MIĘDZYNARODOWE CZASOPISMO NAUKOWE
POŚWIĘCONE ZAGADNIENIOM CHEMII
I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH I BETONU

ROK XIX/LXXXI
LIPIEC – SIERPIEŃ 2014 r.
Nr 4

cement wapno beton

Czasopismo dostępne w wersji elektronicznej na stronie www.cementwapnobeton.pl

Mgr inż. Jarosław Pawluk
Track Tec S. A.

Zagrożenia korozyjne podkładów kolejowych, część II

Corrosion hazards of railway sleepers, part II

1. Wprowadzenie

W pierwszej części artykułu omówiono główne przyczyny wewnętrznej korozji betonów, z których są produkowane podkłady kolejowe. Szczególnie wiele uwagi poświęcono problemowi opóźnionego powstawania ettringitu, którego podstawową przyczyną jest za duża zawartość rozpuszczalnych w wodzie związków sodu i potasu w cemencie. Pomimo, że zagadnienie to zostało wyjaśnione w pracach Wiekera (1, 2) i Ludwiga (3, 4) to jednak w dalszym ciągu występują przypadki masowych uszkodzeń podkładów betonowych. Powrócono więc do tego zagadnienia przeprowadzając badania na próbkach betonu, o składzie stosowanym w produkcji podkładów. W drugiej części tego artykułu przedstawiono wyniki tych doświadczeń, dotyczących przede wszystkim wpływu zawartości rozpuszczalnych w wodzie związków sodu i potasu w cemencie na trwałość ettringitu, w procesie obróbki cieplnej betonu.

2. Program badań

2.1. Materiały

W celu zbadania znaczenia zawartości rozpuszczalnych alkaliów w cemencie do produkcji podkładów kolejowych w programie badań przewidziano zastosowanie cementu portlandzkiego o różnej ich zawartości. W tym celu przygotowano trzy cementy o różnym ekwiwalencie sodowym wynoszącym: mniej niż 0.6%; około 0.8% i ponad 1,0%. Pierwszy był cementem przemysłowym CEM I

1. Introduction

The main causes of internal corrosion of concrete used in railway sleepers production were discussed in the first part of the paper. Special attention was paid to the problem of delayed ettringite formation, which primarily is caused by high content of sodium and potassium compounds, soluble in water. Despite the fact, that this issue was explained by Wieker (1, 2) and Ludwig (3, 4), there are still cases of mass damages of concrete sleepers. Therefore, the author returned to this issue by carrying out studies on the concrete samples with the composition which is used in sleepers production. This study results, concerning primarily the influence of content of soluble in water sodium and potassium compounds in cement on the ettringite durability in the heat treated concrete, are presented in the second part of this paper.

2. Experimental program

2.1. Materials

To examine the importance of soluble alkalis content in cement for railway sleepers production, the use of their cements with different content was included in the experimental program. In this aim, three cements with different sodium equivalents were prepared: less than 0.6%; about 0.8% and more than 1.0%. The first one was industrial cement CEM I 52.5R NA, which sodium equivalent was 0.48%, and next cements were obtained by appropriate K_2SO_4 addition, to this industrial cement. Thus, this not changed value in

52,5R NA, którego ekwiwalent sodowy wynosił 0,48%, a następne uzyskano w wyniku dodatku odpowiedniej ilości K_2SO_4 do tego cementu przemysłowego. A więc tę nie zmienianą wartość w cemencie przemysłowym przyjęto jako najmniejszą, odpowiadającą cementowi NA, o wartości Na_2O_e mniejszej od 0.6%.

Te trzy cementy obejmują cały interesujący dla produkcji podkładów zakres, ponieważ 0.6% jest zawartością przyjmowaną w Polsce, około 0.8% w Niemczech, a 1,5% przekracza nawet typową zawartość alkaliów występującą w cementach wytwarzanych w Europie, która zwykle wynosi około 1,3%.

Do wytwarzania betonów doświadczalnych zastosowano kruszywo granitowe Berger o frakcji 2/8 mm oraz ze Strzeblowa k/Sobótki, o frakcji 8/16 mm.

Ostatnim składnikiem betonu był piasek normowy z Tomaszowa Mazowieckiego, zgodny z normą PN-EN 196-1.

Skład betonu dobrano na podstawie doświadczenia produkcyjnego zebranego w trakcie długoletniej przemysłowej produkcji podkładów [tablica 1]

2.2. Program badań

Obok zawartości sodu i potasu w cemencie, następnym niezwykle ważnym czynnikiem mającym wpływ na opóźnione powstawanie ettringitu, jest temperatura obróbki termicznej betonu. Wyznaczono w programie badań trzy temperatury: 50°C, 70ºC i 90ºC, opierając się na badaniach Wiekera (1). Temperatura 50ºC jest całkowicie bezpieczna, natomiast przekroczenie 70ºC, wywołuje brak trwałości ettringitu i zniszczenie betonu w wyniku ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem tej fazy. Natomiast obróbka cieplna w 90ºC znacznie zwiększa i przyspiesza wystąpienie tej ekspansji (1).

Badania obejmowały:

– oznaczanie całkowitych i rozpuszczalnych alkaliów w cemencie i w kruszywach,
– oznaczenie zawartości ettringitu w próbkach betonu bezpośrednio po autoklawizacji i po dojrzewaniu próbek w szafie klimatycznej (~98 % w w) w temperaturze 20ºC, przez 28 dni,
– oznaczenie wytrzymałości próbek po tych samych okresach dojrzewania betonu.

2.3. Metody

Całkowitą zawartość alkaliów w kruszywach i w cemencie oznaczono metodą PN-EN 196-2:2006, a rozpuszczalnych w wodzie zgodnie z normą ASTM C114-11b.

Wytrzymałość na ściskanie badano na kostkach sześciennych o wymiarach 100x100x100 mm^3, zgodnie z normą PN-EN- 196-1, przy czym pomiary wykonywano na 4 próbkach.

Obróbkę termiczną przeprowadzano w suszarce w temperaturach 50, 70 i 90°C. Próbki betonu umieszczano w zamkniętym szczelnie pojemniku (rysunek 1), który wypełniano wodą przed umieszcze-

the industrial cement was assumed as the lowest, corresponding to LA cement, with value of Na_2Oe lower than 0.6%.

These three cements cover whole interesting range for sleepers production, because 0.6% is the content permissible in Poland, about 0.8% in Germany, and 1.5% exceeds even typical alkali content in cements produced in Europe, which is usually about 1.3%.

Granite aggregate was applied to produce experimental concretes and for the fraction of 2/8 mm it was Berger granite and Strzeblów n/Sobótka for the fraction of 8/16 mm.

The last concrete component was standard sand from Tomaszów Mazowiecki, of properties in accordance with PN-EN 196-1 Standard.

The concrete composition was matched on the basis of the production experience, which was gained during the longstanding industrial production of sleepers [Table 1].

2.2. Experimental program

Beside the sodium and potassium content in cement, the next very important factor in delayed ettringite formation is concrete heat treatment temperature. Three temperatures were stated in the experimental program: 50°C, 70ºC and 90ºC, based on Wieker's studies (1). The temperature 50ºC is completely safe, however, exceeding 70°C, causes lack of ettringite durability and concrete destruction in result of expansion caused by delayed formation of this phase. On the other hand, heat treatment at 90°C, significantly increases and accelerates occurring of this expansion (1).

The research included:

– determination of total and soluble alkalis in cement and aggregates,
– determination of ettringite content in concrete samples directly after autoclaving and after hardening in curing chamber [~98% RH] at temperature 20ºC, for 28 days,
– determination of samples strength after the same periods of concrete curing.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BETONU

CONCRETE COMPOSITION

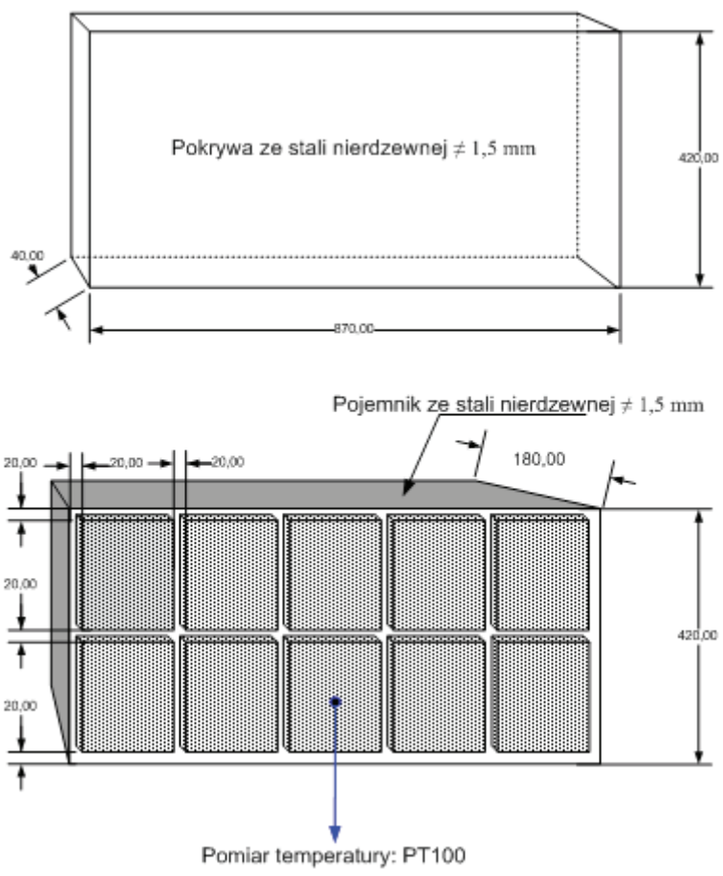
Skład betonu, kg/m^3 Concrete composition, kg/m^3	
cement CEM I 52,5R NA	320
0/2 piasek normowy/ 0/2 standard sand	715
2/8 granit Berger/ 2/8 Berger granite	476
8/16 granit Strzeblów [Sobótka]/ 8/16 Strzeblów [Sobótka] granite	893
woda/ water	122
Sika Viscocrete 3RS	1,92

niem w suszarce. Ilość wody dobierano w ten sposób, aby po utworzeniu pary nasyconej w danej temperaturze, pozostawał pewien niewielki nadmiar wody w pojemniku. Warunki obróbki cieplnej były następujące: dojrzewanie wszystkich próbek w warunkach laboratoryjnych – 2 h, przyrost temperatury do 50°C – 2h [25°/h], do 70°C – 3h [23,3°/h], do 90°C – 4h [22,5°/h]. Chłodzenie próbek do temperatury pokojowej odbywało się z tą samą szybkością co ich ogrzewanie.

Szczelne zamknięcie pojemnika uzyskano przez zastosowanie uszczelki teflonowej. W pojemniku umieszczano 10 kostek. Temperaturę kontrolowano nie tylko w suszarce lecz w jednej z kostek umieszczano w trakcie wypełniania formy mieszanką betonową termometr oporowy PT100.

Próbki po obróbce termicznej wyjmowano z form i cztery z każdej serii służyły do oznaczenia wytrzymałości, a pięć umieszczano w szafie klimatycznej (~98 % w w), w temperaturze 20 ± 2°C. W tych warunkach dojrzewały one przez 28 dni po czym ponownie oznaczano wytrzymałość. W próbkach po oznaczeniu wytrzymałości bezpośrednio po obróbce cieplnej badano również rentgenograficznie zawartość ettringitu. Powtarzano również to oznaczenie po zbadaniu wytrzymałości, po 28 dniach dojrzewania betonu w szafie klimatycznej..

Zmiany liniowe próbek zaprawy normowej kontrolowano zgodnie z instrukcją IBDiM PB-PB-01, dotyczącą oznaczania skurczu cementu, z tym że próbki przechowywano w wodzie.



Rys. 1. Schemat pojemnika, który stosowano do obróbki cieplnej kostek betonowych

Fig. 1. Container used for heat treatment of concrete cubes

2.3. Methods

Total alkali content in aggregates and cement was determined according to PN-EN 196-2:2006 Standard, and soluble in water in accordance with ASTM C114-11b Standard.

Compressive strength was determined on the concrete cubic samples with dimensions of 100x100x100 mm^3, according to PN-EN- 196-1 standard, wherein the measurements was carried out on four samples.

Heat treatment was carried out in the dryer at temperatures 50, 70 and 90°C. Concrete samples were placed in tightly closed container [Fig. 1], which was filled with water before placing in the dryer. The water amount was fitted in such quantity that after the saturated steam formation at given temperature, some slight water excess remained in the container. Heat treatment conditions were following: maturing of all samples in laboratory conditions – 2 h, temperature increase to 50°C – 2h [25°/h], to 70°C – 3h [23,3°/h], to 90°C – 4h [22,5°/h]. Samples were cooled to room temperature under the same rate as during heating.

The sealing of container was obtained by applying the Teflon gasket. Ten cubes were placed into the container. The temperature was controlled not only in the dryer but also in one of the cubes, in which the resistance thermometer PT100 was placed during filling of the mould with the mix.

After heat treatment the samples were demoulded and compressive strength was measured on four samples in each series, and five other samples were placed into the curing chamber [~98% RH], at temperature 20 ± 2°C. Samples have been cured in these conditions for 28 days, and then, the compressive strength was measured again. Ettringite content was also determined on the same samples, after strength measurement, directly after heat treatment. This examination was repeated also after 28-days strength determination [samples stored in curing chamber].

Linear length changes of standard mortar were controlled according to the instruction IBDiM PB-PB-01, concerning the cement shrinkage determination, with the proviso that the samples were stored in water.

3. Experimental results

Experimental results of total alkali content and soluble in water alkali content in aggregates are show in Tables 2 and 3.

The results of total and soluble in water alkali content in cement are given in Table 4.

K_2SO_4 was added to cement in the amount to obtain three other cements with following Na_2O_e content:

total 0,84 1,09 1,50

soluble 0,50 0,75 1,16

Tablica 2 / Table 2

ZAWARTOŚĆ ALKALIÓW CAŁKOWITYCH I ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE – GRANIT STRZEBLÓW (SOBÓTKA)

TOTAL AND SOLUBLE IN WATER ALKALI CONTENT - STRZEBLÓW (SOBÓTKA) GRANITE

Kruszywo Aggregate	Składnik Component	Zawartość, % Content, %	Metoda Method
Granit Strzeblów [Sobótka] Strzeblów [Sobótka] Granite	$Na_2O_{całkowite/total}$	4,32	PN-EN 196-2:2006
	$K_2O_{całkowite,\ total}$	4,52	PN-EN 196-2:2006
	Na_2O_{eqv}	7,29	$Na_2O_{eqv} = \%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O$
	$Na_2O_{rozpuszczalne/soluble}$	0,01	ASTM C114-11b
	$K_2O_{rozpuszczalne/soluble}$	0,01	ASTM C114-11b
	$Na_2O_{eqv\ rozp./soluble}$	0,02	$Na_2O_{eqv} = \%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O$

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ ALKALIÓW CAŁKOWITYCH I ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE – GRANIT BERGER

TOTAL AND SOLUBLE IN WATER ALKALI CONTENT - BERGER GRANITE

Kruszywo Aggregate	Składnik Component	Zawartość, % Content %	Metoda Method
Granit Berger Berger Granite	$Na_2O_{całkowite/total}$	4,06	PN-EN 196-2:2006
	$K_2O_{całkowite/total}$	4,91	PN-EN 196-2:2006
	Na_2O_{eqv}	7,29	$Na_2O_{eqv} = \%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O$
	$Na_2O_{rozpuszczalne/soluble}$	0,01	ASTM C114-11b
	$K_2O_{rozpuszczalne/soluble}$	0,01	ASTM C114-11b
	$Na_2O_{eqv\ rozp.\ /soluble}$	0,02	$Na_2O_{eqv} = \%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O$

Tablica 4 / Table 4

ZAWARTOŚĆ ALKALIÓW CAŁKOWITYCH I ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE – CEMENT CEM I 52,5R-NA

TOTAL AND SOLUBLE IN WATER ALKALI CONTENT IN CEMENT CEM I 52.5R-NA

	Składnik Component	Zawartość, % Content, %	Metoda Method
Cement CEM I 52,5R-NA	$Na_2O_{\ całkowite/total}$	0,31	PN-EN 196-2:2006
	$K_2O_{\ całkowite/total}$	0,25	PN-EN 196-2:2006
	Na_2O_{eqv}	0,48	$Na_2O_{eqv} = \%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O$
	$Na_2O_{\ rozpuszczalne/soluble}$	0,02	ASTM C114-11b
	$K_2O_{\ rozpuszczalne/soluble}$	0,18	ASTM C114-11b
	$Na_2O_{eqv\ rozp.\ /soluble}$	0,14	$Na_2O_{eqv} = \%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O$

3. Wyniki badań

Wyniki oznaczeń całkowitej zawartości alkaliów oraz alkaliów rozpuszczalnych w wodzie w kruszywach podano w tablicach 2 i 3.

Natomiast wyniki zawartości alkaliów całkowitych i rozpuszczalnych w wodzie w cemencie podano w tablicy 4.

Do cementu przemysłowego dodano K_2SO_4 w takiej ilości aby uzyskać dalsze trzy cementy o następującej zawartości Na_2O_e:

całkowite 0,84 1,09 1,50

rozpuszczalne 0,50 0,75 1,16

Aggregate reactivity was examined according to American ASTM C 289-03 Standard, and the results are given in Table 5 and on Fig. 2.

Particular series of concrete samples were prepared from cements with different alkali content and they were heat treated at three various temperatures.

Examination results of compressive strength are given in Tables 6-8.

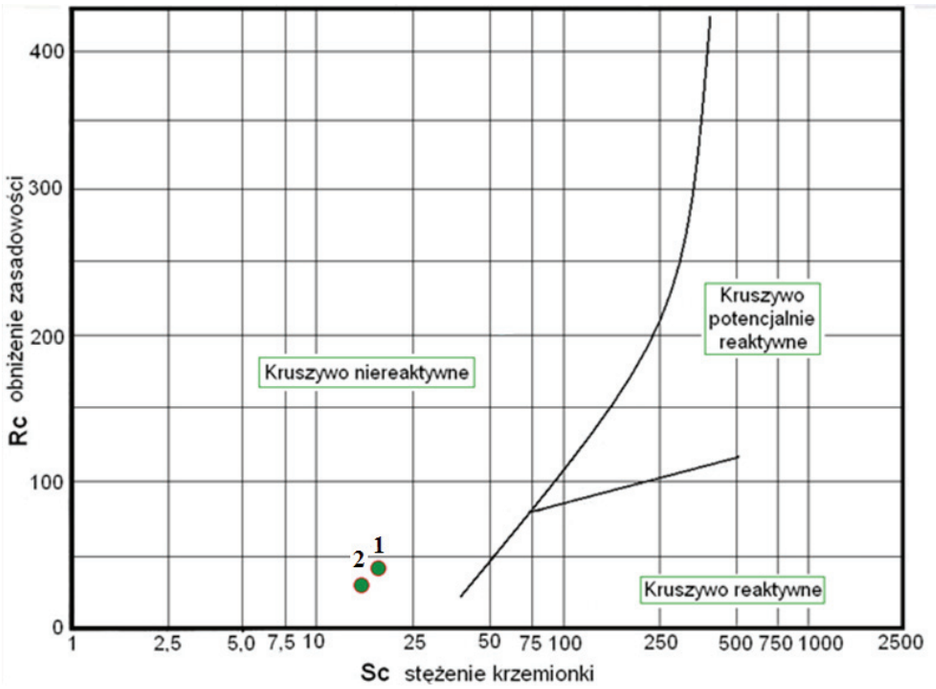
Ettringite content in concrete samples determinated by XRD is shown on Figs 6–10.

Tablica 5 / Table 5

REAKTYWNOŚĆ KRUSZYW WEDŁUG ASTM C 289-03

AGGREGATES REACTIVITY ACCORDING TO ASTM C 289-03

Próbka Sample	Sc – stężenie krzemionki silica concentration	Rc - obniżenie zasadowości reduction in alkalinity
	Wynik, mmol/l Result, mmol/l	
1) Granit Strzeblów [Sobótka] / Strzeblów [Sobótka] Granite	20,1	48,0
2) Granit Berger / Berger Granite	17,5	37,5



Rys. 2. Wyniki badań kruszyw granitowych: 1 – Strzeblów [Sobótka], 2 – Berger.

Fig. 2. Examination results of granite aggregates: 1 – Strzeblów [Sobótka], 2 – Berger.

X-ray diffraction pattern with ettringite peaks marked for angles 2θ = 9.091 and 15.784 are shown in Fig. 5.

As is apparent from XRD patterns shown on Fig. 5, the peak at the angle 2θ of 15.784° is free from the coincidence with the peaks of other phases which allows more precise measurement of its intensity. It was determinate by using the external standard.

The microstructure of concrete sample from cement containing 1.5% Na_2O_e, after heat treatment at 70°C, is shown on Fig. 9.

The XRD microanalyses of concrete sample from cement containing 1.5% of Na_2Oe heat treated at 70°C [Fig. 9], correspond to the tobermorite composition. It contains minor amounts of sulphur and aluminium, probably in the solid solution.

Tablica 6 / Table 6

BETON Z CEMENTU PRZEMYSŁOWEGO O CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI 0,48% Na_2Oe

THE CONCRETE FROM INDUSTRIAL CEMENT WITH TOTAL ALKALI CONTENT 0.48% OF Na_2Oe

Temperatura, °C Temperature, °C	Czas Time	Masa kostki, g Cube mass, g	Gęstość objętościowa, g/cm³ Volume density, g/cm³	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa
50	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2432,0	2,43	56,4
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2484,0	2,48	96,1
70	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2458,0	2,46	63,1
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2462,0	2,46	91,7
90	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2449,0	2,45	68,3
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2460,0	2,46	93,3

Tablica 7 / Table 7

BETON Z CEMENTU O ZAWARTOŚCI ALKALIÓW WYNOSZĄCEJ 0,84% Na_2Oe

THE CONCRETE FROM CEMENT WITH ALKALI CONTENT EQUAL 0.84% OF Na_2Oe

Temperatura, °C Temperature, °C	Czas Time	Masa kostki, g Cube mass, g	Gęstość objętościowa, g/cm^3 Volume density, g/cm^3	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa
50	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2470,0	2,47	61,2
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2481,0	2,48	86,3
70	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2475,4	2,48	60,8
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2470,0	2,47	84,0
90	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2467,0	2,47	61,3
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2468,7	2,47	86,1

Tablica 8 / Table 8

BETON Z CEMENTU O CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI ALKALIÓW RÓWNEJ 1,09 Na_2Oe [0,75% Na_2Oe ROZPUSZCZALNYCH]

THE CONCRETE FROM CEMENT WITH TOTAL ALKALI CONTENT EQUAL 1.09 Na_2Oe [0.75% OF SOLUBLE Na_2Oe]

Temperatura, °C Temperature, °C	Czas Time	Masa kostki, g Cube mass, g	Gęstość objętościowa, g/cm^3 Volume density, g/cm^3	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa
70	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2464,0	2,47	55,5
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2473,0	2,48	75,4
90	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2473,5	2,47	62,9
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2481,0	2,49	75,1

Tablica 9 / Table 9

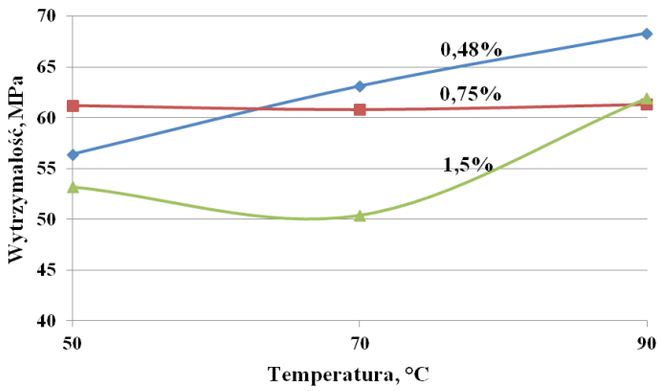
BETON Z CEMENTU O MAKSYMALNEJ ZAWARTOŚCI ALKALIÓW 1,5% Na_2Oe [1,16% Na_2Oe ROZPUSZCZALNYCH]

THE CONCRETE FROM CEMENT WITH MAXIMUM ALKALI CONTENT 1.5% OF Na_2Oe [1.16% OF SOLUBLE Na_2Oe]

Temperatura, °C Temperature, °C	Czas Time	Masa kostki, g Cube mass, g	Gęstość objętościowa, g/cm^3 Volume density, g/cm^3	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa
50	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2461,0	2,46	53,2
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2475,0	2,48	76,4
70	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2456,3	2,46	50,4
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2466,0	2,47	76,7
90	Po 10 h obróbki cieplnej After 10 h of heat treatment	2477,0	2,48	61,9
	28 dni po obróbce cieplnej 28 days after heat treatment	2474,0	2,47	76,0

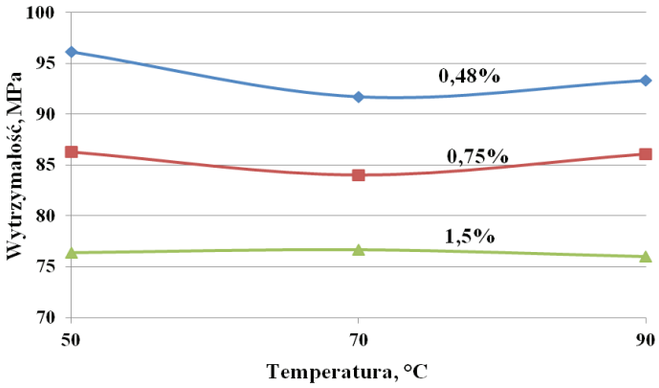
Reaktywność kruszyw zbadano zgodnie z amerykańską normą ASTM C 289-03, a wyniki zamieszczono w tablicy 5 i na rysunku 2.

The presence of crystalline ettringite was found in the concrete sample from cement, which contains 1.5% Na_2Oe, after heat treatment at 70°C and after 28 days of hardening in the curing



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie wszystkich próbek betonu po obróbce cieplnej

Fig. 3. Compressive strength of all concrete samples after heat treatment



Rys. 4. Wytrzymałość próbek betonu po 28 dniach twardnienia

Fig. 4. Compressive strength of concrete samples after 28 days of curing

Poszczególne serie próbek betonowych przygotowano z cementu o różnej zawartości alkaliów oraz poddawano obróbce cieplnej w trzech różnych temperaturach.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie podano w tablicach 6–8.

Rentgenograficzne badanie zawartości ettringitu w próbkach betonu pokazano na rysunkach 6–10.

Przykładowy wycinek rentgenogramu z zaznaczonymi pikami ettringitu dla kątów 2θ = 9,091 i 15,784 pokazano na rysunku 5.

Jak wynika z dyfraktogramu pokazanego na rysunku 5 refleks przy kącie 2θ wynoszącym 15,784° jest wolny od koincydencji z refleksami innych faz zawartych w próbce, co pozwala na dokładniejszy pomiar jego intensywności. Wyznaczono ją stosując wzorzec wewnętrzny.

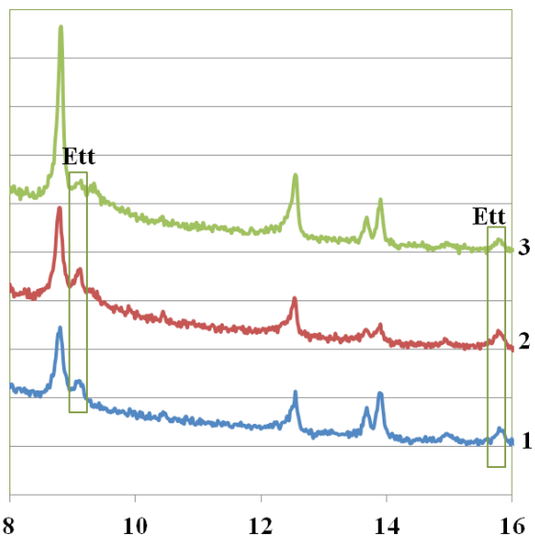
Przykładową mikrostrukturę próbek betonu z cementu zawierającego 1,5% Na_2O_e , po obróbce cieplnej w 70°C pod elektronowym mikroskopem skaningowym pokazano na rysunku 9.

chamber [Fig. 10, microanalysis in point 4]. It confirms the results of X-ray determination [Fig. 9].

In order to control delayed ettringite formation in concrete and its influence on the samples expansion of standard mortar after heat treatment at 70 and 150°C, stored in water, was examined. The beams 4x4x16 cm with embedded pins were heat treated analogously as in the case of concrete cubes. All four cements with different soluble sodium and potassium content were used to prepare the mortars. The today's results include the measurements after 210 days, and the maximum expansion was found for the samples from cement containing 1.16% of soluble Na_2Oe, heat treated at 150°C, which equals 0.625 mm. On the second place are samples containing 0.75% of soluble Na_2Oe, also heat treated at 150°C, which expansion reached 0.521 mm.

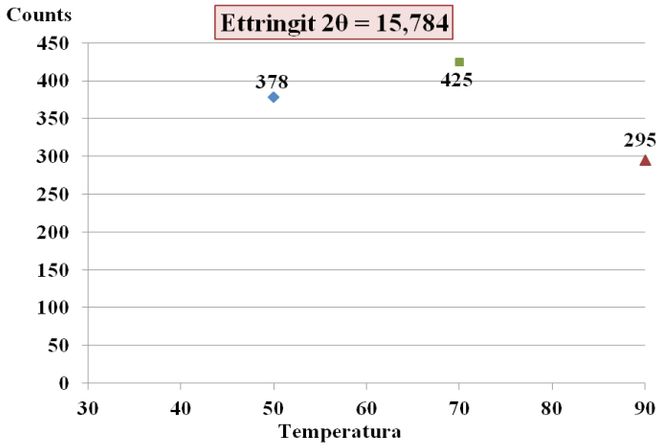
3. Discussion of the results

The compressive strength of concrete cubes determined directly after heat treatment has shown, that the changeable content of potassium sulphate did not affect the obtained results. Whereas, the compressive strength of these cubes, determinated after 28 days of hardening in the curing chamber at constant temperature of 20°C and 98% RH has shown, that the compressive strength decreases with the increasing content of K_2SO_4 in cement. This relation confirms the well known influence of potassium sulphate on the compressive strength after 28 days for concretes without heat treatment (6, 7). While, as opposed to these concretes, which early compressive strength increases with K_2SO_4 addition does not cause the increase of compressive strength directly after heat treatment.



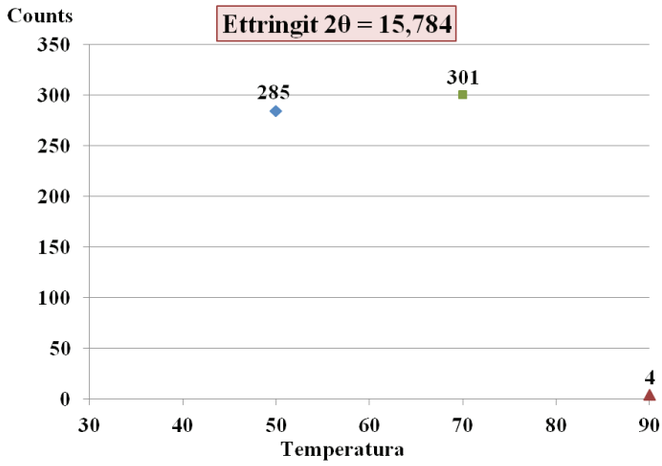
Rys. 5. Wycinek dyfraktogramu w zakresie kątów 2θ 8–16°. Próbka betonu z cementu 0,48% Na_2Oe, 1 – 50°C, 2 – 70°C, 3 – 90°C

Fig. 5. The section of X-ray diffraction pattern in the range of 2θ 8–16°. Concrete sample from cement 0.48% Na_2Oe, 1 – 50°C, 2 – 70°C, 3 – 90°C



Rys. 6. Intensywność refleksów ettringitu dla 2θ = 15,784 w próbkach betonu z cementu o zawartości 0,48% Na_2Oe [rozpuszczalny Na_2O_e 0,14], po obróbce cieplnej w trzech temperaturach

Fig. 6. The intensity of ettringite peak at 2θ = 15.784 in concrete samples from cement with total alkali content 0.48% of Na_2Oe [soluble - 0.14% of Na_2O_e], after heat treatment at three different temperatures



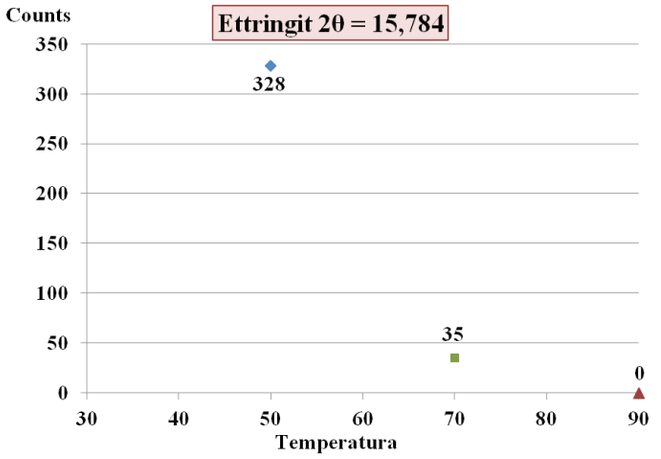
Rys. 7. Intensywność refleksów ettringitu dla 2θ = 15,784 w próbkach betonu z cementu o zawartości 0,84% Na_2Oe [rozpuszczalny 0,50], po obróbce cieplnej w trzech temperaturach

Fig. 7. The intensity of ettringite peak at 2θ = 15.784 in concrete samples from cement with total alkali content 0.84% of Na_2Oe [soluble - 0.50% of Na_2O_e], after heat treatment at three different temperatures

W próbce betonu z cementu zawierającego 1,5% Na_2Oe autoklawizowanej w 70°C (rysunek 9) wykonano dodatkowo mikroanalizy rentgenowskie, które wszystkie odpowiadają składem tobermorytowi. Zawiera on nieznaczne ilości siarki i glinu, co świadczy o obecności tych jonów w roztworze stałym .

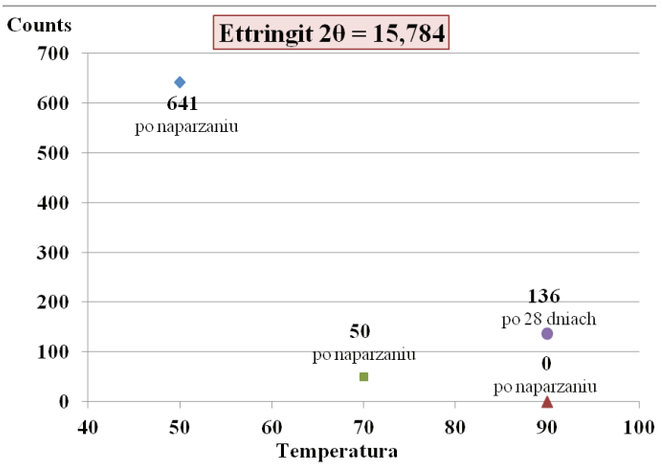
W próbce betonu z cementu zawierającego 1,5% Na_2Oe, po obróbce cieplnej w 70°C, dojrzewającej 28 dni w szafie klimatycznej stwierdzono obecność krystalicznego ettringitu (rysunek 10, mikroanaliza w punkcie 4). Potwierdza to wyniki analizy rentgenowskiej [rysunek 8].

W celu kontroli powstawania opóźnionego ettringitu w betonie oraz jego wpływu na zmiany liniowych wymiarów próbek po ob-



Rys. 8. Intensywność refleksów ettringitu dla 2θ = 15,784 w próbkach betonu z cementu o zawartości 1,09% Na_2Oe [rozpuszczalny 0,75], po obróbce cieplnej w trzech temperaturach

Fig. 8. The intensity of ettringite peak at 2θ = 15.784 in concrete samples from cement with total alkali content 1.09% of Na_2Oe [soluble - 0.75% of Na_2O_e], after heat treatment at three different temperatures

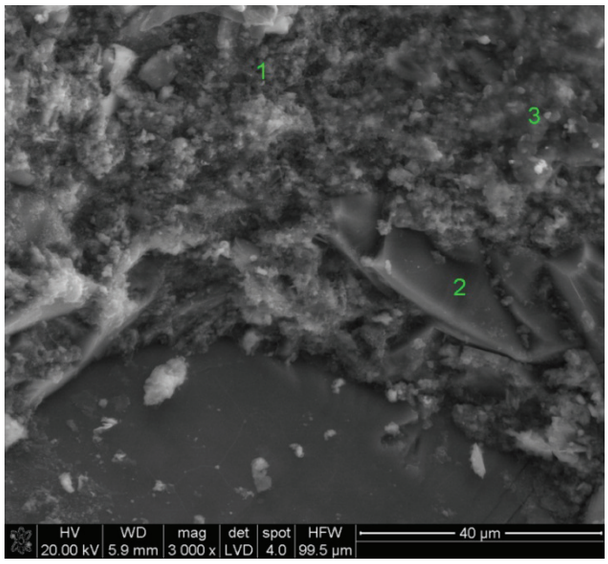


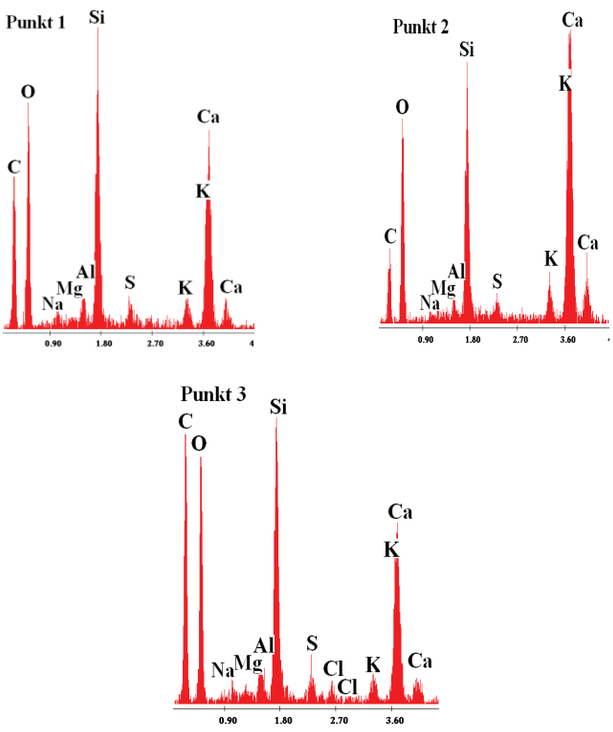
Rys. 9. Intensywność refleksów ettringitu dla 2θ = 15,784 w próbkach betonu z cementu o zawartości 1,5% Na_2Oe po obróbce cieplnej w trzech temperaturach i przykładowo intensywność refleksu ettringitu w próbce naparzanej w 90°C, po 28 dniach twardnienia

Fig. 9. The intensity of ettringite peak at 2θ = 15.784 in concrete samples from cement with total alkali content 1.50% of Na_2Oe, after heat treatment at three different temperatures and the intensity of ettringite peak in the sample after heat treatment at 90°C, and after 28 days of curing

The studies of ettringite content confirmed Wieker's (1) conclusions. With increasing alkali content, the ettringite is not stable at 70°C, however, it concerns concrete samples from cements with the soluble alkali content of 0.75% and 1.16% of Na_2O_e. The calculation of these contents as the molar concentration of NaOH in the concrete pore solution gives the following values: 0.14% = 203 mmol/l, 0.50% = 508 mmol/l, 0.75% = 719 mmol/l, and 1.16% = 1066 mmol/l.

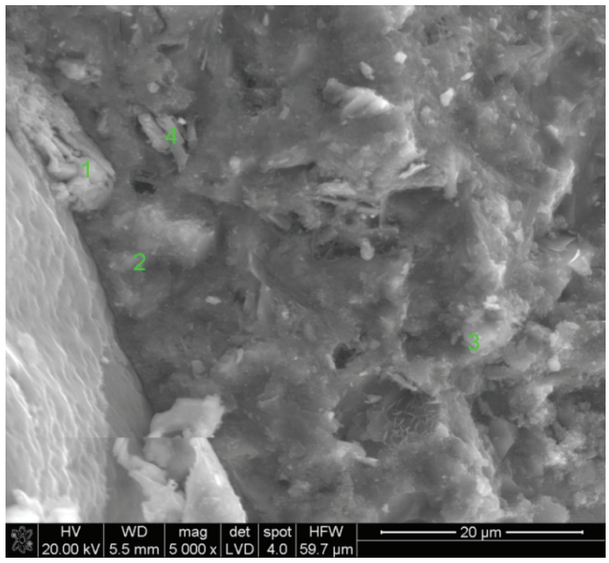
The example of NaOH calculation for the concrete of cement containing 0.50% of soluble Na_2O_e is the following:

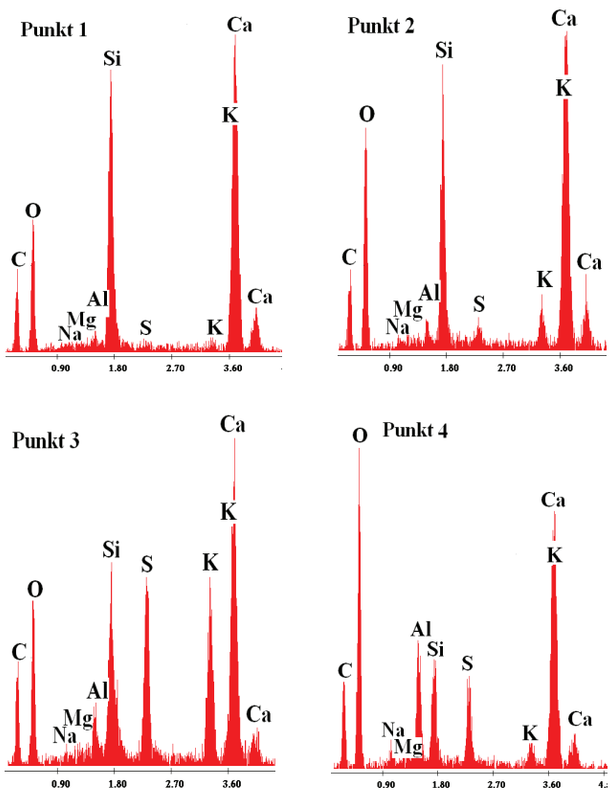




Rys. 10. Próbka betonu z cementu o zawartości 1,5% Na_2Oe, po obróbce cieplnej w 70°C

Fig. 10. Concrete sample from cement with total alkali content equal 1.5% Na_2Oe, after heat treatment at 70°





Rys. 11. Próbka o zawartości 1,5% Na_2Oe, po obróbce cieplnej w 70°C i po 28 dniach twardnienia

Fig. 11. Sample with total alkali content 1.5% of Na_2Oe, after heat treatment at 70°C and after 28 days of hardening

róbce cieplnej w 70 i 150°C, przetrzymywanych w wodzie, przeprowadzono te pomiary na normowej zaprawie. W beleczkach o wymiarach 4x4x16 cm osadzono bolce i poddano je obróbce cieplnej analogicznej jak w przypadku kostek betonowych. Do przygotowania zapraw zastosowano wszystkie cztery cementy, o różnej zawartości rozpuszczalnego sodu i potasu. Dotychczasowe wyniki obejmują pomiary przeprowadzone po 210 dniach, a największą rozszerzalność osiągnęły próbki z cementu zawierającego 1,16% Na_2Oe rozpuszczalnego poddane obróbce cieplnej w 150°C, która wyniosła 0,625 mm. Na drugim miejscu są próbki zawierające

Na_2O_e from cement – $0.50 \times 10^{-2} \times 320 = 1.60$ kg/m^3 of concrete

Na_2O_e from aggregate – $0.02 \times 10^{-2} \times 1600 = 0.32$ kg/m^3 of concrete

The total 1.92 kg of Na_2O in m^3 of concrete

1.92 kg of Na_2O gives $1.92 \times 2Na/Na_2O = 1.92 \times 0.742 = 1.425$ kg of Na

1.425 kg of Na corresponds to 1.425 x NaOH/Na and it is $1.425 \times 1.739 = 2.478$ kg of NaOH

0,75 % Na_2Oe rozpuszczalnego, także autoklawizowane w 150°C, których rozszerzalność osiągnęła 0,521 mm.

3. Omówienie wyników badań

Badania wytrzymałości kostek betonowych bezpośrednio po naparzaniu wykazały, że zmienna zawartość siarczanu potasu nie wpłynęła na zróżnicowanie uzyskanych wyników. Natomiast wytrzymałość tych kostek, oznaczona po dojrzewaniu przez 28 dni w szafie klimatycznej w stałej temperaturze 20°C i ww 98% wykazała, że wzrost wytrzymałości maleje ze zwiększającą się zawartością K_2SO_4 w cemencie. Wykazuje to analogię do znanego wpływu siarczanu potasu na wytrzymałość po 28 dniach betonów nie poddanych obróbce termicznej (6, 7). Natomiast w odróżnieniu od tych betonów, których wczesna wytrzymałość wzrasta, dodatek K_2SO_4 nie powoduje zwiększenia wytrzymałości bezpośrenio po obróbce cieplnej.

Badania zawartości ettringitu potwierdziły wnioski Wiekiera (1). Przy rosnącej zawartości alkaliów ettringit nie jest trwały już w 70°C, przy czym dotyczy to próbek betonu z cementów, w których ilość rozpuszczalnego Na_2O_e wynosiła 0,75% i 1,16%. Przeliczenie tych zawartości na stężenia molowe NaOH w roztworze w porach betonu daje następujące wartości : 0,14% = 203 mmoli/l, 0,50% = 508 mmoli/l, 0,75% = 719 mmoli/l, a 1,16% = 1066 mmoli/l.

Przeprowadzimy przykładowo takie przeliczenie dla stosowanego składu betonu i cementu zawierającego 0,50% rozpuszczalnych Na_2O_e.

Na_2O_e z cementu – $0{,}50 \times 10^{-2} \times 320 = 1{,}60$ kg

Na_2O_e z kruszywa – $0.02 \times 10^{-2} \times 1600 = 0{,}32$ kg razem 1,92 kg Na_2O w m^3 betonu

1,92 kg Na_2O daje $1{,}92 \times 2Na/Na_2O = 1{,}92 \times 0{,}742 = 1{,}425$ kg Na

1,425 kg Na odpowiada 1,425 x NaOH/Na to jest 1,425 x 1,739 = 2,478 kg NaOH

W m^3 betonu jest 122 l wody więc w 1 l będzie 20, 311 g NaOH czyli 508 mmoli/l

Natomiast ettringit jest trwały w 70°C w próbce betonu z cementu zawierającego 0,50% Na_2O_e, a więc w przypadku gdy stężenie NaOH wynosi około 500 mmoli/l roztworu w porach betonu. Jest to wartość większa od 400 mmoli/l podawanej przez Wiekiera (1), jednak dla temperatury 75°C. Nie ma badań zakresu trwałości ettringitu ze wzrostem stężenia NaOH, przy równoczesnym spadku temperatury obróbki cieplnej. Uzyskany doświadczalnie wynik wskazuje na trwałość ettringitu w roztworze o stężeniu 500 mmoli/l, w przypadku zmniejszenia temperatury obróbki cieplnej do 70°C.

Stężenie NaOH nieznacznie przekraczające 700 mmoli/l powoduje brak trwałości ettringitu nawet w 70°C.

Przyjmując zawartość Na_2O_e rozpuszczalnego oznaczone w kruszywach oraz w cemencie na poziomie 0,50% mamy jego

In m^3 of concrete is 122 l of water, thus in 1 l it will be 20.311 g of NaOH giving 508 mmol/l.

This result is showing that, the ettringite is stable at 70°C in the concrete sample from cement containing 0.50% of Na_2O_e, thus in the case of NaOH concentration equal to about 500 mmol/l of the concrete pore solution. This content is higher than the threshold value of 400 mmol/l given by Wieker (1), but at the temperature of 75°C. There is no studies of the ettringite stability with the increase of NaOH concentration and simultaneous decrease of the heat treatment temperature. The obtained result indicates the ettringite stability in the solution with the concentration of 500 mmol/l, in the case of the heat treatment at the temperature of 70°C.

The NaOH concentration, which slightly exceeds 700 mmol/l, causes the lack of ettringite stability, even at 70°C.

Assuming the soluble Na_2O_e content, determinated in aggregates and in cement at the level of 0.50%, we obtain its total content of 1.92 kg in m^3 of concrete. It is significantly less than the permissible soluble alkali content, equal to 3 kg/m^3 of concrete, given by Locher (5).

The examination of concrete microstructure from cement with high Na_2O_e content of 1.50%, has revealed that the ettringite is formed after 28 days of hardening [Fig. 11]. Simultaneously, the microanalysis show its formation progress. In the amorphous AFm in nano-mixture with C-S-H phase [X-ray microanalysis in points 1 and 2] the sulphate ions content is gradually increasing – absorption of SO_4^{2-} ions by C-S-H phase from the concrete pore solution [microanalysis in point 3]. They react with amorphous AFm with ettringite formation [point 4]. It is therefore the mechanism of delayed ettringite formation proposed by Famy (6).

4. Concusions

Experimental results allow to draw the following conclusions:

1. Both usied granites from Strzeblów and from Strzelin have high alkali content, respectively 7.29% and 6.40%, but the amounts of soluble sodium and potassium are very low on the level of 0.02%, in case of both granites.
2. The compressive strength of the samples directly after the heat treatment, in the case of cement containing 0.48% of Na_2O_e, increases with the temperature, but after 28 days of hardening is the highest after heat treatment at 50°C. It is in accordance with literature data.
3. The compressive strength of concrete samples after heat treatment and after 28 days of hardening is the lowest in the case of cement with the highest K_2SO_4 addition [Fig. 4], which is in accordance with literature data for concrete after normal curing in water (7).
4. Ettringite is stable after heat treatment at 70°C in concrete sample from cement containing 0.50% of soluble Na_2O_e, therefore when the NaOH concentration is about 500 mmol/l

sumaryczną zawartość wynoszącą 1,92 kg w m^3 betonu. Jest to znacznie mniej od podawanej przez Lochera (5) dopuszczalnej zawartości rozpuszczalnych alkaliów, wynoszącej 3 kg/m^3 betonu.

Badania mirostruktury betonu z cementu o dużej zawartości Na_2O_e wynoszącej 1,50% , w którym rozpoczyna się powstawanie ettringitu po 28 dniach twardnienia [rysunek 11], pozwoliły na prześledzenie jego powstawania. Bezpostaciowy AFm tworzący nano-mieszninę z fazą C-S-H [mikroanalizy rentgenowskie w punktach 1 i 2]wzbogaca się stopniowo w jony siarczanowe [absorpcja przez fazę C-S-H], które występują w roztworze w porach betonu (1) [mikroanaliza w punkcie 3]. Reagują one z bezpostaciowym AFm z utworzeniem ettringitu [punkt 4]. Jest to więc mechanizm powstawania opóźnionego ettringitu zaproponowany przez Famy (6).

4. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Oba stosowane granity ze Strzeblowa i ze Strzelina mają dużą zawartość alkaliów, wynoszącą odpowiednio 7,29% i 6,40% natomiast ilości rozpuszczalnego sodu i potasu są znikomo małe i wynoszą 0,02% w przypadku obu granitów.
2. Wytrzymałość próbek po obróbce cieplnej, w przypadku cementu zawierającego 0,48% Na_2O_e, rośnie z temperaturą, natomiast po 28 dniach dojrzewania jest największa po obróbce w 50°C. Jest to zgodne z danymi literaturowymi.
3. Wytrzymałość próbek betonowych po naparzaniu i po twardnieniu przez 28 dni jest najmniejsza w przypadku cementu z największym dodatkiem K_2SO_4 [rysunek 4], co jest zgodne z danymi literaturowymi dla betonu nie poddawanego obróbce cieplnej (7).
4. Ettringit jest trwały po obróbce cieplnej w 70°C w próbce betonu z cementu zawierającego 0,50% Na_2O_e rozpuczczalnego, a więc gdy stężenie NaOH wynosi około 500 mmoli/l roztworu w porach betonu. W przypadku obróbki w 70°C taki poziom rozpuszczalnych alkaliów nie stanowi zagrożenia opóźnionym powstawaniem ettringitu.
5. Ettringit nie jest trwały gdy temperatura obróbki wynosi 70°C, w próbkach betonu z cementu o zawartości 0,75% Na_2O_e rozpuszczalnego. Wynika stąd, że przyjmowanie w niektórych technologiach zawartości 0,80% całkowitego Na_2O_e jest za wysokie i może spowodować powstawanie opóźnionego ettringitu.
6. Uzyskane wyniki potwierdzają jeszcze raz, że przy ocenie braku trwałości ettringitu trzeba brać pod uwagę rozpuszczalne w wodzie związki sodu i potasu. Takie podejście przyjmuje także Locher (5).
7. Obserwacje mikrostruktury próbek betonu, w których ettringit nie był trwały w trakcie obróbki cieplnej [cement zawierający rozpuszczalny Na_2O_e = 1,16], po 28 dniach twardnienia, połączone z mikroanalizami rentgenowskimi, potwierdzają mechanizm przemiany AFm → AFt zaproponowany przez Famy (6).

in the concrete pore solution. In the case of heat treatment at 70°C, this soluble alkali content gives no hazard of delayed ettringite formation.

5. Ettringite is no longer stable at the temperature of 70°C, in concrete samples from cement with 0.75% of soluble Na_2O_e. It follows that the total alkali content amounting 0.80% of Na_2O_e which is accepted in some technologies, is too high and it can cause delayed ettringite formation.
6. The obtained results confirm once again, that in assessing the lack of ettringite stability it should be taken into consideration the content of soluble in water sodium and potassium compounds. Locher (5) also takes this approach.
7. The observations of concrete samples microstructures linked with X-ray microanalysis, in which the ettringite was not stable during the heat treatment [cement containing 1.16% of soluble Na_2O_e], have shown that after 28 days of hardening, the ettringite was formed. The mechanism of AFm → AFt transformation confirms the mechanism proposed by Famy (6).

Literatura / References

1. Wieker W., Herr R., Schubert H., Proc. Int. Coll. Corrosion of Cement Paste, Mogilany 16-17 November (red. W. Kurdowski), s. 3, Kraków 1994.

2. Wieker W., Scrivener K., 9th ICCC New Delhi, t. I, s. 449, New Delhi 1992.

3. Heinz D., Ludwig U., 8th ICCC Rio de Janeiro, t. V, s. 189, Rio de Janeiro 1986.

4. Heinz D., Ludwig U., Rudger L., Concrete Precasting Plant and Technology, **11**, 56 (1989).

5. Locher F.W., Cement, principles of production and use, Verlag Bau-+Technik GmbH, Düsseldorf 2006.

6. Famy C. PhD Thesis, Imperial College, Material Department, London 1999.

7. Svedsen J., Zement-Kalk-Gips, **31**, 281 (1978).