



WIESŁAW KURDOWSKI, wkurdowski@immb.com.pl

HENRYK SZELAĞ, h.szelağ@icimb.pl

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział w Krakowie

KOROZJA BETONU WYWOŁANA OPÓŹNIONYM POWSTAWANIEM ETTRINGITU

CONCRETE DESTRUCTION CAUSED BY DELAYED ETTRINGITE FORMATION

Streszczenie Opóźnione powstawanie ettringitu (OPE) jest mniej znaną formą korozji betonu, która została wykryta w poddawanych obróbce termicznej podkładach kolejowych. W temperaturze wyższej od 70°C ettringit może nie być trwały i tworzy się on po dłuższym czasie, w stwardniałym betonie. Opisano czynniki wpływające na OPE i podano metody zapobiegania jego szkodliwemu wpływowi. Przedstawiono przypadki zniszczenia filarów i oczepów w kilku mostach we Francji. Powodem był samoczynny wzrost temperatury tych elementów betonowych spowodowany ciepłem hydratacji cementu.

Abstract Delayed ettringite formation (DEF) is a less known inner concrete corrosion mechanism, which was found in heat treated rail-way sleepers. At temperature higher than 70°C ettringite is not stable and its formation takes place after longer time, in hardened concrete. The factors influencing DEF were presented and the measures to avoid its formation were discussed. The cases of five bridges piers and capping beams destruction due to DEF were described. The reason was increase of temperature of these concrete elements caused by hydration heat of rapid hardening cements.

1. Wstęp

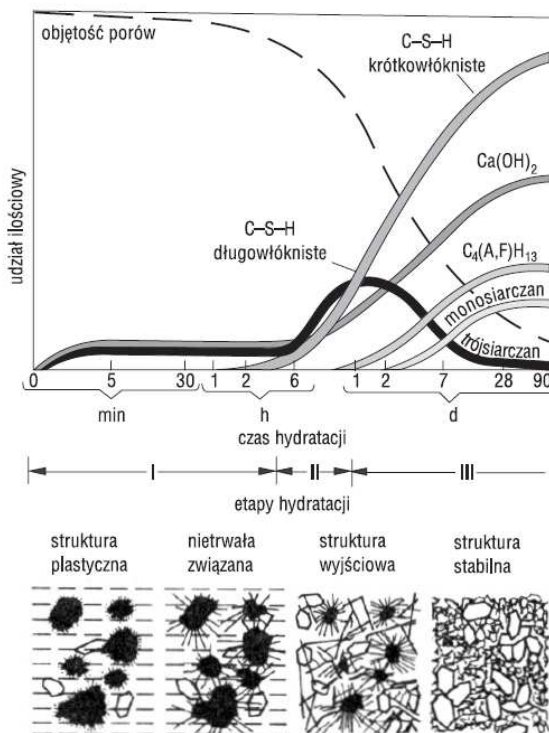
Trwałość i związana z tym długowieczność betonu ma podstawowe znaczenie w technologii tego kompozytu. Z tego powodu zagadnienie przyczyn zniszczenia betonu należy do problemów bardzo często dyskutowanych, a Konferencja „Awarie” stanowi jeden ze spektakularnych dowodów popularności tej tematyki. Omawiając przyczyny zniszczenia betonu porusza się przede wszystkim korozję zewnętrzną, w tym głównie siarczanową, karbonatyzację i działanie mrozu. Natomiast najwięcej uwagi w zakresie korozji wewnętrznej poświęca się reakcji kruszyw z alkaliami, a czasem, analizując przyczyny pojawienia się spękań betonu, wysuwa się jako przyczynę przekroczenie zawartości siarczanów. To ostatnie zagadnienie wiąże się z pobieraniem za małej próbki betonu do badań kontrolnych, w której w związku z tym przeważa zaczyn, co stanowi przyczynę znajdowania w tej próbce za dużej ilości SO_3 [1].

W zakresie występowania spękań betonu za mało uwagi zwraca się na problem nagrzewania się betonu w trakcie hydratacji cementu, przy czym zapomina się, że do betonów masywnych trzeba już zaliczać elementy konstrukcji o wymiarach 600×600 mm. Pomijanie, bądź niedocenianie, nagrzewania się betonu w pierwszych dniach po ułożeniu jest tym dziwniejsze, że jest doskonała monografia Kiernożyckiego [2] na ten temat więc zagadnienie to powinno być doskonale znane.

Artykuł jest poświęcony mało znanej formie degradacji betonu, a mianowicie opóźnionemu powstawaniu ettringitu.

2. Opóźnione powstawanie ettringitu

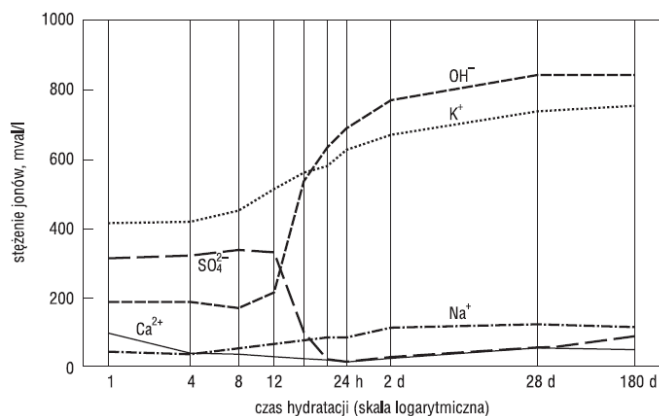
Jak wiadomo ettringit jest fazą powstającą bardzo szybko w zaczynie cementowym i tworzącym kryształy wykrywalne metodą rentgenowską już po godzinie hydratacji. Jego zawartość osiąga stałą wartość po około 4 minutach, która utrzymuje się do około 6 godzin po czym wzrasta stosunkowo szybko aby po jednej dobie osiągnąć maksimum, utrzymujące się do około 48 godziny (rys. 1). Następnie zawartość ettringitu zaczyna stopniowo maleć, lecz pewną jego ilość można przez szereg lat znaleźć w betonie. Taki przebieg zmian zawartości ettringitu ma ważne znaczenie w technologii betonu bowiem zapewnia odpowiedni czas wiązania cementu, spowodowany powstawaniem odpowiedniej zawartości żelowej fazy C-S-H. Trzeba zaznaczyć, że odnosi on się do temperatury 20 do 30°C, i do małej zawartości siarczanów w cemencie, nie przekraczającej 4% SO_3 . Taka ilość siarczanów nie wystarcza nawet do związania całej zawartej w cemencie ilości glinianów i ferrytów w monosiarczan I w związku z tym powstaje inna faza, a mianowicie $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.



Rys. 1. Ilościowe zmiany fazowego składu zaczynu

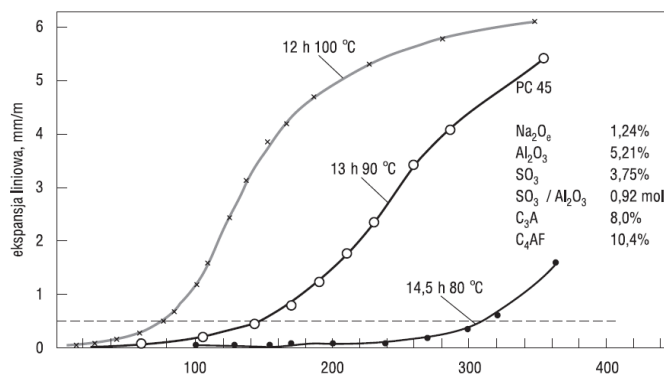
Równoległe wielu autorów prowadziło badania trwałości ettringitu [3÷5]. Badania te można podsumować następująco: ettringit jest trwały w procesie naporazania niskoprężnego do temperatury 90°C. Natomiast ulega rozpadowi w procesie autoklawizacji już w temperaturze 110°C i w tych warunkach w betonie występuje monosiarczanoglinian, który jest trwały w atmosferze nasyconej pary wodnej do temperatury 190°C [6].

Równocześnie te zmiany składu fazowego zaczynu znajdują odzwierciedlenie w składzie roztworu w porach betonu (rys. 2). Przede wszystkim stężenie jonów siarczanowych zaczyna szybko maleć po 12 godzinach, spadając do wartości bliskich zera po 18 godzinach.

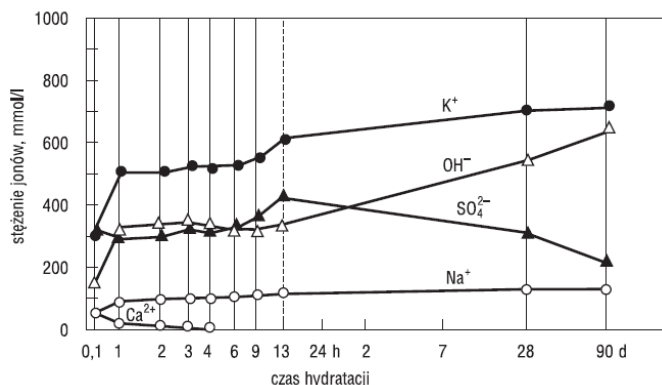


Rys. 2. Skład fazy ciekłej w zaczynie cementowym o $w/c = 0,65$

Wydawałoby się więc mogło, że zagadnienie jest dobrze znane i żadna niespodzianka nie może nam grozić w tym zakresie. Niestety prawda była inna: z początkiem lat 80-siątych nastąpiło szereg przypadków pęknięcia strunobetonowych podkładów kolejowych w Niemczech oraz w Stanach Zjednoczonych. Jakie zmiany doprowadziły do tej sytuacji? Główną rolę odegrały dwa czynniki: wzrost potasu w cemencie w wyniku zastosowania krótkich pieców z wymiennikami cyklonowymi do produkcji klinkieru oraz zmniejszenie stosunku w/c w betonie w związku z zastosowaniem superplastyfikatorów. Heinz i Ludwig [7, 8] wykazali, że przyczyną pęknięcia podkładów kolejowych było opóźnione powstawanie ettringitu (OPE). Brak trwałości ettringitu wyjaśnił Wieker [9], który wykazał, że wzrost stężenia NaOH i KOH w roztworze w porach betonu, w połączeniu ze wzrostem temperatury jego obróbki cieplnej, powoduje brak trwałości ettringitu (tablica 1). Równocześnie okazało się, że wielkość ekspansji i czas jej wystąpienia zależy od temperatury jakiej poddaje się beton w trakcie obróbki cieplnej (rys. 3.).



Rys. 3. Ekspansja zapraw z cementu portlandzkiego zawierającego $\text{Na}_2\text{O}_e = 1,24$, poddanych obróbce cieplnej w różnych temperaturach (zaznaczono czas obróbki), a następnie dojrzewających w wilgotnej atmosferze w temp. 20°C

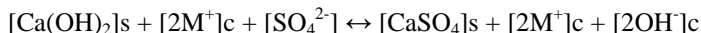


Rys. 4. Skład fazy ciekłej w zaczynie z cementu portlandzkiego poddanego obróbce cieplnej w temp. 90°C, a następnie dojrzewającego w wodzie w temp. 20°C, w funkcji czasu

Tablica 1. Fazy siarczanowe występujące w równowadze z roztworem NaOH o różnym stężeniu I w różnej temperaturze

Stężenie NaOH [mmol/l]	Wykryte fazy		
	25°C	75°C	100°C
0	ettringit	ettringit	ettringit
400	ettringit	Ca(OH) ₂ , C ₄ AH ₁₃	AFm, CaSO ₄ , Ca(OH) ₂
700	ettringit	Ca(OH) ₂ , C ₄ AH ₁₃	CaSO ₄ , Ca(OH) ₂
1000	ettringit	Ca(OH) ₂ , fazy bezpostaciowe	C ₃ AH ₆ , CaSO ₄ , Ca(OH) ₂

Z danych zawartych w tablicy 1 wynika, że w przypadku gdy stężenie NaOH w roztworze w porach betonu wynosi 400 mmol/l ettringit nie jest już trwały w temperaturze 75°C. Występuje więc w betonie portlandyt obok glinianu C₃ACa(OH)₂·12H₂O. Duże stężenie jonów siarczanowych utrzymuje się w roztworze do 28 dni, gdy beton po obróbce cieplnej w 90°C dojrzewa w wodzie, w temperaturze 20°C (rys.4). Wynika stąd, że w 90°C zmieniają się warunki równowagi w roztworze pomiędzy siarczanami sodu i potasu a wodorotlenkiem wapniowym. Nie będą powstawały wodorotlenki sodu i potasu, co Wieker [10] ujmuje w formie równania:

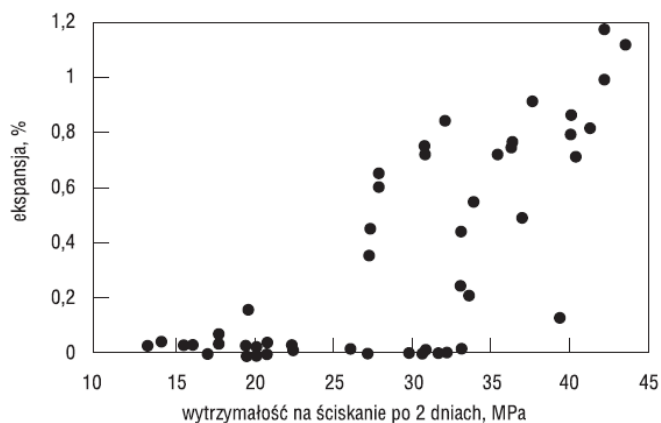


W temperaturze 75°C i wyższej równowaga ta będzie przesunięta w lewo, to znaczy że Na₂SO₄ i K₂SO₄ pozostaną w formie jonów w roztworze i nie będą reagowały z jonami wapniowymi. Stąd także zmiany składu roztworu w porach betonu, obejmujące przede wszystkim jony siarczanowe (rys. 4). Natomiast portlandyt pozostanie głównie w fazie stałej. Co to oznacza 400 mmoli NaOH w litrze roztworu w porach betonu? Załóżmy, że w/c w betonie wynosi 0,5, stąd w 1 kg cementu będziemy mieli 200 mmoli Na, czyli 4,6 g Na. Przeliczając na podawane w analizie cementu Na₂O uzyskujemy 6,2 g Na₂O w 1 kg cementu, to znaczy trochę więcej niż wynosi dopuszczalna zawartość sumy tlenków sodu i potasu, zabezpieczającą beton przed ekspansywną reakcją kruszywa z wodorotlenkami tych pierwiastków. A więc także w przypadku niebezpieczeństwa wystąpienia opóźnionego powstawania ettringitu Na₂O_e ≤ 0,6% stanowi bezpieczną zawartość. Dodatkowe zabezpie-

czenie dotyczy niepełnego przejścia sodu i potasu do roztworu w trakcie obróbki cieplnej, związanej z pozostającym po tej obróbce niezhydratyzowanym cementem w betonie.

Rozważania te pokazują równocześnie jak duży wpływ ma w/c w betonie na skład roztworu w jego porach, a przede wszystkim na stężenia typowych jonów przechodzących stosunkowo łatwo do tego roztworu. Są to Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} i oczywiście OH^- . W cemencie mamy przeciętnie 0,8% K_2O odpowiadające około 1,8% K_2SO_4 , co przy reakcji tej fazy z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ daje 340 mmoli KOH i 170 mmoli SO_4^{2-} w przypadku $w/c = 0,5$; a gdy w/c zmniejszy się do 0,35 będzie to już 486 mmoli KOH i 243 mmoli jonów siarczanowych. Stężenia rosną więc w tym samym stopniu co zmniejsza się w/c . Na to zagadnienie zwrócił uwagę Glasser [11] na Kongresie Chemii Cementu w Durbanie stawiając wniosek, że taki roztwór w porach betonu będzie agresywny w stosunku do kruszywa.

Przeprowadzono szereg badań ustalając wpływ wielu czynników na wielkość ekspansji wywołanej OPE, a na pierwszym miejscu trzeba wymienić doświadczenia Kelhama [11, 12]. Wykazał on między innymi, że ekspansja rośnie ze wzrostem aktywności hydraulicznej cementu i jest największa w przypadku cementów szybkotwardniejących wykazujących dużą wytrzymałość po 2 dniach twardnienia (rys. 5). Natomiast ekspansji przeciwdziałają cementy z dodatkami pucolanowymi, a dobre wyniki dają szczególnie cementy hutnicze, aczkolwiek szkodliwe działanie opóźnionego powstawania ettringitu nie występuje również w przypadku cementów zawierających dodatek krzemionkowego popiołu lotnego [13÷15]. Collepari [16] także uważa, że stosowanie cementu o niskiej zawartości SO_3 nie przekraczającej 2% stanowi także zabezpieczenie przed ekspansją wywołaną opóźnionym powstawaniem ettringitu.



Rys. 5. Zależność wielkości ekspansji zaprawy od wytrzymałości cementu po dwóch dniach

Bardzo wiele dyskusji i kontrowersji wywoływało zagadnienie mechanizmu ekspansji; utrzymały się dwie hipotezy: powstawanie ettringitu z żelowych form monosiarczano-glinianu wapniowego oraz druga, która mówi, że powoduje ją krystalizacja masywnego ettringitu na ziarnach kruszywa. Jak wiadomo monosiarczan tworzy nano-mieszaninę z fazą C-S-H, i w tym środowisku powstają mikro-kryształki w mezoporach, powodując ekspansję. I w jednym i w drugim przypadku ekspansję wywołuje ciśnienie krystalizacji, rosnące z przesyceciem roztworu w stosunku do ettringitu.

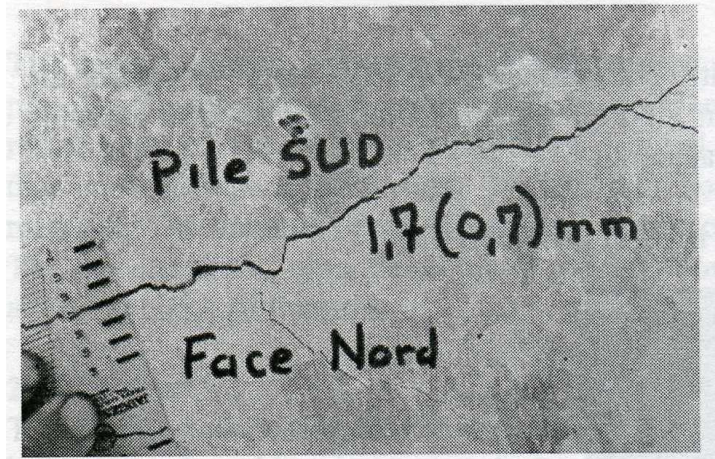
Omówienia wymaga możliwość przekraczania przez beton temperatury 70°C w dużych elementach konstrukcyjnych, o czym już wspomniano wcześniej. Divet i Pavoine [17] stwierdzili poważne uszkodzenia pięciu badanych mostów, których przyczyną było opóźnione powstawanie ettringitu spowodowane samorzutnym nagrzewaniem się betonu w masyw-

nych elementach konstrukcji mostowych. Mosty te zostały wykonane z szybkotwardniejących cementów klasy 52,5; o dużym cieple hydratacji i zawartości C_3A od 7 do 11%. We wszystkich cementach zawartość alkaliów przekraczała $0,6 Na_2O_e$. Ponadto skład betonu był bogaty w cement; jego ilość była duża i wynosiła od 400 do 420 kg/m^3 . Oszacowana w oparciu o te dane temperatura wewnątrz masywnych elementów mostu sięgała $80^\circ C$ i utrzymywała się przez „dziesiątki godzin”[autorzy nie precyzują dokładnie tego czasu], gdyż betonowanie odbywało się latem. Do tych masywnych elementów, które uległy uszkodzeniu należały filary i oczepy, spoczywające na tych filarach. Miały one przykładowo następujące wymiary; filary: $3,0 \times 6,3$ m, a w innym moście $3,1 \times 7,5$, o wysokości 14,5 m, natomiast oczepy $2,0 \times 3,5$ m, długość 14 m. W spękaniach, które pokazano na rys. 6 a i b występował ettringit. Rozwarcie pęknięcia pokazanego na rys. 6 b wynosiło od 0,7 do 1,7 mm. Te przykłady pokazują, że nie tylko elementy prefabrykowane mogą ulegać zniszczeniu w wyniku opóźnionego powstawania ettringitu. Mogą one również dotyczyć elementów masywnych konstrukcji betonowych.

a)



b)



Rys. 6 a i b. Pęknięcia na powierzchni filarów dwóch mostów badanych przez Divet i Pavoine [17]

Zagadnienie samoczynnego ogrzewania betonu jest w Polsce dostrzegane przede wszystkim w świetle możliwości powstawania mikrospekkań związanych z utworzeniem gradientów temperaturowych w betonie. Możliwość powstawania mikrospekkań w BWW spowodowanych tymi gradientami została wysunięta przez Flagę i Mierzwę [18]. W związku z tym są stosowane odpowiednie metody ciągłego pomiaru temperatury we wnętrzu betonowych elementów oraz jej modelowanie [19, 20]. Jednakże nie ma jednoznacznych danych pomiarowych rozstrzygających ten problem; na przykład Hegger [21] i Cook [22] nie potwierdzili tych obaw, stwierdzając doświadczalnie, że wzrosty temperatury nie były wyższe niż w przypadku betonu zwykłego. Temperaturę betonu wynoszącą 77°C zmierzili Lachemii i Aitcin [23] w trakcie budowy mostu koło Montrealu. Prawie taką samą temperaturę znaleźli Mirambell i inni [24]. Kaszyńska [25] w trakcie pomiarów laboratoryjnych także nie potwierdziła tych obaw. Ostatecznie Aitcin [26] nie przewiduje większego wzrostu temperatury niż w betonie zwykłym ze względu na mniejszy stopień hydratacji cementu w BWW. Zapomniano jednak o tym, że już przekroczenie temperatury 70°C w elementach masywnych konstrukcji betonowych może spowodować opóźnione powstawanie ettringitu ze wszystkimi tego konsekwencjami. Sytuacja jest o tyle korzystniejsza, że umiemy modelować samorzutne nagrzewanie betonu oraz śledzić w sposób ciągły zmiany temperatury w jego wnętrzu.

Równocześnie mały stosunek w/c w BWW wiąże się z niepełną hydratacją cementu w betonie. Udział niezhydratowanego cementu powoduje w pewnych środowiskach obawy, że w przypadku jego późniejszej hydratacji spowoduje ona ekspansję i zniszczenie betonu. Trzeba jednoznacznie stwierdzić, że takich obaw nie ma; wypada przypomnieć, że powstawanie hydratów łączy się z tak zwaną kontrakcją, to znaczy że objętość substratów reakcji jest większa od produktów. Na przykład dla alitu to zmniejszenie objętości wynosi 2,8%, a największe jest w przypadku glinianu trójwapiowego i wynosi 7% [27]. Brak ujemnego wpływu hydratacji cementu w betonie została potwierdzona w eksploatacji kompozytu Ductal, wręcz odwrotnie powoduje ona samorzutne „leczenie” mikropęknięć, powstałych w tym materiale [28]. Pomimo zjawiska kontrakcji zaczyn dojrzewający pod wodą wykazuje pewien względny wzrost objętości, to znaczy że zewnętrzne wymiary elementu ulegają niewielkiemu powiększeniu. Zjawisko to obserwujemy po zakończeniu procesu wiązania, a więc w okresie gdy narastająca objętość faz stałych nie może być dłużej kompensowana zmianami plastycznymi zaczynu. Produkty hydratacji mają bowiem mniejszą gęstość, a więc większą objętość od faz bezwodnych. Równocześnie są wysuwane koncepcje przez Feldmana [29] i Witmanna [30], stwierdzające że woda wchodzi pomiędzy warstwy fazy C-S-H, lub pomiędzy cząstki żeluzu i wykazuje właściwości odpychające, powodując jego pęcznienie. Upraszczając mówi się, że żel adsorbuje wodę i pęcznieje [31]. To pęcznienie jest zresztą bardzo niewielkie i wynosi, według Neville'a, [31] około $100 \cdot 10^{-6}$ do $150 \cdot 10^{-6}$ m/m, w przypadku betonu zawierającego 300 kg cementu w m^3 . Towarzyszy mu przyrost masy wynoszący około 1%, który jest większy od wzrostu objętości, gdyż woda wypełnia objętość utworzoną w wyniku hydratacji, co już wyjaśniono. Rysy w betonie muszą więc być spowodowane innymi przyczynami, a nie hydratacją cementu, np. opóźnionym powstawaniem ettringitu jeżeli są one liczne i przesądzają o uszkodzeniu betonu.

3. Podsumowanie

Opóźnione powstawanie ettringitu może być przyczyną zniszczenia konstrukcji betonowych, przy czym może ono wystąpić nie tylko w przypadku prefabrykatów, poddawanych obróbce termicznej. Zostało ono stwierdzone także w betonowych elementach konstrukcji, które można zaliczyć do masywnych. Sprzyja ich wystąpieniu stosowanie cementów portlandzkich wysokiej klasy i bez dodatków pucolanowych. W przypadku stosowania

takich cementów trzeba ustalić czy nie grozi samoczynny wzrost temperatury we wnętrzu tych elementów, wykorzystując np. dane zawarte w monografii Kiernożyckiego [2].

Literatura

1. Kurdowski W., Garbacik A., XXIII Konferencja Naukowo – Techniczna, Awarie Budowlane 2007, s. 81, Szczecin – Międzyzdroje 23 – 26 maja 2007.
2. Kiernożycki W., *Betony masywne*, Polski Cement, Kraków 2004.
3. Ghorab H.Y., Heine D., Ludwig U., Meskendahl T., Wolter A., 7th ICCS Paris, t. IV, s. 496, Paris 1980.
4. Mheta P.K., Klein A., Special Report, 90, s. 328, Highway Research Board, Washington 1966.
5. Skoblinskaja N.N., Krasilnikov K.G., *Cem.Concr.Res.*, 5, 381, 419 (1975)
6. Satava V., Veprek O., *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 357 (1975).
7. Heinz D., Ludwig U., 8th ICCS Rio de Janeiro, t. V, s. 189, Rio de Janeiro 1986.
8. Heinz D., Ludwig U., Rudger L., *Concrete Precasting Plant and Technology*, 11, 56 (1989).
9. Wieker W., Herr R., Schubert H., *Proc. Int. Coll. Corrosion of Cenebt Paste*, Mogilany 16-17 November (red. W. Kurdowski), s. 3, Kraków 1994.
10. Wieker W., Scrivener K., 9th ICCS New Delhi, t. I, s. 449, New Delhi 1992.
11. Kelham S., *Cem. Concr. Comp.*, 18, 171 (1996).
12. 10th ICCS Goteborg, t. IV, referat 4IV059, Goteborg 1997.
13. Ghorab H. Y., Heinz D., Ludwig U., Meshendahl t., Wolter A., 7th ICCS Paris, t. IV, s. 496, Paris 1980.
14. Kelham S., w "Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation", *Proc. Int. RILEM TC 186-ISA Workshop* (red. K. Scrivener, J. Skalny), s. 197, Villars 2002.
15. Kurdowski W., Duszak S., *ibid.*, s. 229.
16. Collepardi M., Ogoumagh Olagot J.J., *ibid.*, s. 212.
17. Divet L., Pavoine A., *ibid.*, s.98.
18. Flaga K., Mierzwa J., *Przegląd Budowlany*, 1992(8-9), 342.
19. Czkwianiec A., Pawlica J., Oczkowski R., Świerczyński W., Czołgasz R., Walendziak R., „Dni Betonu” 2010, s. 33, Polski Cement, Kraków 2010.
20. Kołacz Z., Górak P., Grzesiak K., *ibid.* s. 453.
21. Hegger J., „High-Strength Concrete for a 186 m High Office Building in Frankfurt, Germany”, w *Proc. Symp. High-Strength Concrete*, Lillehammer 1993, s. 504.
22. Cook W. D., Miao B., Aitcin P.-C., Mitchell D., *ACI Mater. J.*, 89, 61 (1992).
23. Lachemii M., Aitcin P.-C., *ACI Mater. J.*, 94, 102 (1997).
24. Mirambell E., Calmon J. L., Aguado A., „Heat of Hydration in High-Strength Concrete: Case Study”, w *Proc. Symp. High-Strength Concrete*, Lillehammer 1993, s. 554.
25. Kaszyńska M., „Właściwości BWW w początkowym okresie dojrzewania”, *Konf. Dni Betonu*, s. 49, Polski Cement, Szczyrk 2002.
26. Aitcin P.-C., „Trwały wysokowartościowy beton – sztuka i wiedza”, *ibid.*, s. 7.
27. Kurdowski W., „*Chemia Cementu i Betonu*”, Polski Cement, Kraków 2010, PWN, Warszawa 2010.
28. Lukasik J., Hacker P., Vernet C., *Konf. Dni Betonu*, s. 111, Wisła 2004.
29. Feldman R. F., 5th ICCS Tokyo, t. III, s. 1, Tokyo 1968.
30. Witmann F.H., 7th ICCS Paris, t. 1, s. VI-2/1, Paris 1980.
31. Neville A. M.: „*Właściwości Betonu*”, wyd. 4, Polski Cement, Kraków 2000.