

Pułapki w chemii cementu

Traps in the chemistry of cement

Słowa kluczowe: ekspansja wolnego wapna, brak ekspansji ettringitu, pobieranie wody z fazy C-S-H, reakcje topochemiczne, reakcje topotaktyczne

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach osiągnięto ogromny postęp w chemii cementu w związku z wprowadzeniem szeregu nowych metod badawczych oraz udoskonaleniu stosowanej aparatury. Przykładowo można wymienić mikroskopię sił atomowych i elektrony Auger. Są znane struktury krystalicznych faz klinkierowych oraz utworzonych przez te fazy hydratów, a ich powstawanie ma także pełne uzasadnienie chemiczne i termodynamiczne. Nie nastroczają także problemów roztwory stałe, które w mniejszym lub większym stopniu występują we wszystkich fazach cementowych, tak w klinkierze jak i w zaczynie. Szereg tych zagadnień poruszył Bensted (1) w swoim artykule z roku 2001.

Pomimo tego postępu w dalszym ciągu pozostaje parę zagadnień niewyjaśnionych od wielu lat, na temat których jest wiele hipotez ale brak dostatecznych podstaw naukowych, które można by uznać za rozwiązanie tych problemów. Takim zagadnieniem jest na przykład wolne wapno. Wiadomo, że hydratacja CaO jest związana z niewielkim zmniejszeniem objętości wynoszącym $57 \text{ cm}^3/\text{mol}$ tlenku. Jednak wszyscy zajmujący się budownictwem wiedzą, że wolne wapno powoduje brak stałości objętości zaczynu cementowego i z tego względu norma PN-EN 197-1 ogranicza zawartość wolnego wapna w cemencie do 4%. Może także powodować zmiany objętości betonu, powodujące jego pękanie. Taka zawartość wynosi więcej niż 2%, zwykle około 3%, a zależy także od składu fazowego cementu. W cementach hutniczych zawartość ta może być znacznie większa i nawet uważa się, że ma korzystny wpływ, przyspieszając hydratację żużla. Zwykle w praktyce przemysłowej dopuszczalna zawartość waha się około 4%.

Analogiczne problemy występują z tlenkiem magnezu, który jest znany w przyrodzie, jako peryklaz. Magnez nie tworzy własnej fazy w klinkierze i z tego względu jego zawartość przekraczająca 2% powoduje pojawienie się peryklazu. Natomiast występuje w roztworach stałych w fazach klinkierowych, przy czym największa zawartość dotyczy brownmillerytu około 3,5%, z kolei alitu 2%,

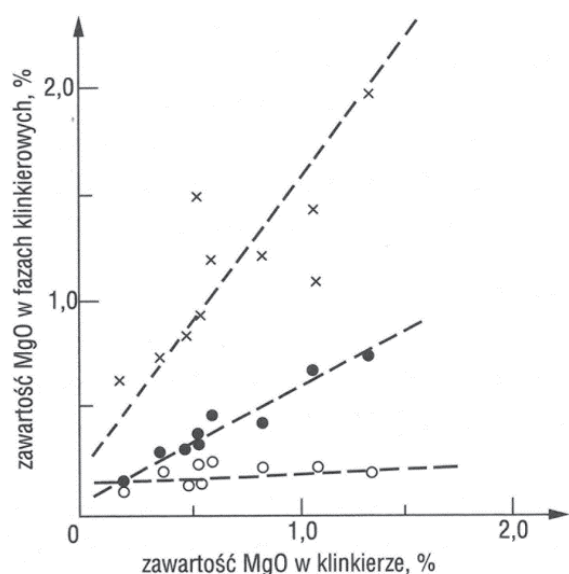
Keywords: expansion of free lime, lack of ettringite expansion, water uptake from C-S-H phase, topochemical reactions, topotactic reactions

1. Introduction

Huge progress in the chemistry of cement has been achieved in recent years due to implementation of several new test methods as well as improvement of used apparatus. Microscopy of atomic forces and Auger electrons can be given as examples. Structures of clinker crystal phases and hydrates formed from these phases are known and their formation is fully justified chemically and thermodynamically. Also, there are no troubles with solid solutions, which in lower or higher extent are present in all cement phases, both in clinker and in cement paste. Several problems of cement chemistry was discussed by Bensted (1) in his paper published in 2001.

Despite that development there are still couple of subjects unexplained from many years and for which there are many hypotheses, however, there are no scientific backgrounds which could be accepted as solutions. Free lime in cement is such an example. It is known that hydration of CaO is associated with small volume decrease, equal to 57 cm^3 per oxide mole. Nevertheless, everybody engaged in civil engineering knows that free lime causes lack of cement paste soundness and because of that standard PN-EN 197-1 limits free lime content up to 4% in cement. It may also cause changes of concrete volume leading to its cracking. Such content is higher than 2%, usually about 3% and depends on cement phase composition too. In blastfurnace cement that content can be significantly higher, moreover, it is believed that is favorable due to acceleration of blastfurnace slag hydration. In these cases the industrial practice allowed content is normally about 4%.

Analogous problems occur in the case of magnesium oxide which is known in nature as periclase. Magnesium does not form its own phase in clinker and therefore its content exceeding 2% causes formation of periclase. However, it is present in solid solutions in clinker phases and the highest content concerns brownmillerite, about 3.5%, while alite 2% and 1% belite and C_3A . Barnes and Ghose (2) present lower contents in calcium silicates, about 1%



Rys.1. Zmiany zawartości MgO w fazach klinkierowych: alit (●), belit (○), substancja wypełniająca (x), w zależności od zawartości magnezu w klinkierze (2)

Fig. 1. Changes of MgO in clinker phases: alite (●), belite (○), interstitial matter in relation to MgO content in clinker (2)

a 1% belitu i C_3A . Barnes i Ghose (2) podają mniejsze zawartości w krzemianach wapnia, około 1% w alicie i 0,2% w belicie, a w substancji wypełniającej, bez rozdziału na fazy około 2% [rysunek 1]. Związek pomiędzy zawartością MgO w klinkierze a ilością powstającego perykluzu ustaliła Bojkova (3). Normy dopuszczają zawartość 5% MgO w klinkierze, ale już 3% powoduje niekorzystne zmiany objętości zaczynu cementowego, a więc i betonu, co prowadzi do powstawania rys.

Bardzo starą historię mają także problemy z ettringitem. Już w roku 1929 Lafuma (4) wysunął hipotezę, że ettringit powstający w wyniku reakcji topochemicznej powoduje ekspansję, natomiast jej brak związany jest z krystalizacją z roztworu. Hipoteza ta została odrzucona przez Browna i Taylora (5) bowiem struktury obu faz różnią się znacznie.

Zagadnienie ettringitu zostanie szczegółowo omówione w punkcie 2.2. W nawiązaniu do reakcji topochemicznej trzeba przypomnieć o przemianach topotaktycznych, które dotyczą faz o bardzo zbliżonej strukturze (6). Pojedynczy kryształ ulega przemianie w inną fazę, która jest także zbliżona do monokryształu. Należy tutaj na przykład przemiana xonotlitu w βC_2S . Z drugiej strony trzeba podkreślić, że produkcja cementów ekspansywnych nie nastręcza żadnych trudności, a źródłem ettringitu jest faza $C_4A_3(SO_4)$, zwanej kompleksem Kleina (7). W przypadku tej fazy można łatwo wpływać na proces powstawania ettringitu (7).

A więc, jak wynika z tego krótkiego wprowadzenia, zagadnienia nazwane „pułapkami” wiążą się z reakcjami ekspansywnymi, jak często się je nazywa, dla których nie opracowano w pełni uzasadnionych podstaw naukowych.

in alite and 0.2 % in belite and about 1% in interstitial material without distinguishing on phases [Fig. 1]. The relationship between MgO content in clinker and amount of formed periclase was established by Bojkova (3). According to standards 5% of MgO in clinker is acceptable, while only 3% causes already unfavorable changes of cement paste volume, thus concrete, what leads to formation of cracks.

Ettringite problems have also a very old history. Already in 1929 Lafuma (4) presented the hypothesis that ettringite formed as a result of topochemical reaction causes expansion, while no expansion is associated with its crystallization from the solution. Hypothesis was rejected by Brown and Taylor (5), because structures of both phases differ significantly. The case of ettringite is discussed in details in 2.2. In reference to topochemical reaction, it shall be reminded about topotactic transformations which concern phases of very similar structure (6). Single crystal is transformed into another phase which is also close to monocrystal. Transformation of xonotlite into βC_2S is an example. On the other hand, it should be emphasized that production of expansive cements does not make any troubles and ettringite source, called Klein complex (7), is $C_4A_3(SO_4)$. In the case of this phase it is easy to influence on the ettringite formation process (7).

As it results from this short introduction, subjects designated as “traps” are related to expansive reactions, like they are often called, for which justified scientific backgrounds have not been elaborated.

2. Main examples of expansive reactions called “traps”

2.1. Calcium and magnesium oxides

Expansion of calcium and magnesium oxide belongs to groups of these compounds which as result of hydration form products of significantly higher volume of solid phases. The volume of MgO for instance is equal to $40.32/3.58 = 11.26 \text{ cm}^3$, and $Mg(OH)_2$ $58.32/2.40 = 24.3 \text{ cm}^3$. If we do not consider the second substrate which is water, then volume increase of solid phases is very high and hypotheses explaining expansion of these reactions with formation of products in limited volume occupied by substrate, are based on that.

As it was presented in introduction the hydration of CaO and MgO causes lack of cement paste soundness – volume increase, what causes formation of cracks in mortars and concrete. Because the sum of substrates volumes, as it was explained, is higher than products volume, in order to explain expansion related to these reactions it was necessary to refer to “*in situ*” process. Oxide surrounded by gel-like hydration products, composed mainly of C-S-H phase, reacts with water molecules which pass through gel layer. Formed hydroxide is precipitated in this limited volume and becomes an expansion cause. Such hypothesis, commonly accepted, belongs to a large group of analogous subjects which are related to high volume increase of solid phases. In the case of CaO this increase is the following: CaO has a volume equal to

2. Główne przykłady reakcji ekspansywnych, nazwanych „pułapkami”

2.1. Tlenki wapnia i magnezu

Ekspansja tlenku wapnia i magnezu – tlenki te należą do grupy związków, które w wyniku hydratacji tworzą produkty o znacznie większej objętości faz stałych. Na przykład MgO ma objętość $40,32/3,58 = 11,26 \text{ cm}^3$, a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $58,32/2,40 = 24,3 \text{ cm}^3$. Jeżeli nie uwzględnimy drugiego substratu jakim jest woda to wzrost objętości faz stałych jest bardzo duży i na tym oparte są hipotezy wyjaśniające ekspansję tych reakcji; powstawaniem produktu w ograniczonej objętości, zajmowanej przez substrat.

Jak podano we wprowadzeniu hydratacja CaO i MgO powoduje brak stałości objętości zaczynu cementowego – wzrost objętości, co wywołuje powstawanie rys w zaprawach i w betonach. Ponieważ, jak to już wyjaśniono, suma objętości substratów jest większa od objętości produktów, trzeba było w celu wyjaśnienia ekspansji towarzyszącej tym reakcjom uciec się do procesu przebiegającego „*in situ*”. Otoczony żelowymi produktami hydratacji, złożonymi głównie z fazy C-S-H, tlenek reaguje z cząsteczkami wody, które przechodzą przez warstewkę żelu. Natomiast powstający wodorotlenek strąca się w tej ograniczonej objętości i staje się przyczyną ekspansji. Ta hipoteza, powszechnie akceptowana, należy do dużej grupy analogicznych zagadnień, które wiążą się z dużym wzrostem objętości faz stałych. W przypadku CaO ten wzrost jest następujący: CaO ma objętość wynoszącą $16,9 \text{ cm}^3$ [56,08/3,32], a objętość wodorotlenku $74,08/2,23 = 33,2 \text{ cm}^3$. Wzrost objętości jest bardzo duży i wynosi prawie 209%.

Obok tej hipotezy można jeszcze wspomnieć o ciśnieniu osmotycznym. Wewnątrz otoczki złożonej z C-S-H powstaje równocześnie roztwór o znacznym przesyconiu jonami wapnia lub magnezu. W związku z tym tworzy się znaczny gradient stężenia co może powodować znaczne ciśnienie osmotyczne. Można więc także w ten sposób tłumaczyć zjawisko ekspansji; do wiązania ekspansji z ciśnieniem osmotycznym powrócimy także w przypadku ettringitu.

2.2. Ettringit

Problem ettringitu jest o wiele bardziej skomplikowany i mamy wiele przykładów, że powstawanie ettringitu nie powoduje ekspansji, lecz w ciągu długiego okresu twardnienia przyczynia się do wzrostu wytrzymałości betonu (8). Natomiast w przypadku cementów portlandzkich oraz ich odmian z dodatkami mineralnymi, które są powszechnie stosowane do produkcji betonów, przyjmuje się, że powstawanie ettringitu jest reakcją ekspansywną, w wyniku której zachodzi wzrost objętości. Jednak zgodnie z innymi reakcjami obliczenia wykazują, że powinna nastąpić kontrakcja. Taylor (9) zwracając na to uwagę porównuje tę reakcję z powstawaniem fazy C-S-H w wyniku hydrolizy C_3S , z czego wynika, że ta ostatnia ma mniejsze zmniejszenie objętości, a pomimo tego nie towarzyszy jej ekspansja [rysunek 2].

Powstało więc kilka hipotez wyjaśniających tę ekspansję. Już wspomniano o hipotezie Lafuma (4), która była jeszcze cytowana

$16,9 \text{ cm}^3$ [56,08/3,32], while hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ volume $74,08/2,23 = 33,2 \text{ cm}^3$. The volume increase is very high and is almost 209 %.

Next to that hypothesis it can be also mentioned the osmotic pressure. Inside the layer composed of C-S-H, solution of significant supersaturation by calcium or magnesium ions is simultaneously created. Therefore, significant concentration gradient is created what may cause significant osmotic pressure. Thus in such a way expansion can be explained too; we will come back also to the relation between expansion and osmotic pressure in the case of ettringite.

2.2. Ettringite

Ettringite problem is much more complicated and there are many examples that formation of ettringite does not cause expansion but leads to increase of concrete strength within long period of hardening (8). However, in the case of Portland cements and their types with mineral additions which are commonly used for production of concrete, it is accepted that formation of ettringite is an expansive reaction which leads to volume increase. Nevertheless, according to other reactions, calculations indicate that contraction should occur. Taylor (9) paying attention to this condition compares this reaction with formation of C-S-H phase as a result of C_3S hydrolysis, from which results that the latter has lower volume decrease and despite of that there is no expansion [Fig. 2].

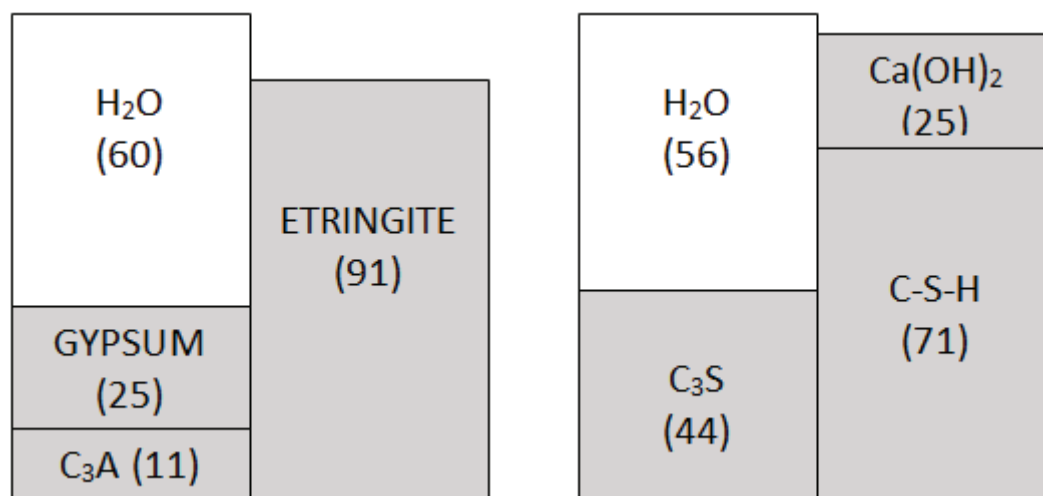
Consequently, several hypotheses explaining this expansion have been developed. It was already mentioned about Lafuma hypothesis (4) which was still cited in 1982 by Teoreanu and Dimitrescu (10), despite that three years earlier it was accepted to be impossible (5).

Considering problem of ettringite expansion the following hypotheses have to be discussed:

- Mehta's (11), who thought that expansion is related with water adsorption by colloidal ettringite,
- Thorvaldson's (12), who believed the osmotic pressure as a cause,
- crystallization pressure associated with anisotropic growth of crystals,
- in situ* hydration of anhydrous phases with formation of hydrates.

In situ hydration is commonly accepted explanation concerning all cases of expansion accompanying contraction, and was already discussed in point 2.1.

Mehta's hypothesis (11) assumes that negatively charged colloidal particles of ettringite of high specific surface area attract dipoles of water molecules, which surrounding these particles cause electrostatic repulsion, most probably due to formed double layer. It causes general increase of paste volume. Saying directly, colloidal ettringite containing particles of hydrophilic surfaces absorbs water, what causes swelling. The hypothesis is confirmed by experimental evidence of colloidal ettringite formation in the solution of high calcium ions concentration (11). Regourd (13) experiments



Rys. 2. Zmiany objętości w procesach krystalizacji ettringitu i powstawania C-S-H według Taylora (9). Zmniejszenie objętości substratów w procesie powstawania produktów = hydratów jest mniejsze w przypadku hydrolizy C₃S = 96% niż krystalizacji ettringitu = 91%

Fig. 2. Volume changes in ettringite crystallization and C-S-H formation, after Taylor (9). Decrease of volumes of substrates transformed to products = hydrates is lower in the case of C₃S hydrolysis = 96% than in ettringite crystallization = 91%

przez Teoreanu i Dimitrescu w roku 1982 (10), pomimo że trzy lata wcześniej została uznana za niemożliwą.

Rozpatrując problem ekspansji ettringitu trzeba omówić następujące hipotezy:

- Mehty (11), który uważał, że ekspansja jest związana z adsorpcją wody przez koloidalny ettringit,
- Thorvaldsona (12), który wysunął jako przyczynę ciśnienie osmotyczne,
- ciśnienie krystalizacji związane z anizotropowym wzrostem kryształów,
- hydratację *in situ* faz bezwodnych z utworzeniem hydratów.

Hydratacja *in situ* jest powszechnie przyjmowanym wyjaśnieniem, dotyczącym wszystkich przypadków ekspansji towarzyszącej kontrakcji, i została już omówiona w punkcie 2.1.

Hipoteza Mehty (11) zakłada, że ujemnie naładowane, koloidalne cząstki ettringitu, o dużej powierzchni właściwej, przyciągają dipole cząsteczek wody, które otaczając te cząstki wywołują odpychanie elektrostatyczne, prawdopodobnie związane z utworzoną warstwą podwójną. Wywołuje to ogólny wzrost objętości zaczynu. Mówiąc po prostu koloidalny ettringit, zawierający hydrofilowe cząstki na powierzchniach adsorbuje wodę, co powoduje pęcznienie zaczynu. Hipotezę tę uzasadnia doświadczalne wykazanie powstawania koloidalnego ettringitu, w roztworze o dużym stężeniu jonów wapnia (11). Potwierdzają ją także doświadczenia Regourd (13), która stwierdziła spękanie zaprawy w wyniku powstawania zbitych mas bezpostaciowego ettringitu niewykrywalnego rentgenograficznie, w trakcie korozji siarczanowej. Brown i Taylor (5) uważają, że hipoteza Mehty jest możliwa jeżeli początkowo ettringit powstawał w częściowo odwodnionych warunkach. Ekspansja wystąpi jeżeli następnie będzie on pobierał wodę z zewnętrznego źródła lub z odleglejszych miejsc w zaczynie. Jak wiadomo ettringit łatwo ulega odwodnieniu do 12H₂O z równoczesnym skurczem sieci

confirm it too, which indicated mortar cracking due to formation of compacted masses of amorphous ettringite undetectable by XRD, during sulphate corrosion. Brown and Taylor (5) are of the opinion that Mehta's hypothesis is possible, if ettringite was initially formed under partially dehydrated conditions. Expansion will occur, if ettringite will take the water from outer source or from distant areas in the paste. As it is known ettringite easily dehydrates to 12H₂O with simultaneous shrinkage of crystal network perpendicularly to crystals axis (7). At the same time significant decrease of crystallinity degree of this phase takes place; it can correspond to examples in which authors say about "amorphous ettringite". Taylor (9) reminds also that ettringite crystals are formed by water uptake from surrounding C-S-H gel. Expansion occurs, if the latter takes back water, as a result of increase of paste moisture (9). These two examples may explain Mehta's hypothesis.

Thorvaldson's (12) hypothesis assumes that formed ettringite creates impermeable membrane around anhydrous grains and ions migrates through it to these grains surfaces, what leads to significant concentration differences on the both sides of that membrane. Concentration gradients created in that process may cause significant osmotic pressure, exceeding even 50 MPa (14).

Crystallization pressure was discussed in details by Brown and Taylor (4), who pay attention that from equilibrium system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at temperature of 20 °C, is evident that crystallization of ettringite occurs from the solution. Simultaneously, as it comes from thermodynamic laws, supersaturation of the solution is a main factor determining pressure exerted by growing crystals. It can be expressed by formula:

$$P = \frac{RT}{V} \ln \frac{K}{Ks}$$

where: P – pressure in MPa, R – gas constant = 8,3 J·K⁻¹·mol⁻¹, T – temperature in K, V – molar volume m³·mol⁻¹, K/Ks degree of supersaturation. $K/Ks = 2,4$ gives $P = 3$ MPa.

krystalicznej, prostopadle do osi kryształów (7). Równocześnie zachodzi znaczne zmniejszenie stopnia krystaliczności tej fazy; może to odpowiadać przypadkom, w których autorzy mówią o „bezpостaciowym ettringicie”. Taylor przypomina także, że kryształy ettringitu mogą powstawać pobierając wodę z otaczającego żelu C-S-H. Ekspansja występuje jeżeli ten ostatni odzyskuje tę wodę w wyniku wzrostu wilgotności zaczynu. Te dwa przypadki mogą wyjaśnić hipotezę Mehty.

Hipoteza Thorvaldsona (12) wychodzi z założenia, że powstający ettringit tworzy błonę nieprzepuszczalną wokół bezwodnych ziaren, a jony migrują przez nią do ich powierzchni, co prowadzi do znacznych różnic stężeń po obu stronach tej błony. Powstałe w wyniku tego procesy gradienty stężenia mogą wywoływać znaczne ciśnienie osmotyczne, nawet przekraczające 50 MPa (14).

Ciśnienie krystalizacji zostało szczegółowo omówione przez Browna i Taylora (4), którzy zwracają uwagę, że z układu równowagowego $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C, wynika krystalizacja ettringitu z roztworu. Równocześnie podstawowym czynnikiem określającym ciśnienie wywierane przez wzrastające kryształy jest, jak wynika z praw termodynamicznych, przesylenie roztworu. Można go wyrazić wzorem:

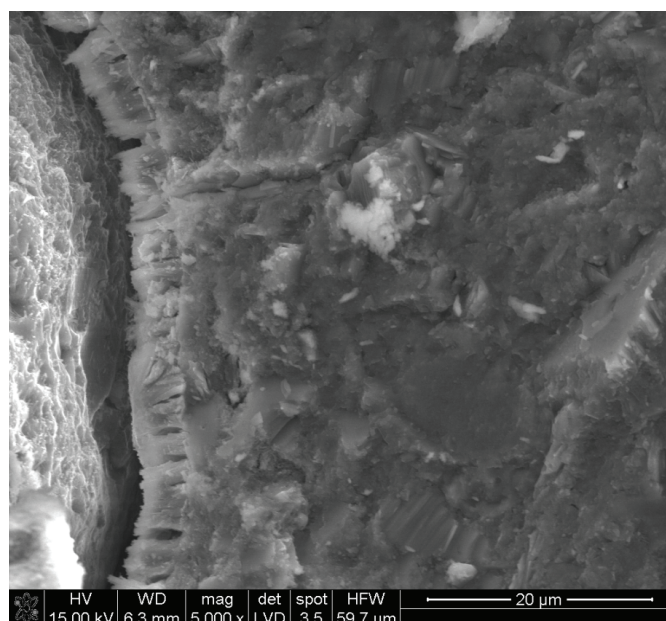
$$P = \frac{RT}{V} \ln \frac{K}{K_s}$$

gdzie: P – ciśnienie w MPa, R – stała gazowa = 8,3 J·K⁻¹·mol⁻¹, T – temperatura w K, V – objętość molowa m³·mol⁻¹, K/K_s stopień przesylenia. $K/K_s = 2,4$ daje $P = 3$ MPa.

W przypadku wzrostu kryształów w lukach opinie są sprzeczne; Famy (15) stwierdza, że ten masywny ettringit jest produktem rekrystalizacji i nie może wywoływać ekspansji. Podobną opinię prezentują Johansen i in. (16), że jest to ettringit powstały w wyniku rekrystalizacji – efekt starzenia Ostwalda, który nie powoduje ekspansji. Natomiast Heinz i Ludwig (17), Yang i in. (18) oraz Diamond (19) wyrażają opinię, że otoczki masywnego ettringitu wywołują ciśnienie związane z ich krystalizacją i powodują ekspansję betonu.

3. Problem cementów specjalnych

Opisane w poprzednich punktach zagadnienia dotyczą cementów portlandzkich, także zawierających dodatki mineralne. Nowe problemy wiążą się jednak z ettringitem; jeżeli mamy do czynienia z cementami specjalnymi, przede wszystkim z cementem siarczanowo-żuźlowym oraz belitowym siarczanowo-glinianowym. W zaczynach z tych cementów ettringit powstaje znacznie dłużej, niż w zaczynach z cementów portlandzkich, już po ich stwardnieniu i niezależnie od tych warunków jest jednym z głównych składników matrycy cementowej, przyczyniającym się do jej dużej wytrzymałości. Jest to typowe dla betonów z cementów siarczanowo-żuźlowych, co wykazał w swoich badaniach Gebauer (8). Odwierty wykonane przez niego z tego betonu, zastosowanego do budowy zapory w Beervlei w Afryce Południowej, po 44 latach jej eksploatacji miały 120 MPa. Natomiast matryca cementowa składała



Rys. 3. Masywny ettringit w luce

Fig. 3. Massif ettringite in the gap

In the case of crystals growth in the gaps the opinions are contradictory; Famy (15) states that this massive ettringite is a recrystallization product and cannot cause expansion. Similar opinion is presented by Johansen *et al.* (16) that it is ettringite formed by recrystallization – „Oswald ageing effect”, which does not cause expansion. However, Heinz and Ludwig (17), Yang *et al.* (18) and Diamond (19) are of the opinion that shells of massive ettringite create pressure related to their crystallization and cause concrete expansion.

3. Problem of special cements

Issues described in previous points concern Portland cements, also containing mineral additions. New problems with ettringite appear, if we have to deal with special cements, most of all with supersulphated and sulphotoaluminate cements. In the pastes of these cements ettringite is formed significantly longer than in the case of Portland cement, after their hardening and independently from these conditions is a one of the main components of cement matrix, contributing to its high strength. It is typical for concrete from supersulphated cements, what Gebauer (8) has shown in his research. Samples taken from concrete used in dam in Beervlei, South Africa, after 44 years of service had 120 MPa. Cement matrix was composed of small ettringite crystals surrounded by gel of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and C-S-H (8). Microstructure was very dense, even in surface, carbonated layers.

Figure 4, according to Taylor (6), presents volume phase composition of paste from such cement after 3 days of hydration. In order to explain no harmful expansion related to ettringite crystallization, Taylor is supporting on the hypothesis proposed by Okushima *et al.* (20) and Nakamura *et al.* (21). Concentration of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ions in the cement paste solution is very low, while of other ions relatively

się z małych kryształów ettringitu, otoczonych żelem z $\text{Al}(\text{OH})_3$ i C-S-H. Mikrostruktura była bardzo zwarta, nawet w powierzchniowych warstwach, które uległy karbonatyzacji.

Na rysunku 4 pokazano za Taylorem (6) objętościowy skład fazowy zaczynu z takiego cementu po 3 dniach hydratacji. W celu wyjaśnienia braku szkodliwej ekspansji, związanej z powstawaniem ettringitu, Taylor opiera się na hipotezie wysuniętej przez Okushimę i in. (20) oraz Nakamurę i in. (21). Stężenie jonów $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ w roztworze w zaczynie cementowym jest bardzo małe, a innych jonów jest stosunkowo duże, więc jony glinianowe nie będą dyfundowały daleko od faz, z których przechodzą do roztworu, reagując z utworzeniem ettringitu. W przypadku dużego stężenia jonów Ca^{2+} , co jest równoznaczne z dużą zawartością $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynie, warunki te są spełnione.

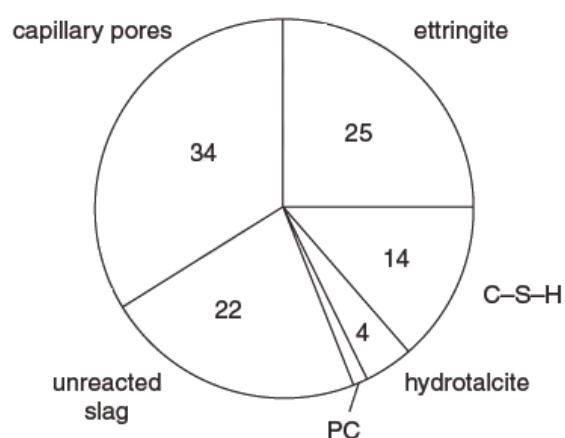
W przypadku braku wodorotlenku wapnia, a więc małego stężenia jonów wapnia, warunek ten nie jest spełniony i jony glinianowe dyfundują swobodnie, dalej od faz, z których pochodzą. W tych warunkach kryształy ettringitu są rozproszone w zaczynie i stopień przesylenia roztworu w czasie ich wzrostu jest mały więc ciśnienie krystalizacji jest także małe. Nie ma ekspansji zaczynu. W tych warunkach także morfologia kryształów ettringitu nie ma znaczenia, a decydującą rolę odgrywają warunki w jakich one powstają. Należy się spodziewać, że te kryształy będą większe niż w przypadku dużego przesylenia roztworu w stosunku do ettringitu.

Ta hipoteza nie uwzględnia zmian składu roztworu w cemencie portlandzkim z upływem czasu, w którym bardzo szybko zwiększa się stężenie NaOH , a szczególnie KOH , a stężenie jonów wapnia ulega zmniejszeniu (21). Wyjaśniła to Famy (15) stwierdzając, że powstawanie i związana z tym ekspansja ettringitu jest stosunkowo szybka gdy dojrzewanie zaczynu zachodzi w normalnej temperaturze. Natomiast po dłuższym okresie, po 200 dniach, gdy stężenie KOH jest znacznie większe, ettringit powstaje znacznie wolniej. Taylor (9) słusznie uważa, że dalsze badania są tutaj konieczne. Wystarczy bowiem przypomnieć badania Cottin (22), który dodając do cementu glinowego gips spowodował ekspansję, zgodną z obliczonym wzrostem objętości spowodowanym zwiększającą się zawartością ettringitu [rysunek 5]. Pozostaje więc w dalszym ciągu potrzeba nowych badań.

4. Wnioski

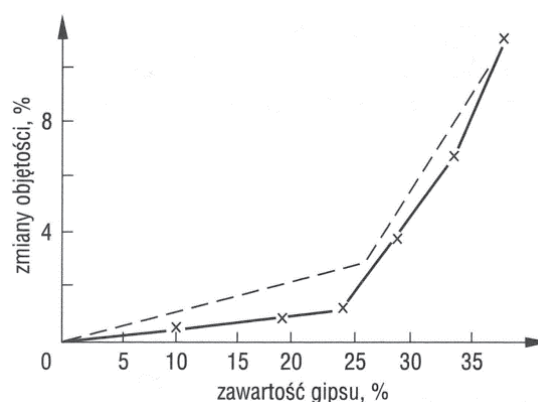
Przypomnienie nierozwiązanych zagadnień z chemii cementu pozwoliło na pokazanie postępu w tych zagadnieniach, szczególnie w zakresie ettringitu. Jak wynika jednak z krótkiej analizy, nie doprowadziły one ostatecznie do wyjaśnienia wszystkich wątpliwości. Można z tego przeglądu ostatnich prac wyciągnąć następujące wnioski:

- Na ekspansję ettringitu ma wpływ wiele czynników i mechanizm powodujący wzrost objętości związany z krystalizacją tej fazy będzie zależał od tych czynników, najczęściej będzie to wzrost kryształów jednak w pewnych warunkach może on być inny. Na przykład pęcznienie odwodnionej przez ettringit



Rys. 4. Skład fazowy zaczynu z cementu siarczanowo-żużlowego po 3 dniach hydratacji; w/c = 0,5 (8)

Fig. 4. Phase composition of supersulphated cement paste after 3 days of hydration at w/c = 0.5, after Taylor [8]



Rys. 5. Ekspansja mieszaniny cementu glinowego z gipsem: zmierzona [linia ciągła] i obliczona [linia przerywana] (22)

Fig. 5. Expansion of calcium aluminate cement with gypsum mixture: measured [continuous line] and calculated [dashed line] (22).

high, so aluminate ions will not diffuse far of phases from which they were released to the solution and will react with ettringite crystallization. In the case of high concentration of Ca^{2+} ions, which is equivalent to high $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content, this condition is met.

In the case of lack of calcium hydroxide this condition is not fulfilled and aluminate ions diffuse freely, far from phases by which they were released. Under such conditions ettringite crystals are dispersed in the paste and the supersaturation degree of the solution within their formation period is low, so crystallization pressure is also low. There is no paste expansion. Under such conditions also the morphology of ettringite crystals is not important, while the conditions under which they are formed have decisive role. It should be expected that these crystals would be bigger than these in the case of high supersaturation of solution in relation to ettringite.

The hypothesis does not consider changes of solution composition in Portland cement with time, in which concentration of NaOH , and

fazy C-S-H, albo reakcja powstawania ettringitu przebiegająca w ograniczonej objętości.

- b) Duże znaczenie będzie miała reaktywność fazy dostarczającej do roztworu jony glinianowe, co jasno wynika z dodatku do cementów ekspansywnych fazy $C_4A_3(SO_4)$.
- c) Duże znaczenie będzie miało stężenie jonów wapnia w roztworze w zaczynie.
- d) Ważna również będzie dostępna wolna objętość w której zachodzi strącanie hydratu i przyrost objętości faz stałych uczestniczących w tych reakcjach.
- e) Pozostało wiele zagadnień do wyjaśnienia, które wymagają dalszych badań.

Literatura / References

1. J. Bensted, „Czy nauka o cemencie jest nauką prostą?”, *Cement Wapno Beton*, **68**, 6 (2001).
2. P. Barnes, A. Ghose, w: „The Microscopy of Unhydrated Portland Cement”, page 139, w: *Structure and Performance of Cements*, ed. P. Barnes, Applied Science Publishers, London and New York 1983.
3. A. Bojkova, 8th ICCO Rio de Janeiro, t. I, s. 19, Rio de Janeiro 1986.
4. H. Lafuma, *Rev. Mater., Constr. Trav. Publ.* (243) 441-444 (1929).
5. Brown and Taylor, w: *Materials Science of Concrete: „Sulfate Attack Mechanisms”*, s. 73, eds. J. Marchand, J. Skalny, The American Ceramic Society, Westerville 1999, OH, USA.
6. H. F. W. Taylor, „The chemistry of Cements”, Academic Press, London, New York 1964.
7. W. Kurdowski, „Chemia Cementu i Betonu”, PWN, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, Warszawa 2010.
8. J. Gebauer, in: *Materials Science of Concrete, Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete*, eds. Jan Skalny, Juraj Gebauer, Ivan Odler, Published by The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio 43081, 2001.
9. H. F. W. Taylor, „Ettringite – Friend or Foe”, *ibid.* p. 211.
10. I. Teoreanu, C. Dimitrescu, *Cem. Concr. Res.* **12**, 141 (1982).
11. P. K. Mehta, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 179 (1978).
12. T. Thorvaldson, 3rd ICCO London, s. 463, London 1955.
13. M. Regourd, unpublished data.
14. W. L. Babuszkin, Ł. P. Mokricka, S. P. Nowikova, V. G. Zinov, 6th ICCO, Moskwa, t. III, s. 187, Moskwa 1974.
15. C. Famy, PhD Thesis, Imperial College, Materials Department, London 1999.
16. V. Johansen, B. Osbaeck, „Ettringite needed in gaps”, p.173, in: K. Scrivener, J. Skalny, (eds.) *Internal Sulphate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Proc. Int. RILEM TC 186 – ISA Workshop, Villars (2002).
17. D. Heinz, U. Ludwig, 8th ICCO Rio de Janeiro, t. V, s.189, Rio de Janeiro 1986.
18. R. Yang, C. D. Lawrence, J. H. Sharp, *Cem. Concr. Res.*, **26**, 1649 (1996).
19. S. Diamond, „Delayed ettringite formation” – a current assessment” p. 178, in: K. Scrivener, J. Skalny, (eds.) *Internal Sulphate Attack and Delayed Ettringite Formation*, Proc. Int., RILEM TC 186 – ISA Workshop, Villars (2002).

especially KOH, increases very fast, while concentration of calcium ions decreases (21). It was explained by Famy (15), stating that formation and related expansion of ettringite is relatively fast when paste curing takes place at standard temperature. However, after longer period, for example 200 days, when KOH concentration is significantly higher, the ettringite crystallization is significantly slower. Taylor (8) rightly thinks that further investigations are necessary. It is enough to remind Cottin’s research (20), who adding gypsum to alumina cement caused expansion, consistent with calculated volume increase caused with rising ettringite content [Fig. 5]. And $Ca(OH)_2$ content was low. Thus, the necessity of further examinations still remains.

4. Conclusions

Reminder of unsolved issues of cement chemistry allowed to show the progress in that respect, especially in the case of ettringite. However, as it results from short analysis they did not lead to final explanation of all doubts. On the basis of reviewed last researches, the following conclusions can be drawn:

- a) a) ettringite expansion is influenced by many factors and mechanism causing volume increase related to crystallization of that phase would depend on these factors, generally it would be crystals growth, however, under certain conditions it could be different. For instance, swelling of C-S-H phase dehydrated by ettringite or reaction of ettringite formation taking place in limited volume.
- b) b) Reactivity of the phase providing aluminate ions to the solution will be of great importance, what clearly results from $C_4A_3(SO)_4$ phase addition to expansive cements.
- c) c) Concentration of calcium ions in the paste solution will be of great importance.
- d) d) Available free volume, where hydrate precipitation and volume increase of solid phases taking part in these reaction takes place, will be also important.
- e) e) There are still many issues to explain which require further examinations.

20. M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma, Y. Ono, „Development of Expansive Cement with Calcium Sulphoaluminous Cement Clinker”; pp. 419- 438 in vol. 4 of Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Cement Association of Japan, Tokyo, 1969.
21. T. Nakamura, G. Sudoh, S. Akaiwa, „Development of Expansive Cement Clinker Rich in SiO₂ and its Expansibility”; pp. in vol. 4 of Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Cement Association of Japan, Tokyo 1969.
22. B. Cottin, *Ann. Chim. Res.*, **4**, 139 (1976).