

Opóźnienie powstawanie ettringitu – krótki przegląd

Delayed ettringite formation – a concise view

1. Przyczyny opóźnionego powstawania ettringitu

Opóźnione powstawanie ettringitu (OPE) przejawia się jako szczególna forma ekspansji i jest rodzajem wewnętrznej korozji siarczanowej betonu z cementu z portlandzkiego, który był poddany obróbce cieplnej w temperaturze przekraczającej około 60–70°C, a następnie ochłodzony. Wytyczne podające zasady zapobiegania temu zjawisku zostały po raz pierwszy podane w Niemczech, w roku 1989 (1). OPE obejmuje zjawisko nazywane „ciepłym powstawaniem pęknięć”, które było znane od dłuższego czasu. Ważne jest zwrócenie uwagi, że OPE zwykle nie występuje w betonie dojrzewającym w normalnej temperaturze (2, 3).

Jednak są pewne nieporozumienia w zakresie stosowania określeń opóźnione powstawanie ettringitu, wtórne powstawanie ettringitu, pierwotne powstawanie ettringitu w literaturze technicznej, w związku z tym zachodzi potrzeba wyjaśnienia tych zjawisk:

- OPE jest powstawaniem ettringitu, które jest opóźnione i zachodzi we wnętrzu dojrzewającego betonu.
- Wtórny powstawaniem ettringitu (WPE) określamy jego powstawanie z monosiarczanu, który sam uprzednio utworzył się z ettringitu w trakcie hydratacji cementu portlandzkiego po około 18 godzinach lub po dłużym czasie gdy pojawiły się jony siarczanowe; ta dostępność jonów siarczanowych może być wynikiem klasycznej korozji siarczanowej i innych zjawisk ekspansji (2, 3), gdy zachodzi wnikanie jonów siarczanowych wraz z roztworem transportowanym poprzez konstrukcję betonową.
- Oba te procesy (OPE i WPE) mogą zachodzić w tym samym betonie lub zaprawie zależnie od mieszania, wbetonowania, dojrzewania w danym środowisku z uwzględnieniem trwałości; z tych względów trzeba zachować ostrożność przy określaniu konkretnej przyczyny późniejszego tworzenia się ettringitu w betonach lub zaprawach.
- Pierwotne powstawanie ettringitu zachodzi podczas normalnego przebiegu początkowej hydratacji glinianu C_3A i ferrytu C_4AF

1. Basis for delayed ettringite formation

Delayed ettringite formation (DEF) is a special form of expansion that most commonly arises as internal sulfate attack in concrete having been cured at elevated temperatures above ca. 60-70°C in Portland cement-based systems and then subsequently cooled down. Guidelines for dealing with DEF were first set out in Germany in 1989 (1). DEF commonly embraces what is called 'thermal cracking' and this has been known about for a long time. It is important to bear in mind that DEF does not usually occur in concrete cured at normal temperature (2, 3).

However, there is still some confusion between the terms *delayed ettringite formation*, *secondary ettringite formation*, and *primary ettringite formation* in the available technical literature, so the definitions of these phenomena need to be clarified:

- DEF is simply ettringite formation that is delayed and mostly takes place internally in the concrete being cured.
- Secondary ettringite formation (SEF) arises from ettringite being produced from the monosulphate that itself arises from conversion of ettringite during Portland cement hydration after around 18 hours or more when there is available sulphate; such available sulphate is present in conventional sulphate attack and other expansion phenomena (2, 3), when there is ingress of sulphate ions from moisture being transported through the concrete structure.
- Both DEF and SEF can coexist in the same concrete or mortar, depending upon the history of mixing, curing and placing into position in the given environment together with considerations of durability; therefore care needs to be exercised when interpreting the precise causes of the later formation of ettringite in concretes and mortars.
- Primary ettringite formation takes place during the normal course of early hydration of the aluminate C_3A and ferrite C_4AF phases when the concrete mass is still relatively plastic and is able to combine with water to produce ettringite without causing expansion.

gdy beton jest jeszcze stosunkowo plastyczny i jest zdolny do reagowania z wodą z utworzeniem ettringitu bez wywoływania ekspansji.

- Przemiana ettringitu w monosiarczan jest przeważnie niepełna i reszkowy pierwotny ettringit zwykle pozostaje w stwardniałych cementach i zaprawach przez wiele lat (4).
- OPE per se należy do słabych mechanizmów ekspansji i jest łagodniejsza w przypadku samozagęszczających się zaczynów cementowych, zapraw i betonów (5).
- Najlepszą metodą uniknięcia OPE jest ograniczenie temperatury obróbki cieplnej do 60°C w przypadku betonów lub zapraw, które podlegają częstemu działaniu wilgoci lub pary, przy czym szczególne wymagania dotyczą warunków dojrzewania, jak to zostało podane w przewodniku niemieckim (1). Cementy powinny zawierać mało alkaliów, siarczanów i MgO, a także odpowiednie cementy z dodatkami mineralnymi mogą być stosowane.
- Należy unikać kruszyw ze składnikami krzemionkowymi, które reagują z alkaliami w temperaturze pokojowej, a także w temperaturze dojrzewania betonu. Natomiast powinny być preferowane kruszywa z wapieni.

2. Ważne spostrzeżenia

Rozważania czy OPE wiąże się z podwyższoną temperaturą, czasem trwania obróbki cieplnej oraz okresem jej zastosowania – oba te czynniki mają ważne znaczenie. Bardzo długa obróbka cieplna (na przykład dłuższa niż 24h w temperaturze 90°C) daje opóźnioną lub zmniejszoną ekspansję po ochłodzeniu betonu.

Opóźniona obróbka cieplna także prowadzi do bardzo zmniejszonej ekspansji. Przyczyną jest utworzenie przeważającej części fazy C-S-H w temperaturze otoczenia, a jedynie C-S-H powstały w 90°C może zawierać wystarczającą ilość glinianu i siarczanu, która może następnie spowodować ekspansję związaną z OPE. Ettringit wydziela się także w pustkach w mikrostrukturze stwardniałych zaczynów cementowych, zapraw i betonów. Jednak takie wydzielenia ettringitu (często stosunkowo duże) nie są wystarczającymi oznakami, że nastąpiło opóźnione powstawanie ettringitu.

Warunki dojrzewania są podstawowym czynnikiem do zajścia OPE (5-8). Mokre dojrzewanie sprzyja szybszej ekspansji niż dojrzewanie nad wodą. Nie stanowi to niespodzianki, gdyż ettringit zawiera dużo cząsteczek wody i nie jest trwały w warunkach niskiej wilgotności. Wrażliwość na ługowanie alkaliów może być powodem dla czego OPE stanowiło duży problem w warunkach takich jak podkłady kolejowe i ściany, w przypadku których może zachodzić przepływ wody i ługowanie. Te warunki wystąpienia również OPE wynikają z wnikania wody zawierającej rozpuszczone sole.

OPE może także wiązać się z wnikaniem siarczanów z zewnątrz, na przykład w przypadku cementu glinowego. Zwykle cement glinowy wykazuje dobrą odporność na siarczany, jednak w przypadku zbyt dużego stosunku w/c (zwykle powyżej 0,40), może nastąpić

- The change of ettringite into monosulphate is usually incomplete and residual primary ettringite commonly exists in hardened cements and mortars after many years (4).
- DEF per se is a fairly weak expansion mechanism and is thus likely to be less severe in dense flaw-free cement pastes, mortars and concretes (5).
- Avoidance of DEF is best achieved by limiting the curing temperatures to 60°C within the concrete or mortar that will be exposed frequently to wet or damp conditions, with specific requirements being laid down for the curing conditions, as given in the original German guidelines (1). Cements should be low in alkalis, sulphate and MgO, with suitable blended cements able to be utilised as appropriate.
- Aggregates with siliceous components, which react with alkalis at ambient temperature and also where possible at the curing temperatures too, should be avoided, whilst limestone aggregates are preferred for concrete usage.

2. Important observations

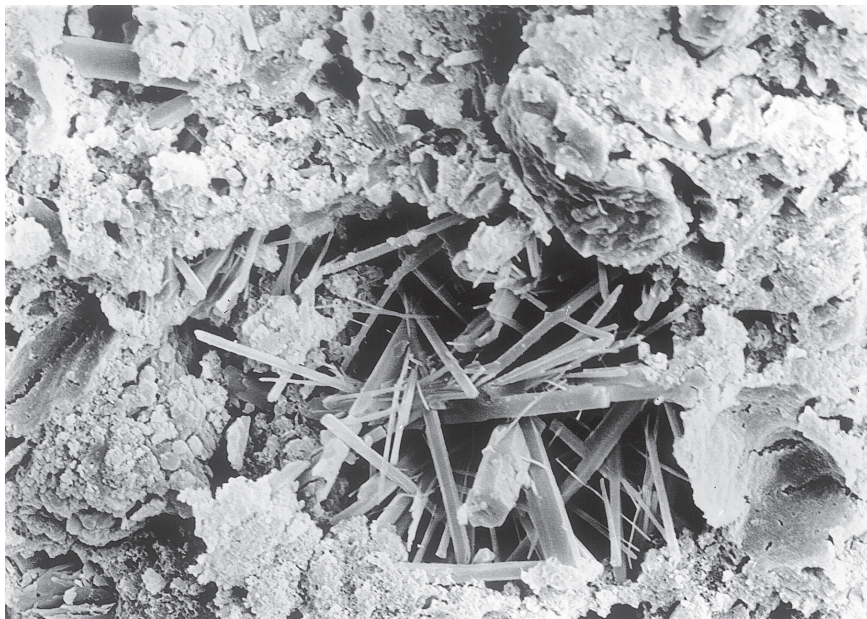
With regard to whether or not DEF takes place at elevated temperatures, the timing and duration of heat curing are both important. Very long heat curing (like greater than 24 hours above 90°C) leads to delayed or reduced expansion upon subsequent cooling.

Delaying the heat curing process also leads to much reduced expansion. Such delaying is thought to happen because the bulk of the C-S-H binder is then formed at ambient temperature and only C-S-H produced at 90°C can store sufficient aluminate and sulphate to promote subsequent DEF expansion. Ettringite also ends up in voids in the microstructure of the hardened cement pastes, mortars and concretes. However, such ettringite deposits (often relatively large) are insufficient and unsatisfactory indicators *per se* for actual DEF taking place.

Storage environment is a key factor for DEF (5-8). Wet storage tends to give a more rapid expansion than storage above water. This is not surprising, since ettringite has a high water content and is unstable at low relative humidities. Sensitivity to alkali leaching could be the reason why DEF has been a particular problem in environments such as railway sleepers and abutment walls, where water flow and leaching can arise. This points to DEF also arising from ingress of external water containing dissolved salts.

DEF can also arise from external sulphate ingress, as with high alumina cement. Normally HAC gives good sulphate resistance, but at high, unacceptable water/cement ratios (well above 0.40), sulphate attack can occur. HAC mortars with 3:1 sand/cement ratio were initially cured at 70°C at the high w/c ratio of 0.60 and stored in 5% mass sodium sulphate solutions. Examination of the mortars at one year showed only slight cracking, with clusters of ettringite crystals in the cracks and voids, which resembled those clusters given by DEF in Portland cement concretes and mortars. Normal sulphate (SO₃) levels in HAC are rarely more than around 0.05% mass, so there is almost no contribution here to DEF. So

korozja siarczanowa. Zaprawy z cementu glinowego o stosunku piasek/cement wynoszącym 3:1 i dużym w/c wynoszącym 0,60 dojrzewały początkowo w 70°C, a następnie w 5% roztworze siarczanu sodowego. Zbadanie zapraw po jednym roku wykazało tylko nieznaczne spękania i klasterki kryształów ettringitu w rysach i pustkach, które przypominały takie same klasterki spotykane w przypadku OPE betonów i zapraw z cementu portlandzkiego. Przeciętna zawartość siarczanów (SO₃) w cementach glinowych rzadko przekracza poziom 0,05% masowych i z tego powodu nie może następować OPE. Z tego względu OPE w przypadku cementów glinowych wiąże się wyłącznie z wnikaniem siarczanów ze środowiska (9). Przypadek OPE w doświadczalnej zaprawie z cementu glinowego o za wysokim stosunku w/c wynoszącym 0,60 pokazano na rysunku 1. Widać na nim klaster pseudoheksagonalnych kryształów ettringitu, które wyrosły w porze.



Rys. 1. Kryształy ettringitu w porze zniszczonej zaprawy z cementu glinowego (powiększenie 1800 x)

Fig. 1. Ettringite crystals that have grown within a pore in a deteriorated HAC mortar (Magnification 1800)

Duże spękania znaleziono w elementach podpór trzyletniego wiaduktu na autostradzie w Kuala Lumpur w Malezji, przy czym liczne miały rozwarcie przekraczające 3 mm. Ponieważ występowanie OPE jest związane z temperaturą dojrzewania, występuje ono we wnętrzu dużych elementów, podczas gdy nie spotyka się go w zewnętrznych warstwach betonu. Ekspansja wywołana opóźnionym powstawaniem ettringitu powoduje wystąpienie różnych naprężeń w poprzecznym przekroju elementu, w taki sposób, że w jądrze wystąpią naprężenia ściskające, podczas gdy rozciągające powstaną w prętach zbrojeniowych i w zewnętrznych warstwach betonu. Szczegółowe badania wyżej opisanych uszkodzeń betonu przez Buckby'ego i in. wykazały, że ich przyczyną było OPE (10, 11).

Badania ekspansji położonych w jądrze próbek wykazały, że beton rozszerzył się znacznie w obecności zewnętrznego źródła wody (10, 11). Postęp ekspansji wynoszącej 0,16–0,33% rocznie przypa-

DEF in HAC has to rely almost totally upon ingressing sulphate to produce DEF (9).

An illustration of DEF within an experimental HAC mortar at an unacceptable water/cement ratio of 0.60 is given in Photograph 1. This shows a cluster of pseudo-hexagonal prisms of ettringite that have grown in a pore at a magnification of 1800.

Severe cracking was found in *in-situ* substructures of a three-year-old highway viaduct in Kuala Lumpur, Malaysia, with many cracks exceeding 3 mm width. As the occurrence of DEF is related to curing temperatures, DEF normally arises in the interior of large *in-situ* pours, whilst it will tend to be absent from the outer concrete. DEF expansion tends to give a different strain profile across a cross-section, such that the central core will go into compression, whilst tensile stresses develop in the reinforcement and the outer concrete. In an extensive investigation of the aforementioned problem by Buckby *et al.*, the cause of the severe cracking was diagnosed as DEF (10, 11).

Expansion testing of core samples in this work (10, 11) revealed that the concrete expanded significantly in the presence of an external water source. Projections of steady rates of expansion of 0.16–0.33% *per annum* were in the range where they could be structurally damaging. Where there was regular wetting and drying and also leaking water from the drainage pipes, the potential for DEF was made worse. The strategy was to prevent water from feeding the formation of ettringite. For the DEF here, there appeared to be a mixture of both internal and external sulphate taking part in the concrete deterioration.

High levels of alkali destabilise ettringite (AFt phase) relative to monosulphate (AFm phase) more than lower levels do. The aluminium/sulphur ratio is useful in assessing the final assembly of the hardened cement. Silicate components are

also important, because prior to re-formation of ettringite, sulphur and aluminium need to be stored by sorption on the C-S-H gel component of the hydrates. DEF appears to be associated with high early strength cements, suggesting that substantial amounts of C-S-H gel must be formed during heat curing, so as to sorb sufficient sulphate for permitting subsequent formation of enough ettringite within the outer product C-S-H gel to cause DEF expansion (12, 13).

Slow release of sulphates from the clinker sulphate phases was thought to lead to late ettringite formation and also expansion. However, experiments undertaken at the Portland Cement Association in the USA demonstrated that nearly all the sulphate was released whilst the concrete remained plastic (14), which indicated that slow sulphate release was unlikely to be a major form of DEF.

dał w przedziale, który mógł spowodować zniszczenie betonu. OPE wystąpiło szczególnie ostro w tych obszarach, gdzie zachodziło powtarzające się nawilżanie i suszenie, a także wyciek wody z rur drenażowych. Aby usunąć zagrożenie, zamknięto dopływ wody, która powodowała powstawanie ettringitu. Jak się ponadto okazało, powodem OPE w tym przypadku było wewnętrzne i zewnętrzne źródło siarczanów co doprowadziło do zniszczenia betonu.

Wysoki poziom alkaliów powoduje destabilizację ettringitu w stosunku do monosiarczanu, a mały ich poziom ma mniejszy wpływ. Stosunek jonów glinianowych do siarczanowych określa końcowy skład stwardniałego cementu. Krzemiany mają także ważne znaczenie, ponieważ przed powtórным powstawaniem ettringitu jony glinianów i siarczanów zostają zaadsorbowane w żelu C-S-H. Zjawisko OPE jest więc połączone z cementami szybkotwardniejącymi co wykazuje, że duża część żelu C-S-H musi powstać w trakcie obróbki cieplnej, aby zaadsorbować wystarczającą ilość siarczanów, co stworzy warunki powstawania dostatecznej ilości ettringitu w zewnętrznej fazie C-S-H powodującej ekspansję (12, 13).

Przypuszczano, że wolne uwalnianie siarczanów zawartych w klinierze prowadzi do późnego powstawania ettringitu i jest związane z ekspansją. Jednak doświadczenia przeprowadzone w Stowarzyszeniu Cementu Portlandzkiego w USA wykazały, że prawie cała ilość siarczanów została uwolniona w okresie gdy beton pozostawał plastyczny (14), co wskazuje na to, że powolne uwalnianie siarczanów nie wydaje się być główną przyczyną OPE.

3. Co dalej?

Dalsze badania są niezbędne w celu pełniejszego zrozumienia zjawiska OPE, gdyż obecne wiadomości są niewystarczające. Stało się to oczywiste, w ostatnich czasach gdy inżynierom i naukowcom zajmującym się zagadnieniami inżynierskimi dotyczącymi mostownictwa brakowało dostatecznych wiadomości na temat OPE (10). Zachodzi więc konieczność rozszerzenia podstaw naukowych przez podjęcie szerszych doświadczeń polowych i laboratoryjnych w celu stworzenia możliwości podejmowania zapobiegawczych i naprawczych działań, szczególnie gdy zachodzi jeszcze dodatkowa przyczyna korozji betonu lub zaprawy równocześnie z OPE, jak wspomniana wcześniej reakcja kruszyw z alkaliarni.

Ocena OPE jako „niewielkie” może czasem okazać się myląca w tym sensie, że uszkodzenia mogą być znaczne, nawet jeżeli występująca ekspansja spowodowana opóźnionym powstawaniem ettringitu nie jest znaczna. Taki przypadek może zachodzić, jeżeli także występuje reakcja kruszyw z alkaliarni (15), co czasem się zdarza. Trzeba podkreślić, że nie jest słuszne zakładanie, że OPE występuje tylko we wnętrzu elementu, w przypadkach zewnętrznej agresji. Wybór cementu i kruszywa jest wówczas bardzo ważny z równoczesnym przestrzeganiem dobrej praktyki inżynierskiej w celu zapobiegania lub co najmniej zmniejszenia różnorodnych przypadków OPE w konstrukcji.

3. What next?

Further research and development are needed for understanding more about the phenomenon of DEF, since there is a relative dearth of readily available knowledge. This has in more recent times been exemplified by a certain lack of knowledge about DEF from engineers and scientists actively involved with bridge engineering matters (10). So, there is a case for extending the knowledge base here by undertaking more field investigations and laboratory studies, in order to be able to bring in more preventative and/or remedial actions, especially where more than one type of concrete or mortar deterioration is happening simultaneously with DEF, as in the case of ASR mentioned above.

The description that DEF is ‘weak’ can at times appear to be misleading in the sense that damage can be considerable, even if the actual expansion due to DEF *per se* is not so great. This can be especially so if alkali-silica reaction (15) is also present, which sometimes happens. It should be emphasised that it is incorrect to assume that DEF only takes place internally within structures, when there are some instances of external influences taking place. Choice of cement and aggregates is very important here, along with continuing to maintain good engineering practices, so as to prevent (or at the very least minimise) the various occurrences of DEF in construction.

4. Conclusions

- Keep the concrete curing temperatures as low as possible, below around 60°C.
- Beware of the description that DEF is a ‘weak expansion’, because the initial expansion produces cracks that can increase permeability and porosity, thereby leading to greater cracking and thus to other types of concrete deterioration that might not be considered as ‘weak’ forms of attack .
- DEF is often described as being an ‘internal sulphate attack’ phenomenon; there are not always clear-cut boundaries in practice between what are termed external and internal sulphate attacks, and this should be more widely understood and recognised.
- Although most DEF problems have been internal sulphate attack, some have involved external sulphate attack, whilst others have involved both internal and external attacks.
- Good design and execution of the construction work is essential for militating against DEF by lowering the water/cement ratio as far as is practical. This can stop various ‘nasty damage-causing phenomena’ from being facilitated in entry to the concrete by moisture ingress and transportation of dissolved salts like sulphates causing the advent of DEF over long periods of time.
- More research and development is required to define better the causes of DEF and to what extent it is assisted by other forms of mortar and concrete attack, such as chloride, frost, ASR, conventional sulphate and thaumasite sulphate attack for example.

4. Wnioski

- Przeprowadzać obróbkę cieplną betonu w możliwie niskich temperaturach, nie przekraczając 60°C.
- Wystrzegać się opisu działania OPE jako „mała ekspansja”, ponieważ początkowa ekspansja powoduje powstawanie rys, które mogą zwiększyć porowatość i przepuszczalność, a tym samym pociągać za sobą wystąpienie innych rodzajów destrukcji betonu, które już nie będą „słabą korozją”.
- OPE jest często opisywane jako „wewnętrzna korozja siarczanowa”; nie ma przeważnie wyraźnych granic w praktyce pomiędzy tym co określamy jako zewnętrzną lub wewnętrzną korozję siarczanową, co powinno być szerzej rozpoznane.
- Aczkolwiek większość zagadnień związanych z OPE jest wewnętrzną korozją siarczanową, niektóre z nich obejmują przypadki zewnętrznej agresji siarczanowej, podczas gdy inne są związane równocześnie z jej przyczynami zewnętrznymi jak i wewnętrznymi.
- Dobre zaprojektowanie i wykonanie konstrukcji ma podstawowe znaczenie w zapobieganiu OPE, a szczególnie zmniejszenie stosunku w/c jak tylko jest to możliwe. Może to powstrzymać „niekorzystne zjawiska powodujące uszkodzenia”, ułatwione przez wnikanie do betonu wilgoci i transportu rozpuszczonych soli, na przykład siarczanów, pociągające za sobą OPE po dłuższym okresie.
- Występuje potrzeba badań w celu lepszego określenia przyczyn OPE i stopnia ich powiązania z innymi rodzajami korozji zapraw i betonów takich jak chlorki, mróz, reakcja kruszyw z alkaliom, na przykład klasyczna korozja siarczanowa i siarczanowo-thaumasitowa.

Literatura / References

1. Deutsche Ausschuß für Stahlbeton: 'Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton'. Beuth-Verlag GmbH, Berlin und Köln, (1989).
2. Y. Fu and J. J. Beaudoin: On the distinction between delayed and secondary ettringite formation in concrete. *Cement and Concrete Research*, 26, 979-980 (1996).
3. J. Bensted and J. Munn: A discussion of the paper 'On the distinction between delayed and secondary ettringite formation in concrete' by Y. Fu and J.J. Beaudoin. *Cement and Concrete Research*, 27, 1773-1775 (1997).
4. J. Bensted: A discussion of the review paper 'Sulphate attack research – whither now?' by M. Santhanam, M. D. Cohen and J. Olek: *Cement and Concrete Research*, 32, 995-1000 (2002).
5. C. Famy, K. L. Scrivener and H.F.W. Taylor: Delayed ettringite formation, in 'Structure and Performance of Cements', 2nd Edition, (Eds. J. Bensted and P. Barnes) pp. 282-294, Spon Press, London and New York (2002).
6. J. Bensted, A. R. Brough and M.M. Page: Chemical degradation of concrete, in 'Durability of Concrete and Cement Composites', (Eds. C.L. Page and M.M. Page), pp. 86-135. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, (2007).
7. C. D. Lawrence: Delayed ettringite formation: An issue?, in 'Materials Science of Concrete IV', (Eds. J.P. Skalny and S. Mindess), pp. 113-154. American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1995).
8. C. Famy, A. R. Brough, K. L. Scrivener and A. Atkinson: Effects of early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 32, 269-278 (2002).
9. J. Bensted and J. Munn: Formazione ritardata dell'ettringite nell'idratazione del cemento calcio alluminoso./Delayed ettringite formation in calcium aluminate cement hydration. *L'Industria Italiana del Cemento*, No. 715, 806-812 (1996).
10. R. Buckby, P. White, C. Mills and K. Quillin: Severe cracking in in-situ concrete substructures due to delayed ettringite formation. *Concrete*, 42, No. 2, 32-34 (March 2008).
11. R. Buckby, P. White and C. Mills: Structural assessment of the effects of delayed ettringite formation. *Concrete*, 42, No. 4, 39-40, 42 (May 2008).
12. S. Kelham: The effect of cement composition and fineness on expansion associated with delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Composites* 18, 171-179 (1996).
13. S. Kelham: Effects of cement composition and hydration temperature on volume stability of mortar. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, 4iv060, 8pp. Amarkai AB and Congrex Göteborg AB, Gothenburg (1997).
14. W. Klemm and F. M. Miller: Plausibility of delayed ettringite formation as a distress mechanism – considerations at ambient and elevated temperatures. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, 4iv059, 10pp. Amarkai AB and Congrex Göteborg AB, Gothenburg (1997).
15. M. R. Hawkins et al.: 'Alkali-silica reaction – Minimising the risk of damage to concrete'. *Concrete Society Technical Report No. 30*, 3rd Edition. Concrete Society (UK), Camberley, Surrey (1999).