

**Dr hab. inż. Zdzisława Owsiak**

Politechnika Świętokrzyska, Kielce

## **Wpływ warunków dojrzewania betonu na opóźnione powstawanie ettringitu i reakcję alkalia–krzemionka**

### **Effect of curing conditions on the delayed ettringite formation and alkali–silica reaction in concrete**

#### **1. Wprowadzenie**

Przyczyną korozji siarczanowej betonu mogą być siarczany pochodzące z zewnętrznego źródła lub siarczany występujące w betonie jak to przedstawiono na rysunku 1. Siarczany w betonie mogą powodować zniszczenie betonu w dwóch przypadkach: po pierwsze jeżeli ich ilość przekracza dopuszczalną zawartość w stosunku do cementu, lub po drugie jeżeli zastosowana obróbka termiczna betonu spowoduje opóźnione powstawanie ettringitu. Zaobserwowano, że uszkodzenia betonu spowodowane opóźnionym powstawaniem ettringitu są między innymi związane z wcześniejszym występowaniem mikrorys. Mechanizm powstawania mikrorys obejmuje między innymi przemienne nagrzewanie i chłodzenie betonu podczas eksploatacji, lokalne wysokie naprężenia w konstrukcjach sprężonych, zamrażanie-rozmrażanie, reakcję kruszyw z alkali, lub obciążenia dynamiczne.

Uważa się, że obecność wcześniej utworzonych mikrorys jest konieczna do przyspieszenia procesu opóźnionego powstawania ettringitu. Przemienne nagrzewanie i chłodzenie betonu powodujące powstawanie mikrorys zastosowali Duggan i Scott (2, 3) jako metodę przyspieszonego wykrywania reaktywności kruszywa. W metodzie stosuje się walce wycięte z istniejącej konstrukcji betonowej, lub także wykonane w laboratorium beleczki lub walce o wymiarach 25 mm. Próbkę tę są poddawane przemianym cyklom nagrzewania do 82°C w powietrzu i chłodzenia w wodzie

#### **1. Introduction**

The sulfate corrosion in concrete can be initiated by the sulfates from external source, as well as by sulfates occurring in concrete itself, as it is illustrated in Figure 1. The deterioration of concrete takes place in two cases: when the content of sulfates is in excess to the maximum value for given type of cement, or when the thermal curing leads to the delayed ettringite formation. It has been found that, in spite of the other circumstances, the early microcracks were observed as a first step and subsequently they were followed by further damages in concrete. Several phenomena, such as alternate heating and cooling of concrete on exploitation, high local stresses in the pre-stressed constructions, freezing and thawing, alkali - silica reaction or dynamic loading are involved in the mechanism of micro - cracks formation.

It has been widely accepted that the presence of microcracks precursors is necessary for the effective delayed ettringite formation. Alternate heating and cooling as a first step leading to the microcracks was proposed by Duggan and Scott (2, 3), as a quick way in the detection of reactive aggregate. In this method the cylinders cut off from the existing concrete structure or produced in the laboratory are tested. They are subjected to the cycles of heating up to 82°C in air and cooling in water at temperature 21°C. This treatment leads to the formation of microcracks and accelerated expansion as a result of delayed ettringite formation.

w temperaturze 21°C. Zastosowanie tej metody powoduje powstawanie mikrorys i przyspieszenie ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu. Duggan i Scott (3) wykazali, że ekspansja zaprawy badanej tą metodą, występująca w ciągu pierwszych 20 dni, jest spowodowana opóźnionym powstawaniem ettringitu.

W niniejszej pracy opisano badania wpływu przemiennego nagrzewania i chłodzenia betonu na siarczanową korozję wewnętrzną i reakcję alkaliów z krzemionką oraz podjętą próbę wyjaśnienia kompleksowych procesów powodujących ekspansję i pękanie betonu.

## 2. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowano trzy rodzaje spoiw cementowych przygotowanych

w laboratorium z klinkierów przemysłowych, wyróżniających się bardzo małą zawartością alkaliów i  $SO_3$ . Jeden cement sporządzono z przeciętnego przemysłowego klinkieru portlandzkiego (klinkier 1) wprowadzając jako regulator wiązania gips. Do drugiego cementu, także z klinkieru 1, obok gipsu, w celu zwiększenia zawartości potasu i  $SO_3$ , dodano siarczan potasu. Trzeci cement portlandzki uzyskano z klinkieru 2, nie zawierającego glinianu trójwapniowego, 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 1. Natomiast skład cementów i oznaczenie zapraw podano w tablicy 2.

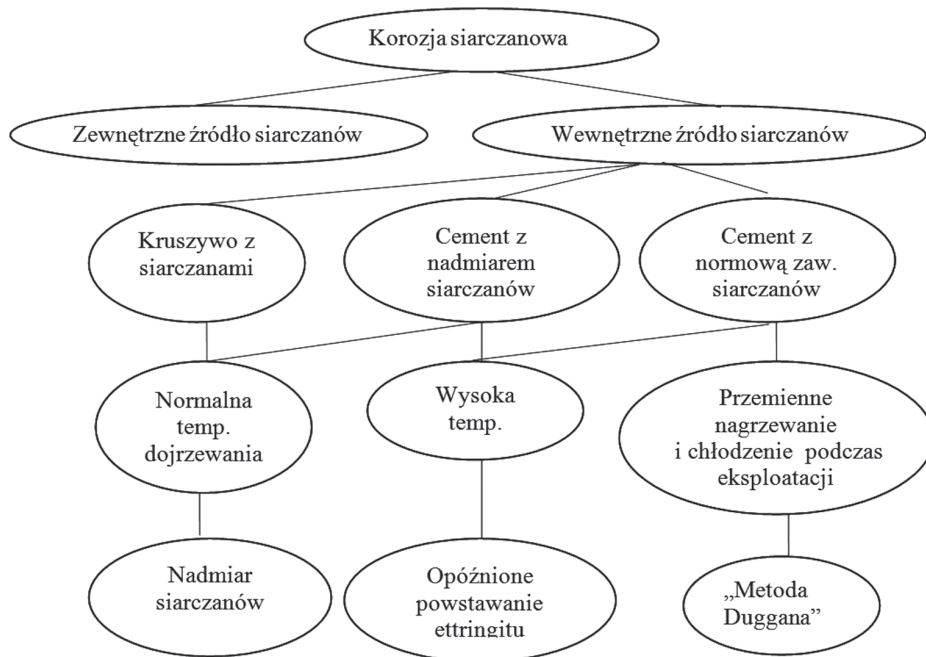
Z cementów i piasku kwarcowego z dodatkiem 6% opalu wykonano zaprawy zgodnie z ASTM C 227 i zaformowano beleczki o wymiarach 25 x 25 x 250 mm, próbki po obróbce cieplnej (we-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY (BOGUE) KLINKIERÓW CEMENTOWYCH

THE CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION (ACCORDING TO BOGUE CALCULATION) OF PORTLAND CEMENT CLINKERS

| Skład chemiczny/Chemical composition, %   |                           |                   |                                |                                |                       |      |                 |                  |                   |                  |                                |
|---|---------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|
| Klinkier<br>Clinker   | Strata prażenia<br>L.O.I. | SiO <sub>2</sub>  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO                   | MgO  | SO <sub>3</sub> | CaO <sub>w</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> |
| 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<br>Phase composition, % and specific surface of cement |                           |                   |                                |                                |                       |      |                 |                  |                   |                  |                                |
| Klinkier<br>Clinker   | C <sub>3</sub> S          | βC <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A               | C <sub>4</sub> AF              | S, cm <sup>2</sup> /g |      |                 |                  |                   |                  |                                |
| 1   | 61                        | 20                | 9                              | 7                              | 3500                  |      |                 |                  |                   |                  |                                |
| 2   | 54                        | 21                | 0                              | 23                             | 3500                  |      |                 |                  |                   |                  |                                |



Rys. 1. Przyczyny korozji siarczanowej betonu (1)

Fig. 1. Sources of sulfate corrosion in concrete (1)

As it has been revealed by Duggan and Scott (3), the expansion of mortar subjected to this procedure is really the effect of delayed ettringite formation.

In this work the experiments aimed in the determination of alternate heating and cooling of concrete on the internal sulfate corrosion, as well as on the alkali - silica reaction are reported. The complex processes resulting in the expansion and cracks in concrete are also highlighted.

## 2. Materials and methods

Three types of laboratory made cements, from industrial clinkers, with low alkali and  $SO_3$  content were used. Cement number one was produced from the ordinary Portland cement clinker (clinker "Portland 1") with gypsum only. Cement number two was produced using the same clinker with gypsum and potassium sulfate. The

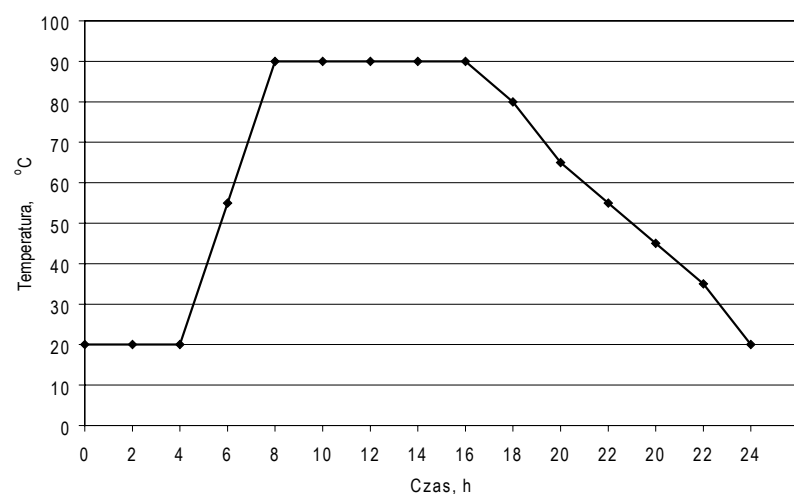
Tablica 2 / Table 2

OZNACZENIE ZAPRAWY, SKŁAD CEMENTU ORAZ ZAWARTOŚĆ  $SO_3$  I  $Na_2O_e$

NOTATION OF MORTAR SAMPLES, COMPOSITION OF CEMENTS, CONTENTS OF  $SO_3$  AND  $Na_2O_e$

| Oznaczenie zaprawy<br>Sample notation   | I                           | Ia                          | II                          |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Rodzaj klinkieru<br>Type of clinker   | portlandzki 1<br>Portland 1 | portlandzki 1<br>Portland 1 | portlandzki 2<br>Portland 2 |
| Regulator wiązania<br>Set controlling agent                                       | 6% gips<br>gypsum           | 6% gips<br>gypsum           | –                           |
| Dodatek<br>Admixture  | KOH                         | KOH + $K_2SO_4^*$           | KOH                         |
| Zawartość $SO_3$ , %<br>$SO_3$ content, %   | 2,29                        | 3,76                        | 0,19                        |
| Zawartość $Na_2O_e$ , %<br>$Na_2O_e$ content %                                    | 1,2                         | 1,2                         | 1,2                         |
| Stosunek molowy $SO_3/Na_2O_e$ w cemencie<br>$SO_3/Na_2O_e$ molar ratio in cement | 1,48                        | 2,45                        | 0,12                        |

\* 2,11 %



Rys. 2. Schemat obróbki cieplnej próbek zaprawy

Fig. 2. The condition of mortar bars thermal treatment

dług schematu pokazanego na rysunku 1), dojrzewały przez 6 dni w warunkach laboratoryjnych (wilgotność względna > 95%, temperatura 18°C), a następnie poddano je trzem cyklom, które obejmowały zanurzenie w wodzie w temperaturze 21°C przez jedną dobę i suszenie w 82°C przez kolejną dobę. Po ochłodzeniu i zmierzeniu długości wyjściowej próbek, umieszczono je w wodzie. Dalsze pomiary długości wykonywano co trzy dni, a zmiany liniowe próbek pokazano na rysunku 3. Jako dopuszczalną ekspansję w tej metodzie przyjmuje się rozszerzalność 0,05% po 21 dniach pomiarów.

### 3. Wyniki badań

Uzyskane wyniki pokazane na rysunku 3 wykazują, że zaprawa II z cementu portlandzkiego 2, bez dodatku

third cement was produced from the Portland cement clinker with no calcium aluminate (clinker “Portland 2”) and no gypsum. The constant alkali level up to 1,2%  $Na_2O_e$  was obtained by introducing the potassium hydroxide admixture. The chemical and phase composition of Portland cement clinkers is given in Table 1. The composition of cements and sample notations are presented in Table 2.

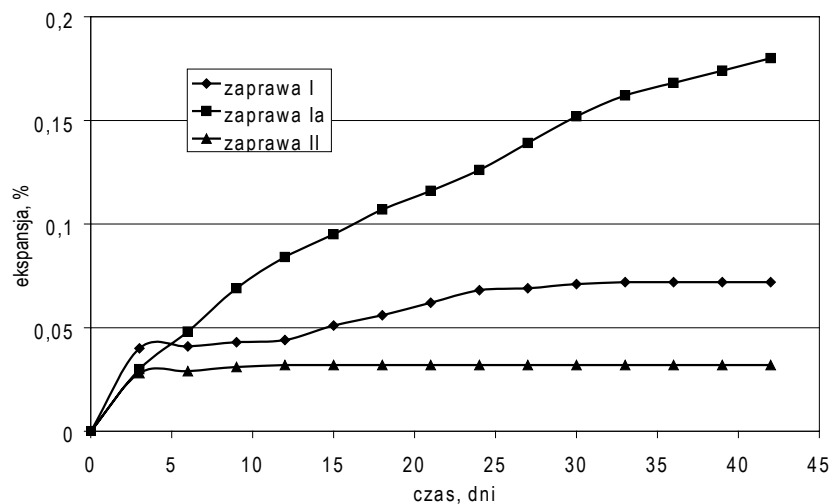
The 25 x 25 x 250 mm mortar bars were produced from cements and quartz sand with 6% opal, according to the ASTM C 227 and subjected to the thermal curing following the condition given in Fig. 1. After this they were stored for 6 days in laboratory at temperature 18°C and RH > 95% and subjected to the three

alternate cycles of storage in water for 24h at 21°C and drying 82°C for the next 24h. Finally, the length of cooled samples was measured and they were placed in water. Further measurements were done every three days; the linear changes are plotted in Fig. 3. The permissible expansion value in this method is 0,05% after 21 days.

### 3. Results

The results presented in Figure 3 show that the mortar II from Portland cement 2, without gypsum, does not expand on curing in water for 42 days, while the mortar I with standard gypsum content exhibits an insignificant expansion, viz. 0,07% after 42 days maturing. The highest expansion was found for the mortar Ia with additional sulfate (3,8%).

The microstructure of mortars, 42 days cured in water, was examined under SEM (Figs 4 - 6). One can obser-



Rys. 3. Zmiany liniowe próbek w czasie dojrzewania w wodzie

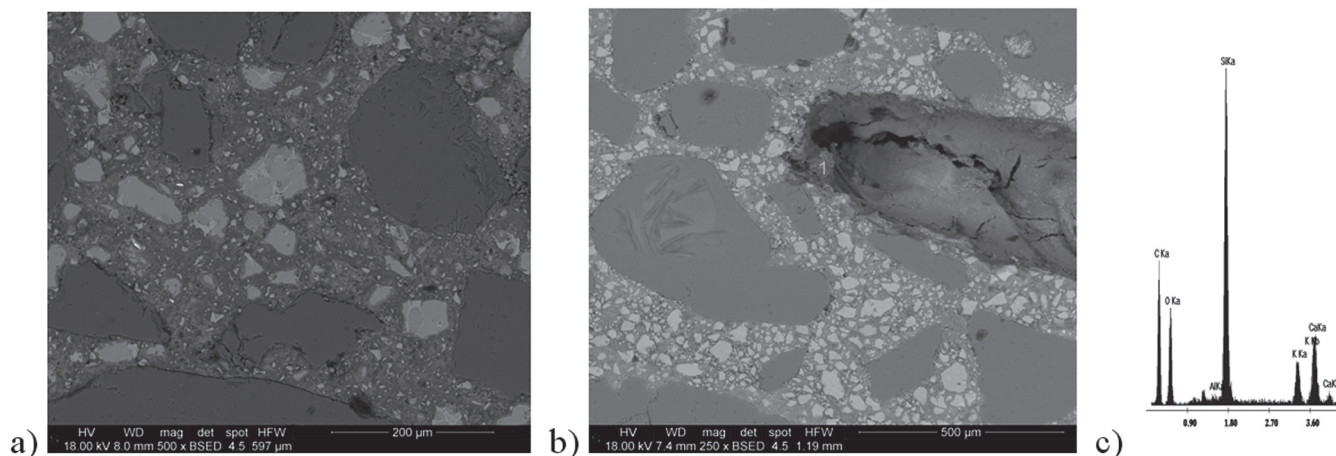
Fig. 3. Linear changes of samples cured in water

gipsu, nie ulega ekspansji w czasie dojrzewania w wodzie przez 42 dni. Natomiast zaprawa I, z cementu portlandzkiego z normową zawartością gipsu wykazuje niewielką ekspansję, wynoszącą po 42 dniach 0,07%. Największą ekspansję wynoszącą 0,18 % osiągnęła zaprawa Ia, z cementu ze zwiększoną do 3,8% zawartością siarczanów.

Mikrostrukturę zapraw obserwowanych pod elektronowym mikroskopem skaningowym po 42 dniach dojrzewania w wodzie pokazano na rysunkach od 4 do 6. Matryca cementowa zaprawy II tworzy prawidłową strefę przejściową z ziarnami kruszywa (rys. 4.a), jedynie mała część ziaren opalu przereagowała z wodorotlenkami potasu i sodu, a utworzona niewielka ilość krzemianów potasowo-sodowo-wapniowych (rys. 4.b) nie spowodowała dającej się zmierzyć ekspansji. W próbkach zaprawy z cementu portlandzkiego 1 o normowej zawartości gipsu (zaprawa I) występują igiełkowe kryształy ettringitu tworzące w porach powietrznych rozety (rys. 5.a), a także otoczki ettringitu na ziarnach kruszywa (rys. 5.b).

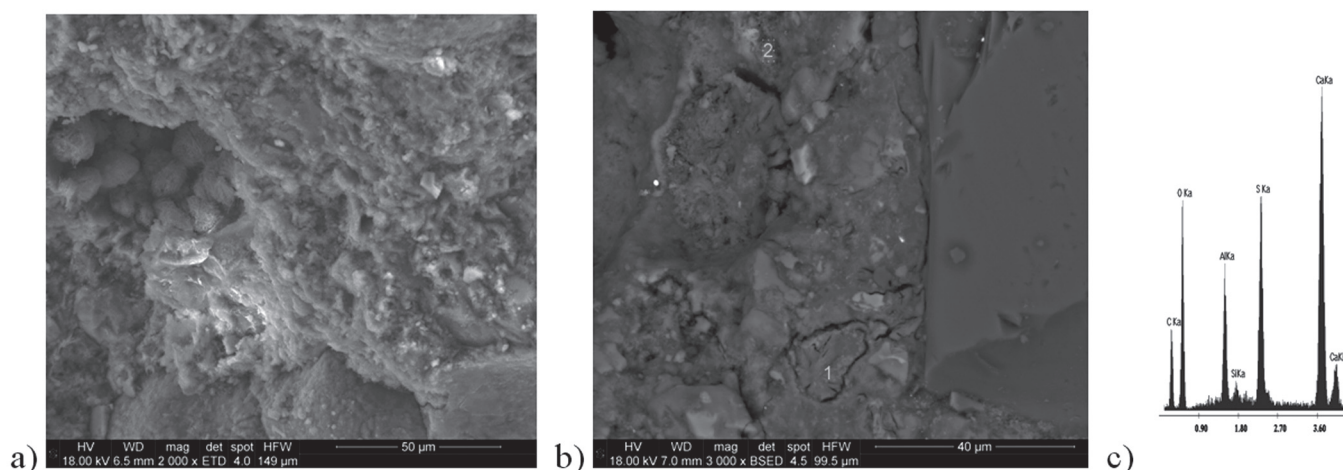
ve the transition zone in cement matrix in the mortar II (Fig. 4a). The thin, surface part of opal grains reacted with the sodium and potassium hydroxides and the negligible amount of potassium - sodium - calcium silicates (Fig. 4b) thus formed could not initiate the measurable expansion. In the mortars produced from Portland cement 1 with standard gypsum content (mortar I) the needle - like ettringite crystals occur and form the “rosettes” (Fig. 5a) in the air pores, as well as they surround the aggregate grains (Fig. 5b). The potassium - sodium - calcium silicate gel, from the partially reacted opal, has been also found.

In the mortar enriched in sulfates (mortar Ia) there is a significant amount of ettringite surrounding the aggregate grains (Fig. 6a). The ettringite layers are visible on the surface of sand grains (Fig. 6b). This microstructure is characteristic for the delayed ettringite formation (4). There are some cracks between these ettringite crystals and cement paste; some of them propagate into the paste.



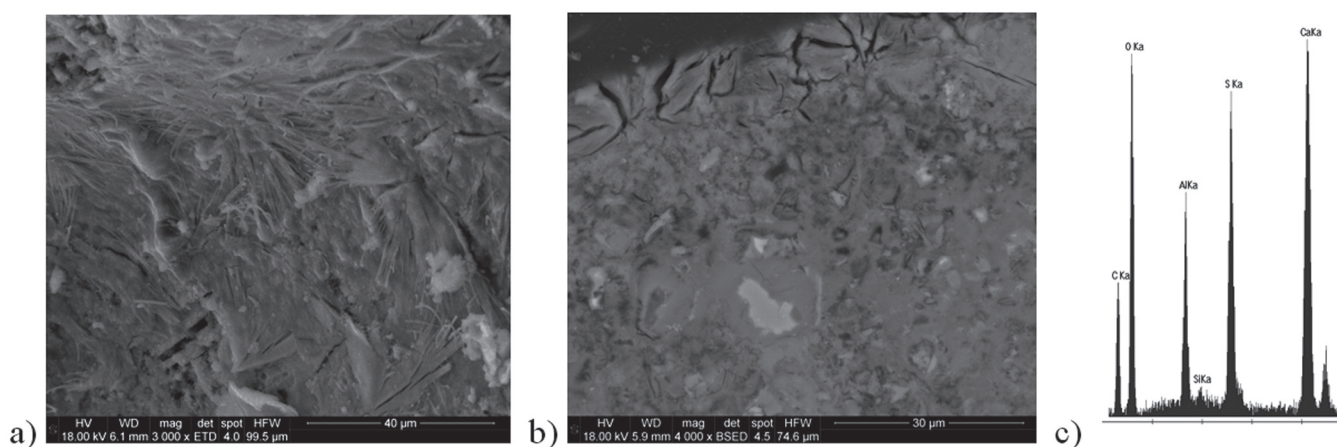
Rys. 4. Mikrostruktura zaprawy II; a) Prawidłowa strefa przejściowa matryca cementowa - ziarna kruszywa, b) krzemian potasowo-wapniowy powstały w ziarnie opalu, c) mikroanaliza rentgenowska żelu w skorodowanym ziarnie opalu

Fig. 4. Microstructure of mortar II; a) The regular interfacial cement matrix - aggregate zone, b) potassium - sodium - calcium silicate in opal grain, c) X-ray microanalysis of gel in the corroded opal grain



Rys. 5. Mikrostruktura zaprawy I; a) skupienia ettringitu w pustkach powietrznych, b) niewielkie ilości w zaczynie cementowym (SEM), c) mikroanaliza rentgenowska konglomeratu ettringitu (EDX)

Fig. 5. Microstructure of mortar I; a) agglomerates of ettringite in air pores, b) negligible amount in cement paste (SEM), c) X-ray microanalysis of ettringite agglomerate (EDX)



Rys. 6. Mikrostruktura zaprawy Ia; a) ettringit na powierzchni ziarna piasku (SEM), b) warstwa masywnego ettringitu otaczająca ziarno piasku, c) mikroanaliza skupienia ettringitu

Fig. 6. Microstructure of mortar Ia; a) ettringite on the surface of sand grain (SEM), b) the massive ettringite layer surrounding the sand grain, c) X-ray microanalysis of ettringite agglomeration

Znaleziono także żel krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego utworzony z częściowo przereagowanego ziarna opalu.

W zaprawie z cementu portlandzkiego o zwiększonej zawartości siarczanów (zaprawa Ia) występuje dużo ettringitu wokół ziaren kruszywa (rys. 6.a). Kryształy ettringitu tworzą otoczki na ziarnach piasku (rys. 6.b). Mikrostruktura ta jest charakterystyczna dla opóźnionego powstawania ettringitu (4). Między tymi kryształami a zaczynem cementowym występują mikropęknięcia, niektóre rozprzestrzeniają się w głąb zaczynu.

#### 4. Omówienie wyników badań

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 w pracy Diamonda i Onga (5), którzy uważają, że obróbka cieplna przyspiesza reakcję alkaliów z krzemionką. 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 z zapraw I i Ia w porównaniu do zaprawy II wiąże się z większą zawartością tych ostatnich (6). Wyniki doświadczeń pozwalają także na stwierdzenie, że cement o większej zawartości  $\text{SO}_3$ , a mianowicie 3,76%, wykazuje największą ekspansję, która już po 4 dniach dojrzewania zaprawy przekroczyła wartość 0,05%, to jest przyjętą jako wartość dopuszczalna, osiąganą w tej metodzie po 21 dniach.

Przyspieszenie procesu opóźnionego powstawania ettringitu, w przypadku zastosowania metody Duggana jest wyjaśniane obecnością mikrorys, powstałych w wyniku kilkukrotnego nagrzewania i gwałtownego chłodzenia próbek. Także w innych pracach (7-9) wysuwany jest pogląd, że wcześniejsze powstanie mikrorys w betonie może sprzyjać opóźnionemu powstawaniu ettringitu lub jest nawet czynnikiem koniecznym aby zaszedł ten proces. Uzyskane wyniki doświadczeń nie potwierdzają tego poglądu. W zaprawie o mniejszym stosunku  $\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{O}_e$  ettringit częściowo wypełnia

#### 4. Discussion

The results reveal that the alkali - silica reaction is not too much advanced and does not initiate the expansion of samples (linear changes of mortar II). These data are not well compatible with the opinions presented in the work of Diamond and Ong (5) that the thermal treatment leads to acceleration of alkali - silica reaction. One can find that the higher expansion in the mortars I and Ia, as compared to the mortar II, could be attributed to the higher sulfate content, as both the mortars I and Ia reveal the same level of alkali (1,2%  $\text{Na}_2\text{O}_e$ ) (6). One should also notice that the cement with higher  $\text{SO}_3$  (3,76%) content shows the highest expansion, exceeding the permissible limit of 0,05% (after 21 days) as soon as after 4 days storage.

The accelerated process of delayed ettringite formation, as the Duggan method is applied, can be explained by the presence of microcracks, induced on alternate heating and rapid cooling. In the other reports there is an opinion about the early microcracks as a delayed ettringite formation promoting factor, or even about them as necessary step to involve the delayed ettringite formation. Our results do not prove this. In the mortar with lower  $\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{O}_e$  the air pores are partly filled with ettringite, while in the mortar with higher sulfate content the ettringite layers are formed around the surface of sand grains. Our results agree with those reported by Diamond (5), Petov and Tagnit-Hamou (10), as well as by Ekolu (11). These authors revealed that the microcracks resulting from the "thermal shocks" did not favored the expansion but even they reduced this process. The microcracks form a free space in which the ettringite crystallizes without expansion; they can improve the access of water and to facilitate the leaching of alkali. The delayed ettringite formation is therefore accelerated. One can assume that the ettringite around the aggregate grains fills the microcracks developed earlier in the cement - aggregate transition zone. The experiments with the mortar bars (Table 2) cured in the chamber at 38°C and RH exceeding 95% were also carried out. The expansion values for these samples are illustrated as Fig. 7. Also in this case the mortar Ia from cement with the highest sulfate content reveals

pory powietrzne, natomiast w zaprawie o większej zawartości siarczanu, ettringit tworzy warstewki wokół ziaren piasku. Natomiast wyniki przeprowadzonych badań są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Diamonda (5), Petova i Tagnita-Hamou (10) oraz Ekolu'a (11). Autorzy ci, badając próbki zapraw i betonów wykazali, że mikrorysy będące wynikiem wstrząsów termicznych nie sprzyjają ekspansji, a nawet zmniejszają ekspansję końcową. Mikrorysy stanowią wolną objętość pozwalającą na powstawanie ettringitu bez powodowania ekspansji, a także mogą zwiększać dostęp wody i tym samym sprzyjać wymywaniu alkaliów. W ten sposób przyspieszają opóźnione powstawanie ettringitu. Można przyjąć, że ettringit rozmieszczony wokół ziaren kruszywa wypełnia mikrorysy powstałe w strefie kontaktowej zaczynu z kruszywem.

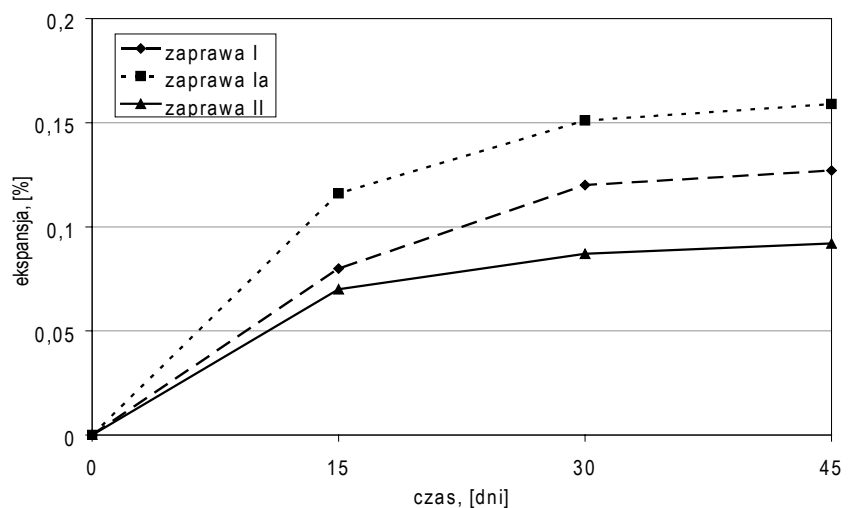
Przeprowadzono także badania ekspansji beleczek zapraw (tablica 2), wykonanych z cementów o składach podanych w tablicy 1, obejmujące dojrzewanie próbek w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze 38°C i wilgotności względnej przekraczającej 95%. Ekspansję próbek uzyskaną w tych badaniach pokazano na rysunku 7. Także w tym przypadku największą ekspansję wykazuje zaprawa Ia z cementu o największej zawartości siarczanów, a najmniejszą zaprawa z cementu o najmniejszej zawartości  $SO_3$ .

Końcowa wielkość ekspansji beleczek zaprawy Ia jest większa w przypadku próbek poddawanych przemiennej nagrzewaniu i studzeniu metodą Duggana (rys. 3) niż próbek dojrzewających w 38°C w wilgotnym powietrzu (rys. 7). Natomiast w przypadku dwóch pozostałych zapraw ekspansja badana metodą Duggana jest prawie dwukrotnie mniejsza.

Podczas gdy próbki zapraw I i II poddawane zmiennym warunkom zgodnie z metodą Duggana (rys. 3) nie wykazują przyrostu ekspansji w czasie (zaprawa II) lub wykazują bardzo powolny jej wzrost (zaprawa I) to w trakcie dojrzewania w komorze klimatyzacyjnej (38°C, 95 WW) ten wzrost jest znacznie szybszy i osiąga znacznie większe wartości, szczególnie po 15 dniach.

A więc można dopatrywać się w tych wynikach potwierdzenia wniosków Diamonda i Onga (5) oraz Petova i Tagnita-Hamou (10) stwierdzających, że obecność mikrorys spowodowanych zastosowaniem metody Duggana zmniejsza ekspansję, umożliwiając krystalizację ettringitu bez wywołania naprężeń. Z tego powodu ekspansja próbek zaprawy dojrzewających w komorze klimatyzacyjnej jest większa. Jedyny wyjątek stanowi zaprawa Ia, w której mogło powstać znacznie więcej ettringitu. Jego potencjalna zawartość maksymalna wynosi w zaprawie Ia około 19%, w zaprawie I około 12%, a w zaprawie II 1%.

Z tych rozważań wynika jasno, że ekspansja zapraw dojrzewających w komorze klimatyzacyjnej była spowodowana reakcją opalu z wodorotlenkami potasu i sodu, a nie opóźnionym powstawaniem



Rys. 7. Zmiany długości beleczek dojrzewających w temperaturze 38°C i wilgotności względnej >95%

Fig. 7. Length changes, %, of mortar bars stored at temperature 38°C and RH >95%

the highest expansion while the lowest expansion is attributed to the material with the lowest sulfate content.

The final value of the mortar Ia expansion is higher in the case of the samples subjected to the alternate heating and cooling by Duggan method (Fig. 3) than in case of samples matured at 38°C in humid air (Fig. 7). In the case of the two other mortars the expansion tested by Duggan method is almost two times lower.

The samples of mortar I and II cured according to the Duggan procedure (Fig. 3) do not exhibit the rise of expansion with time or very slow expansion (mortar I), however, when cured in the chamber at 38°C and RH > 95 they show more significant volume and attain higher expansion values, particularly after 15 days.

Therefore one could find these results as compatible with the conclusions in the reports of Diamond and Ong (5), as well as Petov and Tagnit-Hamou (10) that in the presence of microcracks being the consequence of Duggan procedure the expansion is reduced and the crystallization of ettringite occurs without generation of stresses. For this reason the expansion of mortars stored in curing chamber is higher. The mortar Ia in which the amount of ettringite could be significantly higher is an exception. The potential maximum ettringite content in the mortar Ia is about 19%; in the mortars I and II – about 12% and 1% respectively.

As one can conclude from the above considerations, the expansion of mortars matured in the curing chamber was the consequence of the reaction between the opal and potassium and sodium hydroxides, but not the delayed ettringite formation. This phase was produced very quickly when the mortar was still plastic.

## 5. Conclusions

- The alternate heating of mortar at temperature 82°C and rapid cooling in water at temperature 21°C favors the deterioration of mortar due to the delayed ettringite formation.

ettringitu. Ten ostatni utworzył się bardzo szybko w tych warunkach, w okresie w którym zaprawa była jeszcze plastyczna.

## 5. Wnioski

- Wyniki badań wykazały, że przemienne ogrzewanie zaprawy w temperaturze 82°C i gwałtowne chłodzenie w wodzie w 20°C sprzyjają destrukcji zapraw spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu.
- Badania mikrostruktury zapraw, metodą elektronowej mikroskopii skaningowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską, potwierdziły występowanie ettringitu w próbkach o dużej zawartości siarczanów, a także obecność produktów reakcji opalu z alkaliami w miejscach częściowo przereagowanych ziaren tego minerału.
- Zastosowanie metody Duggana powoduje opóźnione powstawanie ettringitu oraz reakcję opalu z alkaliami, co daje sumaryczną ekspansję zapraw.
- Dojrzewanie próbek w powietrzu w temperaturze 38°C i WW > 95% zwiększa ekspansję spowodowaną przemianą opalu w stosunku do metody Duggana, prawdopodobnie na skutek braku mikrorys w próbkach. Nie wykluczone, że zachodzi także częściowe wylugowanie potasu, co zmniejsza potencjalną zdolność do pęcznienia żelu krzemionkowego. W tych warunkach nie występuje także opóźnione powstawanie ettringitu.
- The occurrence of ettringite in the samples with high sulfate content, as well as the presence of products, formed as a result of "in situ" reaction between the opal and alkali, with partial opal grains consumption has been proved in the examination of microstructure under the scanning electron microscope together with the X-ray microanalysis.
- The application of Duggan method leads to the delayed ettringite formation and reaction between the opal and alkali; therefore the expansion of mortars takes place.
- The maturing of samples in air at temperature 38°C and RH > 95 leads to more intensive expansion due to the transformation of opal, as compared to the Duggan procedure; this is presumably the consequence of the shortage of microcracks. On cannot exclude the partial leaching of potassium; this would reduce the potential swelling of silica gel. In this case the delayed ettringite formation does not occur.

## Literatura / References

1. V. Johansen, N. Thaulow: ACI SP-177, s. 47-64 (1999).
2. J. F. Scott, C. R. Duggan: Potential new test for Alkali-Aggregate reactivity, Proc. of the 7<sup>th</sup> Intern. Conf. Concr. Alkali-Aggregate Reactions, s. 319-323, Ottawa 1986.
3. C. R. Duggan, J. F. Scott: New test for deleterious expansion in concrete, Proc. of the 8<sup>th</sup> Intern. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, s. 403 – 408, Kyoto 1989.
4. K. Tosun, Cem. Concr. Comp., vol. 28, s. 761-772 (2006).
5. S. Diamond, S. Ong: Combined effects of ASR and Secondary Ettringite Decomposition in Steam Cured Mortars" in Gartner E.M. and Uchikawa H. Eds. Cement Technology, The American Ceramic Society, s. 79-90, Westerville, Ohio 1994.
6. Z. Owsiak: Significance of delayed ettringite formation and alkali-silica reaction in the destruction of the microstructure of concrete, Ceramics Silikaty, złożony do druku.
7. O. R. Batic and el. Cem. Conr. Res., vol. 30, s. 1407-1412 (2000).
8. Y. Fu, J. Beaudoin:, Cem. Concr. Res., vol. 26, no 10, s. 1493-1498 (1996).
9. K. L. Scrivener and el.: Role of Cracks in Delayed Ettringite Formation", Proc. of Intern. RILEM TC 186-ISA, s. 259-262, Villares 2002.
10. N. Petov, A. Tagnit-Hamou, ACI Materials Journal, s. 442-447 (2004).
11. S. O. Ekolu , M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, CCR, vol. 37, s. 161-165 (2007).