawach czy elementach betonowych, wykazujących ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu jest dowodem, że powierzchnia kruszywa odgrywa ważną rolę w procesie destrukcji.



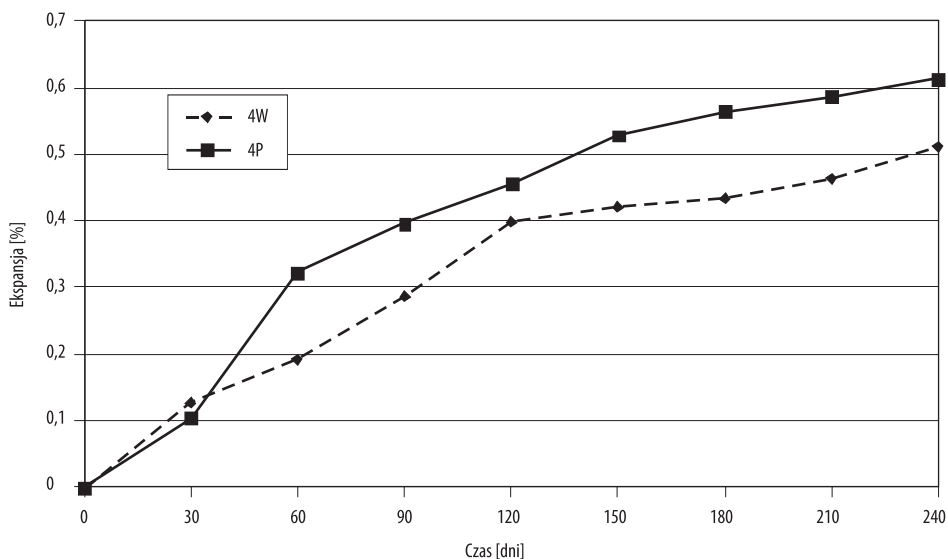
Rys. 8.34. a) Ettringit otaczający ziarno piasku kwarcowego; b) skupienia ettringitu w matrycy cementowej; c) analiza w mikroobszarze występowania ettringitu.

Mikrostruktura zaczynu w zaprawie z kruszywem wapiennym jest zwarta (rys. 8.35), nie występują mikrospeknięcia na granicy kruszywo–zaczyn, a w strefie przejściowej obserwuje się występowanie węglanoglinianów wapnia. Prawdopodobnie na zmniejszenie ekspansji zaprawy ma wpływ dobre wiązanie między zaczynem cementowym i ziarnami kruszywa węglanowego, spowodowane chropowatością powierzchni ziaren kruszywa. Także zmniejszenie ekspansji można wyjaśnić tworzeniem węglanoglinianu w wyniku reakcji glinianów z cementu z wapniem, które wydatnie zmniejsza zawartość ettringitu w zaczynie.



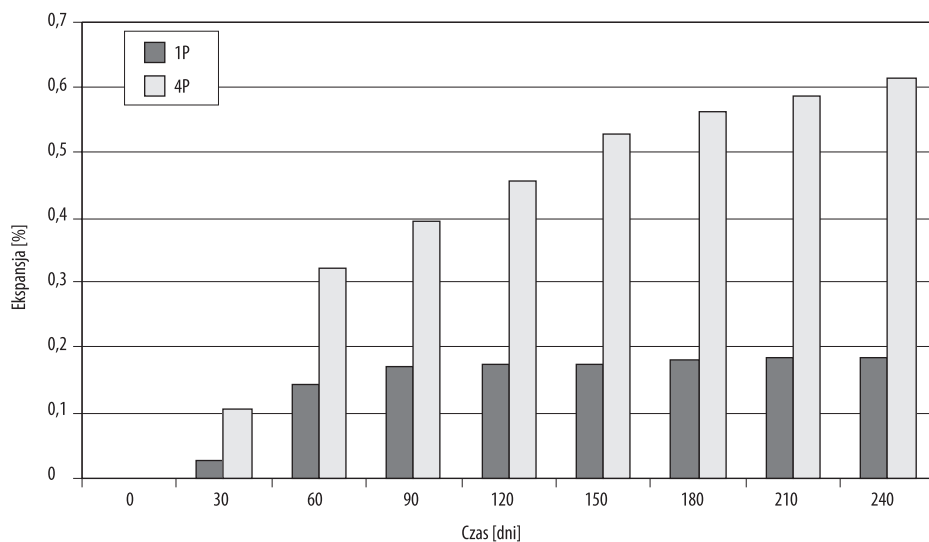
Rys. 8.35. a) Mikrostruktura zaprawy z kruszywem węglanowym; b) analiza zaczynu cementowego (obszar 3); c) analiza w obszarze węglanoglinianu (obszar 2).

Zwarta mikrostruktura fazy C–S–H (rys. 8.35a) w zaprawie z kruszywem wapiennym może sprzyjać adsorpcji jonów siarczanowych, które mogą przyczyniać się do powstawania ettringitu w późniejszym czasie. Rzeczywiście Yang i inni [210], opisują późniejsze wystąpienie ekspansji zaprawy z kruszywem wapiennym i wskazują na ważną rolę mikrostruktury w mechanizmie ekspansji. Również zwarta strefa przejściowa kruszywa z matrycą cementową utrudnia przemieszczanie roztworu w tej strefie i utrudnia powstawanie ettringitu.

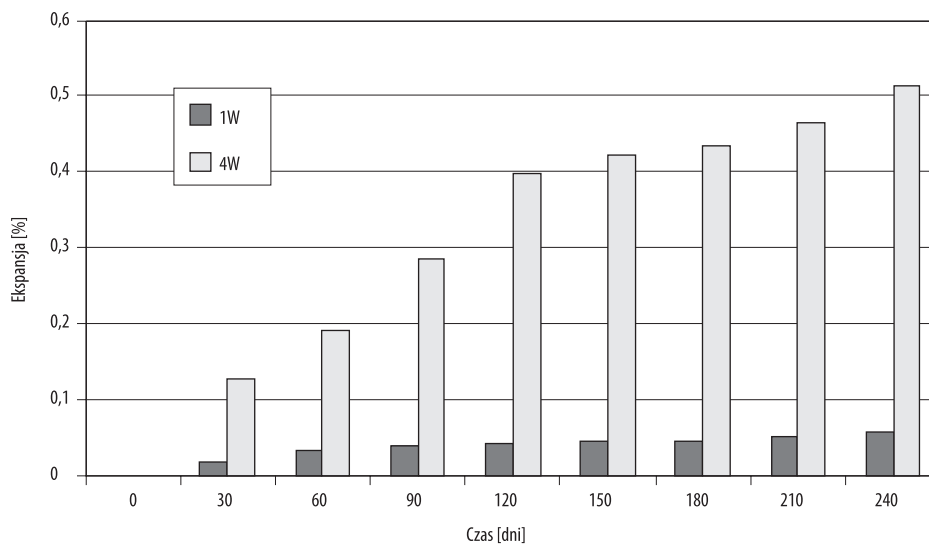


Rys. 8.36. Ekspansja beleczek z zaprawą z dodatkiem opalu: 4P – piasek kwarcowy, 4W – kruszywo wapienne.

Inne właściwości wykazują zaprawy z dodatkiem opalu. Ekspansja obu zapraw z kruszywem zawierającym opał przekracza wartość graniczną (0,1%) już po 30 dniach dojrzewania w wodzie, a po tym okresie znacznie większą ekspansję wykazuje zaprawa z piaskiem kwarcowym niż z kruszywem wapiennym (rys. 8.36).



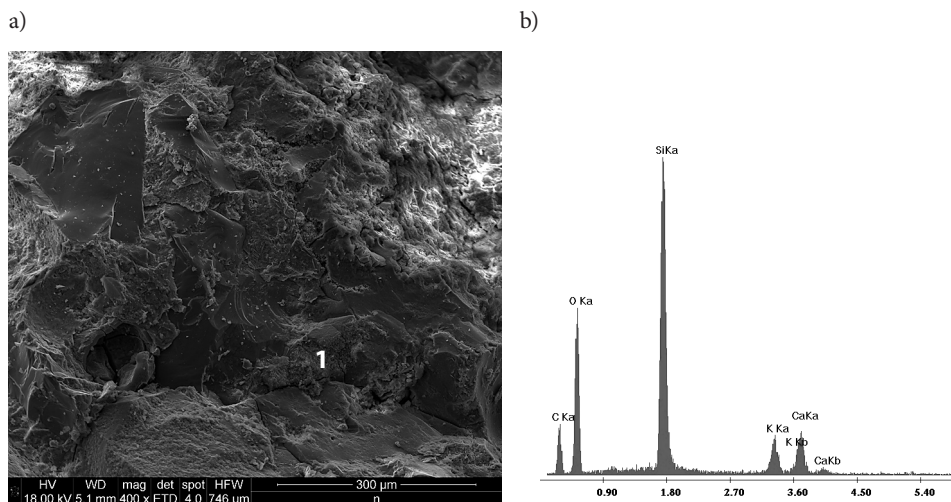
Rys. 8.37. Porównanie ekspansji beleczek z zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu (4P) z ekspansją zaprawy z samego piasku (1P).



Rys. 8.38. Porównanie ekspansji beleczek zapraw z piasku wapiennego: bez opalu (1W) i z jego dodatkiem (4 W).

Porównanie ekspansji zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu (4P) z ekspansją zaprawy z samego piasku (1P) pokazano na rysunku 8.37. Ekspansja zaprawy zawierającej opal jest około trzy razy większa od ekspansji zaprawy bez tego dodatku. Natomiast porównanie wielkości ekspansji zaprawy z kruszywem wapiennym z dodatkiem opalu (4W) z ekspansją zaprawy bez opalu (1W) wykazało, że ekspansja zaprawy z dodatkiem opalu jest około dziesięć razy większa od ekspansji zaprawy z samego kruszywa wapiennego (rys. 8.38). Kruszywo wapienne zmniejsza bardzo znacznie ekspansję wynikającą z opóźnionego powstawania ettringitu, natomiast ma bardzo mały wpływ na ekspansję zaprawy spowodowaną reakcją opalu z alkaliowymi.

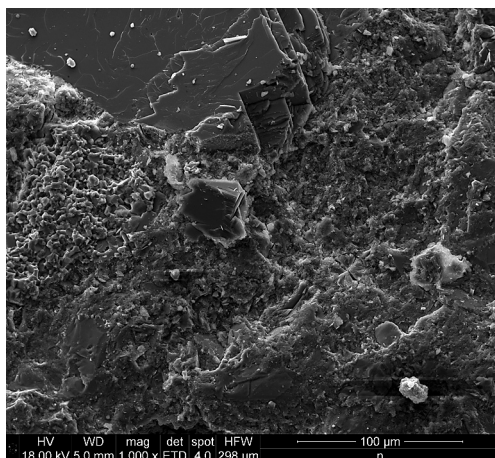
Obserwacje mikrostruktury zapraw wykazały, że w przypadku piasku z dodatkiem opalu powstaje żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego (rys. 8.39). W zaprawie z kruszywa wapiennego obserwuje się zwartą strefę przejściową kruszywa z zaczynem, a ettringit tworzy tylko niewielkie skupienia w zaczynie cementowym (rys. 8.40). Natomiast w zaprawie z piasku kwarcowego ettringit występuje głównie wokół ziaren kruszywa (8.41).



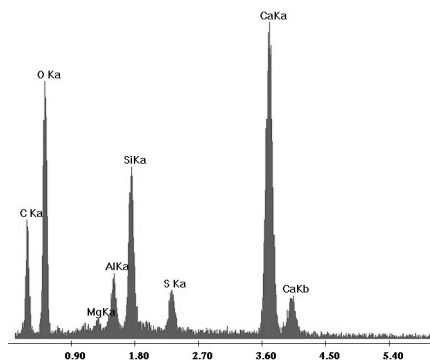
Rys. 8.39. Mikrostruktura zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu (4P):
a) żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w obszarze zajmowanym przez ziarno opalu;
b) analiza w tym mikroobszarze.

Także Grattan-Bellew [65], badając zniszczone podkłady kolejowe w Kanadzie i w USA wykazał, że ettringit tworzy warstewki na powierzchni ziaren kruszywa krzemionkowego w sposób podobny do pokazanego na rysunku 8.41. Jednak w wielu publikacjach stwierdza się, że pierwotną przyczyną powstania rys była reakcja alkaliów z krzemionką, natomiast opóźnione powstawanie ettringitu zachodziło po tym procesie.

a)

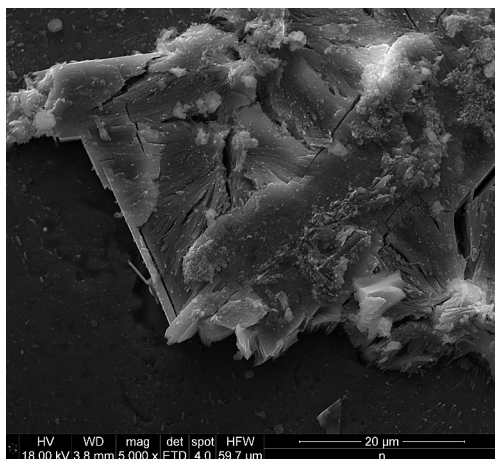


b)

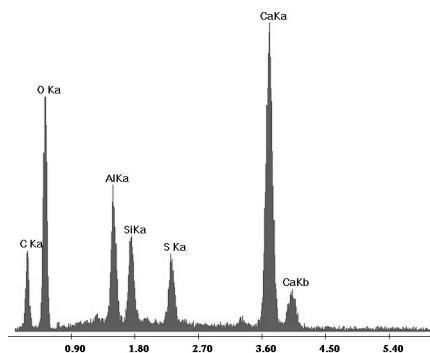


Rys. 8.40. a) Mikrostruktura zaprawy z kruszywa wapiennego z dodatkiem opalu (4W); b) analiza w mikroobszarze występowania ettringitu. Krzem i większa zawartość wapnia w analizie spowodowane są wpływem otaczającej ettringit fazy C–S–H.

a)



b)



Rys. 8.41. a) Warstewka ettringitu na ziarnie piasku (zaprawa 4P); b) analiza w mikroobszarze zajmowanym przez ettringit.

Wyniki przeprowadzonego doświadczenia, dotyczącego wyjaśnienia wpływu rodzaju kruszywa na ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu, wskazują na znaczną rolę rodzaju kruszywa w tym procesie.

8.6. WPŁYW DODATKÓW MINERALNYCH NA EKSPANSJĘ ZAPRAW CEMENTOWYCH DOJRZEWAJĄCYCH W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE

Skuteczność stosowania dodatków mineralnych w celu zapobiegania niszczącej ekspansji wywołanej reakcją alkalia–kruszywo, jest znana i została podsumowana w wielu pracach [40, 49]. Stosowanie popiołów lotnych o wyraźnie różnych właściwościach powoduje, że często przedstawia się odmienne poglądy dotyczące wpływu tego dodatku mineralnego na ekspansję [177]. Kontrowersyjna jest też zależność wpływu stopnia reaktywności kruszywa na skuteczność oddziaływania popiołu lotnego. Na przykład Thomas [201] stwierdził, że wiele popiołów lotnych zatrzymuje niszczącą ekspansję wywołaną przez reakcję alkaliów z kruszywem, a Nixon [127] zaobserwował podobne oddziaływanie tylko w przypadku wolno reagujących kruszyw, podczas zastąpienia 20% cementu popiołem lotnym. Jednak Hobbs [79], stosując kruszywo o dużej reaktywności w połączeniu z cementem o dużej zawartości sodu i potasu stwierdził, że zastosowanie popiołu lotnego nie zawsze powodowało zmniejszenie nadmiernej ekspansji do bezpiecznego poziomu. Natomiast Shayan [176] w swoich badaniach wykazał, że dodatek popiołu lotnego zmniejsza ekspansję betonów z cementem o dużej zawartości sodu i potasu, poddawanych obróbce termicznej w temperaturze 75°C.

W wielu pracach przedstawia się dowody występowania reakcji alkalia–krzemionka i opóźnionego powstawania ettringitu [32, 33]. Kilkanaście lat temu zaobserwowano, że zaprawy czy betony poddawane obróbce cieplnej (> 70°C), a następnie dojrzewające w wilgotnych warunkach, w normalnej temperaturze, wykazują ekspansję. Powstające w wyniku ekspansji rysy powodują zmniejszenie wytrzymałości i przede wszystkim trwałości betonu oraz pogarszają inne jego właściwości. Uszkodzenia te są przypisywane opóźnionemu powstawaniu ettringitu, występującego w porach, rysach i strefie kontaktowej kruszywa z zaczynem. Dotychczas nie w pełni wyjaśniono mechanizm ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Jednak ustalono, że głównymi czynnikami sprzyjającymi ekspansji są: stosowanie cementu zawierającego zwiększoną ilość siarczanu i alkaliów, dojrzewanie betonu w podwyższonej temperaturze (> 70°C), a następnie eksploatacja elementów betonowych w wilgotnych warunkach otaczającego środowiska. Zapobiegać ekspansji można poprzez utrzymanie na odpowiednim poziomie lub wręcz wyeliminowanie jednego z dwóch pierwszych czynników. Ryzyko uszkodzenia betonu może być jednak spowodowane również podwyższoną temperaturą powstałą wewnątrz elementów betonowych, a związaną z ciepłem hydratacji cementu (szczególnie w elementach masywnych), a także w elementach betonowych eksploatowanych w warunkach wysokiej temperatury zewnętrznej (duża temperatura latem), a więc bez stosowania obróbki cieplnej. Często nie przeprowadza się kontroli temperatury wewnątrz elementów betonowych, stąd konieczność stosowania dodatków mineralnych lub innych

metod ograniczających ekspansję. Jest wiele prac dotyczących zależności ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu od składu cementu (na przykład Odler i Chen [132], Kelham [85]). Mało jest doświadczeń dotyczących wpływu dodatków mineralnych na równocześnie przebiegającą reakcję kruszywa z alkaliami i opóźnione powstawanie ettringitu.

Ze względu na niedostatek prac dotyczących przebiegających równocześnie tych dwóch procesów korozji wewnętrznej, przeprowadzono serię doświadczeń, mających na celu określenie wpływu dodatków mineralnych na ekspansję i mikrostrukturę naparzaných zapraw zawierających reaktywne kruszywo krzemionkowe, a wykonanych z cementów o zwiększonej zawartości alkaliów i siarczanów (gips + Na_2SO_4).

Zaprawy wykonano z przemysłowego cementu portlandzkiego CEM I oraz z tego samego cementu z dodatkiem popiołu lotnego, a także mączki wapiennej. Kruszywo w zaprawach stanowił normowy piasek kwarcowy z dodatkiem opalu, jako składnika reaktywnego. Do badań mikrostruktury zastosowano mikroskopię skaningową połączoną z analizą rentgenowską w mikroobszarach. W badaniach zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I, do którego dodano 20% popiołu lotnego krzemionkowego lub 20% mączki wapiennej. Skład chemiczny cementu i popiołu podano w tablicy 8.8. Mączkę wapienną stanowił, praktycznie nie zawierający żadnych domieszek, węglan wapnia o powierzchni właściwej zbliżonej do powierzchni właściwej cementu.

Tablica 8.8. Skład chemiczny cementu i popiołu lotnego.

Składnik	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CaO_w	Na_2O	K_2O	Strata prażenia
	Zawartość [%]									
Cement	20,97	2,85	5,77	62,93	0,89	2,89	0,35	0,21	0,85	0,88
Popiół lotny	54,05	8,19	21,98	3,78	2,55	0,57	0,25	1,60	2,35	4,02

Tablica 8.9. Oznaczenie próbek zapraw, zawartość dodatków mineralnych oraz siarczanów i tlenków sodu i potasu.

Oznaczenie próbek	Cement [%]	Popiół lotny [%]	Mączka wapienna [%]	SO_3 [% masy cementu]	Na_2O_e [% masy cementu]
Z5	100	0	0	4,0	1,63
Z11	80	20	0	4,0	1,63
Z12	80	0	20	4,0	1,63

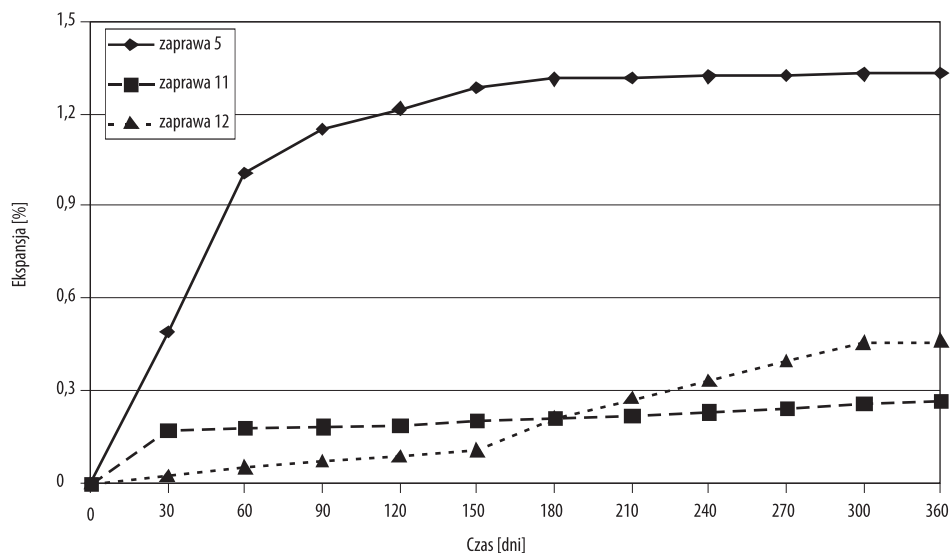
Wykonano beleczki 25 x 25 x 250 mm z zaprawy o $w/c = 0,47$ i o stosunku kruszywa do cementu równym 2,25. Do przygotowania zaprawy wykorzystano normowy piasek kwarcowy z dodatkiem 6% opalu o uziarnieniu od 0,5 do 1 mm.

Popiół lotny lub mączka wapienna zastępowały częściowo cement. Dodatki te uprzednio wymieszano z cementem na sucho. Zwiększenie zawartości siarczanu i alkaliów uzyskano, wprowadzając do wody zarobowej siarczan sodu i wodorotlenek sodu. Oznaczenia próbek zapraw o różnej zawartości alkaliów i siarczanu podano w tablicy 8.9.

Zaprawy bezpośrednio po zaformowaniu umieszczono nad wodą w oddzielnych pojemnikach polietylenowych, następnie po 4 godzinach przeniesiono do komory klimatyzacyjnej. Przebieg procesu naparzania przedstawiono schematycznie na rysunku 8.1.

Po procesie naparzania beleczki rozformowano, zmierzono ich długość i umieszczono je w wodzie. Do pomiarów zmian długości beleczek zastosowano aparat Graf Kaufmanna. Ekspansję określano jako średnią zmianę długości czterech beleczek, w odniesieniu do ich długości wyjściowej, mierzonej bezpośrednio po rozformowaniu. Pomiary wykonywano co 30 dni. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono po założonym okresie dojrzewania zapraw pod mikroskopem skaningowym Nano SEM 200, sprzężonym z analizatorem rentgenowskim (EDAX).

Jak pokazano na rysunku 8.42, przebieg i stopień rozszerzalności zapraw jest zróżnicowany i wyraźnie zależy od składu spoiwa. Zaprawa z cementem bez dodatków (próbka 5) po 30 dniach rozszerzała się o około 0,4% i po następnych 30 dniach o dalsze 0,4%, a więc po 60 dniach o 0,8%. W dłuższym okresie, do 150 dni, przebieg rozszerzalności był wolniejszy i wynosił około 0,1% co 30 dni, a więc osiągnął 1% po 120 dniach i 1,1% po 150 dniach. Ustabilizował się na stałym poziomie po 180 dniach.



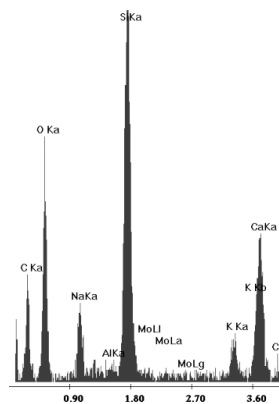
Rys.8.42. Zmiany liniowe zapraw w funkcji czasu.

Zaprawa z popiołem lotnym (próbka 11) ulegała znacznej rozszerzalności w ciągu pierwszych 30 dni i jej ekspansja po tym okresie wynosiła 0,18 %, a następnie zmiany liniowe próbek były bardzo niewielkie i po 360 dniach wynosiły 0,28%, a więc różnica osiągnęła 0,1%. Przebieg ekspansji zaprawy z dodatkiem mączki wapiennej (próbka 12) był inny: rozszerzalność zaprawy do 150 dni była bardzo nieznaczna i po tym okresie wynosiła tylko około 0,1%, a następnie wzrosła, aby osiągnąć 0,42% po 300 dniach. Ciekawe wyniki dały obserwacje przełamów zapraw pod mikroskopem skaningowym (rys. 8.43–8.44).

a)

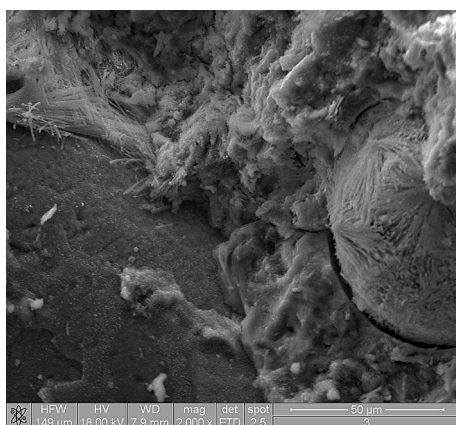


b)

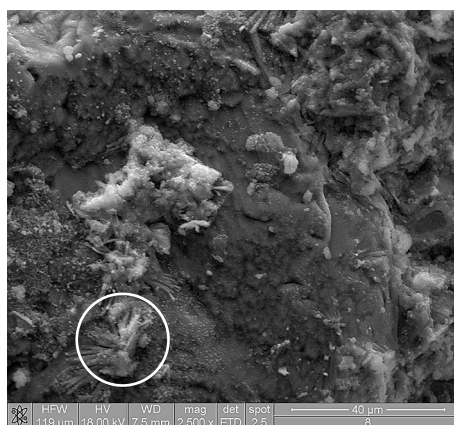


Rys. 8.43. a) Mikrostruktura żelu krzemianu wapniowo-sodowo-potasowego w zaprawie z cementu portlandzkiego bez dodatków mineralnych; b) analiza w mikroobszarze 1, próbka 5.

a)

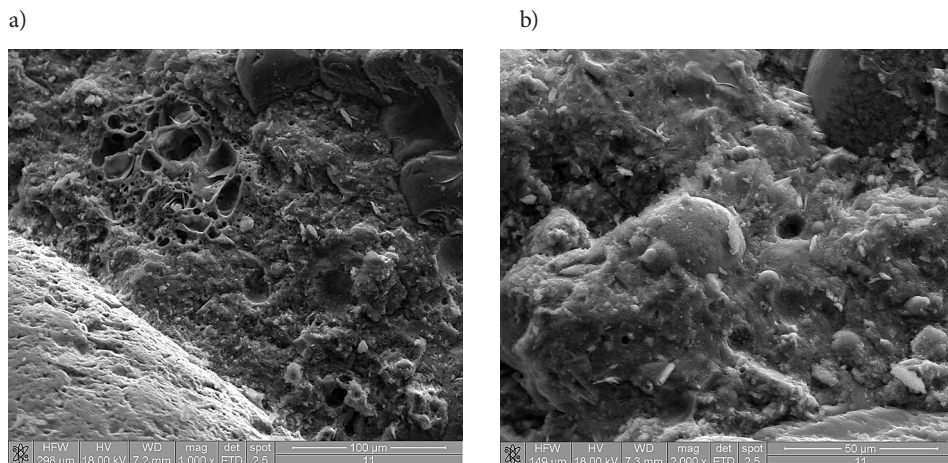


b)

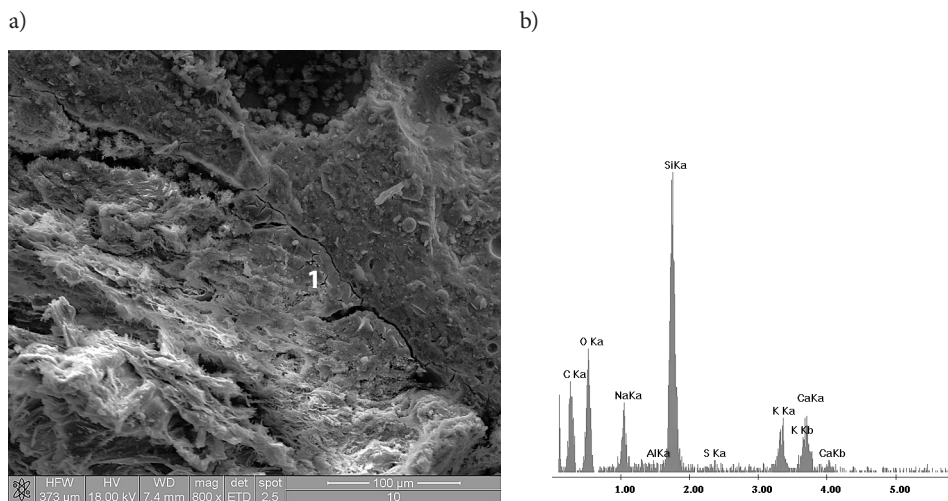


Rys. 8.44. a) Ettringit w strefie kontaktowej kruszywo–zaczyn; b) skupienia ettringitu w zaczynie, próbka 5.

W zaprawie z cementu portlandzkiego CEM I w miejscach zajmowanych uprzednio przez ziarna opalu występuje żel krzemianu wapniowo-sodowo-potasowego (rys. 8.43), a na ziarnach piasku pojawiły się otoczki masywnego ettringitu (rys. 8.44a) i dodatkowo wystąpiły skupienia ettringitu w matrycy cementowej (rys. 8.44b).



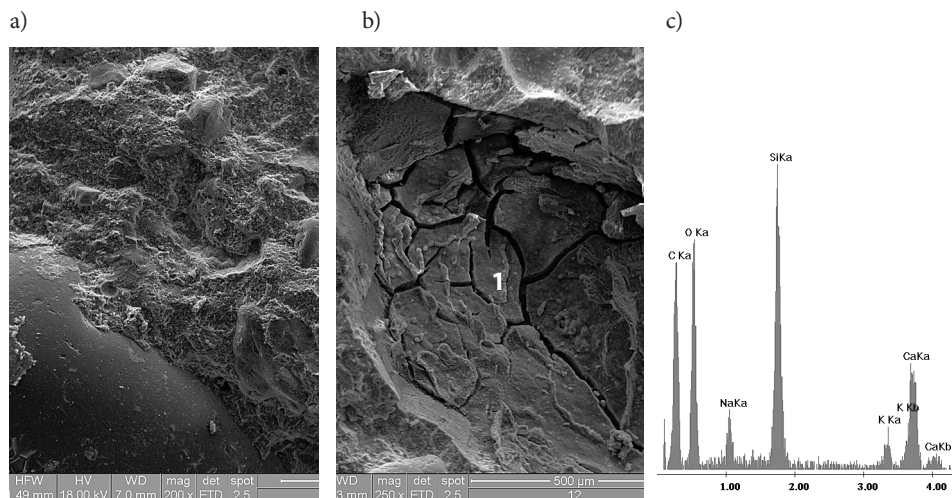
Rys. 8.45. Mikrostruktura zaprawy z dodatkiem popiołu lotnego (próbka 11).



Rys. 8.46. a) Żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w zaprawie z popiołem lotnym;
b) analiza w mikroobszarze żelu.

Zaprawa z cementu z dodatkiem popiołu lotnego ma zwartą budowę strefy przejściowej kruszywa z zaczynem cementowym (rys. 8.45a i b). Żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w miejscu, w którym występowały ziarna

opalu wykazuje zwiększoną zawartość sodu i potasu oraz małą zawartość wapnia (rys. 8.46). Także w zaprawie z cementu z dodatkiem mączki wapiennej mikrostruktura zaczynu jest zwarta i obserwuje się również zwartą budowę strefy przejściowej matryca cementowa – ziarna kruszywa, nie znaleziono jednak skupień ettringitu. Natomiast występują żelowe produkty reakcji krzemionki z alkali-ami (rys. 8.47), które prawdopodobnie wywołują obserwowaną ekspansję.



Rys. 8.47. a) Mikrostruktura zaprawy z dodatkiem mączki wapiennej (próbka 12); b) zaczyn przylegający do ziarna kruszywa; c) skład żelu występującego w miejscu opalu.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają duży i korzystny wpływ dodatków mineralnych na ekspansję naparzanych zapraw, zawierających reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów [148]. Największą ekspansję wynoszącą 1,32% po 360 dniach dojrzewania, wykazuje zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I. W naparzanej zaprawie z cementu o zwiększonej zawartości alkaliów i siarczanu, w której do piasku dodano opal, oprócz reakcji kruszywa krzemionkowego z alkali-ami, ma również miejsce powstawanie wtórnego ettringitu, o czym świadczy obecność otoczek ettringitu wokół ziaren kruszywa, a także konglomeraty ettringitu w pustkach powietrznych. Uważa się, że w zaczynach dojrzewających w temperaturze przekraczającej 70°C w trakcie początkowej hydratacji nie powstaje ettringit [13], co powoduje długotrwałe utrzymywanie się dużego stężenia jonów siarczanowych w roztworze w porach betonu. Także znaczna ilość siarczanów ulega adsorpcji na fazie C–S–H, powstającej w podwyższonej temperaturze [166]. Następnie w okresie dalszego dojrzewania betonu w warunkach wilgotnych w temperaturze otoczenia, jony siarczanowe ulegają desorpcji i przechodzą do roztworu, a więc mogą reagować z monosiarczanem, tworząc opóźniony ettringit, powodujący ekspansję [27].

Tworzenie żelu krzemianów sodowo-potasowo-wapniowych w wyniku reakcji kruszywa krzemionkowego z alkaliarnymi, występującymi w roztworze w porach betonu, powoduje zmniejszenie pH roztworu, a w następstwie – jak wykazali Brown i Bothe [13] – może powodować strącanie ettringitu.

Zaprawa z popiołem lotnym wykazuje najmniejszą ekspansję. Obserwowane w przeprowadzonych doświadczeniach ograniczenie ekspansji przez dodatek popiołu lotnego jest zgodne z danymi literaturowymi. Korzystną rolę krzemionkowych popiołów lotnych przypisuje się kilku czynnikom: po pierwsze zmniejsza się zawartość CH w matrycy cementowej. Uważa się bowiem, że wodorotlenek wapnia powstający w procesie hydrolizy alitu, jest konieczny do tworzenia ekspansyjnych produktów reakcji alkalia–krzemionka [139], a zastosowanie dodatku popiołu lotnego powoduje zmniejszenie zawartości wodorotlenku wapnia w zaczynie cementowym. Zatem zaś zmniejsza zakres zastępowania sodu i potasu w żelu przez wapń, co uwalnia je do dalszej reakcji z krzemionką [199], ogranicza więc zakres tej reakcji [16]. W przeprowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że żel krzemianu sodowo–potasowo–wapniowego występujący w miejscach opalu, zawiera mało wapnia a dużo sodu i potasu, co świadczy o pucolanowym oddziaływaniu popiołu i wiązaniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w fazie C–S–H. W badaniach potwierdzono również, że pucolanowa reakcja popiołu lotnego zmniejsza stosunek Ca/Si w fazie C–S–H, co sprzyja adsorpcji jonów sodu i potasu, zmniejszając ich stężenie w roztworze [10]. Wyniki te są zgodne z badaniami przedstawionymi przez Shayana [175], który stwierdził, że w przypadku reaktywnych kruszyw i cementu z dużą zawartością sodu i potasu, popiół lotny skutecznie ogranicza ekspansję.

Zaprawa zawierająca w swoim składzie mączkę wapienną wykazuje małą ekspansję wynoszącą 0,42% po 360 dniach. Wydłużenie to jest prawdopodobnie związane głównie z reakcją opalu z alkaliarnymi, o czym świadczy obecność żelu krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego. W zaprawie z cementu z dodatkiem mączki wapiennej mikrostruktura zaczynu jest zwarta i obserwuje się zwartą budowę strefy przejściowej kruszywa z matrycą cementową, natomiast nie znaleziono konglomeratów ettringitu. Jak wiadomo, węglan wapnia o dużym rozdrobnieniu, wchodzi w reakcję z uwodnionymi glinianami wapnia, tworząc karboglinań, a także może powstawać roztwór stały ettringitu z monowęglanem [96].

Dodatek 20% popiołu lotnego, krzemionkowego zmniejsza ponad czterokrotnie ekspansję naparanych zapraw zawierających reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów, a dodatek mączki wapiennej zmniejsza ekspansję trzykrotnie. Obserwacje mikrostruktury zaprawy bez dodatku mineralnego wykazały obecność produktów reakcji opalu z wodorotlenkami sodu i potasu, a także otoczek ettringitu wokół ziaren kruszywa. W zaprawie z dodatkiem popiołu lotnego zaznacza się zwarta budowa strefy przejściowej

kruszywa z zaczynem cementowym. Żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w miejscu, w którym występowały ziarna opalu wykazuje zwiększoną zawartość sodu i potasu oraz małą zawartość wapnia.

W zaprawie z dodatkiem mączki wapiennej mikrostruktura zaczynu oraz budowa strefy przejściowej matryca cementowa–ziarna kruszywa jest zwarta i nie obserwuje się konglomeratów ettringitu. Występują produkty reakcji krzemionki z alkaliami, które prawdopodobnie wywołują obserwowaną ekspansję.

9. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały w sposób jednoznaczny, że powstawanie ettringitu zwiększa ekspansję zapraw wywołaną reakcją kruszyw z alkaliarni. To zwiększenie ekspansji następuje także w wyniku opóźnionego powstawania ettringitu, a więc w zaprawach poddanych obróbce cieplnej (rys. 8.2), jak i w zaprawach nienaparzanych, lecz dojrzewających w temperaturze 38°C (rys. 8.21). Bez względu na warunki obróbki lub dojrzewanie zapraw, próbki przygotowane z cementu nie zawierającego C_3A i o bardzo małej zawartości SO_3 wykazują zawsze najmniejszą ekspansję.

Dalszym dowodem na udział opóźnionego ettringitu w ekspansji zapraw jest znaczenie zawartości SO_3 . Porównanie zaprawy I (tablica 8.2), zawierającej 2,29% SO_3 z zaprawą Ia z 3,76% SO_3 , wskazuje na dużą rolę opóźnionego ettringitu, bowiem z zawartością około 4% SO_3 wiąże się maksymalny poziom tej ekspansji (rys. 7.1) [86]. Osobną sprawą jest brak ekspansji zapraw I i II zawierających opal, poddanych obróbce cieplnej (rys. 8.2). Zjawiska tego nie można wyjaśnić w oparciu o przeprowadzone badania. Można jedynie przypomnieć, że także zachowanie zapraw zawierających kruszywo reaktywne jest różnie tłumaczone w literaturze [8, 175]. Natomiast nienaparzane zaprawy dojrzewające w podwyższonej do 38°C temperaturze (rys. 8.21) zachowują się inaczej. Jest zachowana dalej kolejność wzrostu ekspansji w szeregu zapraw II, I i Ia, lecz wielkość ekspansji próbki I jest znacznie większa, niż w przypadku próbki zaprawy naparzanej, bliska rozszerzalności próbki Ia. Widać wyraźnie, że w tym przypadku przeważa ekspansja związana z reakcją opalu, a ettringit ma znacznie mniejszy udział. Świadczy o tym przede wszystkim znacznie większa ekspansja zaprawy II (porównanie rysunków 8.2 i 8.21) nie zawierającej C_3A .

Seria zapraw zawierających zmienną ilość sodu wykazuje ich rozszerzalność po obróbce cieplnej. Rozszerzalność ta zależy przede wszystkim od poziomu wodorotlenku sodu i rośnie proporcjonalnie do jego zawartości. Również w tej serii o ekspansji decyduje przede wszystkim reakcja opalu z NaOH (porównanie ekspansji zapraw na rys. 8.8), jednak wpływ opóźnionego powstawania ettringitu ma także swój udział. O udziale tego ostatniego świadczy także korelacja: wielkość rozszerzalności do 60 dni – rozszerzalność w okresie 90–180 dni (rys. 8.12). Występuje także dobra korelacja: zawartość sodu – wielkość ekspansji (rys. 8.13).

Pozostaje do wyjaśnienia bardzo różne zachowanie się zapraw zawierających opal po ich naparzeniu. Ze zwiększoną zawartością potasu nie wykazują

ekspansji (zaprawa I, rys. 8.2), a z dodatkiem NaOH zachowują się odwrotnie (zaprawy 3 i 4, rys. 8.8). Wymaga to dalszych badań.

Długotrwałe badania zapraw wykazały, że także rekrytalizacja ettringitu przyczynia się do wzrostu ekspansji po około 30 miesiącach (rys. 8.26).

W końcu także kruszywo wapienne ma znaczny wpływ na ekspansję wywołaną opóźnionym powstawaniem ettringitu (rys. 8.33), natomiast nie ma wpływu na ekspansję wywołaną przez reakcję alkaliów z opalem (rys. 8.36–8.38). Brak ekspansji zaprawy z kruszywem reaktywnym z alkaliami może wiązać się ze wzbogaceniem żelu krzemianowego w wapń (rys. 8.39).

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że metoda Duggana [41] dobrze oddaje ocenę zagrożenia zapraw, bowiem uzyskane za pomocą tej metody krzywe ekspansji dobrze korelują z przebiegiem ekspansji uzyskanej innymi metodami (rysunki 8.2., 8.17 i 8.21.)

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają duży i korzystny wpływ dodatków mineralnych na ekspansję naparzanych zapraw, zawierających reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów (rys. 8.42). Dodatek 20% popiołu lotnego, krzemionkowego zmniejsza ponad czterokrotnie ekspansję naparzanej zaprawy, zawierającej reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów, a dodatek mączki wapiennej zmniejsza ekspansję trzykrotnie. Obserwacje mikrostruktury zaprawy z dodatkiem popiołu lotnego potwierdzają powstawanie zwartej strefy przejściowej kruszywa z zaczynem cementowym. Powstający w tej zaprawie żel krzemianu sodowo-potasowego zawiera mniej wapnia, co może wskazywać, że będzie on w mniejszym stopniu podstawiał jony Na^+ i K^+ w tym żelu. Spowoduje to, jak twierdzi Thomas [199] wygaśnięcie wcześniejsze tego procesu

10. WNIOSKI

Przeprowadzone przez autorkę wieloletnie badania reakcji kruszywa z alkali-ami, procesu opóźnionego powstawania ettringitu, a także jednoczesnego występowania obydwu reakcji, pozwalają na sformułowanie wniosków dotyczących zarówno wpływu zawartości siarczanów, jak i sodu i potasu w cemencie na opóźnione powstawanie ettringitu, roli obydwu procesów w niszczeniu mikrostruktury betonu, a także roli kruszywa i dodatków mineralnych.

1. Powstawanie ettringitu czy to opóźnione, czy związane z rekrytalizacją tej fazy zwiększa ekspansję wywołaną reakcją kruszywa krzemionkowego z alkali-ami.
2. Zaprawy poddane obróbce termicznej w temperaturze 90°C wykazują dużą ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu w przypadku dużej zawartości SO_3 w cemencie, wynoszącej około 4%.
3. Zaprawy poddane obróbce termicznej w temperaturze 90°C nie wykazują ekspansji wynikającej z reakcji opalu z alkali-ami, w przypadku dużej zawartości wodorotlenku potasu. Przyczyny takiego zachowania zapraw wymagają dalszych badań.
4. Zaprawy zawierające opal i bogate w sól, poddane obróbce termicznej w temperaturze 90°C, wykazują ekspansję związaną z reakcją kruszywa z alkali-ami. Zaprawy te wykazują dwie fazy ekspansji: pierwsza jest związana z reakcją alkaliów z opalem i rozszerzalność próbek wzrasta ze zwiększeniem zawartości sodu w próbkach (rys. 8.13). Wynika to na przykład z porównania przebiegu krzywych na rysunkach 8.8 i 8.26. W drugiej fazie zwiększenie ekspansji spowodowane opóźnionym powstawaniem ettringitu jest w pewnym stopniu zależne od jej wielkości związanej z reakcją opalu z alkali-ami; im większa ekspansja pierwsza tym większa druga (rys. 8.14). Ta zależność dotyczy nie tylko zaprawy z cementu o zmiennej zawartości sodu (rys. 8.8), lecz także pierwszej serii (zaprawa Ia) pokazanej na rysunku 8.2. Nie można wykluczyć, że ekspansja związana z opóźnionym powstawaniem ettringitu może wystąpić w próbkach zapraw I i II w okresie późniejszym.
5. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że metoda Duggana [41] dobrze oddaje ocenę zagrożenia zapraw, bowiem uzyskane za pomocą tej metody krzywe ekspansji dobrze korelują z przebiegiem ekspansji uzyskanymi innymi metodami (rysunki 8.2., 8.17 i 8.21.)

6. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają duży i korzystny wpływ dodatków mineralnych na ekspansję naparzanych zapraw z reaktywnym opalem i cementem o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów. Kruszywo wapienne ma znaczny wpływ na ekspansję wywołaną opóźnionym powstawaniem ettringitu, natomiast nie ma wpływu na ekspansję wywołaną przez reakcję alkaliów z opalem. Brak ekspansji zaprawy z kruszywem reaktywnym z alkaliami może wiązać się ze wzbogaceniem żelu krzemianowego w wapń. Jak można było oczekiwać, popiół lotny zmniejsza ekspansję wywołaną reakcją kruszywa z alkaliami.
7. Długoletnie pomiary wydłużenia próbek zapraw wykazały, że rekrytalizacja ettringitu, również i w tym przypadku, zwiększa ich ekspansję (rys. 8.31 i rys. 8.32), która wykazuje korelację z zawartością SO_3 w cemencie (rys. 8.21). Uzyskane wyniki pokazują, że reakcja alkaliów z kruszywem sprzyja rekrytalizacji ettringitu, prawdopodobnie nie tylko przez wcześniejsze powstawanie rys, ale także w wyniku zmian pH roztworu w porach poprzez zmniejszenie koncentracji wodorotlenków sodu i potasu związanych przez jony krzemianowe w żelu.

LITERATURA

1. Adams M.A., "Microscopic Features of Cracked and Uncracked Concrete Railway Sleepers", *ACI Materials Journal*, vol. 3, (1993), p. 284–287.
2. Anderson K. et al., "Chemical Composition of Cement Pore Solutions", *Cement and Concrete Research*, vol. 19, No. 3, (1989), p. 327–332.
3. Attiogbe E. K. et al., "Evaluation of Duggan Concrete Core Expansion Test", Research Report, University of Manitoba, Winnipeg, 1990.
4. Barbarulo R., Peycelon H., Prene S., "The Role of C–S–H and Temperature in Delayed Ettringite Formation", *Proceedings of the International RILEM TC 186–ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 155–165.
5. Barbarulo R., Peycelon H., Leclercq S., "Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85°C", *Cement and Concrete Research*, vol. 37, (2007), p. 1176–1181.
6. Batic O.R., Milanesi C.A., Maiza P.J., Marfil S.A., "Secondary Ettringite Formation in Concrete Subjected to Different Curing Conditions", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, (2000), p. 1407–1412.
7. Beaudoin J.J. et al., "Kinetic Study of Delayed Ettringite Formation in Hydrated Portland Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, (1995), p. 63–70.
8. Berube M.A., Tremblay Ch., "Chemistry of pore solution expressed under high pressure-influence of various parameters and comparison with the hot-water extraction method". Proc. 12th International Conference on AAR in Concrete, Ed. by Tang M. and Deng M., Pekin, (2004), p. 833–842.
9. Bhattacharja S., Miller F.M., *Expansions in Mortar Bars Subjected to Accelerated Curing – Final Report*, RD132, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, (2005), p. 52.
10. Bhatta M.S.Y., Greening N.R., "Some long time studies of blended cements with emphasis on AAR", Proc. 7th Int. Conf. on AAR, Ottawa, (1986), p. 85–92.
11. Boikova A.I. et al., "Phases in high-magnesium clinkers", Proc. 10th Intern. Congress Chem. Cem., Gothenburg, vol. 1, (1997), referat li057.
12. Bonafous L. et al., "²⁹Si MAS NMR study of dicalcium silicate: The structural influence of sulfate and alumina stabilizers", *J. Amer. Ceram. Soc.* vol. 78, 1995, p. 2603–2608.

13. Brown P.W., Bothe J.V., "The stability of Ettringite", *Adv. Cement Research*, 5 vol. 18, (1993), p. 47–63.
14. Brunetaud X., Divet L., Damidot D., "Delayed Ettringite Formation: Suggestion of a Global Mechanism in Order to Link Previous Hypotheses", *7th CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, SP-222, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, (2004), p. 63–76.
15. Chartchenko L., Volke K., Stark J., „Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes auf die Ettringitbildung", *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar*, vol. 39, Nr. 3, (1993), s. 171–176.
16. Chatterji S., "Some fundamental aspect of alkali-silica reaction", *Proc. on 11th Intern. Conf. of AAR*, Quebec, (2000), p. 21–29.
17. Christensen B.J., Coverdale R.T., Olson R.A., Ford S.J., Garboczi E.J., Jennings H.M., Mason T.O., "Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, No. 11, (1994), p. 2789–2804.
18. Clark B.A., Brown P.W., "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, (1999), p. 1943–1948.
19. Coleman J.W., "Delayed Ettringite Formation Versus Alkali-Silica Reaction" *Concrete International*, vol. 23, (2001), p. 76–77.
20. Collepardi M., "Damage by Delayed Ettringite Formation", *Concrete International*, vol. 21, No. 1, (1999), p. 69–74.
21. Collepardi M., Ogoumah Olagot J.J., "The Influence of Sulfate Content in Clinker or Cement and Curing Temperature on DEF-Related Expansion of Concrete", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 212–228.
22. Collepardi M., "A State-of-Art Review on Delayed Ettringite Formation", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, (2003), p. 401–407.
23. Collepardi M., Ogoumah Olagot J.J., Salvioni D., Sorrentino D., "DEF-Related Expansion of Concrete as a Function of Sulfate Content in the Clinker Phase of Cement and Curing Temperature", *7th CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, SP-222, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, (2004), p. 77–92.
24. Constantiner D., Farrington S.A., "Review of the Thermodynamic Stability of Ettringite", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 1, (1999), p. 39–42.
25. Copeland L.E., Bodor E., Chang T.N., Weise C.H., "Reactions of Tobermorite Gel with Aluminates, Ferrites, and Sulfates", *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, vol. 9, No. 1, (1967), p. 61–74.

26. Damidot D., Glasser F.P., "Thermodynamic Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System at 50°C and 85°C," *Cement and Concrete Research*, vol. 22, (1992), p. 1179–1191.
27. Damidot D., Glasser F.P., "Thermodynamic Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System at 25°C and the Influence of Na_2O ," *Cement and Concrete Research*, vol. 23, (1993), p. 221–238.
28. Day R. L., *The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis*, RD108, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, (1992), p. 115.
29. Deng M., Tang M., "Formation and Expansion of Ettringite Crystals", *Cement and Concrete Research*, vol. 24, No. 1, (1994), p. 119–126.
30. Diamond S., "A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms. Alkalies in Cement and Concrete Pore Solutions. Cement and Concrete Research, vol. 5, No. 4, (1975), p. 329–346.
31. Diamond S., "ASR-another look at mechanisms". Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (Ed. K. Okada et al.) Kyoto, (1989), p. 83–89.
32. Diamond S., Ong S., "Combined Effects of Alkali Silica Reaction and Secondary Ettringite Deposition in Steam Cured Mortars", [in:] Gartner E.M., and Uchikawa H. (Eds.), *Cement Technology*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1994), p. 79–90.
33. Diamond S., "Delayed Ettringite Formation – Processes and Problems", *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, No. 3, (1996), p. 205–215.
34. Diamond S., "The Relevance of Laboratory Studies on Delayed Ettringite Formation to DEF in Field Concretes", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, (2000), p. 1987–1991.
35. Diamond S., "Delayed Ettringite Formation – A Current Assessment", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 178–194.
36. Divet L., Randriambololona R., "Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, No. 3, (1998), p. 357–363.
37. Divet L., Pavoine A., "Delayed Ettringite Formation in Massive Concrete Structures: An Account of Some Studies of Degraded Bridges", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 98–125.

38. Divet L., "Delayed Ettringite Formation in Massive Concrete Structures: Summary of Studies Conducted on Deteriorated Bridges", *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, No. 244–245, May–August (2003), p. 91–111.
39. Duchesne J., Berube M.A., "Long term effectiveness of supplementary cementing materials against ASR". Proceedings of the 11th International Conference Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, (2000), p. 613–622.
40. Duchesne J., Berube M.A., "The Effectiveness of Supplementary Cementing Materials in Suppressing Expansion Due to ASR: Another Look at the Reaction Mechanisms: Part 1: Concrete Expansion and Portlandite Depletion", *Cement and Concrete Research*, vol. 24, (1994), p. 73–82.
41. Duggan R., Scott F., "New Test Deleterious Expansion in Concrete" Proc. of 8th Intern. Conference of AAR, New York, (1989), p. 403–408.
42. Eklou S.O., Thomas M.D.A., Hooton R.D., Implications of pre-formed microcracking in relation to the theories of DEF mechanism", *Cement and Concrete Research*, vol. 37, (2007), p. 161–165.
43. Eskadellias G. et al., "Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars". *Cement and Concrete Research*, vol. 37, (2007), p. 1445–1452.
44. Famy C., *Expansion of Heat-Cured Mortars*, Thesis (Ph.D.), University of London, (1999), p. 304.
45. Famy C., Scrivener K.L., Atkinson A. and Brough A.R., "Influence of the Storage Conditions on the Dimensional Changes of Heat-cured Mortars," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, (2001), p. 795–803.
46. Famy C., Taylor H.F.W., "Ettringite in Hydration of Portland Cement Concrete and Its Occurrence in Mature Concretes", *ACI Materials Journal*, (2001), p. 350–356.
47. Famy C., Scrivener K.L., Brough A.R., "Role of Microstructural Characterization in Understanding the Mechanism of Expansion Due to Delayed Ettringite Formation", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 167–172.
48. Famy C., Scrivener K.L., Taylor H.F.W., "Delayed Ettringite Formation", *Structure and Performance of Cements* (Chapter 10), 2nd ed., Spon Press, New York, (2002), p. 282–294.
49. Fournier B., Malhotra V.M., "Investigations on the effectiveness of Fly Ash in reducing expansion due to AAR", *CANMET Proc. 12 Int. Symp. on Coal Combustion by-Product-Management and Use*, Palo Alto, (1997), p. 28–1.
50. Fu Y., Xie P., Gu P., Beaudoin J.J., "Significance of Pre-Existing Cracks on Nucleation of Secondary Ettringite in Steam Cured Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, vol. 24, No. 6, (1994), p. 1015–1024.

51. Fu Y., Xie P., Gu P., Beaudoin J.J., "Effect of Temperature on Sulphate Adsorption/Desorption by Tricalcium Silicate Hydrates", *Cement and Concrete Research*, vol. 24, No. 8, (1994), p. 1428–1432.
52. Fu Y., Beaudoin J.J., "Letter to the Editor. On the Distinction Between Delayed and Secondary Ettringite Formation in Concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, No. 6, (1996), p. 979–980.
53. Fu Y., Beaudoin J.J., "Microcracking as a Precursor to Delayed Ettringite Formation in Cement Systems", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, No. 10, (1996), p. 1493–1498.
54. Fu Y., Beaudoin J.J., "Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Systems", *ACI Materials Journal*, vol. 93, No. 4, (1996), p. 327–333.
55. Fu Y., Ding J., Beaudoin J.J., "Expansion of Portland Cement Mortar Due to Internal Sulfate Attack", *Cement and Concrete Research*, vol. 27, No. 9, (1997), p. 1299–1306.
56. Fundal E., The description of the a new potassium-alumina phase in ordinary Portland cement. Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro, t. II, (1986), p. 139–144.
57. Gabrisova A., Havlica J., Sahu S., "Stability of Calcium Sulphoaluminate Hydrates in Water Solution with Various pH Values", *Cement and Concrete Research*, vol. 21, (1991), p. 1023–1027.
58. Ghorab H.Y., Heinz D., Ludwig U., Meskendahl T., Wolter A., "On the Stability of Calcium Aluminates Sulphate Hydrates in Pure Systems and in Cements", *Proceedings of the 7th International Congress on Cement Chemistry*, Paris, France, IV, (1980), p. 496–503.
59. Ghorab H.Y., Kishar E.A., "Studies on the Stability of the Calcium Sulfoaluminate Hydrates. Part I: Effect of Temperature on the Stability of Ettringite in Pure Water", *Cement and Concrete Research*, vol. 15, (1985), p. 93–99.
60. Ghorab H.Y., Kishar E.A., "Stability of the Calcium Sulfoaluminate Hydrates in Aqueous Solutions", *8th International Congress of the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brazil, V, (1986), p. 104–109.
61. Ghorab H.Y., "An Academic View on the Late Sulfate-Ettringite Formation", *ibau-sil:14. Internationale Baustofftagung*, Weimar, Federal Republic of Germany, September (2000), vol. 1, p. 829–838.
62. Glasser F.P., Damidot D., Atkins M., "Phase Development in Cement in Relation to the Secondary Ettringite Problem", *Advances in Cement Research*, vol. 7, No. 26, (1995), p. 57–68.
63. Glasser F.P., "The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Formation", *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, No. 3, (1996), p. 187–193.

64. Grabowski E., Czamecki B., Gillott J.E., Duggan C.R., Scott J.F., "Rapid Test of Concrete Expansivity Due to Internal Sulfate Attack", *ACI Materials Journal*, vol. 89, No. 5, (1992), p. 469–480.
65. Grattan-Bellew P.E., Beaudoin J.J., Vallée V.G., "Effect of Aggregate Particle Size and Composition on Expansion of Mortar Bars Due to Delayed Ettringite Formation", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, No. 8, (1998), p. 1147–1156.
66. Grattan-Bellew P.E., Discussion of the review paper "Alkali-aggregate reaction in concrete containing high alkali cement and granite aggregate", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, (2005), p. 1868.
67. Hall C., Scrivener K.L., Oil well cement clinkers. X ray microanalysis and phase composition, *Adv. Cem. Based Mater.* 7, (1998), p. 28–38.
68. Heinz D., Kalde M., Ludwig U., Ruediger I., "Present State of Investigation on Damaging Late Ettringite Formation (DLEF) in Mortars and Concretes", [in:] Erlin, B., (Ed.), *Ettringite – The Sometimes Host of Destruction*, SP-177, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, (1999), p. 1–13.
69. Heinz D., Ludwig U., "Mechanism of Subsequent Ettringite Formation in Mortars and Concretes After Heat Treatment", *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brazil, V, (1986), p. 189–194.
70. Heinz D., Ludwig U., Ruediger I., "Delayed Ettringite Formation in Heat-Treated Mortars and Concretes", *Betonwerk+Fertigteil-Technik*, vol. 55, No. 11, (1989), p. 56–61.
71. Herfort D., Soerensen J., Coulthard E., "Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack", *World Cement Research*, vol. 28, No. 5, (1997), p. 77–85.
72. Herfort D., Rasmussen S., Jøns E., Osbaeck B., "Mineralogy and Performance of Cement Based on High Sulfate Clinker", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 1, June (1999), p. 64–72.
73. Herfort D., Thomas M.D.A., Scrivener K., "A Discussion of the Paper 'Role of Delayed Release of Sulphates from Clinker in DEF,' by W. Kurdowski", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, No. 3, (2003), p. 455–456.
74. Herr R., Wieker, W., Hübert C., Portland Composite Cements with Regulated Alkali-Buffer Behaviour, *Proc. of 9th Intern. Congress on the Chem. of Cement*, New Delhi, India, (1992), p. 223–232.
75. Hime W.G., "Delayed Ettringite Formation – A Concern for Precast Concrete?" *PCI Journal*, vol. 41, No. 4, (1996), p. 26–30.
76. Hime W.G., "Clinker Sulfate: A Cause for Distress and a Need for Specification", [in:] Dhir R.K. and Dyer T.D. (Eds.), *Concrete for Environment Enhancement and Protection*, E & FN Spon, London, UK, (1996), p. 387–395.

77. Hime W.G., Marusin S.L., "Letter to the Editor. Delayed Ettringite Formation", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, No. 10, (1996), p. 1605.
78. Hime W.G., Marusin S.L., Jugovic Z.T., Martinek R.A., Cechner R.A., Backus L.A., "Chemical and Petrographic Analyses and ASTM Test Procedures for the Study of Delayed Ettringite Formation", *Cement Concrete and Aggregates*, vol. 22, Part 2, February (2000), p. 160–168.
79. Hobbs D.W., "The effectiveness of PFA In reducing the risk of cracking due to ASR in concrete containing cristobalite", *Mag. Conc. Res.*, vol. 46 (168), (1994), p. 167–175.
80. Jawed I., Skalny J., Alkalies in Cement, A Review, Part I: Forms of alkalis and their effect on clinker formation. *Cement and Concrete Research*, vol. 7, (1977), p. 719–730.
81. Johansen V., Thaulow N., Skalny J., "Simultaneous Presence of Alkali – Silica Gel and Ettringite in Concrete", *Advances in Cement Research*, vol. 5, No. 17, (1993), p. 23–29.
82. Johansen V. Osbaeck B., "Ettringite in Gaps?" *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 173–177.
83. Johansen V.C., Taylor P.C., Tennis P.D, *Effect of Cement Characteristics on Concrete Properties*, EB226, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, (2005), p. 40.
84. Jones T.N., Poole A.B., Alkali silica reactions in several UK concretes: the effect of temperature and humidity on expansion and the significance of ettringite development. *Proc. 7th Int. Conf. on AAR*, Ottawa, ed. by P. Grattan-Bellew, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, (1986), p. 446–450.
85. Kelham S., "The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation", *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, No. 3, (1996), p. 171–179.
86. Kelham S., "Effects of Cement Parameters on Expansion Associated with DEF", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 197–211.
87. Kiernożycki W., *Metody realizacji masywnych elementów płytowych z uwagi na oddziaływanie pośrednie twardniejącego betonu*, XVII Ogólnopolska Konferencja Warsztat Pracy Projektanta Konstrukcji, Ustroń, (2002).
88. Klemm W.A., Miller F.M., "Plausibility of Delayed Ettringite as a Distress Mechanism: Considerations at Ambient and Elevated Temperatures", *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, (1997), 4iv059.

89. Klemm W.A., Miller F.M., *Internal Sulfate Attack: A Distress Mechanism at Ambient and Elevated Temperatures?*, R&D Serial No. 2125, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, (1997), p. 9.
90. Kollek J.J., Varma S.P., Zaris C., Measurement of OH⁻ ion concentration of pore fluids and expansion due to alkali-silica reaction in composite cement mortars. Proc. 8th Intl. Con. on Cem., Paris, Theme 3, vol. IV, (1986), p. 183.
91. Kurdowski W., *Chemia cementu*, PWN Warszawa, 1991.
92. Kurdowski W., "Role of Delayed Release of Sulfate from Clinker in DEF", *Cement and Concrete Research*, vol. 32, (2002), p. 401–407.
93. Kurdowski W., Duszak S., "Effects of Cement Parameters on Expansion Associated with DEF", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 229–234.
94. Kurdowski W., "Delayed ettringite formation in case of some untypical cements", Kurdowski Symposium Science of Cement and Concrete, Ed. by W. Kurdowski, M. Gawlicki, Kraków, (2001), p. 139–157.
95. Kurdowski W., *Opóźniony ettringit – wyzwanie badawcze*, Konferencja Beton na Progu Nowego Milenium, Polski Cement, Kraków, (2000), s. 317–331.
96. Kuzel H.J., "Initial hydration reactions and mechanisms of delayed Ettringite formation in Portland cements". Cem. Concr. Comp., vol. 18, (1996), p. 195–203.
97. Lane D.S., Ozyildirim H.C., "Evaluation of the Potential for Internal Sulfate Attack Through Adaptation of ASTM C 342 and the Duggan Test", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 1, June (1999), p. 43–58.
98. Larive C., Louarn N., "Diagnosis of alkali aggregate reaction and sulphate reaction in French structures", Proc. 9th Intl. Conf. on Alkali Aggregate Reactions, London, Concrete Society, (1992), p. 587–598.
99. Lawrence C.D., "Laboratory Studies of Concrete Expansion Arising From Delayed Ettringite Formation", British Cement Association, Berks, United Kingdom, (1993), p. 147.
100. Lawrence C.D., "Mortar Expansions Due to Delayed Ettringite Formation: Effects of Curing Period and Temperature", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, No. 4, (1995), p. 903–914.
101. Lawrence C.D., "Delayed Ettringite Formation: An Issue?" [in:] Skalny J. and Mindess S. (Eds.), *Materials Science of Concrete IV*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1995), p. 113–154.
102. Lawrence B.L., Moody E.D., Guillemette R.N., Carrasquillo R.L., "Evaluation and Mitigating Measures for Premature Concrete Distress in Texas Department of Transportation Concrete Elements", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 1, June (1999), p. 73–81.

103. Lea F.M., *The Chemistry of Cement Concrete*, 4rd Ed. by Peter C. Hewlett, New York, New York, 2001.
104. Lewis M.C., Scrivener K.L., Kelham S., "Heat Curing and Delayed Ettringite Formation", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Boston, Massachusetts, vol. 370, (1995), p. 67–76.
105. Lewis M.C., *Heat Curing and Delayed Ettringite Formation in Concrete*, Thesis (Ph D.), University of London, 1996, p. 203.
106. Lewis M.C., Scrivener K.L., "Microchemical Effects of Elevated Temperature Curing and Delayed Ettringite Formation", [in:] Scrivener K.L. and Young J.F. (Eds.), *Mechanism of Chemical Degradation of Cement-based Systems*, E & FN Spon, London, United Kingdom, (1997), p. 243–250.
107. Locher F.W. i inni, „Erstarren von Zement, Teil IV: Einfluß der Lösungszusammensetzung“, *Zement-Kalk-Gips*, Vol. 36, Nr. 4, (1983), s. 224–231.
108. Marusin S.L., "SEM Studies of Concrete Failures Caused by Delayed Ettringite Formation", *Proceedings of the 4th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, BORÅS, Sweden, (SP Report 1993:15), (1993), p. 13.
109. Marusin S.L., "SEM Studies of DEF in Hardened Concrete", *Proceedings of the 15th International Conference in Cement Microscopy*, Dallas, Texas, (1993), p. 289–299.
110. Marusin S.L., "A Simple Treatment to Distinguish Alkali – Silica Gel From Delayed Ettringite Formations in Concrete", *Mag. of Concr. Res.*, vol. 46, No. 168, (1994), p. 163–166.
111. Marusin S.L., "Concrete Failure Caused by Delayed Ettringite Formation, Case Study", *3rd CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete*, Nice, France, (ACI-SP 145), (1994), p. 79–94.
112. Mather B., "Letter to the Editor. Ettringite Technology", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, No. 11, (1996), p. 1745.
113. McDonald D.B., "Delayed Ettringite Formation and Heat Curing – Implications of the Work of Kelham", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, No. 12, (1998), p. 1827–1830.
114. Mauder J.E., Skalny J., Calcium Alkali Sulphates in Clinker. *Ceramic Bulletin*, vol. 56, No. 1, (1977), p. 987.
115. McDonald D.B., "Delayed Ettringite Formation and Heat Curing – Implications of the Work of Kelham", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, No. 12, (1998), p. 1827–1830.
116. Mehta P.K., "Stability of Ettringite on Heating", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, (1972), p. 55–56.

117. Mehta P.K., "Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement Concrete – Another Look, *Cement Concrete Research*, vol. 13, (1983), p. 401–406.
118. Mehta P.K., Schiessel P., Raupach M., Performance and Durability of Cement Systems, Proc. of the 9th Intern. Congress on the Chem. of Cement, New Delhi, India, vol. 1, (1992), p. 571–605.
119. Mehta P.K., "Sulfate Attack on Concrete: Separating Myths from Reality", *Concrete International*, August (2000), p. 57–61.
120. Meland I., Justnes H., Lindgard J., Smeplass S., "Durability Problems Related to Delayed Ettringite Formation and/or Alkali Aggregate Reactions", *Proceedings of the 5th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, Leuven, Belgium, IV, (1995), p. 8.
121. Menéndez E., "Cracking and Sulphate Attack in Field Concrete in Spain", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 155–165.
122. Michaud V., Sudermann R., "Sulfate solubility in high SO₃ clinkers", Proc. 10th Intern. Congress Chem. Cem., Gothenburg, vol. 2, (1997), referat 2ii 11.
123. Mielenz R.C., Marusin S.L., Hime W.G., Judovic Z.T., "Investigation of Prestressed Concrete Railway Tie Distress", *Concrete International*, vol. 17, No. 12, (1995), p. 62–68.
124. Miller F.M., Tang F.J., "The Distribution of Sulfur in Present-Day Clinkers of Variable Sulfur Content", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, (1996), p. 1821–1829.
125. Miller F.M., Conway T., "Use of Ground Granulated Blast Furnace Slag for Reduction of Expansion Due to Delayed Ettringite Formation", *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 25, No. 2, (2003), p. 59–68.
126. Miyazawa S., Monteiro P.J.M., "Volume Change of High-Strength Concrete in Moist Conditions", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, No. 4, (1996), p. 567–572.
127. Nixon P.J. et al., "The effectiveness of fly ash and granulated blast-furnace slag's in preventing AAR". Proc. 6th Int. Conf. on Alkalis in Concrete, Copenhagen, (1983), p. 61–68.
128. Nixon P.J., Page C.L., "Pore solution chemistry and alkali aggregate reaction", Proc. K. I B. Mather Intern. Conf. Concrete . Durability, SP 100, vol.2, Ed. by J.M. Scanlon, American Concrete Institution, (1987), p. 1833–1869.
129. Oberholster R.E., Maree H., Brand J.H.B., "Cracked Prestressed Concrete Railway Sleepers: Alkali-Silica Reaction or Delayed Ettringite Formation", *Proceedings of the 9th International Conference of Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, London, United Kingdom, vol. 2, (1992), p. 739–749.

130. Odler I., "Interaction Between Gypsum and the C-S-H Phase Formed in C3S Hydration", *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, France, IV, (1980), p. 493–495.
131. Odler I., Abdul-Maula S., Zhongya L.U., "Effect of Hydration Temperature on Cement Paste Structure", *Material Research Society Symposia Proceedings*, vol. 185, (1987), p. 139–144.
132. Odler I., Chen Y., "Effect of Cement Composition on the Expansion of Heat-cured Cement Pastes", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, No. 4, (1995), p. 853–862.
133. Odler I., Chen Y., "On the Delayed Expansion of Heat-cured Portland Cement Pastes and Concretes", *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, (1996), p. 181–185.
134. Ogawa K., Roy D.M., "C4A3S Hydration Ettringite Formation, and Its Expansion Mechanism: I. Expansion; Ettringite Stability", *Cement and Concrete Research*, vol. 11, (1981), p. 741–750.
135. Ong S., *Studies on Effects of Steam Curing and Alkali Hydroxide Additions on Pore Solution Chemistry Microstructure, and Alkali-Silica Reactions*. Thesis (Ph D.), Purdue University, 1993, p. 496.
136. Otteman J., Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die hydraulische Erhärtung von Braunkohlenaschen und Gipsschlackenzement, *Silicatechnik*, vol. 2, Nr. 5, (1951), s. 143–149.
137. Owsiak Z., *Reakcja alkalia-krzemionka i powstawanie wtórnego ettringitu*, *Cement – Wapno – Beton* 6, (2000), s. 241–243.
138. Owsiak Z., *Wpływ fazy ciekłej w betonie na reakcje alkalia-krzemionka*, *CWB* 2/2001, s. 61–70.
139. Owsiak Z., *Reakcje kruszyw krzemionkowych z alkaliarni w betonie*, *Polski Biuletyn Ceramiczny*, vol. 72, Kraków, 2002, s. 107.
140. Owsiak Z., *Alkali – aggregate reaction in concrete containing high-alkali cement and granite aggregate*, *Cement and Concrete Research*, vol. 34 (1), (2004). p. 7–11.
141. Owsiak Z., *Wpływ reakcji alkaliów z kruszywem krzemionkowym na trwałość betonu*, *Cement Wapno Beton*, nr 2, (2005), s. 92–97.
142. Owsiak Z., *Dependence between the composition of pore solution and the expansion of mortar containing reactive aggregate*, *Ceramics Silikaty*, vol. 49, (2), (2005), p. 109–114.
143. Owsiak Z., *Reakcja kruszywa z alkaliarni w przypadku stosowania cementu o małej zawartości sodu i potasu*, *Cement – Wapno – Beton*, nr 4, (2006) s. 241–246.
144. Owsiak Z., *Testing Alkali Reactivity of Selected Concrete Aggregates*, *Journal of Civil Engineering and Management*, vol. 13, Issue 3, (2007), p. 201–207.

145. Owsiak Z., *Znaczenie ettringitu towarzyszącego reakcji kruszywa z alkaliami w kil-kuletnich zaprawach*, Cement Wapno Beton, nr 1 (2007), s. 40–46.
146. Owsiak Z., *Microstructure of steam cured mortar bars*, 8th Scientific International Conference at the Faculty of Civil Engineering Technical University of Košice, (2007), p. 285–290.
147. Owsiak Z., *Wpływ obróbki cieplnej na ekspansję zapraw w warunkach korozji wewnętrznej*, V Konferencja Naukowo-Techniczna Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej, MATBUD '2007, Wyd. Politechniki Krakowskiej, (2007), s. 415–422.
148. Owsiak, Z., *Wpływ dodatków mineralnych na ekspansję zapraw dojrzewających w podwyższonej temperaturze*, Cement Wapno Beton nr 1, (2008), s. 33–39.
149. Pade C., Jakobsen U.H., Johansen V., “Evolution of Expansion, Weight Gain, Microstructure, and Microchemistry”, *Ibausil: 13 Internationale Baustofftagung*, Weimar, Federal Republic of Germany, vol. 1, (1997), p. 521–533.
150. Penko M., Some early hydration processes in cement paste as monitoring by liquid phase composition measurements, PhD Thesis, Purdue University, West Lafayette, 1983.
151. Pettifer K, Nixon, P.J., “Alkali Metal Sulphate – a Factor common to both Alkali-Aggregate Reaction and Sulphate Attack on Concrete”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 10, (1980), p. 173–181.
152. Petov N., Tagnit-Hamou A., “Is Microcracking Really a Precursor to Delayed Ettringite Formation and Consequent Expansion?” *ACI Materials Journal*, (2004), p. 442–447.
153. Pollit H.W., Brown A., The distribution of alkalis in Portland cement clinker. Proceedings of the 5th International Congress of the Chemistry of Cement, Tokyo, vol. I, (1968), p. 322–333.
154. Ramlochan T., Zacarias P., Thomas M.D.A., Hooton R.D., “The Effect of Pozzolans and Slag on the Expansion of Mortars Cured at Elevated Temperature Part I: Expansive Behavior”, *Cement and Concrete Research*, vol. 33, (2003), p. 807–814.
155. Ramlochan T., Zacarias P., Thomas M.D.A., Hooton R.D., “The Effect of Pozzolans and Slag on the Expansion of Mortars Cured at Elevated Temperature Part II: Microstructural and Microchemical Investigations”, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, (2004), p. 1341–1356.
156. Richardson I.G., Groves G.W., “Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes”, *Journal of Material Science*, vol. 28, No. 1, (1993), p. 265–277.
157. Rothstein D., Thomas J.J., Christensen B.J., Jennings H.M., “Solubility Behavior of Ca²⁺, S²⁻, Al³⁺, and Si-Bearing Solid Phases in Portland Cement Pore Solutions

- as a Function of Hydration Time”, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, (2002), p. 1663–1671.
158. Rønne M., Hammer T.A., “Delayed Ettringite Formation (DEF) in Structural Lightweight Aggregate Concrete: Effect of Curing Temperature, Moisture, and Silica Fume Content”, *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 2, December (1999), p. 202–211.
 159. Sahu S., Clark B.A., Lee R. J., “Delayed Ettringite Formation and the Mode of Concrete Failure”, *Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium*, American Ceramic Society, (1998), p. 379–394.
 160. Sahu S., Thaulow N., “Delayed Ettringite Formation in Swedish Concrete Railroad Ties”, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, No. 9, (2004), p. 1675–1681.
 161. Saloman N., Claude J., Hasni L., “Diagnosis of concrete structures affected by alkali aggregate reaction”, *Proc. 9th Intl. Conf. on Alkali Aggregate Reactions*, London, Concrete Society, (1992), p. 902–915.
 162. Satava V., Veprek O., “Thermal Decomposition of Ettringite under Hydrothermal Conditions”, *Journal of the American Ceramics Society*, vol. 58, (1975), p. 357–359.
 163. Scherer G.W., “Factors Affecting Crystallization Pressure”, *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 139–154.
 164. Schwiete H.E., Ludwig U., Jäger P., „Untersuchungen im System $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ ”, *Zement-Kalk-Gips*, vol. 17, Nr. 6, 1964, s. 229–236.
 165. Scrivener K.L., Wieker W., “Advances in Hydration at Low Ambient and Elevated Temperatures”, 9th Inter. Congr. on the Chem. of Cem. New Dehli, (1992), p. 449–482.
 166. Scrivener K.L., Taylor H.F.W., “Delayed Ettringite Formation: A Microstructural and Microanalytical Study”, *Advances in Cement Research*, vol. 5, No. 20, (1993), p. 139–146.
 167. Scrivener K.L., Lewis M., “A Microstructural and Microanalytical Study of Heat-cured Mortars and Delayed Ettringite Formation”, *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, (1997), IV, p. 8.
 168. Scrivener K.L., Damidot D., Famy C., “Possible Mechanisms of Expansion of Concrete Exposed to Elevated Temperatures During Curing (Also Known as DEF) and Implications for Avoidance of Field Problems”, *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 21, No. 1, (1999), p. 93–101.
 169. Scrivener K.L., Famy C., Michaud V., “Under What Conditions Can the Formation of Ettringite Cause Damage in Concrete?” *ibausil: 14. Internationale*

Baustofftagung, Weimar, Federal Republic of Germany, September (2000), vol. 1, p. 1173–1194.

170. Scrivener K.L., Guidoum A., Mathier V., “Role of Cracks in Delayed Ettringite Formation”, *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 259–262.
171. Shayan A., Quick G.W., “Relative Importance of Deleterious Reactions in Concrete: Formation of AAR Products and Secondary Ettringite”, *Advances in Cement Research*, vol. 4, No. 16, (1991/92), p. 149–157.
172. Shayan A., Quick G.W., “Microscopic Features of Cracked and Uncracked Concrete Railway Sleepers”, *ACI Materials Journal*, vol. 89, No. 4, (1992), p. 348–361.
173. Shayan A., Quick G.W., “Sequence of Formation of Deleterious Alkali-Aggregate Reactivity Products and Secondary Ettringite in the Same Mortar and Concrete Specimens”, *Proceedings of the 14th International Conference on Cement Microscopy*, Duncanville, TX, (1992), p. 11–21.
174. Shayan A., Quick G.W., “Alkali-Aggregate Reaction in Concrete Railway Sleepers From Finland”, *Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy*, Duncanville, TX, (1994), p. 69–79.
175. Shayan A., Ivanusec I., “An Experimental Clarification of the Association of Delayed Ettringite Formation with Alkali-Aggregate Reaction”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, No. 3, (1996), p. 161–170.
176. Shayan A., Diggins R., Ivanusec I., “Effectiveness of fly ash in preventing deleterious expansion due to AAR In normal land steam-cured concrete”, *Cement Concrete Research*, vol. 26, No. 1, (1996) p. 153–164.
177. Shehata M., Thomas M.D.A., The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction *Cement Concrete Research*, vol. 30, (2000), p. 1063–1072.
178. Shimada Y., Young J.F., “Thermal Stability of Ettringite in Alkaline Solution at 80°C”, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, (2004), p. 2261–2268.
179. Sibbick R.G., Page C.I.: ”Susceptibility of various UK aggregates to AAR” *Proc. of the 9th Inter. Conf. on AAR in Concr.* Londyn (1992), p. 980–987.
180. Skalny J., Johansen V., Thaulow N., Palomo A., “DEF as a Form of Sulfate Attack”, *Materiales de Construcción*, vol. 46, No. 244, (1996), p. 5–29.
181. Skalny J. P., Locher F., “Curing Practices and Internal Sulfate Attack – The European Experience”, *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 1, (1999), p. 59–63.
182. Stade H., Muller D., “On the Coordination of Al in III-Crystallized C-S-H Phases Formed by Hydration of Tricalcium Silicate and by Precipitation Reactions

- at Ambient Temperature”, *Cement and Concrete Research*, vol. 17, (1987), p. 553–561.
183. Stark J., Bollmann K., “Ettringite Formation – A Durability Problem of Concrete Pavements”, *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, IV, 1997, p. 8.
 184. Stark J., Bollmann K., “Delayed Ettringite formation in concrete” *Proc. Nordic. Concr. Res. Mtg. Island*, (1999), p. 4–28.
 185. Stark J., Bollmann K., “Späte Ettringitbildung im Beton, Teil 1”, *ZKG International*, vol. 53, Nr. 4, (2000), s. 232–240.
 186. Struble L., The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction, PhD Thesis, Purdue University, West Lafayette, (1987).
 187. Tagnit-Hamou A., Sarkar S.L., Influence of varying sulphate content on the microstructure of commercial clinkers and properties of cements. *World Cement*, vol. 21, No. 9, (1990), p. 389–393.
 188. Taylor H.F.W., “A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solution”, *Advances in Cement Research*, vol. 1, (1987), p. 5–17.
 189. Taylor H.F.W., “Delayed Ettringite Formation”, [in:] Grutzeck M.W. and Sarkar S.L. (Eds.), *Advances in Cement and Concrete*, American Society of Civil Engineers, New York, (1994), p. 122–131.
 190. Taylor H.F.W., “Sulfate Reactions in Concrete – Microstructural and Chemical Aspects”, [in:] Gartner E.M. and Uchikawa H. (Eds.), *Cement Technology*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1994), p. 61–78.
 191. Taylor H.F.W., “Ettringite in Cement Paste and Concrete”, *Conference: Béton du Matériaux de la Structures*, 1996, s. 22.
 192. Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford Publishing, London, UK, 1997, p. 459.
 193. Taylor H.F.W., “Distribution of Sulfate Between Phases in Portland Cement Clinkers”, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, (1999), p. 1173–1179.
 194. Taylor H.F.W., Famy C., Scrivener K.L., “Delayed Ettringite Formation”, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, (2001), p. 683–693.
 195. Tennis P.D., Bhattacharja S., Klemm W.A., Miller F.M., “Assessing the Distribution of Sulfate in Portland Cement and Clinker and Its Influence on Expansion in Mortar”, *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 2, (1999), p. 212–216.
 196. Tennis P.D., “Reader Comments – Effect of Curing Temperature and Cement Chemistry on the Potential for Concrete Expansion Due to DEF”, *PCI Journal*, vol. 49, No. 5, 2004, p. 100.
 197. Tepponen P., Eriksen B.E., “Damage in concrete railway sleepers in Finland”, *Nordic Concrete Research*, vol. 6, (1987), s. 199–209.

198. Thomas M.D.A. i inni, "Suppression of damage from alkali silica reaction by fly ash in concrete dams". Proc. 9th Int. Conf. on AAR in Concrete, London, (1992), p. 1059–1066.
199. Thomas M.D.A., "The role calcium in alkali-silica reaction". The Sidney Diamond Symposium, M.D. Cohen et. al, Ed. The American Society, Westerville, OH, (1998), p. 325–337.
200. Thomas M.D.A., "Delayed Ettringite Formation in Concrete: Recent Developments & Future Directions", *Materials Science of Concrete*, vol. 6, American Ceramic Society, (2001), p. 435–481.
201. Thomas M.D.A., Ramlochan T., "Field Cases of Delayed Ettringite Formation", *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Villars, Switzerland, September (2002), p. 85–97.
202. Tishmack J.K., Olek J., Diamond S., "Characterization of High-Calcium Fly Ashes and Their Potential Influence on Ettringite Formation in Cementitious Systems", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol. 21, No. 1, (1999), p. 82–92.
203. Tosun K., "Effect of SO₃ content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars", *Cement and Concrete Composites*, vol. 28, (2006), p. 761–772.
204. Tracy S.L., Boyd S.R., Connolly J.D., "Effect of Curing Temperature and Cement Chemistry on the Potential for Concrete Expansion Due to DEF", *PCI Journal*, vol. 49, No. 1, (2004), p. 46–57.
205. Wang H., Gillott J.E.: "Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide", *Cement and Concrete Research*, vol. 21, 4, (1991), p. 647–654.
206. Wang H., Tong D.M., "Contribution to Cement Paste Structure Development Due to Oppositely Charged Zeta Potentials of Hydrates", *Il Cemento*, vol. 90, No. 1, (1993), p. 38–46.
207. Wieker W., Hubert C., Schubert H., *Badanie wpływu alkaliów na trwałość uwodnionych siarczanoglinianów wapniowych w poddanych obróbce cieplnej zaczynach i zaprawach cementowych*, *Cement – Wapno – Beton*, nr 1, (2003), s. 10–18.
208. Yang R., Lawrence C.D., Sharp J.H., "Delayed Ettringite Formation in 4-year-old Cement Pastes", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, No. 11, (1996), p. 1649–1659.
209. Yang R., Lawrence C.D., Lynsdale C.J., Sharp J.H., "Delayed Ettringite Formation in Heat-Cured Portland Cement Mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 1, (1999), s. 17–25.

210. Yang R., Lawrence C.D., Sharp J.H., "Effect of Type of Aggregate on Delayed Ettringite Formation", *Advances in Cement Research*, vol. 11, No. 3, (1999), p. 119–132.
211. Yan P., Peng J., Qin X., "Behaviour and the Controlling Factor of Delayed Ettringite Formation in Shrinkage-Compensating Massive Concrete", *Magazine of Concrete Research*, vol. 54, No. 5, (2002), p. 315–320.
212. Yan P., Zheng F., Peng J., Qin X., "Relationship Between Delayed Ettringite Formation and Delayed Expansion in Massive Shrinkage-Compensating Concrete", *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, No. 6, (2004), p. 687–694.
213. Zhang F., Zhou Z., Lou Z., "Solubility Product and Stability of Ettringite", *Proceedings of the 7th International Conference on Chemistry of Cements*, Paris, France, Vol. II, (1980), p. 88–93.
214. Zhang Z., Olek J., Diamond S., "Studies on Delayed Ettringite Formation in Heat-Cured Mortars I: Expansion Measurements, Changes in Dynamic Modulus of Elasticity, and Weight Gains", *Cement and Concrete Research*, vol. 32, No. 1, (2002), p. 1729–1736.
215. Zhang Z., Olek J., Diamond S., "Studies on Delayed Ettringite Formation in Heat-Cured Mortars II: Characteristics of Cement that May be Susceptible to DEF", *Cement and Concrete Research*, vol. 32, No. 11, (2002), p. 1737–1742.

THE INTERNAL SULPHATE CORROSION OF CONCRETE

Summary

The causes of the occurrence of internal sulphate corrosion in concrete resulting from the delayed creation of ettringit and the concomitant damaging of concrete have been the topic of systematic research, which was carried out by numerous scientific centres for a dozen or so years. The expansive product created during this reaction may lead to a decrease in the durability of the concrete, or even to the total destruction of the concrete elements.

For some time now, data has been reported in the literature concerning the damage of concrete elements that is caused by the simultaneously reaction of alkalies with silica and the delayed creation of ettringit. The research that has been carried out by a great many authors tends to concentrate on issues connected with the factors that cause the expansion of those concrete elements that are subjected to infusion.

Laboratory studies have been preceded by an analysis of the available literature data on this topic, which cover primarily the following issues:

the role of ettringit in fresh and hardened concrete, the hypotheses explaining the mechanism of the expansion of concrete with the delayed creation of ettringit, the technological factors influencing the delayed creation of ettringit in concrete, the simultaneous reaction of alkalies with silica, and the delayed creation of ettringit.

In light of the discussion carried out in the literature it is evident that the issues of the simultaneous reaction of alkalies with silica and the delayed creation of ettringit, or occurring shortly after the first reaction, are neither experimentally documented, nor fully explained. For this reason, we performed a number of tests that were aimed at gathering experimental materials that could be used to further clarify these problems. The programmed experiments made it possible for us to determine the role of both processes in the destruction of the microstructure of concrete. The mechanism governing the influence of mineral additives on both of these processes is also unclear.

Model tests were performed on mortars that were prepared with cements with varying sulphate contents and an increased content of alkalies and reactive aggregate with alkalies. The results of the tests cover both the mortars cured at increased temperatures (infused) and the mortars cured under natural conditions. The study also includes the results of the research into mortars concerning the influence of mineral additives and the type of aggregate on the course of internal

concrete corrosion. The tests included linear changes in the mortar closures, the designation of the phase composition using the Roentgen analysis method, analysis of the microstructure and composition of the products that were created by the reaction of alkalies with aggregate and during the process of the delayed creation of ettringite using scanning microscopy connected with Roentgen analysis in microareas. Microsection surfaces were observed utilising reversely dissipated electrons.

The research was carried out by the author over a period of many years into the reactions of aggregate with alkalies, the processes of the delayed creation of ettringite, and the simultaneous occurrence of both reactions has made it possible to formulate conclusions concerning the impact of the content of sulphates, sodium and potassium in the cement on the delayed creation of ettringite, the role of both processes in the destruction of the microstructure of concrete, and the role of aggregate and mineral additives.

The increased content of sodium and potassium hydroxide in cement results in an increase in the expansion of the mortar samples containing an addition of opal and that are subjected to thermal processing during the first phase of expansion connected with the reaction of alkalies with opal. However, not all the results can be so simply explained. For example, the non-expansion of thermally processed mortars containing opal from cement with a high content of alkalies, but devoid of C_3A , or with a smaller quantity of SO_3 , is unclear. The clarification of this issue requires further research.

The delayed creation of ettringite caused by the thermal processing of mortars at a temperature of $90^{\circ}C$ increases the expansion of the samples, whereas this greater expansion is to a certain extent dependent on its magnitude in relation to the reaction of opal with alkalies; the greater the first expansion, the greater the second.

The experiments that were conducted show that the accelerated method of researching mortars appropriately reflects the assessment of the hazard that is posed to concrete by the process of the delayed creation of ettringite, for the expansion curves that were obtained using this method, which aptly correlate with the course of expansion attained applying other methods.

The experiments that were conducted indicated that in the case of mortars that are a few years old and that have not been subjected to infusion, the delayed creation of ettringite also increases expansion, which correlates with the content of SO_3 in cement. The results obtained indicate that the reaction of alkalies with the aggregate is conducive to the creation of secondary ettringite, in which in all probability this is not only due to the earlier development of cracks, but also as a result of the changes in the pH of the solution in the pores resulting from a decrease in the concentration of sodium and potassium hydroxide connected by silicate ions in gel.

Research points to the considerable influence of the type of aggregate on the expansion caused by the delayed creation of ettringite. In this case, calcareous aggregate clearly reduces the expansion of mortar, but it has a considerably smaller impact on the expansion of the closures caused by the reaction of sodium with opal.

The results of research confirm the considerable and advantageous influence of mineral additives on the expansion of infused mortars containing reactive opal and cement with a greater content of sodium, potassium, and sulphates. The addition of 20% silica flue dust lowers the expansion of an infused mortar containing reactive opal and cement with an increased content of sodium, potassium, and sulphates fourfold, while the addition of calcareous dust lowers the expansion threefold. Observations of the microstructure of a mortar with the addition of flue dust confirm the creation of a compact transitional zone of aggregate with cement slurry. The sodium-potassium silicate gel that was created in this mortar contains less limestone, which may indicate that it shall substitute Na^+ and K^+ ions in this gel to a lesser extent, and bring about the earlier expiry of the process. As regards the mortar containing calcareous dust, its microstructure and transitional zone of the cement-aggregate grain matrix are compact, and no conglomerates of ettringite have been observed in the cement matrix, with the observed sodium-potassium silicate gel causing the observed expansion.

The results of the present research enable us to better understand the transformations taking place in concrete during the simultaneous occurrence of both processes that cause internal corrosion.

