

Wpływ rodzaju kruszywa na opóźnione powstawanie ettringitu Influence of the aggregate type on delayed ettringite formation

Zdzisława Owsiak

Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kielce University of Technology, Poland

e-mail: owsiak@tu.kielce.pl

Streszczenie

Przeprowadzone badania miały na celu oznaczenie wpływu rodzaju kruszywa na równoczesne występowanie reakcji wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką w kruszywie i opóźnionego powstawania ettringitu. Stosowano piasek lub kruszywo wapienne oraz kruszywo zawierające 6% opalu, o uziarnieniu od 0,5 do 1,0 mm. Przygotowano zaprawy z tymi rodzajami kruszywa i z cementem portlandzkim, zawierającym 1,2% Na_2O_e i 4,5% SO_3 , które dojrzewały w 90°C i w wodzie. Badania potwierdziły duży wpływ rodzaju kruszywa, na rozszerzalność spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu. Po tych warunkach dojrzewania kruszywo wapienne w znacznym stopniu zmniejszyło ekspansję zaprawy, spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu, natomiast miało znacznie mniejszy wpływ na ekspansję beleczek, spowodowaną przez reakcję wodorotlenku potasu z opalem. Obserwacje mikrostruktury zaprawy wykazały, że żel sodowo-potasowo-wapienny, a także ettringit otaczający ziarna kruszywa, są odpowiedzialne za ekspansję w przypadku piasku z dodatkiem opalu.

Słowa kluczowe: opóźnione powstawanie ettringitu, reakcja wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką, mikrostruktura

Summary

The studies carried out aimed to define the influence of the aggregate type on the simultaneous occurrence of the alkali-silica reaction and delayed ettringite formation. In their composition, sand or calcium aggregate and aggregates containing 6% opal with graining of 0.5 to 1.0 mm, were used. Mortars from each type of aggregate and Portland cement containing 1.2% Na_2O_e and 4.5% SO_3 were prepared, and then cured in water at 90°C . Studies have shown a great influence of the type of aggregate on the expansion caused by the delayed ettringite formation. In this case, the calcium aggregate visibly reduces the expansion of a mortar caused by delayed ettringite formation, while it has a much smaller influence on the expansion of the bars, caused by the potassium reaction with opal. Microstructure observations have shown that sodium-potassium-calcium silicate gel and ettringite around the aggregate grains, are responsible for expansion in the case of sand with opal addition.

Keywords: delayed ettringite formation, alkali – silica reaction, microstructure

1. Wprowadzenie

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 (1). Podobnie Grattan-Bellew i inni (2) zaobserwowali, że ekspansja jest odwrotnie proporcjonalna do wymiaru ziaren kruszywa kwarcowego i wykazali, że zawartość powstającego ettringitu, oceniana na podstawie intensywności refleksu dyfrakcyjnego, i ekspansja zwiększają się z powierzchnią właściwą kruszywa. Zgodnie z hipotezą powstawania ciśnienia ekspansji w wyniku wzrostu kryształów

1. Introduction

The authors of the papers on the influence of the kind and properties of the aggregate on the expansion, caused by delayed ettringite formation, are unanimous that the mortars bars expansion with quartz sand is increasing with the grinding increase (1). Similarly, Grattan-Bellew et al. (2) observed that the expansion is inversely proportional to the size of the grains of quartz and showed that the content of ettringite formed, assessed on the intensity of the basis of the XRD peaks, and the expansion are increasing with the increasing specific surface of aggregate. According to the hypothesis of the expansion arising as the result of crystal growth in

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 przemieszczania 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 (3-4).

Innym czynnikiem, który może wpływać na ekspansję jest współczynnik rozszerzalności termicznej różnych rodzajów kruszywa. Grattan-Bellew i inni (2) zaobserwowali ekspansję tylko w zaprawie wykonanej z kruszywa kwarcowego, natomiast zaprawa wykonana z wapienia, granitu czy bazaltu nie wykazała ekspansji. Piasek o współczynniku rozszerzalności termicznej większym niż $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 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 ekspansję. Tymczasem Fu i współautorzy (1) nie obserwowali wpływu zmiany stosunku piasku do cementu w zakresie od 1 do 3 na zmianę ekspansji. Prawdopodobnie zwiększenie stosunku piasku do cementu w zaprawie o stałej objętości zmniejsza zawartość cementu, prowadząc do zmniejszenia ilości powstającego ettringitu. Te obserwacje mogą świadczyć o tym, że ekspansja zależna od opóźnionego powstawania ettringitu nie jest związana tylko z ilością powstającego ettringitu.

Publikowane wyniki badań wpływu właściwości kruszyw na opóźnione powstawanie ettringitu dotyczą przede wszystkim zależności tego procesu od rozdrobnienia kruszywa (1-2). W innych pracach (3,5) wykazano, że dodatek drobnego kruszywa wapiennego znacznie zmniejsza ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju kruszywa na równoczesne występowanie reakcji alkalia-krzemionka i opóźnione powstawanie ettringitu.

2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano piasek kwarcowy lub kruszywo wapienne oraz te 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 1.

the interstitial transition zone [ITZ] between paste and aggregate, the increase in the aggregate surface favors additional formation of ettringite and expansion which is connected with it. However, the prevailing view is that the delayed ettringite formation itself is the most likely cause of the paste expansion, rather than the growth of relatively large ettringite crystals, in the ITZ. However, contrary to these conclusions, the relationship between the formed content of the ettringite formed, and the scale of expansion, was not found. On the other hand, most likely the influence of aggregate grain size results from a change in packing. The application of a small aggregate, with the large specific surface area, gives the possibility of the easier solution transport in the paste pores through ITZ, which can favor the delayed ettringite formation. This is confirmed by observations indicating a later occurrence of the expansion of the cement paste, than in the case of mortar and concrete (3, 4).

Another factor that can influence on the expansion is the coefficient of thermal expansion of the different types of aggregate. Grattan-Bellew et al. (2) found expansion in mortar prepared from quartz aggregate only, while mortars made of limestone, granite, or basalt do not show expansion. Sand, of the thermal expansion coefficient greater than $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [as for quartz], can deform greatly at the high maturing temperature, causing the formation of microcracks. The microcracks play the role of the transporting routes for the solution in the mortar and can accelerate the expansion. However, Fu et al. (1) did not observe the influence of the change in the sand-to-cement ratio, in the range from 1 to 3, on the expansion. The increase of the sand-to-cement ratio in the mortar of the constant volume, causes the decrease in the cement content, causing the decrease of the ettringite amount formation. These observations can show that the expansion, dependent on the delayed ettringite formation, is not linked with the amount of this ettringite alone.

The published research results of the research on the aggregates properties influence on the delayed ettringite formation, are concerning first of all the dependence of this process from the aggregate fineness (1,2). In others papers it was shown (3,5), that the addition of the fine limestone aggregate is greatly diminishing the expansion, caused by the delayed ettringite formation.

The aim of the research was to determine the effect of the type of aggregate, on the simultaneous occurrence of alkali-silica reaction and delayed ettringite formation.

2. Materials and methods

Quartz sand or limestone aggregate was used in the research, as well as those aggregates containing 6% of opal with a grain size of 0.5 to 1 mm. The grain composition of the sand and limestone aggregate was in accordance with ASTM C227. Chemical and mineral composition of cement is presented in Table 1.

Mortars according to ASTM C227 were prepared from individual types of aggregate and Portland cement containing 1.2% Na_2O_e and 4.5% SO_3 , which were then cured at 90°C . Increasing the SO_3 content was achieved by adding gypsum, and increasing the

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY KLINKIERU CEMENTOWEGO
CHEMICAL AND MINERAL COMPOSITIONS OF CEMENT CLINKER

Skład chemiczny / Chemical compositions											
Składnik / Component	Straty prażenia / LOI	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
Zawartość / Content, %	0,2	21,2	6,4	2,8	66,3	2,7	0,1	0,7	0,15	1,20	0,94
Składy mineralne klinkieru cementowego i powierzchnia właściwa cementu Mineral compositions of cement clinker and specific surface area of cement											
Składnik / Component	C ₃ S	bC ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	S, cm ² /g						
Zawartość / Content, %	61	17	12	10	3700						

Z poszczególnych rodzajów kruszywa i cementu portlandzkiego zawierającego 1,2% Na₂O_e i 4,5% SO₃ przygotowano zaprawy według ASTM C227, które następnie poddano naporzaniu w 90°C. Zwiększenie zawartości SO₃ uzyskano przez dodatek gipsu, a zwiększenie zawartości alkaliów przez dodatek wodorotlenku sodu. Po obróbce cieplnej próbki dojrzewały w wodzie, w temperaturze 20°C. Oznaczenie próbek podano w tablicy 2.

Badania zmian liniowych przeprowadzono za pomocą aparatu Graff-Kaufmana, a mikrostrukturę obserwowano w mikroskopie skaningowym FEI QUANTA 250 FEG, sprzężonym z analizatorem rentgenowskim.

3. Wyniki badań

Wyniki pomiarów ekspansji pokazano na rysunkach 1 i 4. Wyniki badań wykazały, że do 30 dni dojrzewania zmiany liniowe zapraw były podobne, po tym czasie zaprawa z kruszywem wapiennym 1W wydłużała 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. 2.a), a także skupiska ettringitu rozmieszczone w zaczynie cementowym (rys. 2.b). Obserwowana ekspansja jest wynikiem opóźnionego powstawania ettringitu. Także Grattan-Bellew, (2) wykazał, że występowanie ettringitu w strefie kontaktowej matrycy cementowej z kruszywem krzemionkowym w naporzanych zaprawach czy elementach betonowych, wykazujących ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu jest dowodem, że powierzchnia kruszywa odgrywa ważną rolę w procesie destrukcji.

Mikrostruktura zaczynu w zaprawie z kruszywem wapiennym jest z kolei zwarta (rys. 3), nie występują mikrospękania 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, spo-

Tablica 2 / Table 2

RODZAJ ORAZ ZAWARTOŚĆ KRUSZYWA W ZAPRAWACH I ICH OZNACZENIE
TYPE AND CONTENT OF AGGREGATE IN MORTAR AND DESIGNATION OF SAMPLES

Oznaczenie zapraw Mortar designation	Zawartość kruszywa / Content of aggregate, %		
	Piasek kwarcowy Quartz sand	Kruszywo wapienne Limestone aggregate	Opal
1P	100	0	0
1W	0	100	0
4P	94	0	6
4W	0	94	6

alkali content, by adding sodium hydroxide. After heat treatment, the samples were cured in water at 20°C. The determination of the samples is given in Table 2.

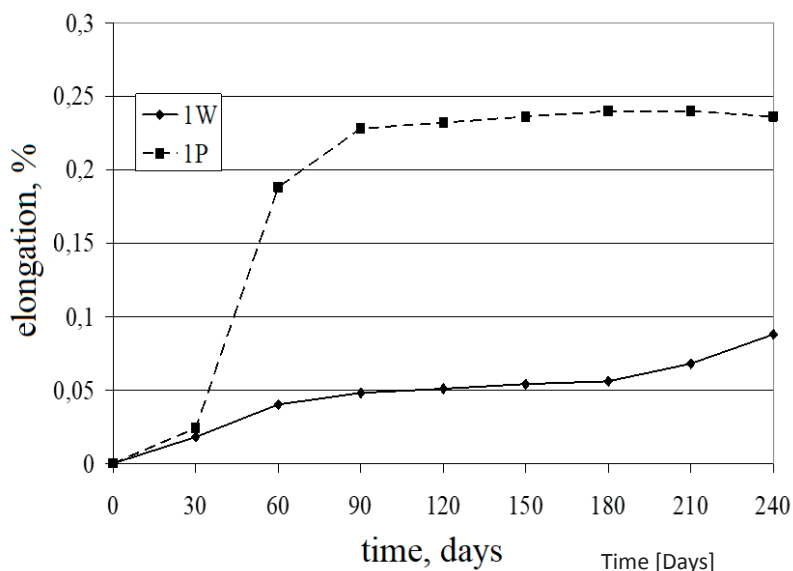
The length changes of the samples were measured using length comparator. The microstructure were analyzed under the scanning microscope FEI QUANTA 250 FEG, coupled with EDS analyzer.

3. Experimental results

The results of expansion measurements are shown in Figs. 1 and 4. The test results showed that up to 30 days of curing, the elongation of mortar samples were similar. After that time, the mortar 1W, with limestone aggregate elongated slightly, and its elongation after 240 days was only 0.056%. The 1P quartz sand mortar expanded significantly and after 60 days the expansion of the bars was 0.14%. The conducted research on the microstructure allowed to explain the differences in the size of the mortar expansion.

In the microstructure of the mortar with quartz sand, the layers of the ettringite appeared in the ITZ [Fig. 2a] and also the agglomeration of the ettringite, spaced in the cement paste [Fig. 2b]. The observed expansion is the result of delayed ettringite formation. Also the Grattan-Bellew (2) showed that the ettringite appearance in the ITZ with the silica aggregate, in the steam-cured mortar or concrete elements, showing the expansion caused by the delayed ettringite formation, is the proof that the aggregate surface plays the important role, in the destructive process.

However, the microstructure of the paste in the mortar with the limestone aggregate is compact [Fig. 3]. There is no microcracks



Rys. 1. Zmiany liniowe beleczek z zaprawy z piaskiem kwarcowym [1P] lub z kruszywem wapiennym [1W], w czasie

Fig. 1. Expansion of bars made of mortar with quartz sand [1P] or with limestone aggregate [1W], over time

wodowane chropowatością powierzchni ziaren kruszywa. Także zmniejszenie ekspansji można wyjaśnić tworzeniem uwodnionych węglanoglinianów wapnia w wyniku reakcji glinianów z cementem z wapniem, które wydatnie zmniejsza zawartość ettringitu w zaczynie. W związku z tym nie obserwuje się otoczek tej fazy wokół ziaren kruszywa.

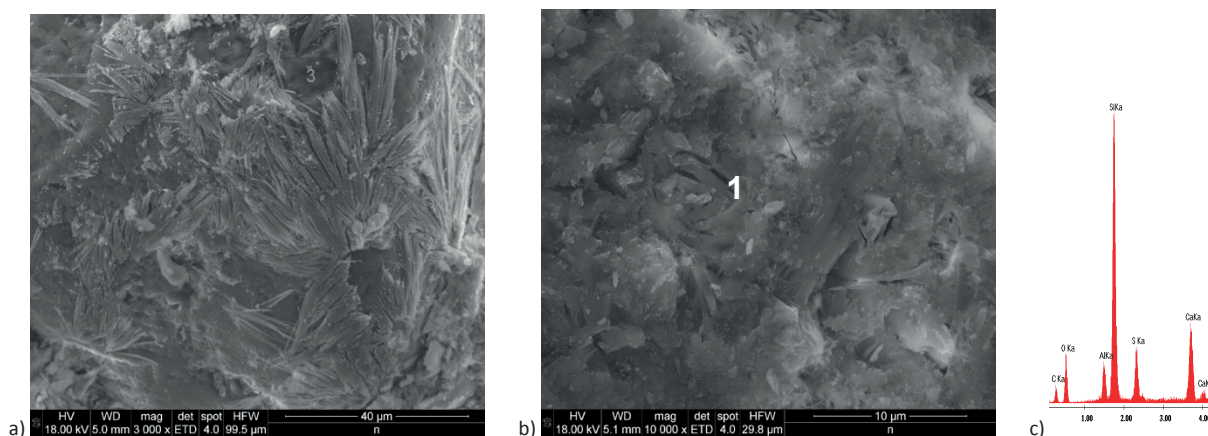
Zwarta mikrostruktura fazy C-S-H (rys. 3) w zaprawie z kruszywem wapiennym może sprzycać gromadzeniu większej ilości jonów siarczanowych, mogących spowodować wystąpienie ekspansji w późniejszym czasie. Rzeczywiście Yang i inni (4), opisują późniejsze wystąpienie ekspansji zaprawy z kruszywem wapiennym 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.

in the ITZ, and within the transition zone, hydrated calcium carboaluminates are appearing. Probably the reduction of the mortar expansion is influenced by the good bonding between the cement paste and the limestone aggregate grains, caused by the roughness of the aggregate grain surface. The decrease of the expansion can be also explained by the formation of the hydrated calcium carboaluminates, as the result of reactions of the aluminates originating from cement with the limestone, which significantly decrease the ettringite content in the paste. Therefore, no shells of ettringite are observed around the aggregate grains.

The compact microstructure of the C-S-H phase [Fig. 3] in the mortar with the limestone aggregate, can be favourable for the accumulating of the greater quantity of the sulphate ions, which can cause the expansion occurring, in the later time. Indeed, Yang et al. (4) describe the subsequent occurrence of expansion of the mortar with limestone aggregate and point to the important role of the microstructure, in the expansion mechanism. Also, the dense transition zone between the aggregate with the cement matrix makes it difficult to move the pore solution in this zone and hinders the formation of ettringite.

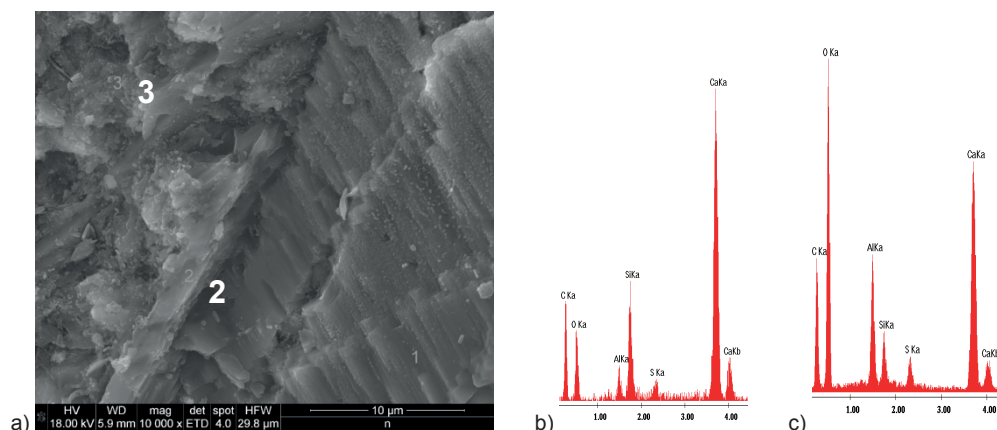
On the other hand, mortars with the addition of opal exhibit different properties. The expansion of both mortars with aggregate containing opal exceeds the limit expansion [0.1%] after 30 days of curing in water, however, after this period, mortar with quartz sand shows greater expansion, than the mortar with limestone aggregate [Fig. 4].

The comparison of the expansion of the quartz sand mortar with the addition of opal [4P] with the expansion of the sand mortar alone [1P] is shown in Fig. 5. The expansion of the mortar containing opal is approximately three times greater than the expansion of the mortar, without this additive. On the other hand, the comparison of the expansion of the mortar with limestone aggregate with the addition of opal [4W], with the expansion of the mortar without opal



Rys. 2. a) Ettringit na powierzchni ziarna piasku kwarcowego, b) skupiska ettringitu w obszarze zaczynu cementowego, c) mikroanaliza w obszarze ettringitu

Fig. 2. a) Ettringite on the surface of a quartz sand grain, b) ettringite clusters in the area of cement slurry, c) microanalysis in the area of ettringite



Rys. 3. a) Mikrostruktura zaprawy z kruszywem węglanowym; b) mikroanaliza zaczynu cementowego [punkt 3]; c) mikroanaliza w obszarze węglano-glinianu wapnia [punkt 2]

Fig. 3. a) The microstructure of the mortar with carbonate aggregate; b) microanalysis of cement paste [point 3]; c) microanalysis in the hydrated calcium carboaluminates region [point 2]

Natomiast inne właściwości wykazują zaprawy z dodatkiem opalu. Ekspansja obu zapraw z kruszywem zawierającym opal przekracza ekspansję graniczną [0,1%] już po 30 dniach dojrzewania w wodzie, jednak po tym okresie większą ekspansję wykazuje zaprawa z piaskiem kwarcowym niż z kruszywa wapiennego [rys. 4].

Porównanie ekspansji zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu [4P] z ekspansją zaprawy z samego piasku [1P], pokazano na rysunku 5. 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. Kruszywo wapienne zmniejsza bardzo znacznie ekspansję wynikającą z opóźnionego powstawania ettringitu, natomiast ma bardzo mały wpływ na ekspansję zaprawy spowodowaną reakcją opalu z alkali.

Obserwacje mikrostruktury zapraw wykazały, że w przypadku piasku z dodatkiem opalu, powstaje żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego [rys. 7]. W zaprawie z kruszywa wapiennego zanotowano zwartą strefę przejściową kruszywa z zaczynem, a ettringit tworzy tylko niewielkie skupienia w zaczynie cementowym [rys. 8]. Natomiast w zaprawie z piasku kwarcowego ettringit występuje głównie wokół ziaren kruszywa [rys. 9].

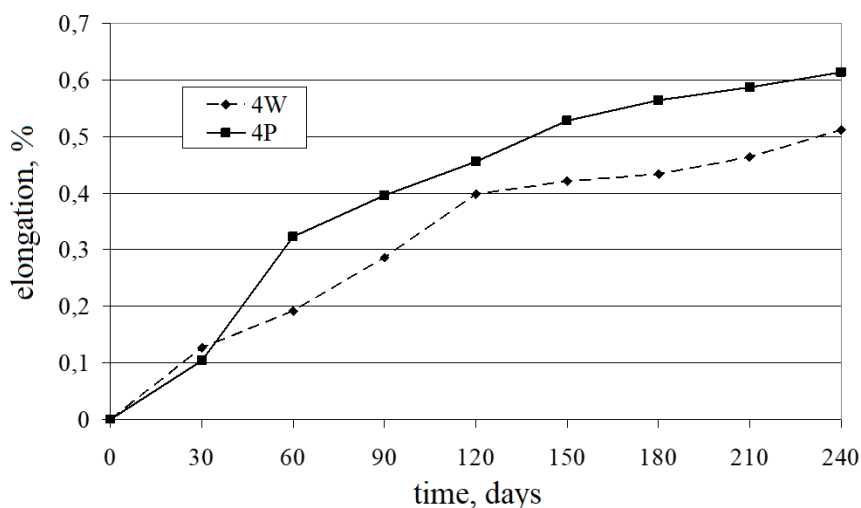
Dobre wiązanie między zaczynem cementowym i ziarnami kruszywa wapiennego, spowodowane chropowatością powierzchni ziaren piasku wapiennego, ma wpływ na znaczne zmniejszenie ekspansji zaprawy (6). Zmniejszenie ekspansji można także wyjaśnić tworzeniem mocnego wiązania między wapniem i zaczynem cementowym

[1W], showed that the expansion of the limestone mortar with the addition of opal, is about ten times greater than the expansion of the mortar from the limestone aggregate alone.

Limestone aggregate reduces the expansion resulting from the delayed formation of ettringite very significantly, while it has very little effect on the expansion of the mortar caused by the reaction of opal with alkali.

The observations of the mortar microstructure showed that in the case of sand with the addition of opal, a sodium-potassium-calcium silicate gel is formed [Fig. 7]. In the limestone aggregate mortar, a compact ITZ was noted, and the ettringite forms only small clusters within the cement paste [Fig. 8]. On the other hand, in the quartz sand mortar, ettringite occurs mainly around the aggregate grains [Fig. 9].

The good bond, between the cement mortar and limestone aggregates, caused by the rough surfaces of the limestone grains, have the influence on the significant decrease of the mortar expansion



Rys. 4. Ekspansja beleczek z zapraw z dodatkiem opalu: 4P - piasek kwarcowy, 4W kruszywo wapienne

Fig. 4. Expansion of mortar bars with the addition of opal: 4P - quartz sand, 4W limestone aggregate

(7), które przeciwdziała ciśnieniu ekspansji, oddzielającemu zaczyn cementowy od kruszywa. Badając wpływ rodzaju kruszywa wykazano, że zastosowanie piasków wapiennych zamiast kwarcowych, znacznie zmniejsza stopień ekspansji (8,9). Podobny, korzystny wpływ piasku wapiennego został również opisany w pracy Kurdowskiego i Duszaka (5), w której ekspansja była znacznie zmniejszona przez dodatek 15% piasku wapiennego i prawie wyeliminowana, przy 30 % dodatku.

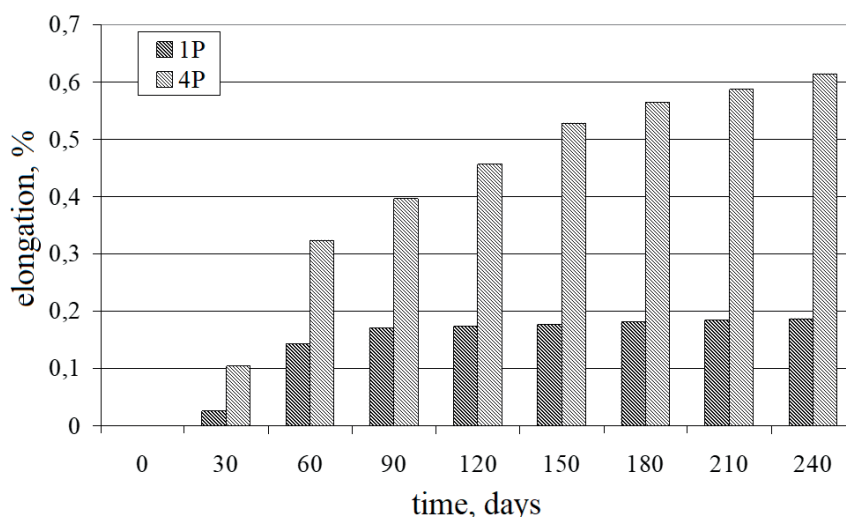
Także w pracach (2, 10) badając zniszczone podkłady kolejowe wykazano, że ettringit tworzy warstewki na powierzchni ziaren kruszywa krzemionkowego, w sposób podobny do pokazanego na rysunku 9. Jednak w innych publikacjach stwierdza się, że pierwotną przyczyną powstania rys była reakcja wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką, natomiast opóźnione powstawanie ettringitu zachodziło po tym procesie (11,12).

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

4. Wnioski

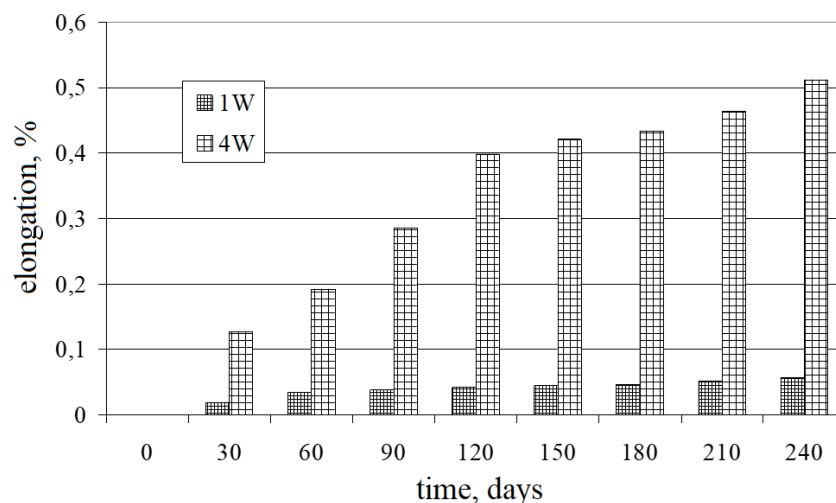
Przeprowadzone badania wykazały:

- znaczny wpływ rodzaju kruszywa na ekspansję spowodowaną opóźnionym powstawaniem ettringitu,
- kruszywo wapienne w tym przypadku wyraźnie zmniejsza ekspansję zaprawy [rys. 6], natomiast ma znacznie mniejszy wpływ na rozszerzalność beleczek wywołaną reakcją



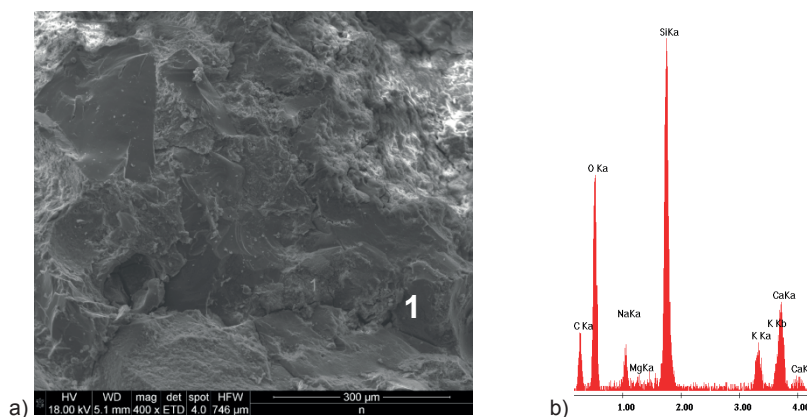
Rys. 5. Porównanie ekspansji beleczek z zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu [4P] z ekspansją zaprawy z samego piasku [1P]

Fig. 5. Comparison of the expansion of mortar bars made of quartz sand with the addition of opal [4P] with the expansion of the mortar without opal [1P]



Rys. 6. Porównanie ekspansji beleczek zapraw z piasku wapiennego: bez opalu [1W] i z jego dodatkiem [4 W]

Fig. 6. Comparison of the expansion of limestone sand mortar bars: without opal [1W] and with its addition [4 W]



Rys. 7. Mikrostruktura zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu [4P], a) żel krzemianu potasowo-sodowo-wapniowego w obszarze zajmowanym przez ziarno opalu, b) analiza w tym mikroobszarze [punkt 1].

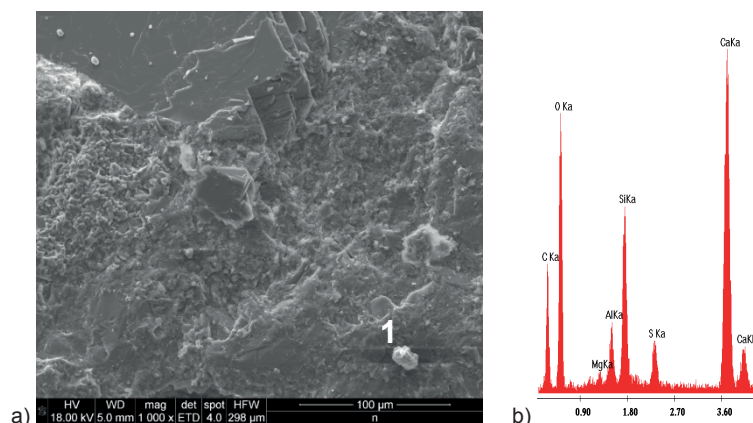
Fig. 7. Microstructure of quartz sand mortar with the addition of opal [4P]; a) potassium-sodium-calcium silicate gel in the area occupied by the opal grain, b) analysis in this micro-area [point 1].

wodorotlenków sodu i potasu z opalem. 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. W zaprawie z kruszywa wapiennego ettringit tworzy tylko niewielkie skupienia w zaczynie cementowym [rys. 8]. Zaprawa z kruszywa wapiennego z dodatkiem opalu zawiera produkty reakcji alkalia-krzemionka, odpowiedzialne za obserwowaną ekspansję,

- ekspansja zaprawy z piasku kwarcowego z dodatkiem opalu [4P] jest około trzy razy większa od ekspansji zaprawy, bez tego dodatku. Obserwacje mikrostruktury zapraw wykazały, że w przypadku piasku z dodatkiem opalu powstaje żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego [rys. 7], a ettringit występuje głównie wokół ziaren kruszywa [rys. 9] i jest również odpowiedzialny za ekspansję próbek.

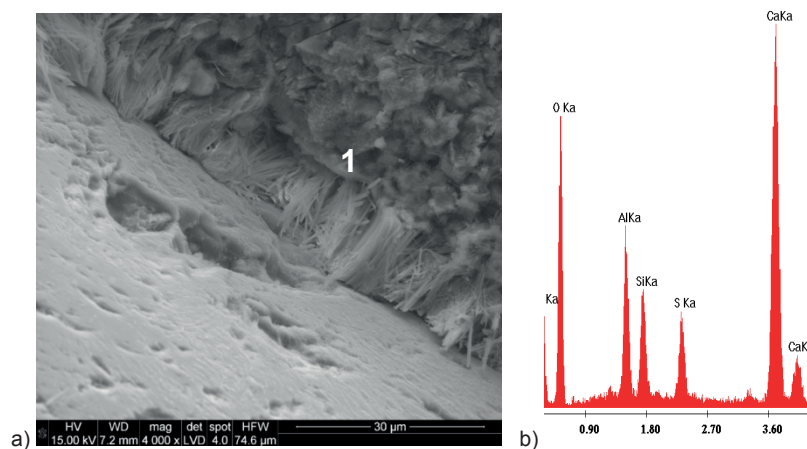
Literatura / References

1. Y. Fu, J. Ding, J.J. Beaudoin, Expansion of Portland Cement Mortar Due to Internal Sulfate Attack. *Cem. Concr. Res.* **27**(9), 1299-1306 (1997).
2. P.E. Grattan-Bellew, J.J. Beaudoin, V.G. Vallée, Effect of Aggregate Particle Size and Composition on Expansion of Mortar Bars Due to Delayed Ettringite Formation. *Cem. Concr. Res.* **28**(8), 1147-1156 (1998).
3. C.D. Lawrence, Mortar Expansions Due to Delayed Ettringite Formation: Effects of Curing Period and Temperature. *Cem. Concr. Res.* **25**(4), 903-914 (1995).
4. R. Yang, C.D. Lawrence, J.H. Sharp, Effect of Type of Aggregate on Delayed Ettringite Formation. *Adv. Cem. Res.* **11**(3), 119-132 (1999).
5. W. Kurdowski, S. Duszak, Effects of Cement Parameters on Expansion Associated with DEF, Proc. Inter. RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation, Villars, Switzerland, 229-234 (2002).
6. R. Yang, C.D. Lawrence, J.H. Sharp, Delayed Ettringite Formation in 4-year-old Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* **26**(11), 1649-1659 (1996).
7. M.C. Lewis, Heat Curing and Delayed Ettringite Formation in Concrete, Thesis (Ph.D.), University of London, 1996.
8. C.D. Lawrence, Laboratory Studies of Concrete Expansion Arising From Delayed Ettringite Formation. British Cement Association, Berks, United Kingdom, 1993.
9. C.D. Lawrence, Delayed Ettringite Formation: An Issue? in: Skalny, J., and Mindess, S. (Eds.), *Materials Science of Concrete IV*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 113-154, (1995).
10. W. Kurdowski, Korozja wywołana opóźnionym powstawaniem ettringitu, *Infrastruktura i Transport*, **4**, 88-89 (2011).



Rys. 8. a) Mikrostruktura zaprawy z kruszywa wapiennego z dodatkiem opalu [4W], b) analiza rentgenowska w mikroobszarze występowania ettringitu [punkt 1]; krzem i większa zawartość wapnia w analizie spowodowane wpływem otaczającej ettringit fazy C-S-H

Fig. 8. a) Microstructure of the limestone aggregate mortar with the addition of opal [4W]; b) X-ray analysis in the micro-area of ettringite [point 1]; silicon and increased calcium content in the analysis due to the influence of the C-S-H phase surrounding ettringite



Rys. 9. a) Warstewka ettringitu na ziarnie piasku (zaprawa 4P), b) analiza rentgenowska w mikroobszarze zajmowanym przez ettringit.

Fig. 9. a) The ettringite layer on the sand grain (mortar 4P), b) X-ray analysis in the micro-area occupied by ettringite

(6). The reduction in expansion can also be explained by the formation of a strong bond between the limestone and cement slurry (7), which counteracts the expansion pressure, separating the paste from the aggregate. Examination of the effect of the type of aggregate, has shown that the use of limestone sands, instead of quartz sands, significantly reduces the degree of expansion (8, 9). A similar, beneficial effect of limestone sand was also described in the work of Kurdowski and Duszak (5), in which the expansion was significantly reduced by the addition of 15% limestone sand and almost eliminated with the 30% addition.

Also in (2, 10), when examining damaged railway sleepers, it was shown that ettringite forms layers on the surface of silica aggregate grains in a manner similar to that shown in Fig. 9. However, in other publications it is stated that the primary cause of crack formation was the reaction of sodium and potassium hydroxides with silica, while delayed ettringite formation took place after this process (11,12).

11. J. Bensted, J. Munn, Delayed ettringite formation – a concise view. *Cem. Wapno Beton* **14**(5), 240-244 (2009).

12. Z. Owsiak, Znaczenie ettringitu towarzyszącego reakcji kruszywa z alkaliami w kilkuletnich zaprawach, *Cem. Wapno Beton* **12**(1), 40–46 (2007).

The results of the conducted experiment, concerning the explanation of the influence of the type of aggregate on the expansion caused by delayed ettringite formation, indicate a significant role of the type of aggregate, in this process.

4. Conclusions

The results of the experiments are permitting to draw the following conclusions:

- there is a significant influence of the type of aggregate on the expansion caused by delayed ettringite formation,
- limestone aggregate in this case significantly reduces the expansion of the mortar [Fig. 6], while it has a much smaller effect on expansion caused by the reaction of sodium and potassium hydroxides with opal. Comparison of the expansion of the mortar with limestone aggregate with the addition of opal [4W] with the expansion of mortar without opal [1W], showed that the expansion of the mortar with the addition of opal is approximately ten times greater than the expansion of mortar made of limestone aggregate alone. In limestone aggregate mortar, ettringite forms concentrations in the cement paste [Fig. 8]. Limestone aggregate mortar with the addition of opal contains alkali-silica reaction products, responsible for the observed expansion,
- the expansion of the quartz sand mortar with the addition of opal [4P], is about three times greater than the expansion of the mortar without this additive. Observations of the mortar microstructure showed that in the case of sand with the addition of opal, a sodium-potassium-calcium silicate gel is formed [Fig. 7], and ettringite occurs mainly around the aggregate grains [Fig. 9] and is also responsible for the expansion of the samples.