NRC Publications Archive
Archives des publications du CNRC

Volume stability of hydrated Portland cement phases exposed to aggressive solutions

Beaudoin, J. J.; Catinaud, S.; Marchand, J.; Sato, T.

This publication could be one of several versions: author's original, accepted manuscript or the publisher's version. / La version de cette publication peut être l'une des suivantes : la version prépublication de l'auteur, la version acceptée du manuscrit ou la version de l'éditeur.

Publisher's version / Version de l'éditeur:

L'industria italiana del Cemento, Dec 782, pp. 954-967, 2002-12-01

NRC Publications Record / Notice d'Archives des publications de CNRC:
https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=9d15a1c3-4344-4982-994b-c385faa1d809
https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=9d15a1c3-4344-4982-994b-c385faa1d809

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at
https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright
READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site
https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits
LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca. If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

Vous avez des questions? Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca.

National Research Council Canada
Conseil national de recherches Canada
Canada

NRC·CNRC Institute for Research in Construction
CNRC·NRC Institut de recherche en construction

http://www.nrc-cnrc.gc.ca/irc

Volume stability of hydrated Portland cement phases exposed to aggressive solutions

NRCC-38586

Beaudoin, J.J.; Catinaud, S.; Marchand, J.; Sato, T.

December 2002

A version of this document is published in / Une version de ce document se trouve dans:
L'industria italiana del Cemento, (782), Dec, pp. 954-967, December 01, 2002

The material in this document is covered by the provisions of the Copyright Act, by Canadian laws, policies, regulations and international agreements. Such provisions serve to identify the information source and, in specific instances, to prohibit reproduction of materials without written permission. For more information visit http://laws.justice.gc.ca/en/showtdm/cs/C-42

Les renseignements dans ce document sont protégés par la Loi sur le droit d'auteur, par les lois, les politiques et les règlements du Canada et des accords internationaux. Ces dispositions permettent d'identifier la source de l'information et, dans certains cas, d'interdire la copie de documents sans permission écrite. Pour obtenir de plus amples renseignements : http://lois.justice.gc.ca/fr/showtdm/cs/C-42

National Research Council Canada
Conseil national de recherches Canada
Canada

Stabilità volumetrica delle fasi di cemento Portland idrato esposte alle soluzioni aggressive
Volume stability of hydrated Portland cement phases exposed to aggressive solutions

Introduzione

La durabilità del calcestruzzo ed i suoi costituenti continuano a ricevere una significativa attenzione internazionale [1-3]. Il calcestruzzo esposto agli ambienti aggressivi come soluzioni acquose di cloruro o solfato spesso subisce un degrado come conseguenza di un eccessivo aumento di volume.

Fenomeni associati a processi di degrado, generalmente descritti con il termine di attacco solfatico hanno di recente ricevuto molta attenzione in Nord America a seguito di contestazioni legali. Skalny e Pierce hanno esaminato e discusso l'attacco solfatico in relazione ai fenomeni chimico-fisici coinvolti nelle prove di laboratorio e di campo [4]. Gli argomenti relativi all'attacco solfatico includono correttamente la separazione dei processi puramente fisici (per esempio cristallizzazione di sali solfatici alcalini all'interno dei pori) da quelli chimici che coinvolgono la decomposizione della pasta cementizia per effetto della penetrazione delle soluzioni solfatiche. Questi processi (di natura chimico-fisica) sono spesso aspetti di fenomeni che includono la crescita dei cristalli con generazione di pressione [5-10] ed il rigonfiamento colloidale [11-15]. I prodotti di reazione come l'ettringite ed il gesso si sono rivelati di fondamentale importanza nel meccanismo espansivo. Variazioni volumetriche rilevanti possono anche essere provocate dall'idratazione dei sali alcalini anidri a causa de maggior volume specifico dei sali idrati rispetto a quelli umidi.

Tutte le principali teorie sulle variazioni volumetriche sono state criticamente esaminate. La teoria della "pressione di cristallizzazione" è stata contrastata da Skalny e collaboratori [16]. Scherer, sulla base della termodinamica della crescita dei cristalli, critica l'assunto che cristalli compatti che si formano in pori piccoli generano un rigonfiamento maggiore che non quello provocato dai cristalli che si depositano all'interno delle fessure [17].

Un recente ed accurato esame di Brown e Taylor mostra i possibili meccanismi di espansione attraverso una loro valutazione critica [18]. Gli autori affermano che nella diversità dei diversi modi di vedere è implicita la mancanza di una comprensione globale dei fenomeni e la necessità di ulteriore ricerca sperimentale. I vari meccanismi descritti in questo articolo attribuiscono i fenomeni di espansione alla formazione di ettringite o a qualche forma di interazione con la fase C-S-H. Thorvaldson, in particolare, ritiene che le variazioni chimiche condizionano il gel di C-S-H in modo deteriorante, "mentre la formazione di materiale cristallino è solo marginale rispetto a questi processi di degrado" [19]. Ciò suggerisce che l'attacco chimico del C-S-H di per sè può essere espansivo, ma questa ipotesi deve essere ancora confermata.

Una teoria alternativa per spiegare l'espansione dei materiali porosi cementizi, ma anche di quelli non basati sul cemento, è stata proposta da Litvan [20]. Questa teoria collega la fonte di espansione ed il deterioramento relativo con il processo di dissoluzione dei solidi (accompagnato da un rilascio di energia deformazionale). Questa teo-

Introduction

The durability of concrete and its constituent phases continue to receive significant international attention [1-3]. Concrete exposed to aggressive environments such as aqueous chloride or sulfate solutions often sustains damage as a result of excessive volume change. Phenomena associated with the deterioration process generally described by the term sulfate attack have received much recent attention in North America due to litigation. Skalny and Pierce reviewed and discussed the sulfate attack issue with respect to the physico-chemical phenomena involved in both laboratory and field observation [4]. Sulfate attack issues discussed included the correctness of disassociating the purely physical (e.g. alkali-sulfate salt crystallizing in pores) and chemical processes involving decomposition of the cement paste by the penetrating sulfate solution. These processes (physico-chemical in nature) are often ascribed to phenomena that include crystal growth and pressure generation [5-10] and colloidal swelling [11-15]. Reaction products such as ettringite and gypsum have been considered to be central to the mechanisms involved. Large volume changes can also result from hydration of anhydrous alkali salts as the specific volume of the hydrated salt is significantly greater. These are considered by many to be non-classical.

All the principal theories of expansive volume change have been critiqued [16]. The "crystallization pressure" theory has been challenged by Skalny and co-workers [16]. Scherer argues on the basis of crystal growth energetics that it is likely that compact crystals occurring in small pores generate more swelling than larger crystals in open cracks [17].

A recent comprehensive review by Brown and Taylor summarizes some of the possible mechanisms of expansion and provides a critical appraisal [18]. They state that implicit in the diversity of these views is a lack of a universal understanding of the phenomena and a need for further experimental work. The various mechanisms outlined in their review generally describe deleterious expansion as having its origins in either the formation of crystalline phases such as ettringite or some form of interaction with the C-S-H phase. A particular view expressed by Thorvaldson was that chemical changes condition the gel (C-S-H) system in a deleterious manner, "while the formation of crystalline material is incidental to these reactions" [19]. This suggests that the chemical attack of C-S-H itself may be expansive, a view that remains to be validated.

An alternative theory for expansion of both non-cement-based and cement-based porous materials in aggressive media has been advanced by Litvan [20]. The theory attributes the solid dissolution process itself (and the accompanying strain energy release) as the source of expansion and damage. The evidence cited was based on the realization of strains in excess of 0.50 per cent for dissolution of porous glass in 0.4M NaOH solutions and 0.12 per cent for cement paste in 1.0 N HCl.

The intent of this paper is to explore the validity of extending a

J.J. Beaudoin*, S. Catinaud**, J. Marchand** and T. Sato***
* Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0R6
** Laval University, Department of Civil Engineering, Québec G1S 2Y8
*** University of Ottawa, Department of Civil Engineering, Ottawa, Ontario K1N 6N5

ia è stata supportata dalla realizzazione di deformazioni oltre lo 0.50% a seguito della dissoluzione di vetro poroso in soluzione 0.4 m di NaOH ed oltre lo 0.12% di pasta cementizia in soluzione 1 N di HCl.

Lo scopo del presente articolo è quello di verificare la possibilità di estendere la teoria della dissoluzione anche ai fenomeni di espansione dei sistemi cementizi inclusi quelle in forma di solidi compattati a base di C-S-H puro ed ettringite, cemento Portland idrato e C_3S e due componenti formati da C_3S idrato, cemento Portland idrato ed ettringite, C_3S idrato ed ettringite. La ricerca è stata mirata a determinare la stabilità volumetrica dei sistemi compattati in varie soluzioni di solfati e cloruri.

Va precisato che lo scopo di questa ricerca non è quello di passare in rassegna ed interpretare tutti i possibili meccanismi di espansione dei quali ce ne sono molti) che portano ad degrado dei sistemi cementizi. L'obiettivo è solo quello di introdurre i dati sperimentali derivati dalle misure di variazione di lunghezza di questi materiali e di verificare se essi suggeriscono l'esistenza di un altro meccanismo di degrado che non è stato ampiamente considerato. Misure di degrado che non siano misure di variazione di lunghezza non rientrano nello scopo di questa ricerca.

Instabilità volumetrica dei solidi porosi

Il cambio di volume dei solidi porosi, cioé della pasta di cemento a seguito dell'attacco chimico, è stata riportata in numerose ricerche [20]. La variazione di lunghezza di vetro poroso a seguito della dissoluzione in una soluzione 0.2 di NaOH e di paste di cemento immerso in soluzioni 1.0 N di HCl e la lisciviazione di vetro poroso in acido e di pasta di cemento in glicole etilenico sono state mostrate da Litvan essere molto simili [21].

La pressione osmotica, la pressione di cristallizzazione, la pressione disgiungente, e la formazione del gel seguita da adsorbimento di acqua sono state suggerite essere cause di espansione volumetrica della pasta di cemento a seguito di attacco chimico. Nessuna di queste teorie è universalmente accettata. E' anche probabile che più di un meccanismo sia operativo in questa situazione.

Recenti lavori di autori sulla dissoluzione di cristalli singoli di gesso e di brucite in soluzione acquosa hanno indicato che il processo è di natura espansiva [22]. Questo sembrerebbe minimizzare l'importanza relativa della pressione osmotica come una forza motrice capace di provocare espansione in certe condizioni.

La matrice solida di per sè non è stata generalmente considerata responsabile per il cambiamento volumetrico, ma è stata assunta espandersi passivamente in risposta ad una pressione interna generatasi nello spazio vuoto. Variazioni che avvengono sulla superficie, sia in forma di adsorbimento di ioni che di dissoluzioni di entrambi i costituenti di una matrice non omogenea o di una porzione dell'interno solido, provocano un espansione di una grandezza che può

dissolution theory for expansion to cement systems comprised of pressure compacted solid bodies of phase pure C-S-H and ettringite, hydrated Portland cement and C_3S and two component mixtures of hydrated C_3S, hydrated Portland cement and ettringite and hydrated C_3S and ettringite. The investigation was designed to determine the volume stability of the compacted systems in various sulfate and chloride solutions.

It is explicitly stated here that the purpose of the paper is not to enumerate and explain all possible mechanisms of expansion (of which there are many) leading to the deterioration of cement systems. It is simply to introduce experimental data derived from length change measurements of these materials which strongly suggests the existence of an additional mechanism that has not been widely considered. Measures of deterioration other than length change are beyond the scope of this investigation and are not considered.

Volume instability of porous solids

Volume change of porous solids, e.g., cement paste due to chemical attack, has been reported in numerous studies [20]. The length change of porous glass due to dissolution in 0.2N NaOH solution and cement paste immersed in 1.0N aqueous HCl and leaching of porous glass in acid and cement paste in ethylene glycol have been shown by Litvan to be remarkably similar [21].

Osmotic pressure, crystallization pressure, disjoining pressure, and gel formation followed by water adsorption have all been suggested as causes of volume expansion of cement paste on chemical attack. None of these theories is universally accepted. It is also likely that more than one mechanism is operative in a given situation.

Recent work by the authors on the dissolution of single crystals of gypsum and brucite in aqueous solution indicated that the process was expansive [22]. This would appear to minimize the relative importance of osmotic pressure as an a priori driving force for expansion under certain conditions.

The solid matrix itself has not generally been considered responsible for volume change, but was assumed to expand passively in response to an internal pressure generated in the void space. Changes occurring on the surface, whether sorption of ions or dissolution of either a constituent of a non-homogeneous matrix or a portion of the entire solid, result in expansion of a magnitude that can induce cracking. It appears that such alteration of the surface energy is sufficient for an expansive pressure to become dominant. Litvan has asserted that this assumption offers a simple and unified explanation of a number of deterioration processes in cement systems leading to excessive volume instability and cracking [21].

The character of the length-change curves of porous glass in NaOH solution is dependent on the concentration of the alkali and thickness of the specimen. The results suggest that dissolution of glass leads to expansion and that surface reaction and chemisorption lead to

indurre la fessurazione. Sembra che questa alterazione dell'energia superficiale sia sufficiente perchè una pressione espansiva diventi fenomeno dominante. Litvan ha trovato che questa assunzione offre una spiegazione semplice ed unitaria di un gran numero di processi di degrado nei sistemi cementizi che portano ad una eccessiva instabilità volumetrica ed alla fessurazione [21].
Il carattere delle curve relative alla variazione di lunghezza di vetro poroso in soluzione di NaOH dipende dalla concentrazione degli alcali e dallo spessore del provino. I risultati suggeriscono che la dissoluzione del vetro porta ad una espansione e che la superficie di reazione ed il chemiadsorbimento portino ad una contrazione. Una regione di deformazione costante nella curva variazione di lunghezza in funzione del tempo che segua una iniziale espansione (6.4 M NaOH) può essere attribuita ad opposte azioni, cioé alla dissoluzione che provoca espansione e all'adsorbimento che provoca contrazione. Le più grandi espansioni si verificano proprio prima del collasso poiché la parte interna non influenzata del vetro contrasta l'espansione del campione. Così quando il nucleo è ridotto ad un valore molto piccolo o addirittura zero, il contrasto viene rimosso. La contrazione indotta dall'adsorbimento dipende dalla concentrazione dei silicati della soluzione (cioé la quantità di vetro già dissolta), il tempo disponibile per le speci a diffondere verso l'interno del provino, e la dimensione del volume di vetro che non si è sciolto nel quale l'adsorbimento può ancora avvenire. Così l'espansione è dominante nell'ultima fase della dissoluzione mentre l'adsorbimento e la conseguente contrazione aumenta nel corso della dissoluzione raggiungendo un massimo in una fase intermedia.

Compatti di minerali cementizi idrati come modelli strutturali

L'uso di polveri compattate idrate o anidre di cemento per formare dei solidi da studiare come modello per il comportamento ingegneristico è stato ben confermato [23,24]. Sembra che i legami che si sono formati durante la reazione di idratazione siano simili a quelli che si sono formati mediante compattazione. Si è arguito che i legami tra le particelle siano di tipo contatto tra solido e solido che sono responsabili per il limitato rigonfiamento delle paste cementizie. Questi legami appaiono essere di tale natura che essi possono essere rotti e ricomposti senza che ci sia una permanente diminuzione nella prestazione meccanica. Appare pertanto che la conclusione tratta dalle prestazioni dei sistemi cementizi compattati possa essere considerata rappresentativa di quelli che si ottengono nei materiali idratati normalmente. Questo facilita lo studio di questi materiali con un ampio intervallo di composizione. La validità di usare sistemi compattati per ricerche sulla durabilità dei materiali cementizi è stata confermata di recente [22]. Questi studi coinvolgono il confronto della variazione di lunghezza dei sistemi compattati e non compattati (paste di cemento, brucite, gesso, cloruro di sodio) nelle soluzioni acquose.

contraction. A saddle effect or region of constant strain in the length change – time curve following an initial expansion (6.4 M NaOH solution) can be attributed to opposing actions, i.e., dissolution, causing expansion, and adsorption, causing contraction. The largest expansions occur just before collapse because the unaffected core of the glass restricts expansion of the specimen. Thus, when the core is reduced to a minimum or zero, the restraint is removed. The adsorption induced contraction depends on the silicate concentration of the solution (i.e., the amount of glass already dissolved), the time available for the species to diffuse to the interior of the specimen, and the size of the undissolved glass volume in which adsorption takes place. Thus, expansion is dominant in the last phase of dissolution while adsorption and the resulting contraction increases during the course of dissolution, reaching a maximum value at an intermediate phase.

Compacts of hydrated cement minerals as structural models

The use of compacted powders of unhydrated or hydrated cement minerals to form solid bodies for use in studies of engineering behavior is now well established [23, 24]. It is apparent that the bonds formed during the hydration reaction are similar to those formed by compaction. It has been argued that the interparticle bonds are solid-to-solid contacts which are responsible for the limited swelling of cement paste. These bonds appear to be of such a nature that they can be broken and remade without suffering a permanent decrease in mechanical performance. It is therefore apparent that conclusions drawn from the performance of compacted cement systems can be considered representative of those obtained on insitu hydrated materials. This facilitates study of these materials with a wide range of composition-based parameters.
The validity of using compacts for durability investigation of cement-based materials has recently been confirmed [22]. These studies involved the comparison of the length change behavior of compacted and non-compacted materials (e.g. cement paste, brucite, gypsum, sodium chloride) in aqueous solutions.

Experimental

Materials

Portland Cement: Type 10 Portland cement was used. The composition (mass %) was as follows: SiO_2 (20); Al_2O_3 (4.2); Fe_2O_3 (3.0); CaO (62.4); MgO (2.4); SO_3 (3.3); Na_2O (0.2); K_2O (0.9); LOI (2.7).
C-S-H: six phase pure C-S-H preparations were supplied by Ciment Lafarge. C/S ratios were 0.68, 0.87, 0.99, 1.17, 1.26 and 1.49.
C_3S: Triclinic C_3S was supplied by CTL Inc., Skokie Illinois.
Ettringite: Phase pure ettringite was prepared by a method described by Struble and Brown [25].

Parte sperimentale

Materiali

Cemento Portland: E' stato usato un cemento Portland tipo 10 secondo le normative canadesi). La composizione in % in peso ha dato i seguenti risultati: SiO_2 (20); Al_2O_3 (4.2); Fe_2O_3 (3.0); CaO (62.4); MgO (2.4); SO_3 (3.3); Na_2O (0.2); K_2O (0.9); Perdita al fuoco (2.7).
C-S-H: sei fasi pure di C-S-H (fornite dalla Ciment Lafarge). I rapporti C/S erano di 0.68; 0.87; 0.99; 1.17; 1.26 e 1.49.
C_3S: un C_3S triclinico (fornito dalla CTL Inc., Skokie, Illinois).
Ettringite: una fase pura di ettringite è stata preparata con il metodo descritto da Struble e Brown [25].
Reagenti: reagenti puri di nitrato di ammonio, cloruro di magnesio, solfato di magnesio, cloruro di sodio, sono stati usati per preparare le soluzioni acquose utilizzate nelle prove.

Compatti

Solidi porosi in forma di dischi circolari (32 mm di diametro e 1 mm di spessore) sono solitamente preparati per compattazione delle polveri ad una pressione fino a 1350 MPa. I compatti sono stati preparati dai materiali di partenza riportati nella Tabella 1. I compatti usati in questo studio sono stati pressati ad una pressione che varia tra i 250 ed i 350 MPa.

Soluzioni

Le soluzioni di nitrato d'ammonio, cloruro di magnesio, solfato di magnesio e cloruro di sodio sono state preparate sciogliendo il sale nell'acqua distillata nelle quantità di concentrazioni di 60 g/L e 180 g/L. Acqua distillata ed acqua satura di calce sono state anche usate in questo esperimento.

Misure di variazioni di lunghezza

I prismi (5x25x1 mm) furono ricavati per taglio dai campioni di dischetto compattato e furono montati su estensometri Tuckerman modificati (accuratezza della deformazione di 1 μm).
Questi prismi furono posti nelle soluzioni di prova (in modo da immergere completamente i provini) e furono eseguite in continuo misure di variazione di lunghezza.

Misura di porosità

La maggior parte delle polveri compattate usate in questa ricerca

Reagents: Reagent grade ammonium nitrate, magnesium chloride, magnesium sulfate, sodium chloride were used to prepare the aqueous test solutions.

Compacts

Porous bodies in the form of circular discs (32 mm in diameter x 1 mm thick) were prepared by powder compaction at pressures up to 1350 MPa. Compacts were prepared from the starting materials listed in Table 1. Compacts used in this study were generally prepared at pressures between 250 and 350 MPa.

Solutions

Ammonium nitrate, magnesium chloride, magnesium sulfate and sodium chloride solutions were prepared by dissolving the given salt in distilled water in amounts giving concentrations of 60 g/L and 180 g/L. Distilled water and lime-saturated water were also used in the experiment.

Length change measurements

Prisms (5 x 25 x 1 mm) were cut from the compacted disc samples and mounted on modified Tuckerman extensometers (accurate to 1 microstrain).
These were placed in the test solutions (so that the specimens were completely immersed) and length change measurements were monitored continuously.

Porosity measurements

The majority of the compacts used in this study were prepared at

TABELLA/*TABLE* 1

Materiali di partenza per la realizzazione dei compatti
Starting materials for compact samples

Pasta (a/c = 0.50) di cemento Portland macinata. La pasta è stata macinata in particelle di dimensioni comprese tra 30 – 50 μm. / *Ground Portland Cement Paste (w/c = 0.50). Paste was ground to particle sizes in the range 30 – 50 μm*
Miscela di polveri di ettringite/pasta di cemento: 0,10,20,30% di ettringite / *Mixtures of Ettringite/Cement Paste Powders: 0, 10, 20, 30% ettringite*
Polvere di C-S-H – sei campioni preparati con rapporti C/S pari a 0.68, 0.87, 0.99, 1.17, 1.26, 1.49 / *C-S-H Powder – six preparations prepared at C/S ratios of 0.68, 0.87, 0.99, 1.17, 1.26, 1.49*
Pasta (acqua/solido = 0.50) di C_3S macinata. La pasta è stata macinata in particelle di dimensioni comprese tra 30 – 50 μm. / Ground C_3S Paste (water/solids = 0.50). / *Paste was ground to particle sizes in the range of 30 – 50 μm*
Miscela di polveri di ettringite e pasta di C_3S: 0, 10, 20, 30% di ettringite / *Mixtures of Ettringite/C_3S Paste Powders: 0, 10, 20, 30% ettringite*
Polvere di ettringite/ *Ettringite Powder*

sono state preparate ad una pressione da 250 a 350 MPa. Questo ha provocato la produzione di solidi porosi con una porosità che andava dal 29.8 al 37.2% (Tabella 2) con una eccezione dei compatti di idrossido di calcio che avevano una porosità di circa 25%.
I valori di porosità furono calcolati conoscendo la massa del compatto, il volume apparente del compatto, la percentuale di ciascun componente e la densità dei solidi di ciascun componente nel compatto. Alcuni valori di porosità furono ottenuti utilizzando porosimetri a mercurio e questi valori sono simili a quelli ottenuti mediante il calcolo.

pressures of 250 to 350 MPa. This resulted in the production of porous bodies with porosity values ranging from 29.8 – 37.2% (Table 2) with the exception of the CH compacts which had porosity values of approximately 25.0%.
Porosity values were calculated knowing the mass of the compact, the apparent volume of the compact, the mass percentage of each component and the solid density values of each component in the compact. A few porosity values were obtained using mercury porosimetry and these values were similar to those obtained by calculation.

Interazione delle paste di cemento portland idratato e paste di C_3S con soluzioni di solfato e di cloruro

Un breve commento di queste interazioni potrebbe essere utile. L'espansione del calcestruzzo esposta alle soluzioni solfatiche è generalmente associato con la formazione di ettringite ed in minor misura con quella del gesso. Le reazioni che coinvolgono l'interazione della pasta cementizia con le soluzioni di solfato di sodio (Na_2SO_4)e di magnesio ($MgSO_4$) sono caratteristicamente diverse [26]. Nella soluzione di Na_2SO_4 l'ettringite si forma inizialmente ed è seguita da una dissoluzione del $Ca(OH)_2$ e da una decalcificazione del C-S-H. Nella soluzione di $MgSO_4$ si formano la brucite, il gesso e gli idrati di silicato di magnesio. Il pH è generalmente ridotto dalla richiesta di OH^-. La stabilità del C-S-H, delle fasi alluminatiche e dell'ettringite sono significativamente influenzate da questo ambiente. E' possibile che il gesso precipitato giochi un ruolo nei processi espansivi.
La formazione di $Mg_2Cl(OH)_3 \cdot H_2O$ e $Mg_2Si_2O_3(OH)_4$ è stata associata con grandi espansioni in soluzioni di $MgCl_2$ (180 g/L) [27].
Studi precedenti di paste di C_3S ben idratate in $MgCl_2$ e $MgSO_4$ hanno indicato che la dissoluzione di $Ca(OH)_2$ era il principale processo di degrado [28]. La totale dissoluzione del $Ca(OH)_2$ (provini spessi 1 mm) avvenivano dopo circa 90 giorni in soluzione di cloruro (da 20 g/L a 180 g/L). Si è suggerito che il cloroallumianto che si forma nel sistema acqua(C_3S+C_3A+gesso) esposto ad una soluzione di cloruro non sia un componente espansivo e che le grandi espansioni siano invece da collegarsi con le interazioni del C-S-H.

Interaction of hydrated portland cement paste and C_3S paste with sulphate and chloride solution

A brief commentary on these interactions would appear to be warranted. Expansion of concretes exposed to sulfate solutions has generally been associated with the formation of ettringite and to a lesser extent to that of gypsum. Reactions involving interactions of cement paste with Na_2SO_4 and $MgSO_4$ solutions are characteristically different [26]. In Na_2SO_4 solution ettringite is initially formed followed by the dissolution of $Ca(OH)_2$ and the decalcification of C-S-H. In $MgSO_4$ solution brucite, gypsum and magnesium silicate hydrates form. The pH is generally lowered due to the demand for OH^-. The stability of C-S-H, aluminate phases and ettringite are significantly

Risultati e discussioni

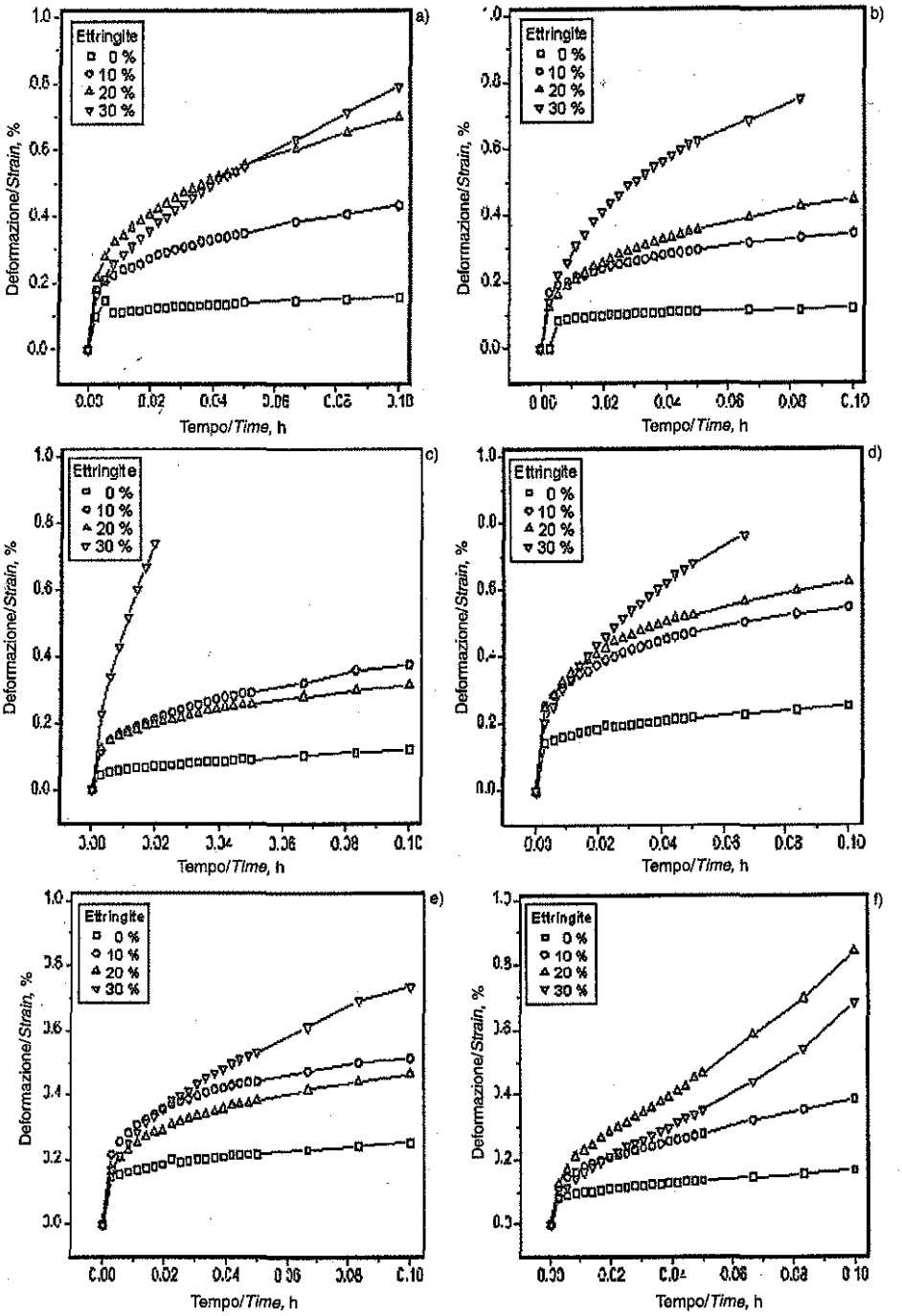
Miscele di ettringite con paste di C_3S compattate

Le variazioni di cambiamento lineare (ad un ora) per le paste di C_3S compattato e per le miscele di ettringite con paste di C_3S compattato (Figura 1a – 1f) sono riportate nella Tabella 3. La pasta di C_3S di riferimento (0% ettringite) espandeva molto nella soluzione satura di calce (0.40%) e meno nella soluzione di $MgSO_4$ (0.23%). In ogni

TABELLA/*TABLE* 2

Valori di porosità per i diversi sistemi compattati
Porosity values for the various compacted systems

Sistema/*System*	Porosità/*Porosity*, %
Compatti di C-S-H /*C-S-H compacts*	
C/S = 0.68	36.6
C/S = 0.87	36.2
C/S = 0.99	37.2
C/S = 1.17	36.7
C/S = 1.26	29.8
C/S = 1.49	32.7
Compatti di pasta di cemento *Cement-Paste Compact*	38.0
Compatti di pasta di C_3S *C_3S Paste Compact*	33.0
Compatti di CH *CH Compact*	25.0
Compatti di ettringite *Ettringite Compact*	31.7
Compatti di pasta di cemento-ettringite *Cement Paste-Ettringite Compacts*	33.0 – 36.7
Compatti di pasta di C_3S e ettringite *C_3S Paste-Ettringite Compacts*	30.2 – 32.9



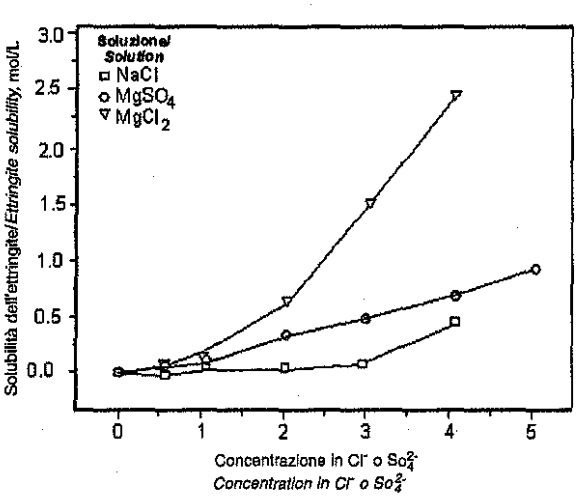
- (a) Compatti di polveri di pasta di cemento-ettringite in soluzione di NaCl (60 g/l); (b) Compatti di polveri di pasta di cemento-ettringite in soluzione di $MgSO_4$ (60 g/L); (c) Compatti di polveri di pasta di cemento-ettringite one di $MgCl_2$ (60 g/L); (d) Compatti di polveri di pasta di cemento-ettringite in soluzione di acqua satura di calce; (e) Compatti di polveri di pasta di cemento-ettringite in acqua distillata; (f) Compatti di polveri di pasta di -ettringite in soluzione di NH_4NO_3 (60 g/L).
- *(a) C_3S paste – ettringite compacts in NaCl solution (60 g/L); (b) C_3S paste – ettringite compacts in $MgSO_4$ solution (60 g/L); (c) C_3S paste – ettringite compacts in $MgCl_2$ solution (60 g/L); (d) C_3S paste – ettringite compacts in saturated r; (e) C_3S paste – ettringite compacts in distilled water; (f) C_3S paste ettringite compacts in NH_4NO_3 solution (60 g/L);*

soluzione la presenza di ettringite nella miscela binaria faceva aumentare significativamente la quantità di espansione in relazione alla pasta di C_3S che non conteneva ettrigite. La differenza andava dal 77.5% al 300% per espansioni nelle soluzioni rispettivamente di $MgSO_4$ed NaCl con un tenore di 10% di ettringite in peso.

Sono state eseguite soluzioni numeriche per studiare la solubilità dell'ettringite in varie soluzioni di sali. Queste simulazioni furono condotte usando un codice geochimico (chiamato SIMUL) sviluppato da Eric Reardon [29]. Il modello può essere usato per investigare l'equilibrio termodinamico tra i vari solidi solitamente trovati nei sistemi cementizi e le soluzioni ioniche. Gli effetti delle attività ioniche vengono tenuti in conto per utilizzare l'equazione di Pitzer. L'informazione sui vari solidi presenti ed i prodotti di solubilità considerati per la simulazione si possono trovare nelle Tabelle 4 e 5. La solubilità dell'ettringite sia nella soluzione di NaCl che in quella di $MgSO_4$ (come indicato nella Figura 2) è relativamente bassa in confronto a quella in cloruro di magnesio (particolarmente alle alte concentrazioni cioé > 2 mol/L).

La solubilità dell'ettringite sia in NaCl che in $MgSO_4$ è relativamente bassa rispetto a quella del cloruro di magnesio (determinata mediante la simulazione di Reardon [27]). Le espansioni delle miscele di ettringite con pasta di C_3S, tuttavia, nella soluzione di $MgCl_2$ sono grandi e simili a quelle nella soluzione di NaCl specialmente ad una concentrazione del 30%. Le significative espansioni delle miscele pasta di C_3S-ettringite in quest'ultima soluzione potrebbero perciò essere attribuite in gran parte alla fase C-S-H. L'effetto della formazione di brucite o del cloroalluminato nelle soluzioni di prova sembrerebbero essere insignificanti.

L'espansione della pura fase ettringitica (nei primi secondi) nella



● Fig. 2 - Solubilità dell'ettringite in varie soluzioni.
● Fig. 2 - Solubility of ettringite in various solutions.

affected in this environment. It is possible that precipitated gypsum plays a role in the expansive process.

The formation of $Mg_2Cl(OH)_3 \cdot H_2O$ and $Mg_2Si_2O_3(OH)_4$ has been associated with large expansions in concentrated $MgCl_2$ solutions (180 g/L) [27].

TABELLA/*TABLE* 3

Espansione (a 1 ora*) di compatti di miscele di pasta di C_3S-ettringite in varie soluzioni saline

Expansion (5) of compacted C_3S paste – ettringite mixtures (at 1 h*) in various salt solutions

Soluzione *Solution*	0% Ettringite	10% Ettringite	20% Ettringite	30% Ettringite
$MgCl_2$	0.27	0.80	0.76	0.80 (0.01 h)
NaCl	0.30	0.90	0.80 (0.12 h)	0.88 (0.12 h)
$MgSO_4$	0.23	0.58	0.80	0.75 (0.10 h)
Acqua satura di calce *Lime-Sat. Water*	0.40	0.71	0.70 (0.20 h)	0.90 (0.20 h)
Acqua distillata *Distilled Water*	0.28	0.72	0.80	0.70 (0.08 h)
NH_4NO_3	0.31	0.90 (0.35 h)	0.83 (0.10 h)	0.81 (0.12 h)

* Salvo diversa indicazione riportata tra parentesi / *Unless otherwise indicated in brackets*

TABELLA/*TABLE* 4

Fasi solide considerate per le simulazioni*

Solid phases considered for the simulations*

Soluzione salina *Salt Solution*	Ettringite	Gibbsite	Sale di Friedel *Friedel's Salt*	Gesso *Gypsum*	Brucite
NaCl	X	X	X	X	
$MgCl_2$	X	X	X	X	X
$MgSO_4$	X	X		X	X

* I risultati sono dipendenti dalle concentrazione della soluzione/*Results are dependent on the concentration of the solution*

TABELLA/*TABLE* 5

Solubilità (log ksp) dei prodotti considerate per le simulazioni

Solubility products (log ksp) considered in the simulations

Fase/*Phase*	Log Ksp
Ettringite	- 44.9
Gibbsite	- 0.9
Sale di Friedel / *Friedel's Salt*	- 31.6
Gesso / *Gypsum*	- 4.6
Brucite	- 10.9

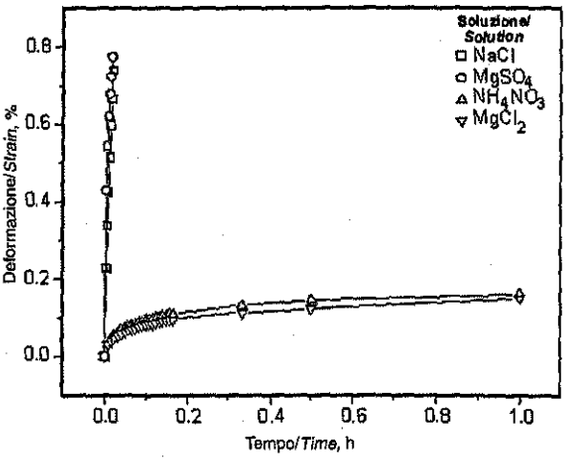
Previous studies of well hydrated C_3S paste in $MgCl_2$ and $MgSO_4$ solutions indicated that the dissolution of $Ca(OH)_2$ was a principal

oluzione di $MgSO_4$ è più grande dello 0.8%, similmente a quello he si è trovato nella soluzione di NaCl (Figura 3). L'osservazione er le miscele di ettringite a base di C_3S contenente il 10-30% di ttringite suggerisce che il ruolo di quest'ultima sia predominante ispetto a quella del C-S-H nella soluzione di cloruro di sodio e di olfato di magnesio malgrado la bassa solubilità dell'ettringite in ueste soluzioni. La grande espansione delle miscele di pasta di $_3S$ con ettringite nella soluzione di cloruro di magnesio sembra ssere influenzata, nella fase del C-S-H, di più che nelle altre oluzioni poiché l'ettringite espande poco in soluzioni di cloruro di agnesio.

espansione nella soluzione di $MgCl_2$ può perciò essere il risulto della interazione dello ione cloro con il C-S-H. La solubilità ell'ettringite in soluzione di cloruro di magnesio è simile a quel- in cloruro di sodio ed inoltre l'espansione di ettringite in que- ultima è significativamente maggiore. Si può ricordare che le ontrazioni del vetro poroso in mezzi aggressivi è stata attribuita l'adsorbimento dei prodotti di reazione sulla superficie del soli- originale [20]. L'effetto netto dell'espansione dovuto alla dis- oluzione ed alla contrazione provocata dai fenomeni di adsorbi- ento (per esempio brucite quando si trova nella soluzione di $_2Cl_2$) può spiegare la ridotta espansione dell'ettringite nella oluzione di $MgCl_2$. L'ettringite di per sé è molto più solubile ella soluzione di $MgSO_4$ che non nella soluzione di cloruro di odio ed elevate espansioni avvengono sia nelle miscele di ettrin- te con la pasta di C_3S sia nell' l'ettringite stessa in contatto con soluzione solfatica. L'espansione osservata per le miscele che ontengono dal 20 al 30% di ettringite sono tutte maggiori dello 7% e con quelle al 30% di ettringite si raggiunge questo valore ella variazione di lunghezza entro pochi minuti di esposizione. Il gnificato di queste enormi espansioni può essere messo in rela- one con il contesto notando che le variazioni isotermiche di lun- ezza delle paste di C_3S degassate allo stato secco indicano che 50% di umidità si può raggiungere una espansione dello 0.4% 0]. Questo valore di deformazione è già stato trovato in provini ondizionati al 50% di umidità relativa. Lo 0.7% è in aggiunta a uesto valore. Inoltre, l'esposizione all'acqua con 100% di UR uò spiegare solo in parte l'espansione addizionale di circa 10%.

ella pasta di cemento la capacità legante del cloruro è minore uando la pasta si immerge in NaCl che non in $CaCl_2$ o $MgCl_2$ per un mpio intervallo di concentrazioni. L'intrusione del cloruro all'inter- della pasta di C_3S può avvenire in modo maggiore nelle soluzioni cloruro di sodio [31]. Questo processo può essere più espansivo e non quello che risulta dalla interazione dei C-S-H con gli altri ni.

compatti di ettringite con pasta di C_3S espandevano significativa- ente sia nelle soluzioni sature di calcio che in acqua distillata igura 1d ed 1e). L'espansione era direttamente correlata con la antità di ettringite nella miscela. La velocità iniziale di espansio-



• Fig. 3 - Compatti di ettringite in varie soluzioni (60 g/L).
• Fig. 3 - Ettringite compacts in various solutions (60 g/L).

degradation process [28]. Total dissolution of $Ca(OH)_2$ (in 1 mm thick specimens) occurred after about 90 days in the chloride solutions (20 g/L to 180 g/L). It has been suggested the chloroaluminate formed in the (C_3S + C_3A + gypsum) – water system exposed to chloride solution is not an expansive component and that the observed large expansions are linked to interactions with C-S-H.

Results and discussion

Compacted C_3S paste – ettringite mixtures

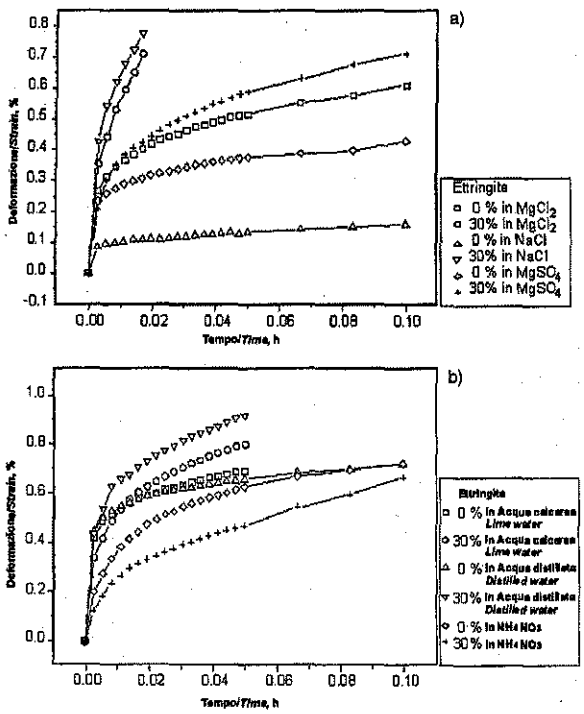
The length change results (at one hour) for compacted C_3S paste and compacted C_3S paste-ettringite mixtures (see Figure 1(a) – 1(f)) are presented in Table 3. The control C_3S paste (0% ettringite) expanded most in lime saturated water (0.40%) and least in the $MgSO_4$ solution (0.23%). In every solution the presence of ettringite in the binary mixture significantly increased the amount of expansion relative to the C_3S paste containing no ettringite. The difference ranged from 77.5 to 300% for expansion in the $MgSO_4$ and NaCl solutions respectively at the 10% (by mass of total solids) ettringite level.

Numerical simulations were carried out to study the solubility of ettringite in various salt solutions. These simulations were run using a geochemical code (called SIMUL) developed by Eric Reardon [29]. The code can be used to investigate the thermodynamic equilibrium between the various solid phases usually found in hydrated cement systems and an ionic solution. Ionic activity effects are accounted for using Pitzer's equation. Information on the various solid phases and solubility products considered for the simulations can be found in Tables 4 and 5. The solubility of ettringite in both NaCl and $MgSO_4$ (as indicated in Figure 2) is relatively low compared to that in $MgCl_2$

ne era maggiore nella esposizione alla soluzione satura di calce. L'espansione era anche maggiore quando i compatti di riferimento venivano immersi in acqua satura di calce. La variazione di lunghezza netta nella decalcificazione del C-S-H coinvolge la sovrapposizione degli effetti di intrusione e di variazione di energia superficiale a seguito della dissoluzione dell'idrossido di calcio. Gli effetti della intrusione in acqua satura di calce possono contribuire molto più che in acqua distillata.

Miscele di ettringite con pasta di cemento compattate

I risultati sulle variazioni di lunghezza durante i primi sei minuti per le miscele di ettringite con le paste di cemento sono mostrate nella Tabella 6 (si vedano anche le Figure 4a e 4b). L'espansione della pasta di cemento in tutte le soluzioni (con l'eccezione della soluzione NaCl) va da 0.42% nella soluzione $MgCl_2$ ad oltre 0.80% nella soluzione di $MgSO_4$. L'espansione nella soluzione di NaCl è stata significativamente minore (0.15%). Questo è contrario a quanto si è osservato nelle paste di C_3S dove (con l'eccezione dell'espansione di 0.27% in acqua satura di calce) le espansioni erano simili per tutte le soluzioni (0.12-0.17%) e sostanzialmente meno di quanto si era



● Fig. 4 - (a) Compatti di pasta di cemento ed ettringite in varie soluzioni saline (60 g/L); (b) Compatti di pasta di cemento ed ettringite in soluzione di NH_4NO_3 (60 g/L) o acqua.
● *Fig. 4 - (a) Cement paste – Ettringite compacts in various salt solutions (60 g/L); (b) Cement paste – Ettringite compacts in NH_4NO_3 and water solution (60 g/L).*

TABELLA/*TABLE* 6

Espansione (ad 1 ora*) dei compatti delle miscele di pasta di cemento portland-ettringite e altre miscele cementizie in diverse soluzioni saline

Expansion (%) of compacted of portland cement paste - ettringite mixtures (at 1h*) and other cement mixed systems in various salt solutions

Soluzione *Solution*	Pasta di cemento *Cement paste*	Pasta di C_3S *C_3S Paste*	Pasta di cemento + 30% di ettringite *Cement Paste + 30% ettringite*	Pasta di C_3S + 30% di ettringite *C_3S Paste + 30% ettringite*	Ettringite
NaCl	0.15	0.15	>0.80	0.88 (0.12 h)	>0.80
$MgCl_2$	0.60	0.12	>0.80	0.80 (0.01 h)	0.05
$MgSO_4$	>0.42	0.12	0.70	0.75	>0.88
Acqua satura di calce *Lime-Sat. Water*	0.75	0.27	0.80	0.80 (0.10 h)	0.80
Acqua distillata *Distilled Water*	0.70	0.16	0.70	0.75 (0.18 h)	—
NH_4NO_3	0.70	0.17	0.65	0.65	0.10

*Salvo diversa indicazione riportata tra parentesi / *Unless otherwise indicated in brackets*

(particularly at high concentrations – i.e. > 2 mol/L).
The solubility of ettringite in both NaCl and $MgSO_4$ is relatively low compared to that in $MgCl_2$ (determined using the Reardon simulation [27]). Expansions (of the C_3S paste-ettringite mixture) however in the $MgCl_2$ solution are large and similar to that in the NaCl solution especially at the 30% level. The significant expansions of the C_3S paste – ettringite mixtures in the latter solution might therefore be attributed largely to the C-S-H phase. The effect of brucite or chloroaluminate formation in the test solutions would appear to be insignificant.
The expansion of phase pure ettringite itself (in the first few seconds) in the $MgSO_4$ solution is greater than 0.8%, similar to that in NaCl solution, Figure 3. The observation for C_3S paste-ettringite mixtures containing 10-30% ettringite suggests that the role of ettringite is more predominant than that of the C-S-H in the sodium chloride and magnesium sulfate solutions in spite of the lower solubility of ettringite in these solutions. The large expansion of C_3S paste-ettringite mixtures in $MgCl_2$ solutions appears to be more greatly influenced by the C-S-H phase than other solutions as ettringite itself expands little in magenesium chloride solution.
The expansion in the $MgCl_2$ solution may therefore be a result of the chloride ion interaction with the C-S-H. The solubility of ettringite in $MgCl_2$ solution is similar to that in the NaCl solution yet expansion of ettringite in the latter is significantly greater. It is recalled that contractions of porous glass in aggressive media have been attributed to adsorption of reaction products on surfaces of the original solids [20]. The net effect of expansion due to dissolution and contraction due to adsorption phenomena (e.g. brucite in the case of $MgCl_2$ solution)

osservato per le paste di cemento. Questo suggerisce che nella pasta di cemento le fasi alluminose hanno un ruolo critico durante l'espansione. Le espansioni nella soluzione satura di calce sono maggiori per la pasta di cemento (0.75%) che non per le paste di C_3S (0.27%). L'immersione in soluzione di solfato di magnesio produce una maggiore espansione tra le paste di cemento. Questo è contrario alla osservazione sulla pasta di C_3S dove non ci sono presenti fasi alluminose.

Miscele di pasta di C_3S e pasta di cemento contenente il 30% di ettringite sono molto espansive (più o meno uguali in grandezza) in tutte le soluzioni. La iniziale velocità di espansione per i primi minuti è massima nelle soluzioni di $MgCl_2$ ed NaCl sia per il sistema ettringite-pasta di C_3S che per i sistemi ettringite-pasta di cemento. L'espansione dell'ettringite pura è maggiore dello 0.80% per tutte le soluzioni eccetto che per quelle di $MgCl_2$ e NH_4NO_3. Ciò suggerisce che il contributo all' espansione delle miscele da queste soluzioni specifiche sia prevelentemente dovuto all'interazione con la pasta stessa di C_3S o di cemento poichè i valori di espansione delle miscele sono simili ed elevati (>0.70%).

Compatti di idrossido di calcio

I valori di espansione dei compatti di idrossido di calcio ad un'ora, immersi nelle soluzioni di prova, sono mostrati in Tabella 7. I valori di nitrato di ammonio, cloruro di magnesio, acqua distillata, ed acqua satura di calce sono 0.80, 0.65, 0.55 e 0.45% rispettivamente. L'espansione dei compatti in soluzione satura di calce è apparentemente anomalo poiché la dissoluzione non dovrebbe avvenire. La possibilità di un effetto del doppio strato in queste soluzioni è sotto investigazione usando le tecniche di NMR da parte degli autori [32]. Questi valori eccedono i corrispondenti valori delle paste di C_3S (Tabella 3) suggerendo che il contributo relativo dell'idrossido di cal-

TABELLA/*TABLE* 7

Espansione (%) ad 1 ora dei compatti di idrossido di calcio in varie soluzioni saline

Expansion (%) of compacted calcium hydroxide at 1h in various salt solutions

Soluzione/*Solution*	Espansione/*Expansion*
$MgCl_2$	0.65
NaCl	0.30
$MgSO_4$	0.11
Acqua satura di calce/ *Lime-Sat. Water*	0.45
Acqua distillata / *Distilled Water*	0.55
NH_4NO_3	0.85 (180 s)

may account for the reduced expansion of ettringite in the $MgCl_2$ solution. Ettringite itself is more soluble in the $MgSO_4$ solution than the sodium chloride solution and large expansions occur for both the C_3S paste – ettringite mixtures and ettringite itself in the sulfate solution. The expansions observed for the mixtures containing 20 and 30% ettringite are all greater than 0.70% with those at the 30% level attaining this amount of length change within the first few minutes of exposure. The significance of these large expansions can be put into context by noting that length change isotherms of C_3S pastes outgassed to the dry state indicate that at 50% humidity an expansion of 0.40% is realized [30]. This amount of strain is already realized in specimens conditioned at 50% humidity. The 0.70% is in addition to this value. Further wetting to 100% RH accounts only for an additional expansion of about 0.10%.

In cement paste the binding capacity of chloride is less when the paste is immersed in NaCl as opposed to $CaCl_2$ or $MgCl_2$ over a wide range of concentration. In C_3S paste intercalation the chloride ion may be greater in the sodium chloride solution [31]. This process may be more expansive than that which results from the interaction of C-S-H with other ions.

C_3S paste - ettringite compacts expanded significantly in both lime-saturated water and distilled water (Figure 1(d) and 1(e). Expansion was directly related to the amount of ettringite in the mixture. The initial rate of expansion was greater for exposure in lime-saturated water. Expansion was also greater for the control compacts immersed in lime-saturated water. The net length change of the decalcification of C-S-H involves the superposition of intercalation effects and change in surface energy due to dissolution of CH. In lime-water the intercalation effects may contribute more than in distilled water.

Compacted cement paste – ettringite mixtures

The length change results (in the first six minutes) for the cement paste – ettringite mixtures are given in Table 6 (see also Figures 4a and 4b). Expansion of cement paste in all solutions (with the exception of the NaCl solution) ranges from 0.42% for the $MgCl_2$ solution to >0.80% for the $MgSO_4$ solution. Expansion in the NaCl solution was significantly less at 0.15%. This is contrary to that observed for the C_3S paste where (with the exception of the 0.27% expansion in lime-water solution) expansions are similar for all solutions (0.12 to 0.17%) and substantially less than that observed for cement paste. This suggests that in cement paste the aluminate phases do have a critical role in expansion. The expansions in lime-water solution are greater for cement paste (0.75%) than for the C_3S paste (0.27%). Immersion in $MgSO_4$ solution produces the largest expansion in cement paste. This is contrary to observations for the C_3S paste where no aluminate reactants are present.

Mixtures of both C_3S paste and cement paste containing 30% ettringite are very expansive (similar in magnitude) in all solutions. The initial

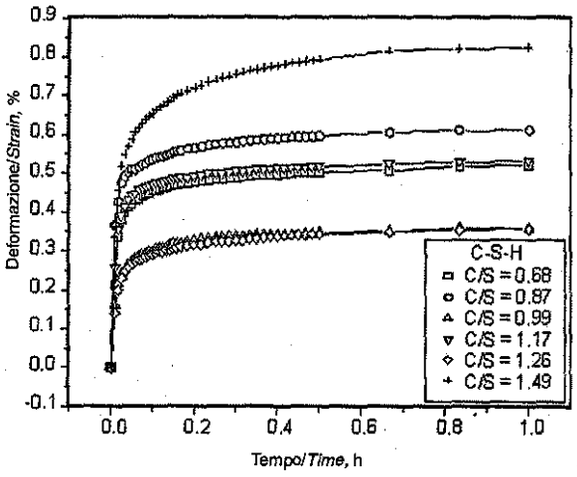
cio delle paste di C_3S è maggiore di quello del C-S-H. Valori di espansione in NaCl ed $MgSO_4$ sono 0.30 e 0.11% rispettivamente. Questi risultati indicano che nella soluzione di NaCl il contributo di C-S-H e del CH sono simili. Il contributo del C-S-H all'espansione appare essere maggiore che non quello del CH nella seconda soluzione. L'immersione dell'idrossido di calcio nelle soluzioni di nitrato di ammonio provoca grandi espansioni maggiori dello 0.80% nel giro di pochi minuti.

La soluzione di nitrato di ammonio ha un effetto molto più grande sull'idrossido di calcio che non sull'ettringite. Questa è la ragione per la quale anche nei compatti di 30% di ettringite con le paste di cemento il materiale espande significativamente (0.65% nei primi 6 minuti) anche se l'espansione dell'ettringite è relativamente bassa in questa soluzione. L'effetto della soluzione di nitrato di ammonio sull'espansione della pasta di C_3S è tuttavia significativamente enfatizzato dall'aggiunta di ettringite anche se l'espansione di quest'ultima è relativamente modesta. Questo comportamento apparentemente anomalo è difficile da spiegare.

Compatti di C-S-H

L'ammonio nitrato è stato usato come agente lisciviante negli studi dell'interfaccia pasta-aggregato nei sistemi cementizi [33]. Esso appare essere molto efficace nel lisciviare l'idrossido di calcio e nel decalcificare il C-S-H (Figura 5).

L'espansione dei sistemi di C-S-H compattato nei primi 6 minuti nella soluzione di ammonio nitrato dipende dal rapporto C/S (Tabella 8 e Figura 5). La massima espansione osservata si è ottenuta per il



• Fig. 5 - Compatti di C-S-H immersi immediatamente in una soluzione di NH_4NO_3 (60 g/L).
• *Fig. 5 - C-S-H Compacts placed immediately in NH_4NO_3 solution (60 g/L).*

rate of expansion (in the first minute is greatest in the $MgCl_2$ and NaCl solutions for both the C_3S paste – ettringite and cement paste – ettringite systems.

The expansion of phase pure ettringite is >0.80% for all solutions except the $MgCl_2$ and NH_4NO_3 solutions. This suggests that the contribution to the expansion of mixtures from these specific solutions is predominantly from interactions with the paste (C_3S or cement) itself since the values of expansion of the mixtures are similar and large (>0.70%).

Calcium hydroxide compacts

The expansion values of calcium hydroxide compacts (at one hour) immersed in the test solutions are given in Table 7. The values in ammonium nitrate, $MgCl_2$ solution, distilled water and lime-saturated water are 0.80, 0.65, 0.55 and 0.45% respectively. Expansion of the compacts in saturated calcium hydroxide solution is apparently anomolous as dissolution should not occur. The possibility of a double-layer effect in this solution is being investigated (using NMR techniques) by the authors [32]. These values exceed the corresponding values of C_3S paste (Table 3) suggesting that the relative contribution of the CH in C_3S paste is greater than that of the C-S-H. Values of expansion in NaCl and $MgSO_4$ solutions are 0.30 and 0.11% respectively. These results indicate that in NaCl solution the contribution of C-S-H and CH are similar. The contribution of C-S-H to expansion appears to be much greater than CH in the latter solution. Immersion of CH in NH_4NO_3 solution results in large expansions greater than 0.80% in a few minutes.

The NH_4NO_3 solution has a much larger effect on CH than it does on ettringite. This is the reason why even in the cement-paste-30% ettringite compact system the material expands significantly (0.65% in the first 6 minutes) even though the expansion of ettringite is relatively low in this solution. The effect of NH_4NO_3 solution on the expansion of C_3S paste is however significantly enhanced by the addition of ettringite even though expansion of the latter is relatively small. This apparently anomalous behavior is difficult to explain.

TABELLA/*TABLE* 8

Espanzione ad 1 ora dei compatti di C-S-H in una soluzione di NH_4NO_3 (60 g/L)

Expansion of compacted C-S-H at 1h in NH_4NO_3 solution (60 g/L)

C/S	Espansione/*Expansion*
0.68	0.46
0.87	0.55
0.99	0.32
1.17	0.48
1.26	0.29
1.49	0.65

eparato di C-S-H con C/S = 1.49 (0.65%). Questo è molto simile al alore di C/S osservato nel C-S-H del cemento Portland. Sembra che dissoluzione del C-S-H nelle paste di cemento immerse in nitrato ammonio contribuisca significativamente all'espansione come si è à precedentemente detto. Il ruolo del C-S-H nell'espansione delle aste di C_3S è complesso. Le differenze possono essere attribuite alle ariazioni nel rapporto C/S. Valori del rapporto C/S molto elevati, per sempio 1.72, sono stati anche riportati [34]. La dipendenza dell'e-pansione in funzione del rapporto C/S è mostrato in Tabella 5 con alori che vanno dallo 0.29 allo 0.65%.

onclusioni

- La dissoluzione di ettringite in una soluzione appare essere espansiva.
- La solubilità relativa dell'ettringite nelle soluzione di NaCl, $MgSO_4$ ed $MgCl_2$ non è direttamente correlabile con l'espansione osservata. L'espansione netta è probabilmente da mettere in relazione con la sovrapposizione dell'espansione alla dissoluzione ed alla contrazione dovuta all'adsorbimento dei prodotti di reazione sulle superfici solide.
- La formazione di brucite e cloroalluminato nelle miscele di ettringite con pasta di C_3S esposte alle soluzioni di NaCl, $MgSO_4$ ed $MgCl_2$ non appare contribuire significativamente all'espansione.
- Il ruolo del C-S-H nelle miscele di ettringite con paste di C_3S appare essere maggiore quando sono immerse nelle soluzioni di $MgCl_2$ piuttosto che in quelle di NaCl ed $MgSO_4$.
- La decalcificazione del C-S-H è un fattore significativo nel degrado delle paste di C_3S immerse in soluzioni saline di NaCl, $MgSO_4$ ed $MgCl_2$.
- L'intrusione degli ioni cloruro all'interno del C-S-H può contribuire ad azioni espansive di paste di C_3S immerse in soluzione di cloruro. L'effetto può essere molto più pronunciato nelle soluzioni di NaCl.
- L'espansione nei sistemi formati da ettringite con paste di cemento Portland sono significativamente maggiori che per le miscele di paste di C_3S e ciò suggerisce che il componente della pasta di cemento che gioca un ruolo determinante nell'espansione è la fase alluminosa.
- Il contributo all'espansione delle miscele ettringite-pasta di cemento immerse in soluzione di $MgCl_2$ ed NH_4NO_3 è predominantemente derivante dall'espansione della pasta di cemento stessa poiché l'espansione dell' ettringite è bassa in queste soluzioni.
- L'espansione dei compatti di CH immersi nelle soluzioni di prova è enorme. Questo suggerisce che il contributo alla variazione volumetrica del CH può essere tanto elevato quanto quello del C-S-H.

C-S-H compacts

Ammonium nitrate has been used as a leaching agent in studies of the paste-aggregate interface in cement-based materials [33]. It appears to be very effective in leaching CH and decalcifying C-S-H (Figure 5). The expansion of the compacted C-S-H itself (in the first 6 minutes) in ammonium nitrate solution is dependent on C/S ratio (see Table 8 and Figure 5). The maximum expansion observed was for the C-S-H preparation, C/S = 1.49 (0.65%). This is similar to the values of C/S ratio observed for C-S-H in hydrated Portland cement. It is apparent that the dissolution of C-S-H in cement paste immersed in ammonium nitrate contributes significantly to expansion as alluded to previously. The role of C-S-H in the expansion of the C_3S paste is complex. Differences may be attributed to variation in C/S ratio. Values of C/S ratio as high as 1.72 have been reported [34]. The sensitivity of expansion to C/S ratio is indicated in Table 5 with the values ranging from 0.29 to 0.65%.

Conclusions

1. *The dissolution of ettringite solid bodies in the solutions studied is expansive.*
2. *The relative solubility of ettringite in NaCl, $MgSO_4$ and $MgCl_2$ solutions is not directly related to the observed expansion. The net expansion is likely a superposition of expansion due to dissolution and contraction due to adsorption of reaction products on solid surfaces.*
3. *The formation of brucite and the chloroaluminate phase in C_3S paste-ettringite mixtures exposed to NaCl, $MgSO_4$ and $MgCl_2$ solutions does not appear to contribute significantly to expansion.*
4. *The role of the C-S-H in the expansion of C_3S paste–ettringite mixtures appears to be greater for immersion in $MgCl_2$ solution than in NaCl and $MgSO_4$ solutions.*
5. *Decalcification of C-S-H is a significant factor in the degradation of C_3S paste immersed in NaCl, $MgSO_4$ and $MgCl_2$ salt solutions.*
6. *Intercalation of chloride ion into the C-S-H may contribute to expansive action of C_3S pastes immersed in chloride solutions. The effect may be more pronounced in NaCl solution.*
7. *Expansions in Portland cement paste-ettringite mixtures are significantly larger than for the C_3S paste mixtures suggesting that in the cement paste component the aluminate phases have a significant role in the expansion.*
8. *The contribution to expansion of cement paste-ettringite mixtures immersed in $MgCl_2$ and NH_4NO_3 solutions is predominantly from the paste itself since expansion of phase pure ettringite is low in these solutions.*
9. *The expansion of CH compacts immersed in the test solutions is large. This suggests that the contribution of CH to volume stability can be as significant as that of C-S-H.*

10. La dissoluzione del C-S-H nei mezzi aggressivi è un processo espansivo per come è evidenziato dalle misure di cambiamenti di lunghezza di compatti di C-S-H in soluzioni di nitrato d'ammonio. La grandezza dell'espansione dipende dal rapporto C/S.

10. The dissolution of C-S-H in aggressive media is an expansive process as evidenced by the length change measurements of compacted C-S-H in ammonium nitrate solutions. The magnitude of expansion is dependent on C/S ratio.

Bibliografia/*References*

[1] G.M. IDORN in Proceedings of Seminar on Sulfate Attack Mechanisms, Québec, October 1998, Materials Science of Concrete – Sulfate Attack Mechanisms, edited by J. Skalny and J. Marchand, (American Ceramic Society, Westerville, 2000) p. 65.
[2] M. EGLINTON in "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" (Arnold Press, London, 1998) p. 299.
[3] W.G. HIME and B. MATHER, Cem. Concr. Res., 29 (1999) 789.
[4] J. SKALNY and J.S. PIERCE in Proceedings of Seminar on Sulfate Attack Mechanisms, Québec, October 1998, Materials Science of Concrete – Sulfate Attack Mechanisms, edited by J. Skalny and J. Marchand, (American Ceramic Society, Westerville, 2000) p. 49.
[5] M. COHEN, Cem. Concr. Res., 13 (1983) 809.
[6] P.P. BUDNIKOV and I.V. KRAVEHENKO, in Proceedings of the 5th International Symposium Chemistry of Cement, Tokyo, August 1968, S.N. Vol 4, p. 319.
[7] M. OKUSHIMA, R. KONDO, H. MUGURUMA and Y. ONO, in 5th International Symposium Chemistry of Cement, Tokyo, August 1968, S.N. Vol 4, p. 419.
[8] K. OGAWA and D.M. ROY, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 101.
[9] G.L. KALOUSEK and E. BENTON, J. Amer. Concr. Inst. 67 (1970) 187.
[10] P. XIE and J.J. BEAUDOIN, Cem. Concr. Res. 22 (1992) 631.
[11] P.K. MEHTA, Cem. Concr. Res. 3 (1973) 651.
[12] P.K. MEHTA, Cem. Concr. Res. 13 (1983) 401.
[13] P.K. MEHTA, Cem. Concr. Res. 3 (1973) 1.
[14] P.K. MEHTA and F. HU, J. Amer. Cer. Soc. 61, (1978) 179.
[15] P.K. MEHTA and S. WANG, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 121.
[16] J. SKALNY, V. JOHANSEN, N. THAULOW and Y.A. PALOMO, Materiales de Construccion 46 (1996) 6.
[17] G.W. SCHERER, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1347.
[18] P.W. BROWN and H.F.W. TAYLOR, in Proceedings of Seminar on Sulfate Attack Mechanisms, Québec, October 1998, edited by J. Skalny and J. Marchand (American Ceramic Society, Westerville, 2000) p. 73.
[19] T. THORVALDSON, in Proceedings of the 3rd International Symposium Chemistry of Cement, (Cem. Concr. Assoc., London, 1954) p. 436.
[20] G.G. LITVAN, in Proceedings of the 7th International Congress Chemistry of Cement, Paris, 1980, S.N. Part I, 3, p. VII-46.
[21] G.G. LITVAN, J. Matls. Sci. 19 (1984) 2473.
[22] J.J. BEAUDOIN, L. RAKI and J. MARCHAND, *The Validity of Using Compacts for Durability Investigation of Cement-Based Materials*, unpublished results.
[23] R.F. FELDMAN and P.J. SEREDA, Matls. And Struct. 1 (1968) 509.
[24] R.F. FELDMAN, P.J. SEREDA and V.S. RAMACHANDRAN, High. Res. Rea. 62 (1964) 106.
[25] L.J. STRUBLE and P.W. BROWN, *An evaluation of ettringite and related compounds for use in solar energy storage*, NBSIR 82-253, USA, U.S. Dept. of Commerce, (1982) p. 11.
[26] P.W. BROWN and S. BADGER, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1535.
[27] S. CATINAUD, J.J. BEAUDOIN and J. MARCHAND, *Volume stability of cement-based systems containing aluminate in magnesium-based solutions*, Cem. Concr. Res. (submitted).
[28] S. CATINAUD, J.J. BEAUDOIN, J. MARCHAND, *Influence of calcium carbonate addition on volume stability of C_3S paste in various salt solutions*, Cem. Concr. Res. (submitted).
[29] E.J. REARDON, Cem. Concr. Res. 20 (1990) 175.
[30] R.F. FELDMAN, in Proceedings of the 5th International Symposium Chemistry of Cement, Tokyo, August 1968, S.N. Vol 3, p 53.
[31] V.S. RAMACHANDRAN, Matls. And Struct. 4, (1971) 3.
[32] J.J. BEAUDOIN, S. CATINAUD and J. MARCHAND, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 149.
[33] C. CARDE and R. FRANCOIS, Cem. Concr. Res. 27 (1997) 971.
[34] H.F.W. TAYLOR, "Chemistry of Cement" (Academic Press, London, 1990), p. 475.