

Zagrożenia korozyjne podkładów kolejowych, część I

Corrosion hazards of railway sleepers, part I

1. Wstęp

Trwałość i związana z tym długowieczność betonu ma podstawowe znaczenie w technologii podkładów kolejowych, produkowanych z tego kompozytu. 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 wodorotlenkami sodu i potasu. Często analizując przyczyny pojawienia się spękań betonu, wysuwa się jako przyczynę przekroczenie zawartości siarczanów w cemencie. To ostatnie zagadnienie wiąże się z pobieraniem za małej próbki betonu do badań kontrolnych, w której w związku z tym przeważa w niej zaczyn, co stanowi przyczynę za dużej zawartości SO_3 (1).

W przypadku występowania uszkodzeń betonu za mało uwagi zwraca się na wzrost jego temperatury, spowodowany ciepłem hydratacji cementu, typowy dla betonów masywnych. Równocześnie zapomina się, że do betonów masywnych trzeba już zaliczać elementy konstrukcji o wymiarach 600x600 mm. Pomijanie, bądź niedoceniając, nagrzewania się betonu w pierwszych dniach po ułożeniu jest tym dziwniejsze, że w monografii Kiernożyckiego (2) wszechstronnie omówiono to zagadnienie i powinno ono być dobrze poznane.

W tym artykule nie będziemy omawiać zagrożenia zniszczenia elementów konstrukcyjnych z BWW, spowodowane autogenicznym skurczu betonu (3). Można jedynie przypomnieć, że zapobiega im bardzo intensywna pielęgnacja betonu, bezpośrednio po jego ułożeniu (3).

Mniej znana jest wewnętrzna korozja betonu. Są dwa procesy powodujące wewnętrzną korozję betonu: reakcja wodorotlenków sodu i potasu z reaktywnymi formami krzemionki w kruszywie oraz opóźnione powstawanie ettringitu. Pierwszy jest dobrze poznany i jego mechanizm został zaproponowany przez Dent Glassera (4). Natomiast opóźnione powstawanie ettringitu, jako przyczyna pęknięcia betonu, zostało wykryte dopiero w roku 1980 przez Heinza i Ludwiga (5,6) i dotyczyło właśnie masowego zniszczenia podkładów kolejowych w USA i w Niemczech.

1. Introduction

Durability and linked with it concrete longevity have fundamental importance in railway sleepers technology, produced from this composite. In discussing the causes of concrete destruction, external corrosion is primarily broached, in it mainly sulphate attack, carbonisation and freezing. However, in the range of internal corrosion, the most attention is devoted to reaction of aggregates with sodium and potassium hydroxides. The exceeding of sulphate content in cement is often indicated as the reason for the cracks appearance in concrete. This latter issue is associated with taking too small concrete samples to control tests, in which the paste predominates and this is the reason of too high content of SO_3 (1).

In the case of concrete damages, too little attention is devoted on increase of its temperature caused by cement heat of hydration, typical for the massive concretes. Simultaneously, it is forgotten, that the design elements with dimensions of 600x600 mm should be classified as the massive concretes. Skipping or underestimation of concrete heating is even more strange, that in Kiernożycki monograph (2) this issue was comprehensively discussed and it should be well known.

In this paper, we will not discuss the destruction hazard of structural elements with HPC, caused by autogenous shrinkage of concrete (3). It can be reminded, that very intensive curing of concrete, immediately after concreting, prevents this shrinkage (3).

Internal corrosion is less known. Two processes cause internal corrosion of concrete: reaction of sodium and potassium hydroxides with reactive forms of silica in aggregate and delayed ettringite formation. The first is well known and its mechanism was proposed by Dent Glasser (4). However, delayed ettringite formation, as the reason of concrete cracking, was discovered only in 1980 by Heinz and Ludwig (5, 6) and it precisely concerned mass destruction of railway sleepers in the USA and Germany.

Concrete sleepers are placed on the aggregate ballast, usually, on the well-drained railway embankment. For these reasons, external corrosion of concrete sleepers is unique phenomenon. Next to two main kinds of internal corrosion, external factors, which can cause destruction of concrete sleepers include freezing and carbonisa-

Betonowe podkłady kolejowe są ułożone na podsypce kruszywowej, na ogół na dobrze odwodnionym nasypie kolejowym. Z tych względów korozja zewnętrzna podkładów betonowych jest zjawiskiem wyjątkowym. Obok dwóch głównych rodzajów korozji wewnętrznej, czynniki zewnętrzne, które mogą powodować zniszczenia betonowych podkładów obejmują działanie mrozu i karbonatyzację. Z tego względu beton, z którego produkuje się podkłady powinien wykazywać szczególną odporność na te dwa rodzaje korozji. Zagadnienia te nie zostaną poruszone w niniejszej pracy, która obejmuje przede wszystkim wpływ zawartości sodu i potasu w rozpuszczalnych w wodzie fazach na wewnętrzną korozję betonu.

2. Opóźnione powstawanie ettringitu

Jak wiadomo ettringit jest fazą powstającą bardzo szybko w zaczynie cementowym, w którym tworzy z reguły kryształy wykrywalne metodą rentgenowską, już po godzinie hydratacji. Jego zawartość osiąga stały poziom po około 4 minutach hydratacji, która utrzymuje się do około 6 godzin, po czym wzrasta stosunkowo szybko, aby po jednej dobie osiągnąć maksimum, utrzymujące się do około 48 godzin [rysunek 1] (7). 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 rosnącej zawartości żelowej fazy C-S-H. Ten przebieg procesu hydratacji cementu odnosi się do temperatury 20 do 30°C, i do małej zawartości siarczanów w cemencie, nie przekraczającej 4% SO₃ (7). Taka ilość siarczanów nie wystarcza nawet do związania całej zawartej w cemencie ilości glinianów i ferrytów w monosiarczan i, obok tego związku, powstaje w zaczynie także inna faza, a mianowicie C₃(A,F)Ca(OH)₂·12H₂O [rysunek 1].

Równocześnie prowadzono wiele badań wiązanych z trwałością ettringitu, w podwyższonych temperaturach (8-11). Badania te można podsumować następująco: ettringit jest trwały w procesie naparzenia niskoprężnego do temperatury 90°C. Natomiast ulega rozpadowi w procesie autoklawizacji już w temperaturze 110°C i w tych warunkach w betonie występuje monosiarczanoglinian wapnia, który jest trwały w atmosferze nasyconej pary wodnej do temperatury 190°C (10).

Zmiany składu fazowego zaczynu, zachodzące w procesie hydratacji cementu, znajdują odzwierciedlenie w składzie roztworu w porach betonu (rysunek 2). Przede wszystkim stężenie jonów siarczanowych zaczyna szybko maleć po 12 godzinach, spadając do wartości bliskich zera po 18 godzinach.

Podsumowując można było stwierdzić, że zagadnienie jest dobrze znane i żadna niespodzianka nie może nam grozić w tym zakresie. Niestety prawda była inna: z początkiem lat osiemdziesiątych nastąpiło szereg przypadków pęknięcia strunobetonowych podkładów kolejowych w Niemczech oraz w Stanach Zjednoczonych. Jakie zmiany doprowadziły do tej sytuacji? Główną rolę odegrały

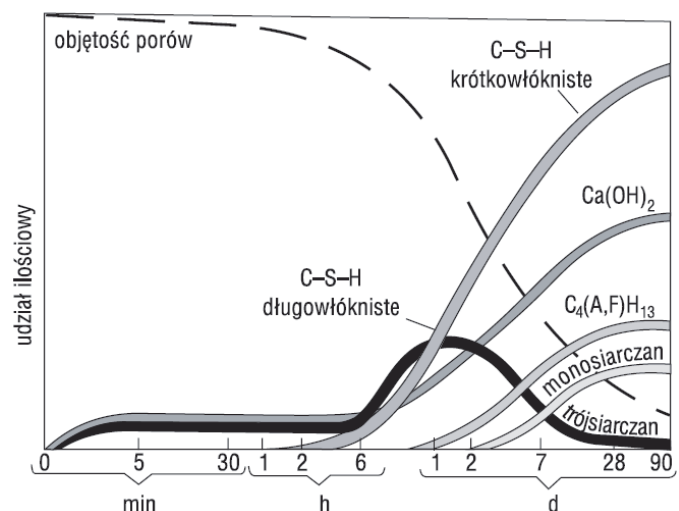
tion. For this reason, the concrete using to sleepers production should exhibit the particular resistance to these two kinds of corrosion. These issues will not be discussed in this paper, which mainly includes the influence of sodium and potassium content in water-soluble phases on the internal corrosion of concrete.

2. Delayed ettringite formation

As is known, the ettringite is the phase which forms very rapidly in the cement paste, and is usually present as crystals, detectable by XRD after one hour of hydration. Its content reaches a constant level after about 4 minutes of hydration, which is maintained to about 6 hours, and then is increasing relatively quickly, to reach the maximum after one day, without changes for about 48 hours [Fig. 1.] (7). Subsequently, the ettringite content begins to gradually decrease, but some amount can be found in concrete for many years. This ettringite content changes have great importance in concrete technology, because it ensures proper setting time of cement, caused by increasing the gel C-S-H phase formation. This advancement of cement hydration process refers to temperatures from 20 to 30°C, and to low sulphates content in cement, not exceeding 4% of SO₃ (7). This sulphates amount is insufficient even for bonding of all contained in cement aluminates and ferrites to monosulphate, thus apart of this compound another phase is also formed in the paste, namely C₃(A,F)Ca(OH)₂·12H₂O [Fig. 1].

Simultaneously, numerous research related to ettringite stability at elevated temperatures were carried out (8-11). These research can be summarized as follows: the ettringite is stable in low pressure steam curing process to the temperature of 90°C. However, it decomposes in autoclaving process at temperature 110°C and calcium monosulphoaluminate is stable in these conditions in concrete. This phase is stable in saturated water vapour atmosphere to temperature 190°C (10).

Phase composition changes in the cement paste, which are occurring in cement hydration process, are reflected in composition

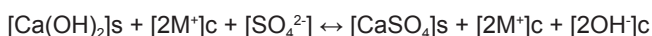


rys.1. Ilościowe zmiany fazowego składu zaczynu (7)

Fig. 1. The quantitative changes of phase composition in cement paste (7)

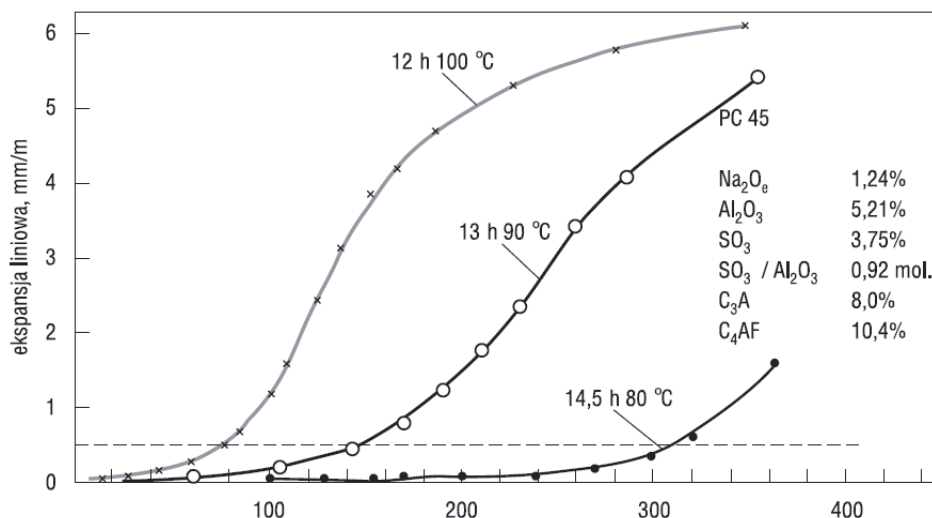
dwa czynniki: wzrost potasu w cemencie w wyniku zastosowania krótkich pieców z wymiennikami cyklonowymi do produkcji klinkieru oraz zmniejszenie stosunku w/c w betonie w związku z zastosowaniem superplastyfikatorów. Heinz i Ludwig (5, 6) wykazali, że przyczyną pęknięcia podkładów kolejowych było opóźnione powstawanie ettringitu (OPE). Brak trwałości ettringitu wyjaśnił Wieker (13), 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 [rysunek 3] (13).

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 $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$. 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 [rysunek 4] (13). 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 i Scrivener (14) ujmują w formie równania:



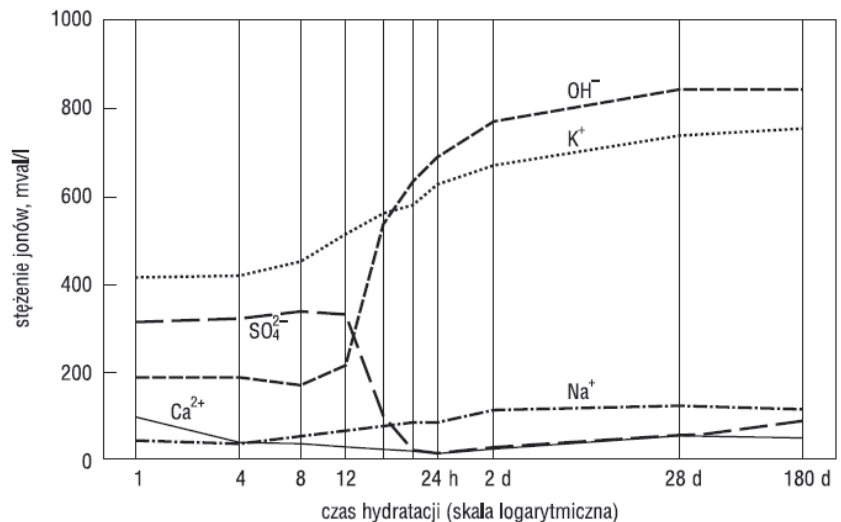
gdzie: indeksy s – faza stała, a c – ciecz

W temperaturze 75°C i wyższej równowaga ta będzie przesunięta w lewo, to znaczy że Na_2SO_4 i K_2SO_4 pozostaną w formie jonów w roztworze i nie będą reagowały z jonami wapniowymi (14). Stąd



Rys. 3. Ekspansja zapraw z cementu portlandzkiego zawierającego $Na_2O_e = 1,24$, poddanych obróbce cieplnej w różnych temperaturach [zaznaczono czas obróbki], a następnie dojrzewających w wilgotnej atmosferze w temperaturze 20°C (13)

Fig. 3. Expansion of Portland cement [$Na_2O_e = 1.24$] mortars, heat treated in different temperatures [heat treatment time is marked], and then cured in humid atmosphere at temperature 20°C (13)



Rys. 2. Skład fazy ciekłej w zaczynie cementowym o w/c = 0,65 (12)

Fig. 2. Composition of paste pore solution in cement, w/c = 0.65 (12)

of concrete pore solution [Fig. 2]. First of all, the sulphate ions concentration begins to quickly decrease after 12 hours, to the level close to zero after 18 hours.

It can be summarised, that this issue is well-known and no surprise can happen in this regard. Unfortunately, the truth was different: the series of prestressed concrete railway sleepers were cracking in Germany and in the USA in the early eighties. What changes have led to this situation? Two factors played the main role: increase of potassium in cement as a result of the dry method of clinker production in short kilns with cyclone preheaters and, secondly the low w/c ratio in concrete, which was possible due to superplasticizers application. Heinz and Ludwig (5, 6) demonstrated, that the cause of railway sleepers cracking was delayed ettringite formation (DEF). Lack of ettringite stability explained Wieker (13), who has

shown, that increase of NaOH and KOH concentration in concrete pore solution, linked with concrete heat treatment, causes the ettringite instability (Table 1). Simultaneously, it became evident, that the intensity of concrete expansion depends on the heat treatment temperature [Fig. 3] (13).

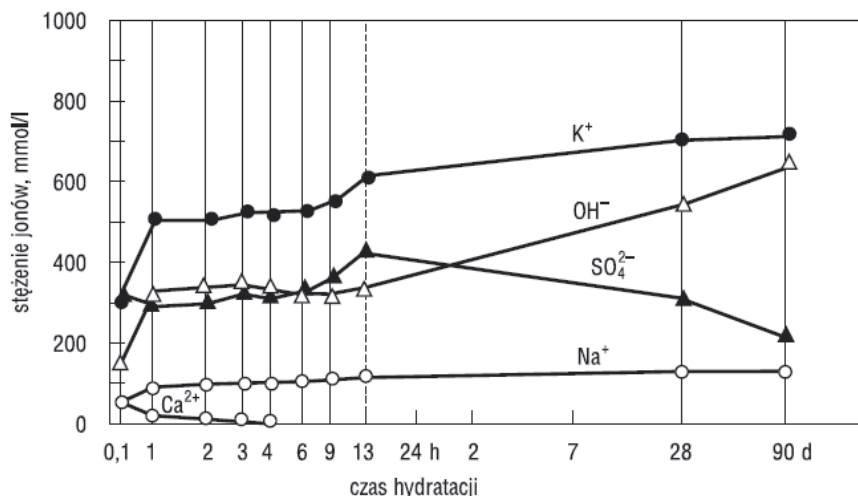
The data presented in the Table 1 are showing, that when NaOH concentration in concrete pore solution is 400 mmol/l, the ettringite is no longer stable at temperature of 75°C. Thus, in concrete portlandite and the calcium aluminate $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ are present. High concentration of sulphate ions is maintained in solution for 28 days, when the concrete after heat treatment at 90°C is cured in water at 20°C [Fig. 4] (13). It follows, that at 90°C in solution the equili-

także zmiany składu roztworu w porach betonu, obejmują przede wszystkim jony siarczanowe (rysunek 4). Natomiast wodorotlenek wapnia pozostanie głównie w fazie stałej, przede wszystkim jako portlandyt.

Co to oznacza 400 mmoli NaOH w litrze roztworu w porach betonu? Załóżmy, że w/c w wynosi 0,5, stąd na 1 kg cementu będzie przypadało 200 mmoli Na, czyli 4,6 g Na. Przeliczając tę ilość na podawaną w analizie cementu formę tlenkową Na₂O uzyskujemy 6,2 g Na₂O w 1 kg cementu, to znaczy trochę więcej [0,62% Na₂O_e], niż wynosi dopuszczalna zawartość sumy tlenków sodu i potasu, zabezpieczająca 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 zabezpieczenie 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⁺, SO₄²⁻ i oczywiście OH⁻. W cemencie mamy przeciętnie 0,8% K₂O odpowiadające około 1,8% K₂SO₄, co przy reakcji tej fazy z Ca(OH)₂ daje 340 mmoli KOH i 170 mmoli SO₄²⁻ 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 (15) na Kongresie Chemii Cementu w Durbanie stawiając wniosek, że taki roztwór w porach betonu będzie agresywny w stosunku do kruszywa.

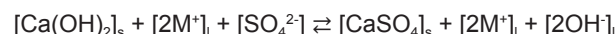
Trzeba jeszcze poruszyć sprawę możliwości występowania aktywnych faz [to znaczy rozpuszczalnych w roztworze w porach betonu] sodu i potasu w kruszywach. Badania autora (16) wykazują, że granit oraz bazalt zawierają znikomą zawartość takich aktywnych form sodu i potasu. Jest ona z reguły mniejsza od 0,02% Na₂O_e, jednak ponieważ zawartość kruszywa o uziarnieniu 4/16 mm wynosi przeciętnie około 1300 kg/ m³ betonu więc wprowadzają



Rys. 4. Skład fazy ciekłej w zaczynie z cementu portlandzkiego poddanego obróbce cieplnej w temperaturze 90°C, a następnie dojrzewającego w wodzie w temperaturze 20°C, w funkcji czasu (13)

Fig. 4. Composition of pore solution in Portland cement paste heat treated at 90°C and then cured in water at 20°C, as a function of time (13)

brum conditions of sodium and potassium sulphates and calcium hydroxide have changed. Sodium and potassium hydroxides will not form, what is presented by Wieker and Scrivener (14) in following equation:



where: subscripts s – solid phase, and l – liquid.

At temperature of 75°C and higher, this equilibrium will be shifted to the left, it means that Na₂SO₄ and K₂SO₄ will remain as ions in solution and they will not react with calcium ions (14). Thus also composition changes of pore solution in concrete comprise mainly sulphate ions (Fig. 4). However, calcium hydroxide remains mainly as solid phase, mostly as portlandite.

What does it mean 400 mmoles NaOH in litre of pore solution in concrete? Assume, that w/c ratio is 0.5, hence on 1 kg of cement will be 200 mmoles of Na, so 4.6 g of Na. By counting this quantity on given in the cement analysis oxide form Na₂O, we obtain 6.2 g Na₂O in 1 kg of cement, it means a bit more [0.62% Na₂O_e] than the permissible total content of sodium and potassium oxides, protecting the concrete from alkali silica reaction and concrete damaging expansion. Thus also in the case of delayed ettringite formation risk, Na₂O_e ≤ 0.6% provides safe content. Additional

Tablica 1 / Table 1

FAZY SIARCZANOWE WYSTĘPUJĄCE W RÓWNOWADZE Z ROZTWOREM NaOH O RÓŻNYM STĘŻENIU I W RÓŻNEJ TEMPERATURZE (13)
SULPHATE PHASES IN EQUILIBRIUM WITH NaOH SOLUTION AS A FUNCTION OF ITS CONCENTRATION AND AT DIFFERENT TEMPERATURE (13)

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

one około 0,26 kg Na_2O_e do 1 m^3 betonu. Powróćmy do tego zagadnienia przy obliczaniu sumarycznej zawartości sodu i potasu w roztworze w porach betonu.

Przeprowadzono szereg badań ustalając wpływ wielu czynników na wielkość ekspansji wywołanej OPE, a na pierwszym miejscu trzeba wymienić doświadczenia Kelhama (16, 17). 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 (rysunek 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 (18 i 19). Natomiast Collepari (20) uważa, że stosowanie cementu o małej zawartości SO_3 , nie przekraczającej 2% stanowi także zabezpieczenie przed ekspansją wywołaną opóźnionym powstawaniem ettringitu.

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 przesyleniem 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 (21) stwierdzili poważne uszkodzenia pięciu badanych mostów, których przyczyną było opóźnione powstawanie ettringitu, spowodowane samorzutnym nagrzewaniem się betonu w masywnych elementach konstrukcji mostowych. Mosty te zostały wykonane z szybkotwardniejących

protection concerns incomplete release of sodium and potassium to solution during the heat treatment, linked with unhydrated cement in concrete, remaining after this treatment.

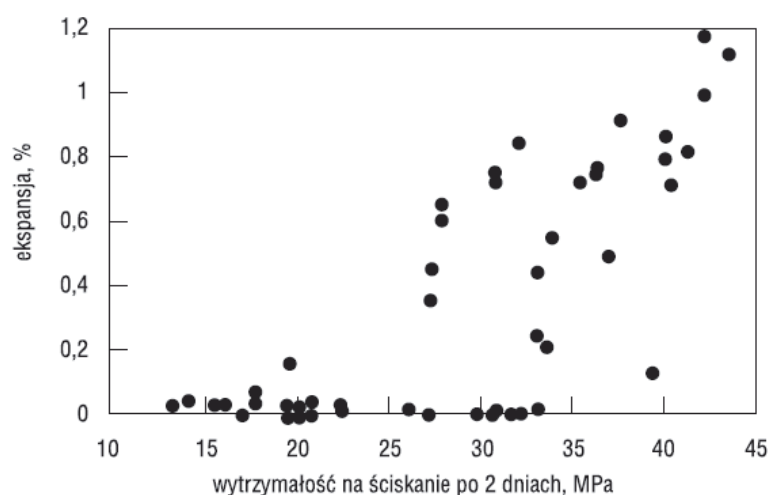
Simultaneously, these considerations show how great influence has w/c ratio on concrete pore solution, chiefly on typical ions concentrations, realising relatively easily to this solution. These are Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} and of course OH^- . In cement, from dry method, is average 0.8% K_2O and it corresponds to about 1.8% K_2SO_4 , which at reaction of this phase with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gives 340 mmoles KOH and 170 mmoles SO_4^{2-} in case of w/c = 0.5; and when w/c ratio will decrease to 0.35, it will be 486 mmoles KOH and 243 mmoles sulphate ions. The concentrations increase therefore in the same extent as w/c ratio decreases. Glasser (15) paid attention to this issue during the International Congress on Cement Chemistry in Durban, putting the conclusions, that this concrete pore solution will be corrosive in relation to the aggregate.

The problem of active sodium and potassium phases [it means soluble in concrete pore solution] in aggregates should be also explained. Results (16) indicate, that granite and basalt include minimal content of those sodium and potassium active forms. It is usually lower than 0.02% Na_2O_e , but they introduced about 0.26 kg Na_2O_e to 1 m^3 of concrete because the aggregate content with 4/16 mm grading is on average about 1300 kg/m^3 . We will return to this problem calculating sodium and potassium total content in the concrete pore solution.

Numerous studies were carried out, determining the effect of many factors on expansion caused by DEF, and Kelham experiments (16, 17) should be mentioned on the first place. He indicated, inter alia, that an expansion increases with cement hydraulic activity and is the highest in the case of rapid hardening cements, having high strength after 2 days of hardening [Fig. 5]. However, cements with pozzolanas additions counteract an expansion, and good results give especially slag cements, but the harmful effects of delayed ettringite formation also does not occur in the case of concretes containing siliceous fly ash additive (18, 19). However, Collepari (20) considers, that using cement with low SO_3 content, not exceeding 2%, also provides protection against expansion caused by delayed ettringite formation.

A lot of discussions and controversies caused the issue of expansion mechanism; two hypotheses were developed: the ettringite formation from calcium monosulphoaluminate gel and second, which assumes, that it is caused by massive ettringite crystallization on aggregate grains. As it is known, monosulphate forms nano-mixture with C-S-H phase, and micro-crystals in mesopores occur in this environment, causing an expansion. In both cases, the expansion is caused by crystallization pressure, rising with supersaturation of solution in relation to ettringite.

The possibility of exceeding temperature of 70°C by concrete in massive structure elements should be discussed, which was mentioned previously. Divet and Pavoine (21) stated severe damages of five examined bridges, which



Rys. 5. Zależność wielkości ekspansji zaprawy od wytrzymałości cementu po dwóch dniach (16)

Fig. 5. Expansion of mortar as a function of cement strength after 2 days (16)

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°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 x 6,3 m, a w innym moście 3,1 x 7,5, o wysokości 14,5 m, natomiast oczepy 2,0 x 3,5 m, długość 14 m. W spękaniach betonu występował ettringit.

Zjawiska zniszczenia mostów połączone z opóźnionym powstawaniem ettringitu należą jednak do wyjątkowych, natomiast niszczenie podkładów jest spotykane bardzo często gdyż nie jest przestrzegana zasada utrzymywania małej zawartości sodu i potasu w cemencie, a granica Na_2O_e jest często przekraczana [rysunek 6].

Przyjmuje się przeważnie, że związany z opóźnionym powstawaniem ettringitu, mechanizm powstawania spękań w betonie zaproponowany przez Famy (22) jest poprawny [rysunek 9]. Jak wykazała Famy (22) obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym przemawiają za udziałem zewnętrznego żelu C-S-H w mechanizmie ekspansji. Ten zewnętrzny żel C-S-H tworzy się w objętości zajmowanej początkowo przez wodę jako wynik rozpuszczania się ortokrzemianów i strącania produktów ich hydrolizy, w czym biorą przede wszystkim udział najmniejsze cząstki cementu. Natomiast pozostała masa siarczanów jest zaadsorbowana na żelu C-S-H, na ziarnach cementu, a jedynie około 7% jonów siarczanowych znajduje się w roztworze, w porach zaprawy. W trakcie przechowywania w wodzie zaprawy po obróbce termicznej zaadsorbowane przez fazę C-S-H jony siarczanowe przechodzą do roztworu i reagują z monosiaczanem, z utworzeniem ettringitu. Jego powstawanie wywołuje ekspansję, ponieważ tworzy się on w ograniczonej przestrzeni, gdyż, jak wiadomo, faza monosiaczanu stanowi nanometryczną mieszaninę z fazą C-S-H (23).

3. Reakcja wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką

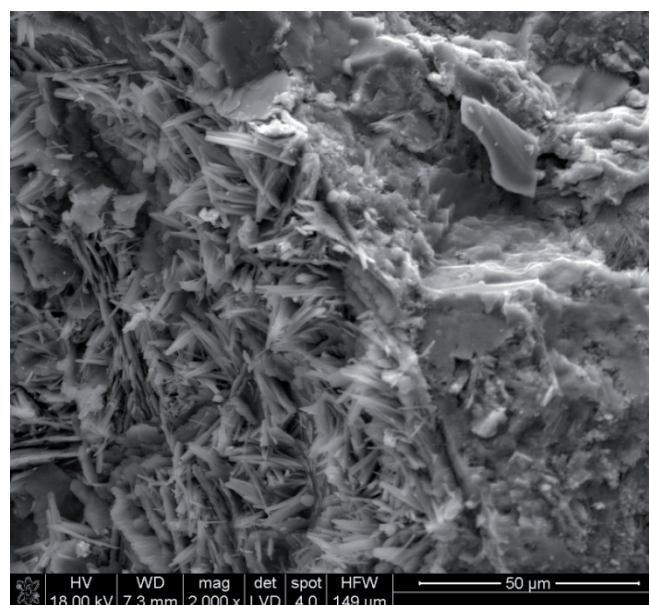
Ważne zagadnienie stanowią reakcje kruszywa z zaczynem, które prowadzą do zniszczenia betonu. Należą do nich przede wszystkim reakcje kruszywa z sodem i potasem zawartym w cemencie, które wywołują ekspansję i pękanie betonu. Są to tak zwane alkalia rozpuszczalne w wodzie, to znaczy występujące głównie w formie siarczanów, bowiem sód i potas zawarte w klinkierze jako roztwory stałe w fazach klinkierowym, wolniej przechodzą do roztworu i nie biorą udziału w reakcjach obejmujących korozję wewnętrzną betonu. Natomiast kruszywa reaktywne, stanowiące drugi substrat reakcji, zawierają głównie opal i szkło krzemionkowe. Przebieg zmian wytrzymałości betonu z takimi kruszywami pokazano na

were caused by delayed ettringite formation, resulting from the self-heating of bridge massive structural elements. These bridges were built of rapid hardening cements, class 52.5, with high heat of hydration and 7 to 11% of C_3A content. Alkalis content exceeded 0.6% Na_2O_e in all cements. Moreover, concrete composition was rich in cement; its amount was high – from 400 to 420 kg/m^3 . The temperature inside bridge massive elements estimated based on those data was 80°C and it was maintained by “tens of hours” [the authors did not specify exactly that time], because concreting took place in the summer. To these massive elements which were damaged belonged pillars and bridge caps supported on these pillars. They had, for example, the following dimensions; pillars: 3.0 x 6.3 m, and in another bridge 3.1 x 7.5 and height 14.5 m, whereas bridge caps 2.0 x 3.5 m and length 14 m. The ettringite occurred in cracks.



Rys. 6. Podkład betonowy popękany w wyniku opóźnionego powstawania ettringitu

Fig. 6. Concrete sleeper cracked as a result of delayed ettringite formation

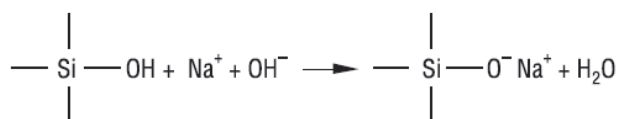


Rys. 7. Ettringit w popękany podkładzie pokazany na rys. 6

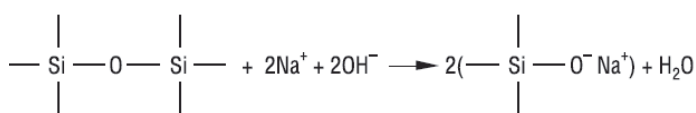
Fig. 7. The ettringite in cracked sleeper shown on Fig. 6

rysunku 9. Zanotowano także reaktywny charakter innych rodzajów kruszyw, do których należą gnejsy i łupki zawierające miki.

Bezpostaciowa lub słabo skryształizowana krzemionka zawarta w kruszywie reaguje w roztworze wodnym z wodorotlenkami sodu i potasu. Proces przebiega w dwóch stadiach. Pierwsza jest typową reakcją kwasu z zasadami: kwasowe grupy silanolowe reagują z wodorotlenkiem sodu i potasu (4):



Druga reakcja, która zachodzi przy wysokim pH, polega na rozrywaniu mostków tlenowych (4):



Ujemne ładunki niemostkowych jonów tlenu zostają zrównoważone przez kationy sodu i potasu, tak jak to przedstawiono na rysunku 10. Postępujący proces, przy dostatecznej zawartości alkaliów w fazie ciekłej, prowadzi w wyniku zerwania znacznej ilości mostków tlenowych do przeprowadzenia krzemionki w krzemian sodu. Jest to żel stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Postęp procesu rozkładu kruszywa zależy od stopnia zaburzenia struktury faz krzemionkowych oraz od warunków reakcji, a w pierwszym rzędzie od stężenia alkaliów w fazie ciekłej, temperatury i warunków dyfuzji do miejsca reakcji.

Sz szczególnie duże znaczenie dla ekspansji ma wilgotność i temperatura, od której zależą właściwości żelu. Najsilniejszą ekspansję stwierdzono przy wilgotności względnej 80%, w temperaturze pokojowej (25).

Hipoteza mechanizmu niszczenia betonu zakłada, że żel krzemianu sodu i potasu chłonie wodę i ulega ekspansji (4) Inny rodzaj ekspansji ma miejsce, gdy żel krzemianów sodu i potasu przechodzi w zol. Uważa się, że ta ciecz o dużej lepkości wywiera ciśnienie po wypełnieniu porów w betonie (4) Wielu autorów uważa, że u podstaw ekspansji leży ciśnienie osmotyczne, a zaczyn cementowy odgrywa rolę błony półprzepuszczalnej, która nie przepuszcza jonów krzemianowych powstających w wyniku reakcji. Ostatnio trochę się zatarła różnica w dyskusji mechanizmu pęcznienia związanego z sorpcją wody i z ciśnieniem osmotycznym. Uważa się, że jony sodu i potasu mogą dyfundować przez błonę półprzepuszczalną znacznie łatwiej niż jony wapnia.

Wysuwa się natomiast hipotezę przypisującą dużą rolę w ekspansji opóźnionemu powstawaniu ettringitu (27).

W przypadku konieczności stosowania kruszyw reaktywnych do wytwarzania betonu zalecane są dwie metody zapobiegające pojawieniu się ekspansji niszczącej beton, a mianowicie:

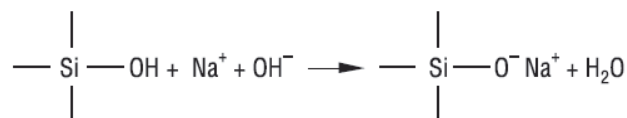
However, bridge destruction phenomena linked with delayed ettringite formation are seldom, whereas sleepers destruction is found very often because principle of maintaining the low sodium and potassium content in cement is not respected, and Na_2O_e limit is often exceeded [Fig. 6].

Is usually assumed, that the cracks formation mechanism in concrete, related with delayed ettringite formation, proposed by Famy (22) is commonly accepted [Fig. 8]. Famy (22) SEM paste examination has shown that outer C-S-H gel is participating in expansion mechanism. This outer C-S-H gel formed in the volume initially occupied by water as a result of orthosilicates dissolution and precipitation of their hydrolysis products, in which participate mainly the smallest cement particles. However, rest of sulphates mass is adsorbed on the C-S-H gel, on cement grains, and only about 7% of sulphate ions occur in mortar pore solution. During storage the mortar in water after heat treatment, sulphate ions adsorbed by C-S-H phase are released into solution and react with monosulphate, and ettringite is formed. Its formation causes an expansion, because it is crystallizing in limited space, as is known that the monosulphate phase forms the nanometric mixture with C-S-H phase (23).

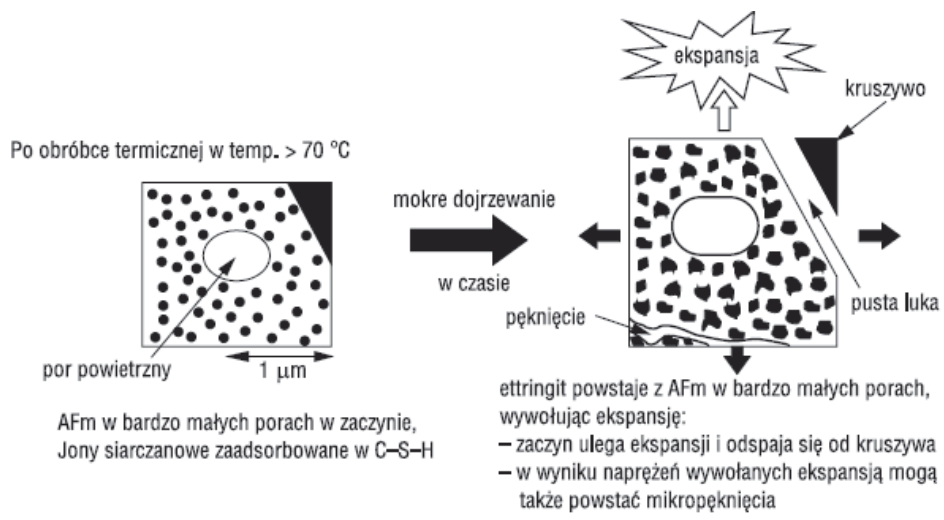
3. Reaction of sodium and potassium hydroxides with silica

The important issue are reactions of aggregate with cement paste, which results in concrete destruction. These include primarily reactions of aggregate with sodium and potassium contained in cement, which cause an expansion and concrete cracking. These are called the water soluble alkalis, it means mainly occurring in sulphate forms, because sodium and potassium contained in clinker as solid solutions in clinker phases are released slower into solution and they do not participate in reactions including internal concrete corrosion. However, reactive aggregates, constituting the second reaction substrate, contain mostly opal and silica glass. The changes of concrete strengths with those aggregates is shown on Fig. 9. Other kinds of reactive aggregates were also noted, namely gneisses and shales containing micas.

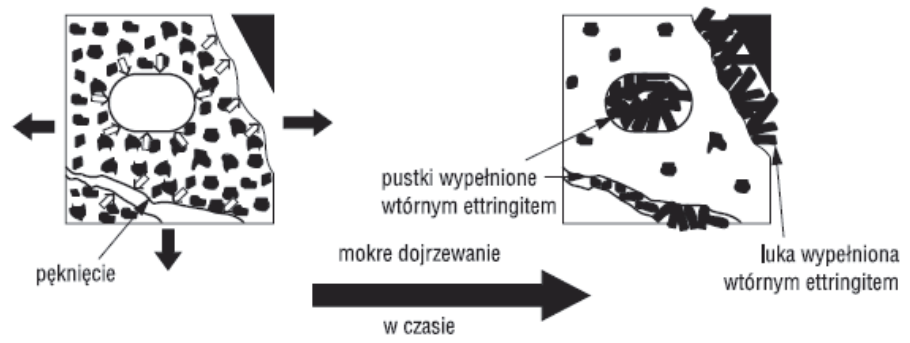
Amorphous or poorly crystallized silica in aggregate reacts with sodium or potassium hydroxide in aqueous solution. The process takes place in two stages. The first is the typical acid-base reaction: the acidic silanol groups react with sodium or potassium hydroxide (4):



The second reaction occurs at high pH and consists in breaking of oxygen bridges (4):

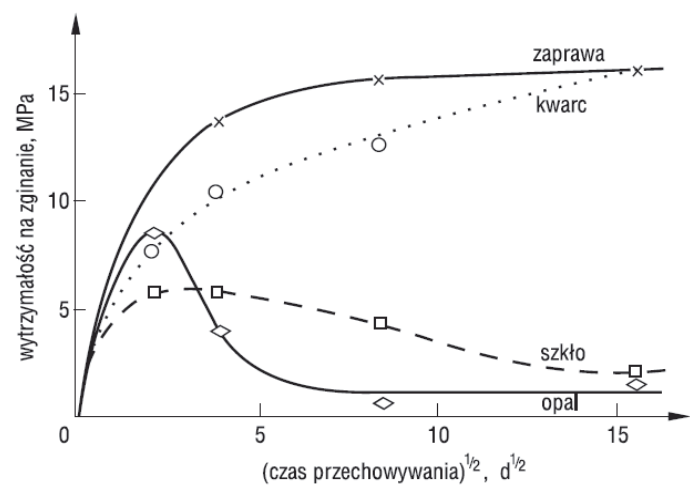


Równoległe w obecności wilgoci, małe kryształy ettringitu, które wywołały ekspansję, rozpuszczają się, tworząc duże kryształy w dostępnej przestrzeni (luki, spękania, pory powietrzne ...) to jest wtórny ettringit



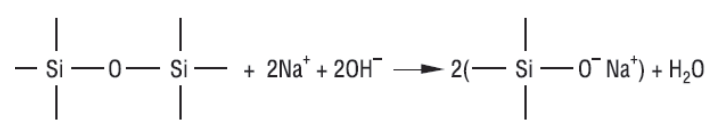
Rys. 8. Model mechanizmu ekspansji związany z opóźnionym powstawaniem ettringitu (22)

Fig. 8. Famy's model of expansion mechanism, related to the delayed ettringite formation (22)



Rys. 9. Zmiany wytrzymałości wiązania szkła, opalu i kwarcu w okresie ośmiu miesięcy [warunki przechowywania 95-100% ww, temperatura 23°C] (24)

Fig. 9. Strength development of concrete with glass, opal and quartz aggregate within 8 months experiments [curing conditions: 95-100 % RH, temperature 23 °C] (24)

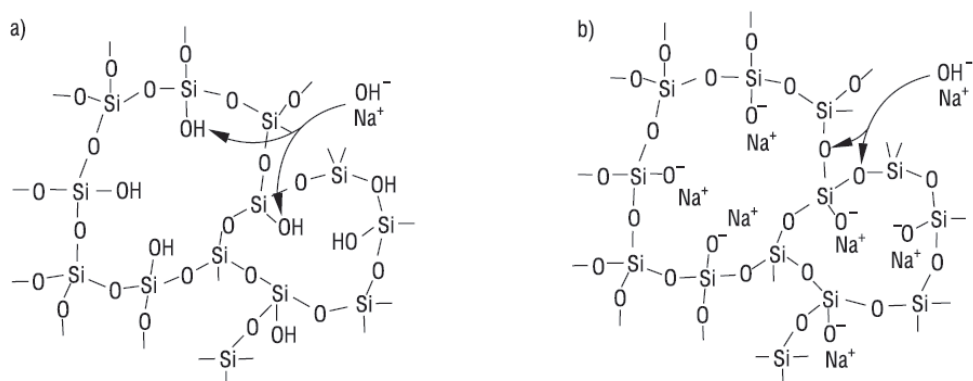


The negative charges of non-bridging oxygen ions are equilibrated by the sodium and potassium cations as it is shown on Fig. 10. The process development, at sufficient alkali concentration in the liquid phase, leads, in the result of high number of oxygen bridges breaking, to transformation the reactive silica into sodium silicate. This is a gel relatively well water soluble.

The development of aggregate decomposition process depends on the degree of silica phases structural disorder and on the reaction conditions, primarily of the alkalis concentration in the liquid phase, temperature, and of their diffusion conditions to reaction site.

The humidity and temperature have particular importance for expansion and they influence on the gel properties. The strongest expansion was observed at room temperature and at RH of 80 % (25).

The hypothesis of the concrete destruction mechanism assumes, that the sodium silicate gel absorbs water and undergoes the expansion (4). Another type of expansion occurs when the sodium



Rys. 10. Wodorotlenek sodu zobojętnia kwasowe grupy silanolowe w żelu a) oraz ujemne ładunki niemostkowych jonów tlenu b) (4)

Fig. 10. Neutralization of acidic silanol groups (a) and negative charges of non-bridging oxygen ions (b) in gel by sodium hydroxide

- stosowanie cementu o małej zawartości sodu i potasu,
- stosowanie cementu z dodatkami puzolanowymi lub hydraulicznymi.

Ta druga metoda nie jest możliwa w przypadku wytwarzania podkładów betonowych. Natomiast jak podaje Lea (28) Davis już w roku 1951 zaproponował ograniczenie alkaliów w cemencie do 0,6% Na_2O_e .

Przyjmowanie tej granicznej zawartości alkaliów w cemencie wiąże się z dążeniem do zmniejszenia stężenia sodu i potasu w fazie ciekłej zaczynu. Równocześnie jony te powodują znaczne zmniejszenie stężenia jonów wapnia w roztworze w porach betonu.

Graniczna zawartość 0,6% Na_2O_e w cemencie dotyczy przeciętnej zawartości cementu w betonie, to jest 400 kg na 1 m³. Odpowiada to 2,4 kg alkaliów w 1 m³ betonu. Locher i Sprung (30) określili graniczną zawartość równoważnika obliczeniowego na 3 kg Na_2O w 1 m³ betonu, co odpowiada 500 kg cementu zawierającego 0,6% Na_2O_e . Natomiast Oberholster i in. (29) uznali za bezpieczną granicę 1,8 kg Na_2O_e w 1 m³ betonu. Oberholster i in. (29) wyróżniają trzy zakresy zawartości alkaliów w betonie (rysunek 11): przy zawartości przekraczającej 3,8 kg Na_2O_e w 1 m³ betonu niszcząca ekspansja występuje w każdym przypadku, a przy zawartości mniejszej od 1,8 kg Na_2O_e badane kruszywo nie powoduje szkodliwej ekspansji.

Trzeba zwrócić uwagę, że w pewnych przypadkach źródłem alkaliów w betonie może być kruszywo. Na przykład Stark (31) stwierdził, że zjawisko to może występować w przypadku szkła o składzie odpowiadającym andezytowi i tufom riolitowym. Z tego względu powinno się uwzględniać również zawartość aktywnych sodu i potasu w kruszywie, to znaczy ich rozpuszczalnej zawartości. Locher (12) uważa, że taka sumaryczna zawartość aktywnych sodu i potasu w przeliczeniu na Na_2O_e nie powinna przekraczać 3 kg w 1 m³ betonu. Gdy skład betonu jest następujący: cement – 350 kg/m³, kruszywo 2/16 mm 1370 kg/m³, a zawartość sodu i potasu wynosi odpowiednio 0,48% i 0,02% Na_2O_e , to sumaryczna ich ilość wyniesie: 168 kg + 0,274 kg; sumarycznie 168,274 kg Na_2O_e . Jak widać z tych przykładowych obliczeń wpływ kruszywa

and potassium silicate gel transforms to sol. There is an opinion, that this liquid of high viscosity exerts pressure after filling the concrete pores (4). Many authors consider, that the osmotic pressure is causing expansion, and the cement paste plays a role of semi-permeable membrane which is not permeable for the silicate anions formed as a result of this reaction. Recently, the difference in discussions of swelling mechanism, attributed to the sorption of water and with the osmotic pressure, has become insignificant. It is believed, that sodium and potassium ions can diffuse through the semi-permeable membrane more easily than the calcium ions. However, there is also the hypothesis, which attributes a large role in expansion of delayed ettringite formation (27).

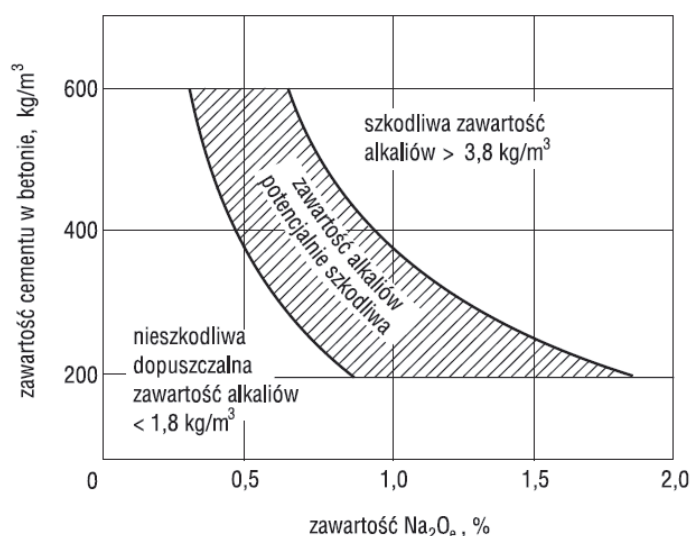
In the case, when the reactive aggregate has to be applied in concrete, there are two ways recommended to protect the composite against the destructive expansion. They are as follows:

- use of low alkali cement,
- use of cement with pozzolanic or hydraulic additions.

The second method is impossible in case of concrete sleepers production. However, according to Lea (28), Davis already in 1951 proposed to limit the alkali content in cement to the level of 0.6 % Na_2O_e .

This limit of alkali content in cement is linked with the decrease of sodium and potassium concentration in the liquid phase of cement paste. Simultaneously, these ions cause significant decrease of calcium ions concentration in concrete pore solution.

The limit content of 0.6% Na_2O_e in cement relates to the average cement content in concrete, that is 400 kg in 1 m³. It corresponds to the alkali content 2.4 kg in 1 m³ of concrete. Locher and Sprung (30) estimated the limit content of sodium equivalent on 3 kg Na_2O_e in 1 m³ of concrete, which corresponds to 500 kg of cement containing 0.6% Na_2O_e . However, Oberholster et al. (29) postulated the 1.8 kg Na_2O_e in 1 m³ of concrete as the safe limit. These authors (29) distinguish the three ranges of alkali content in concrete [Fig. 11]: at alkali content exceeding 3.8 kg Na_2O_e in 1 m³ of concrete, the destructive expansion occurs in each case, and at the content



Rys. 11. Zależność między zawartością aktywnych alkaliów w cemencie i cementu w betonie, a możliwością zachodzenia reakcji kruszyw z wodorotlenkami sodu i potasu (29)

Fig. 11. Relationship between the active alkalis content in cement and cement content in a concrete vs. the alkali-silica reaction susceptibility (29)

jest minimalny. Jeżeli przestrzegamy zawartość $\text{Na}_2\text{O}_e < 0,6\%$ w cemencie to nie grozi przekroczenie 3 kg/m^3 sodu i potasu w betonie.

4. 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 równocześnie ustalić czy nie grozi samoczynny wzrost temperatury we wnętrzu tych elementów, wykorzystując na przykład dane zawarte w monografii Kiernożyckiego [2].

Mała zawartość rozpuszczalnych sodu i potasu, nie przekraczająca $0,6\% \text{ Na}_2\text{O}_e$, stanowi zabezpieczenie przed wystąpieniem opóźnionego powstawania ettringitu. Dodatkowo nie powinno się przekraczać temperatury 70°C we wnętrzu betonowych elementów, w czasie obróbki termicznej.

Analogicznie mała zawartość aktywnego sodu i potasu zabezpiecza beton przed reakcją z kruszywem, które zawiera reaktywną krzemionkę. W tym przypadku należy równocześnie przestrzegać sumarycznej zawartości sodu i potasu w cemencie, które w przeliczeniu na tlenki nie powinny przekraczać $2,4 \text{ kg}$ w 1 m^3 betonu. Celowe jest więc także uwzględnienie zawartości aktywnych związków sodu i potasu w kruszywie. Wówczas jako wartość sumaryczną Na_2O_e należy przyjmować 3 kg w m^3 betonu.

less than $1.8 \text{ kg Na}_2\text{O}_e$ in 1 m^3 the expansion due to alkali-silica reaction is not observed.

It should be noted, that in some cases, the aggregate can be source of alkalis in concrete. For example, Stark (31) stated, that this phenomenon can occurs in the case of glass with composition corresponding to andesite or rhyolite tuff. For this reason, active sodium and potassium content in aggregate, it means their soluble content, should be also taken into account. Locher (12) is of the opinion, that the total content of active sodium and potassium expressed as an Na_2O_e should not exceed 3 kg in 1 m^3 of concrete. When the concrete composition is as follows: cement – 350 kg/m^3 , aggregate $2/16 \text{ mm}$ – 1370 kg/m^3 , and the soluble sodium and potassium content are 0.48% in cement and $0.02\% \text{ Na}_2\text{O}_e$ in aggregate, their total amount will be then: $168 \text{ kg} + 0.274 \text{ kg}$; total $168.274 \text{ kg Na}_2\text{O}_e$. As it shown from these exemplary calculations, the effect of aggregate is minimal. If the $\text{Na}_2\text{O}_e < 0,6\%$ content in cement is maintained, there is no risk to exceeding 3 kg/m^3 of sodium and potassium in concrete.

4. Conclusions

Delayed ettringite formation can cause concrete structure destruction, which may occur not only in the case of heat treated precast. It was also observed in concrete structural elements, which can be classified as massive. Application of high class Portland cement and without pozzolana additions favours their occurrence. In the case of these cement application, the self-heating inside the elements should be simultaneously eliminated, using, for example, the data contained in the Kiernożycki monograph (2).

Low content of soluble sodium and potassium, not exceeding $0.6\% \text{ Na}_2\text{O}_e$, provides protection against occurrence of delayed ettringite formation. Additionally, the temperature of 70°C should not be exceeded inside concrete elements, during heat treatment.

Analogously low content of active sodium and potassium protects concrete against reaction with aggregate rich in reactive silica. In this case, total alkalis content in cement should be simultaneously observed and it should not exceed 2.4 kg calculated as oxides in 1 m^3 of concrete. So it is expedient to take into account the content of active sodium and potassium compounds in the aggregate. Then, 3 kg in 1 m^3 of concrete should be taken as the value of total Na_2O_e .

Literatura / References

1. W. Kurdowski, A. Garbacik, XXIII Konferencja Naukowo – Techniczna, Awarie Budowlane 2007, s. 81, Szczecin – Międzyzdroje 23 – 26 maja 2007.
2. W. Kiernożycki, *Betony masywne*, Polski Cement, Kraków 2004.
3. J.-C. Aitcin, „Bétons Haute Performance”, Eyrolles, Paris.
4. L. S. Dent Glasser, N. Kataoka, *Cem. Concr. Res.*, **11**, 1 (1981).
5. D. Heinz, U. Ludwig, 8th ICCR Rio de Janeiro, t. V, s. 189, Rio de Janeiro 1986.
6. D. Heinz, U. Ludwig, L. Rudger, *Concrete Precasting Plant and Technology*, **11**, 56 (1989).
7. F. W. Locher, Z. W. Richard, S. Sprung, *Zement-Kalk-Gips*, **33**, 271, 1980.
8. P. K. Mehta, A. Klein, Special Report, 90, s. 328, Highway Research Board, Washington 1966.
9. N. N. Skoblinskaja, K. G. Krasilnikov, *Cem. Concr. Res.*, **5**, 381, 419 (1975).
10. H. Ludwig, *Tätigkeitsbericht des Forschungs Institute der Zementindustrie*, S. 80 1969 – 1971.
11. V. Satava, O. Veprek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 357 (1975).
12. T. W. Locher, “Cement , principles of production and use”, Verlag Bau+technik GmbH, Dusseldorf 2006.
13. W. Wieker, R. Herr, H. Schubert, *Proc. Int. Coll. Corrosion of Cement Paste*, s. 3, Mogilany 16-17 November (red. W. Kurdowski), Kraków 1994.
14. W. Wieker, K. Scrivener, 9th ICCR New Delhi, t. I, s. 449, New Delhi 1992.
15. F. P. Glasser, 11th ICCR Durban, t. I, s. 19, Durban 2003.
16. S. Kelham, *Cem. Concr. Comp.*, **18**, 171 (1996).
17. S. Kelham, 10th ICCR Goteborg, t. IV, referat 4IV059, Goteborg 1997.
18. H. Y. Ghorab, D. Heinz, U. Ludwig, T. Meshendahl, A. Wolter, 7th ICCR Paris, t. IV, s. 496, Paris 1980.
19. S. Kelham, w “ Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation”, s. 197, *Proc. Int. RILEM TC 186-ISA Workshop* (red. K. Scrivener, J. Skalny), Villars 2002.
20. M. Collepardi, J. J. Ogoumagh Olagot, *ibid.*, s. 212.
21. L. Divet, A. Pavoine, *ibid.*, s.98.
22. C. Famy, PhD Thesis, Imperial College, Material Department, London 1999.
23. H. F. W. Taylor *Cement Chemistry*, Academic Press, London 1990.
24. R. E. Oberholster, 8th ICCR Rio de Janeiro, t. I, s. 323, Rio de Janeiro 1986.
25. L. J. Struble, S. Diamond, *Cem. Concr. Res.*, **11**, 611 (1981).
26. P. E. Grattan-Bellew, *Durability Build. Mater.* **1**, 363 (1983).
27. Z. Owsiak, *Cement Wapno Beton*, **66**, 40 (2007).
28. F. M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, wyd. 3 Chemical Publishing Company, New York 1971.
29. R. E. Oberholster, J. H. Van Aardt, M. P. Brandt, w *Structure and Performance of Cement* (red. P. Barnes) s. 365, *Appl. Science. Publ.*, London 1983.
30. T. W. Locher, S. Sprung, *Beton*, 1973(7), 302, 1073(8), 349.
31. D. Stark, *Cem. Concr. Aggregates*, **2**, 92 (1980).