

Naprężenia powstające w zaprawach z cementóv ekspansywnych. Część 1

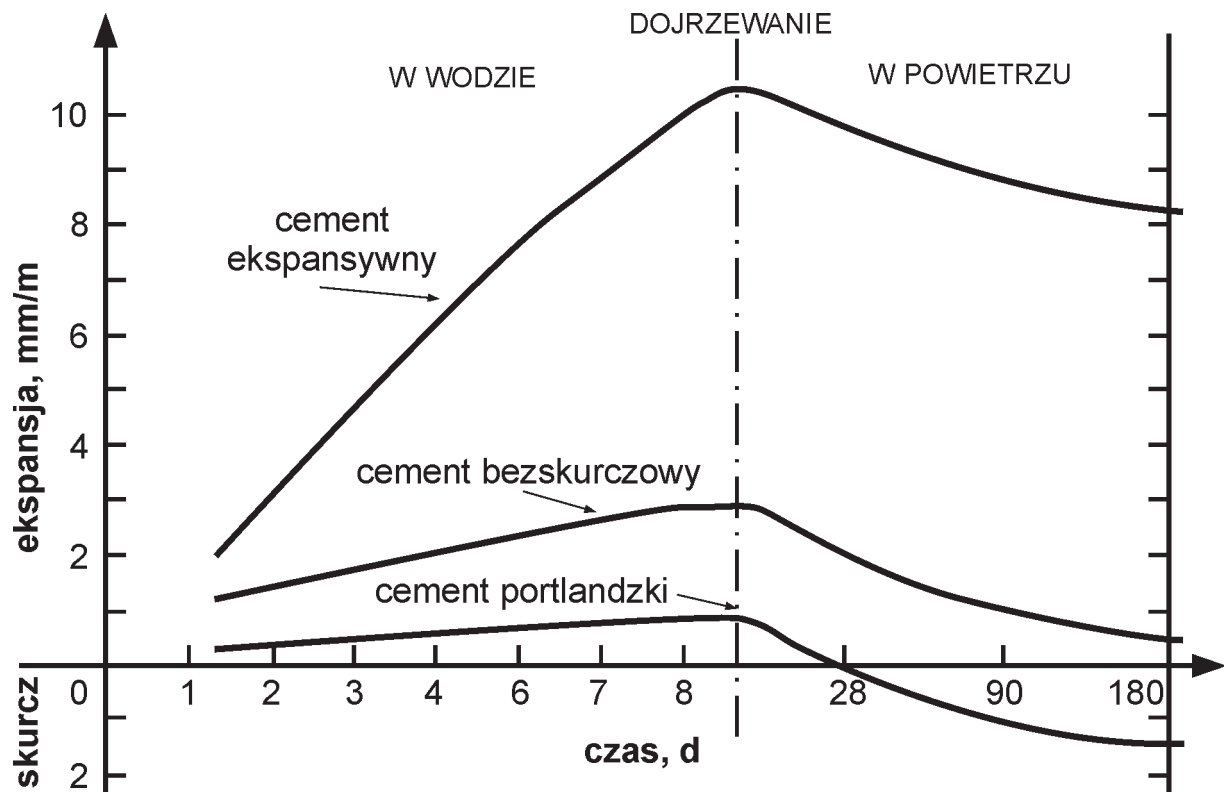
Factors governing the stresses appearing in the mortars of expansive cement. Part 1

1. Wprowadzenie

Cementy portlandzkie lub zawierające pewien udział mielonego klinkieru portlandzkiego jak na przykład cementy hutnicze, wykazują naturalny skurcz suszenia. Skurcz ten jest przyczyną mikrospękań, gdy naprężenia przekraczają wytrzymałość materiału na rozciąganie, co w konsekwencji powoduje znaczne zwiększenie przepuszczalności betonu w stosunku do wody. Zmiany objętości betonu obejmują poza kontrakcją zaczynu zwaną skurczem hydraulicznym, pęcznienie w wodzie. Powodem tego jest postępująca hydratacja cementu i zmniejszenie porowatości zaczynu, związane z wypełnianiem poróv przez produkty hydratacji, przede wszystkim przez koloidalną fazę C-S-H. Jednak pęcznienie betonu dojrzewającego w wodzie nie równoważy skurczu suszenia,

1. Introduction

Portland cements or containing a large share of ground Portland clinker, for example slag cements, show drying shrinkage. This shrinkage is causing microcracks formation when the stresses are greater than the tensile strength of the composite, which is increasing in turn the water permeability of concrete. The volume changes of concrete embraces, outside of the autogenous shrinkage, the small expansion in water. It is caused by the development of cement hydration and pastes porosity decrease, linked with the pores filling by hydration products, chiefly by C-S-H gel. However, the swelling of concrete matured in water does not counterbalance the drying shrinkage, and as a result concrete shows absolute decrease of volume [Fig. 1].



Rys. 1. Zmiany objętości cementóv: ekspansywnego, bezskurczowego oraz klasycznego portlandzkiego (K2)

Fig. 1. Paste volume changes of the following cements: expansive, shrinkage compensated and Portland (K2)

w związku z czym beton wykazuje bezwzględne zmniejszenie objętości (rysunek 1).

Z praktycznego punktu widzenia jest to zjawisko bardzo niepożądane i z tego względu już w 1920 roku Guttmann (G1) opracował technologię betonów „wolnych od skurczu”.

Cementy ekspansywne wykazują takie samo zachowanie jak portlandzkie, to znaczy kurczą się w trakcie suszenia i wykazują pęcznienie w wodzie, lub w środowisku o dużej wilgotności (rysunek 1). Z tych względów koncepcja technologii cementów ekspansywnych oparta jest na takim zwiększeniu rozszerzalności zaczynu aby zwiększenie to równoważyło lub przewyższało skurcz suszenia. W związku z tym mamy dwa rodzaje tych cementów: o skompensowanym skurczu, gdy bezwzględna zmiana objętości jest bliska zera oraz ekspansywne, w których bezwzględna zmiana objętości jest dodatnia.

Aby zwiększyć pęcznienie betonu dojrzewającego w wodzie wykorzystuje się reakcje związane ze wzrostem objętości zaczynu. Wśród wielu tego rodzaju reakcji największe praktyczne znaczenie ma reakcja powstawania ettringitu. Można tu także wymienić reakcje powstawania portlandytu i brucytu (K2), jednak nie znalazły one dotychczas przemysłowego zastosowania.

W praktyce największe znaczenie ma powstawanie ettringitu w wyniku reakcji różnych faz glinianowych z gipsem w środowisku wodnym, ze względu na dość dużą łatwość regulowania szybkości tego procesu, poprzez dobór składu cementu, a tym samym wpływ na skład fazy ciekłej w zaczynie. Z reguły otrzymywanie cementów ekspansywnych polega na zmieszaniu cementu portlandzkiego z odpowiednim dodatkiem ekspansywnym.

W reakcji powstawania ettringitu największe znaczenie mają dwie fazy glinianowe: monoglinian wapniowy $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ i siarczanoglinian wapniowy $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$. Do wytwarzania cementu ekspansywnego stosuje się z reguły cement glinowy zawierający fazę CA, lub otrzymany z odpowiednich składników siarczanoglinian wapniowy, często ze znacznym udziałem anhydrytu. Można także specjalny dodatek ekspansywny dodawać do cementu portlandzkiego, bezpośrednio przy wytwarzaniu betonu ekspansywnego.

Ettringit jest związkiem chemicznym o wzorze konstytucyjnym $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ występującym w przyrodzie w postaci minerału. W chemii cementu znany był także, szczególnie dawniej, pod nazwą soli Candlota.

Strukturę ettringitu określili Moore i Taylor (M1). Tworzą ją kolumny o wzorze empirycznym $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$, między którymi znajdują się kanały z rozmieszczonymi jonami SO_4^{2-} i pozostałymi cząsteczkami H_2O . Na dwie jednostki budujące kolumny przypadają cztery położenia w kanałach, z których trzy zajęte są przez aniony SO_4^{2-} , a jedno przez jedną lub dwie cząsteczki wody, co daje wzór strukturalny: $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}\}[\text{3SO}_4](2\text{H}_2\text{O})$, który odpowiada wzorowi chemicznemu: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Ettringit tworzy heksagonalne, pryzmatyczne kryształy, które w zaczynach cementowych przybierają przeważnie bardzo wy-

From the technical point of view it is the negative behaviour and it was the reason that already in 1920 Guttmann (G1) has worked out the technology of concrete “free of shrinkage”. Expansive cements show the same behaviour as Portland cements, i.e. they shrink during drying and swell in water, or in environment of high humidity [Fig. 1]. It is the reason that the technology of expansive cements is based on a such volume increase in water that it counterbalance or even exceed the drying shrinkage. There are two kinds of cements: shrinkage compensated when the absolute volume change is close to zero and expansive ones when this volume change is positive (K2).

In order to increase the swelling of concrete in water the so called “expansive reaction” are used and among many such known processes the practical use found ettringite formation and in some degree also calcium oxide hydration. The ettringite formation has the greater practical importance because of the possibility to influence the kinetics of this process through cement composition.

The classic technology of expansive cements production consists to ground or to mix together the expansive addition with Portland cement, as a matrix. As the expansive additives for ettringite formation the practical importance have two compounds: CA and $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Thus in expansive cement production Calcium Aluminate cement, rich in CA phase, is used or sulpho-aluminate addition, produced especially from suitable components, frequently with significant share of anhydrite.

As it is evident from technical literature the development of expansive cement technology was relatively slow. From the first half of XX century it is worth to mention Lossier works, who started the first industrial tests of this cement production (L3). He produced expansive cement from Portland cement with the addition of special sulpho-aluminate clinker, as an causing expansion agent, and blastfurnace slag playing the role of expansion stabilizer. Sulpho-aluminate clinker was composed of calcium aluminates, calcium sulphate and $\gamma\text{C}_2\text{S}$. At that time there were no information about the calcium sulpho-aluminate compound.

After II World War the significant development of expansive cements took place, chiefly in Japan, United States and former Soviet Union. In Poland first studies on expansive cement production were undertaken in the Research Center of Cement Industry in Opole. As expansive addition the hydrate C_4AH_3 was used, obtained as a reaction product of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with rich in alumina slag, from Szczecin metalurgical plant (A1). Expansive concrete can also be obtained by addition of expansive components directly to Portland cement during concrete production.

Ettringite is a compound with chemical formula $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, known as natural mineral. In cement chemistry it was earlier known as Candlot salt.

The structure of ettringite was established by Moore and Taylor (M1). It is composed of columns of empirical formula $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$ with SO_4^{2-} anions and H_2O molecules in the intervening channels. For two units forming columns there are four

dłużone formy. Są to z zasady kryształy iglaste, lub pręcikowate, te ostatnie jeżeli krystalizują w wolnych obszarach w zaczynie, na przykład w porach. Ettringit jest jednak fazą występującą przeważnie w formie krystalicznej, która może pojawiać się na rentgenogramie już w pierwszej godzinie hydratacji (B6).

Wielkość kryształów ettringitu zależy od składu fazy ciekłej, a w szczególności od stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze (J1). W przypadku dużych stężeń wodorotlenku wapniowego i siarczanu wapniowego kryształy te są submikroskopowe, natomiast przy ich małych stężeniach kryształy ettringitu mogą osiągać długości przekraczające 100 μm (M2).

W strukturze ettringitu jon Al^{3+} może być zastępowany przez kationy trójwartościowe o zbliżonych promieniach jonowych, a więc Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} i Fe^{3+} . Wynikiem takich podstawień są związki analogiczne do ettringitu o ogólnym wzorze $\text{Ca}_6[\text{M}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Największe znaczenie w cemencie portlandzkm mają roztwory stałe, w których występuje jon Fe^{3+} i z tego względu Taylor (T6) podaje wzór strukturalny ettringitu w postaci: $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W związku z tym, że w fazie tej anion siarczanowy może być podstawiony przez inny anion. Taylor (T6) przypisuje ettringitowi ogólny wzór konstytucyjny $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, w którym X oznacza jednostkę (według wzoru) dwuwartościowego anionu lub dwie jednostki jednowartościowego anionu. Rodzaj anionów, które mogą zajmować pozycje X jest ograniczona, a ilość anionów jednowartościowych, które mogą występować w strukturze fazy AFt jest również ograniczona (T6). Najczęściej są to aniony OH^- i rzadko Cl^- , a z dwuwartościowych CO_3^{2-} (K9). Znane są fazy: $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ i $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, a także $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ i $\text{C}_3\text{A} \cdot 1,5\text{CaSO}_4 \cdot 1,5\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (P2). Rodzaj i zakresy roztworów stałych, które może tworzyć faza AFt, szczegółowo omawia Kuzel i inni (K9), oraz Pollmann i inni w wielu publikacjach (P2-P5,B7). Pollmann (P4) omawia także badania ettringitu chromowego $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ i borowego $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{C}_3\text{A} \cdot 2\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, a także ich roztwory stałe z ettringitem siarczanowym.

Jak wynika z analizy danych literaturowych rozwój technologii cementów ekspansywnych następował stosunkowo powoli. Z okresu międzywojennego warto wspomnieć o pracach Lossiera, który podjął pierwsze przemysłowe próby produkcji tego cementu (L3). Uzyskał on cement ekspansywny z cementu portlandzkiego z dodatkiem specjalnego klinkieru siarczanoglinianowego, jako czynnika powodującego ekspansję (będziemy czasem stosować określenie „czynnik ekspansywny” jako skrót myślowy zastępujący zdanie: „wprowadzający do roztworu jony siarczanowe i glinianowe, które powodują wytrącanie ettringitu”) i żużła wielkopieczowego który spełniał rolę jej stabilizatora. Klinkier siarczanoglinianowy składał się głównie z siarczanu wapniowego, glinianów wapniowych i odmiany γ krzemianu dwuwapniowego. W tym czasie nie stwierdzono w nim obecności nowego związku siarczano-glinianowego.

Po II Wojnie Światowej produkcja cementów ekspansywnych znacznie się rozwinęła, przede wszystkim w Japonii, USA i byłym

sites in the channels of which three are occupied by anions SO_4^{2-} and one by one or two water molecules, which gives constitutional formula $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{SO}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$.

Ettringite forms hexagonal prismatic or acicular crystals which in cement pastes present frequently very elongated forms. There are needles forming or rod crystals, the later when crystallization occurs in free volumes, for example in pores. Ettringite is a phase appearing as a rule in crystals which give their peaks on the X-ray pattern already in a first hour of hydration (B6). Ettringite crystals dimensions depend upon the liquid phase composition and particularly of Ca^{2+} cations concentration (J1). In case of high concentration of calcium hydroxide and calcium sulphate the crystals are sub-microscopic, but at low concentration ettringite crystals can have length exceeding 100 μm (M2).

In ettringite structure Al^{3+} ion can be replaced by trivalent cations of approximately similar ions radius, namely Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} and Fe^{3+} . As a result of these substitutions the analogs of ettringite are formed of general formula $\text{Ca}_6[\text{M}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. In Portland cement most important are solid solutions with Fe^{3+} and it is the reason of the structural formula given by Taylor (T6): $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In this compound sulphate anion can be replaced by another anion and Taylor (T6) gives to ettringite general constitutional formula $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ where: X represents one formula unit of a doubly charged, or two formula units of a singly charged anion and $x \leq 2$

The kind of anions which can occupy X position are limited and the number of singly charged anions which can be present in AFt structure is also limited (T6). Most frequently there are anions OH^- and rarely Cl^- and of doubly charged CO_3^{2-} (K10). There are known phases $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ and also $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{A} \cdot 1,5\text{CaSO}_4 \cdot 1,5\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (P2). Kinds and limits of solid solution which can be formed by AFt phase are discussed in details by Kuzel et al (K10) as well as by Pöllmann et al. in many papers (P2 – P5, B7). Pöllmann (P4) presents also the results of chromic and boric ettringites examination: $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{A} \cdot 2\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ and their solid solutions with sulphate ettringite.

The basis of expansive cements technology was the reaction of ettringite formation which is linked with paste expansion. In later period besides of calcium aluminate cements other additions introducing aluminate ions to the paste liquid phase, chiefly calcium sulpho-aluminate is used. The last technology was for the first time developed in USA by Klein (K1) and consisted on ettringite formation from calcium sulpho-aluminate $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, called now in cement chemistry Klein complex. This phase, identical with natural mineral hüynine, was synthesized for the first time by Rogosina (R5). This compound is a stable phase in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$, formed at 1300°C. Usually it is one of the components of expansive clinker which contains also belite, brownmillerite and small quantity of anhydrite and free lime. This addition is in the last years on the first place and is now commonly used. In spite of that in expansive

ZSRR. W Polsce pierwsze badania nad możliwością wytworzenia cementu ekspansywnego przeprowadzono w Instytucie Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych w Opolu. Czynnikiem ekspansywnym był uwodniony glinian wapniowy C_4AH_{13} , otrzymywany przez działanie $Ca(OH)_2$ w roztworze wodnym na żużel wysokoglinowy (A1). W latach późniejszych opracowano w IMMB kilka technologii wytwarzania cementów ekspansywnych z matrycą, którą były cement glinowy (M5) lub siarczanoglinian (T5).

Technologia cementów ekspansywnych opierała się od początku na reakcji powstawania ettringitu, której towarzyszy wzrost objętości zaczynu. W latach późniejszych oprócz cementu glinowego rozwinęło się stosowanie innych dodatków wprowadzających jony glinianowe do fazy ciekłej zaczynu, a przede wszystkim siarczanoglinianu wapniowego. Technologia ta po raz pierwszy została opracowana w USA przez Kleina (K1) i opierała się na wykorzystaniu reakcji powstawania ettringitu z siarczanoglinianu czterowapniowego $C_4A_3\bar{S}$, zwanego obecnie w chemii cementu kompleksem Kleina. Fazę tę identyczną do naturalnego minerału hűyninu, otrzymała po raz pierwszy Rogosina (R5). Związek ten jest trwałym połączeniem chemicznym powstającym w układzie $CaO-Al_2O_3-SO_3$ w temperaturze 1300°C. Zwykle stanowi on jeden ze składników klinkieru ekspansywnego, który oprócz $C_4A_3\bar{S}$, zawiera również belit, brownmilleryt, a także niewielkie ilości anhydrytu i wolnego wapna. Dodatek ten wysunął się w ostatnich kilkadziesiąt latach na pierwsze miejsce i jest obecnie powszechnie stosowany.

Pomimo tego, że nie opracowano dotychczas wykorzystywanej na dużą skalę technologii wytwarzania cementów ekspansywnych opartej na tlenkach wapnia lub magnezu, wiele prac badawczych wskazuje na celowość dodatku pewnych ilości CaO do cementów ekspansywnych opartych na ettringicie (T1, K3). Tlenek wapniowy jest bardzo ważnym składnikiem cementów ekspansywnych i wszyscy autorzy są zgodni, co do jego korzystnego wpływu, powodującego zwiększenie ekspansji (K3). Korzystna zawartość wolnego CaO wynosi w cemencie z dodatkiem kompleksu Kleina 3-4% (T1). Dodatek CaO zmniejsza ilość ettringitu powstającego w początkowym okresie, a szczególnie w pierwszych godzinach hydratacji, gdy zaczyn jest jeszcze plastyczny. Dodatek wapna zwiększa ekspansję nie tylko w początkowym okresie, lecz aż do zakończenia tego procesu (K4, K6).

W przypadku dodatku CaO do cementu, wzrasta znacznie stężenie jonów wapniowych w fazie ciekłej, co wykazuje że wodorotlenek wapniowy odszczepiony w procesie hydrolizy alitu nie równoważy szybkiego ubytku jonów wapniowych, zachodzącego w procesie powstawania ettringitu z siarczano-glinianu wapniowego.

Jest prawdopodobne, że w późniejszym okresie CaO bezpośrednio przyczynia się do zwiększenia ekspansji w wyniku powstawania wodorotlenku wapniowego (M2). Świadczy o tym wzrost ekspansji zaczynów w miarę wzrostu temperatury prażenia CaO, co wykazała Thiel (T1).

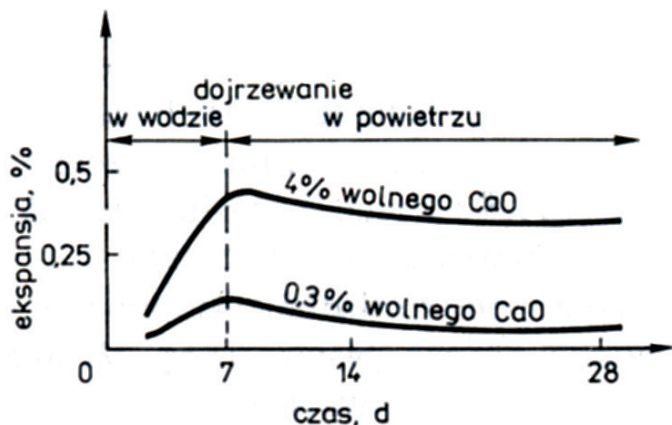
W latach 1965 – 1995 przeprowadzono szereg badań wyjaśniających wpływ najważniejszych czynników na rozszerzalność i wytrzy-

cement technology the use of calcium or magnesium oxides was not adopted in the larger scale, many researches have shown that the addition of CaO to expansive cements is effective [Fig. 2] (T1, K3). Calcium oxide is an important component of expansive cements and all authors agree about its positive influence causing an expansion increase (K3). Effective content of free CaO in cements with Klein complex addition is on the level of 3-4% (T1). CaO addition diminishes the ettringite quantity formed in early period, particularly in the first hour of hydration, when the paste is still ductile. CaO addition increases the expansion not only in the early period, but till the end of this process [Fig. 2] (K4, K7). In case of CaO addition the concentration of calcium ions in liquid phase is increasing which shows that the calcium hydroxide formed as the alite hydrolysis does not counterbalance the rapid decrease of these ions occurring in the process of ettringite formation from calcium sulpho-aluminate. It is probable that at later period CaO directly participates in expansion increase, as a result of calcium hydroxide formation (M2). The latter is supported by the fact, that the paste expansion is increasing with CaO burning temperature (T1).

In the period 1965-1995 several works were done to explain the influence of important factors on swelling and strength of expansive cement. They concerned on the first place the kinetics and period of ettringite formation. Mehta (M2) has shown that the most advantageous conditions of ettringite formation appear in case of CA and on the second place Klein complex. C_3A is not advantageous because the hydration process is hindered by the ettringite thin coating formation on cement grains and the hydration of $C_{12}A_7$ is too rapid. The similar conclusions concerning CA and $C_{12}A_7$ were given by Budnikov and Kravtshenko (B1).

Mehta (M3) has shown that in the presence of $Ca(OH)_2$, when the liquid phase is saturated with calcium cations, ettringite precipitates forming colloidal morphology. Similar results are reported by Xue et al. (X1), confirming that in saturated with $Ca(OH)_2$ solutions ettringite forms very small crystals, which dimensions are under 1 μm . Bonin and Cariou (B5) have shown that the retardation of hydration is increasing with the higher molar ratio C/A of anhydrate clinker phase, thus in the order $C_3A > C_{12}A_7 > C_4A_3\bar{S} > CA$. They establish also that when the composition of reacting mixture corresponds to the monosulphate formation the phenomenon of reaction rate decrease does not take place, the process of $C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12}$ formation is quick and the formation of small ettringite quantity on the beginning of reaction has no influence on its kinetics.

Yan Fu, Jian Ding, and J. Baudouin (Y1) studied the influence of hydrated calcium aluminate on the process of ettringite formation concluding that the best results assure the addition of preliminary hydrated calcium aluminate cement with the addition of calcium hydroxide, and then C_3AH_6 . The same authors (Y2) tested also the influence of organic admixtures and organic accelerators on expansion of Portland cement with expansive agent, in the form of preliminary hydrated calcium aluminate cement. This work gives very interesting information because it was shown that the admixtures have great influence on expansion process.



Rys. 2. Wpływ zawartości wolnego wapna na ekspansję zaczynu cementowego (K4, K6)

Fig. 2. The influence of free lime content on expansion of cement paste

małość cementów ekspansywnych. Dotyczyły one w pierwszym rzędzie szybkości i czasu powstawania ettringitu. Mehta (M2) stwierdził, że najkorzystniejsze warunki powstawania ettringitu występują w przypadku CA, a na drugim miejscu lokuje się kompleks Kleina. C_3A nie jest korzystny ze względu na zahamowanie procesu hydratacji powstającą otoczką ettringitu na ziarnach cementu, a hydratacja $C_{12}A_7$ jest zbyt gwałtowna. Do podobnych wniosków odnośnie do CA i $C_{12}A_7$ doszli Budnikow i Krawczenko (B1).

Szybkość reakcji CA i $C_4A_3\bar{S}$ z jonami siarczanowymi jest korzystna, gdyż ulegają one całkowitej hydratacji po odpowiednio 72 i 180 godzinach co ma zasadnicze znaczenie dla stabilizacji objętości zaczynu cementowego. Szybkość tych reakcji ulega znacznemu zmniejszeniu przy dodatku $Ca(OH)_2$, natomiast bez niego, w obecności samego gipsu, jest wyraźnie większa (M2).

Mehta (M3) wykazał, że w obecności $Ca(OH)_2$, gdy faza ciekła jest nasycona jonami wapniowymi, ettringit tworzy formy koloidalne. Podobne wyniki otrzymali Xue J. i inni [X1] stwierdzając, że w nasyconych roztworach $Ca(OH)_2$ ettringit tworzy bardzo drobne kryształki, których rozmiary nie przekraczają 1 μm . Bonin i Cariou (B5) wykazali, że opóźnienie procesu hydratacji ulega zwiększeniu ze wzrostem stosunku molowego C/A bezwodnej fazy klinkierowej, a więc w szeregu $C_3A > C_{12}A_7 > C_4A_3\bar{S} > CA$. Ustalili oni także, że gdy skład reagującej mieszaniny odpowiada powstawaniu monosiarzanu, zjawisko spowolnienia reakcji nie ma miejsca, proces tworzenia się $C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12}$ przebiega szybko, a powstawanie niewielkich ilości ettringitu na początku reakcji nie ma wpływu na szybkość procesu.

Yan Fu., Jian Ding., Baudouin J.J. (Y1) badali wpływ uwodnionych glinianów wapniowych na proces powstawania ettringitu, stwierdzając że najlepsze wyniki daje wstępnie uwodniony cement glinowy z dodatkiem wodorotlenku wapnia, a następnie C_3AH_6 . Ci sami autorzy [Y2] badali także wpływ domieszek nieorganicznych i organicznych na rozszerzalność cementu portlandzkiego, zawierającego czynnik ekspansywny w postaci wstępnie uwodnionego cementu glinowego. Praca ta zawiera ciekawe wyniki, gdyż okazuje się, że domieszki te mają duży wpływ na proces ekspansji.

Interesting research was executed by Cohen and Mobashr (C2), which determined the best shares of Portland cement, Klein complex and gypsum in expansive cement. The authors conclude that $CaSO_4$ admissible to $CaSO_4$ stoichiometrically necessary for ettringite formation from aluminate, should be between 65 and 70%.

Behind the ettringite content the most important factor is the suitable period, in which the expansion took place, thus when its crystallization occurs. Cement paste cannot be plastic, because the expansion would cause the plastic deformation of material only. From the other side cement paste should have some plasticity to have the possibility for adjusting to the limited volume increase, without significant cracks. In practice in case of Portland cement matrix it means that the expansion should appear between 24 and 72 hours of hardening. However, the reaction linked with expansion, thus the formation of ettringite, should proceed after 72 hours with decreasing tendency, and the volume stabilization should take place before 190 hours. Otherwise the concrete will be destroyed (K8). Additionally Cohen and Mobasher (C2) conclude that in case of reinforced concrete from expansive cement swelling should happen between 4 and 7 days.

Expansion in great deal depends of conditions of paste maturing, because these conditions have a great influence on ettringite formation, which presents a large water demand. and its kinetics increases with temperature. Water maturing of expansive concrete assures the highest expansion. The decrease of environment humidity gives lower expansion. The increase of temperature has double effect on expansion: from one side it increases the ettringite formation, from the other side it accelerates the cement paste strength development, thus hindering the expansion. As a result at higher temperature the expansion is lower. At low temperature expansion is also lower because both the ettringite formation kinetics and cement paste strength development are lower. From these reasons it is regarded that the highest expansion is achieved when concrete is matured in water, at 25°C (K3).

Besides the quantity of ettringite and period of expansion also the stability of this phase is a very important factor in the expansive cements technology. Ettringite is a compound with significant resistance on temperature and humidity change, in wide range. The molecules of water in ettringite structure are not equally strongly bonded and removing of their significant quantity does not cause its crystalline structure destruction. Removing of 9 molecules of crystalline water (B3), and even 15 molecules (M6) does not cause the change of X-ray patterns. The desorption isotherms confirm that the structure of ettringite does not change in the range of 12-90% of RH (L2). Lowering the humidity under 12% of RH causes the removing of 20 water molecules and as a result the total destruction of this compound structure. The stability of ettringite at elevated temperatures and under dry conditions was also examined. Mehta (M5) found that ettringite heated in dry atmosphere does not show the X-ray pattern changes till 65°C, and in water vapour atmosphere even till 93°C, after one hour of heating. Similar results obtained Satava and Veprek (S5).

Ciekawe badania przeprowadzili Cohen i Mobasher (C2) ustalając najkorzystniejsze udziały cementu portlandzkiego, kompleksu Kleina i gipsu, w cemencie ekspansywnym. Autorzy stawiają wniosek, że stosunek CaSO₄ dostępnego do CaSO₄ stechiometrycznego, niezbędnego do utworzenia z glinianów ettringitu, powinien być zawarty pomiędzy 65 a 70%.

Obok ilości ettringitu najważniejsze znaczenie ma odpowiedni okres, w którym zachodzi ekspansja, a więc w którym on krystalizuje. Zaczyn z cementu portlandzkiego nie może być plastyczny, bowiem rozszerzalność spowodowałaby jedynie plastyczne odkształcenie materiału. Z drugiej strony zaczyn powinien wykazywać pewną składową plastyczność, aby był w stanie dostosować się do ograniczonego wzrostu objętości, bez znaczniejszych spękań. W praktyce w przypadku cementu portlandzkiego oznacza to, że ekspansja powinna głównie zachodzić pomiędzy 24 a 72 godziną twardnienia zaczynu. Natomiast po 72 godzinach reakcje ekspansywne, a więc w praktyce powstawanie ettringitu, powinny wykazywać tendencję malejącą, a stabilizacja objętości powinna nastąpić przed 190 godziną. W przeciwnym razie nastąpi zniszczenie betonu (K7). Ponadto Cohen i Mobasher (C2) stwierdzają, że w przypadku zbrojonego betonu z cementu ekspansywnego ekspansja powinna przypadać pomiędzy 4 a 7 dobą.

Ekspansja w bardzo dużym stopniu zależy od warunków dojrzewania zaczynu, gdyż warunki te wpływają na reakcję powstawania ettringitu, która zużywa duże ilości wody, a jej szybkość rośnie z temperaturą. Największą ekspansję uzyskuje się, gdy element z cementu ekspansywnego dojrzewa w wodzie. Obniżenie wilgotności środowiska zmniejsza ekspansję. Podwyższenie temperatury dojrzewania pogarsza urabialność, a na samą ekspansję ma wpływ dwojaki: z jednej strony przyspiesza powstawanie ettringitu, z drugiej – przyspiesza narastanie wytrzymałości cementu, tym samym utrudniając ekspansję. Jak z tego wynika w wyższej temperaturze uzyskuje się mniejszą ekspansję. W niskich temperaturach ekspansja również jest mniejsza, gdyż zarówno szybkość powstawania ettringitu jak i szybkość narastania wytrzymałości cementu jest w tych temperaturach mniejsza. Z tego względu uważa się, że największą ekspansję zapewnia dojrzewanie betonu w wodzie o temperaturze nieznacznie przekraczającej 25°C (K3).

Oprócz ilości powstającego ettringitu i czasu ekspansji, także trwałość ettringitu jest bardzo ważnym czynnikiem w technologii cementów ekspansywnych. Faza ta jest termodynamicznie trwała w normalnej temperaturze. Równocześnie ettringit jest związkiem o znacznej odporności na zmiany temperatury i wilgotności w szerokim zakresie. Cząsteczki wody w strukturze ettringitu nie są jednakowo silnie związane i usunięcie znacznej ich ilości nie powoduje zniszczenia jego struktury krystalicznej. Utrata 9 cząsteczek wody krystalizacyjnej (B3), a nawet 15 cząsteczek (M6) nie pociąga za sobą zmian dyfraktogramów rentgenowskich. Izotermy desorpcji potwierdzają, że struktura krystaliczna ettringitu nie ulega zmianie w zakresie 90-12% wilgotności względnej (L2). Obniżenie wilgotności poniżej 12% prowadzi do utraty 20 cząsteczek wody i w konsekwencji do całkowitego zniszczenia struktury tego związku.

Situation is totally changed when we analyze the stability of ettringite in concrete. In this system of complicated composition the stability of ettringite became totally changed under the influence of sodium and potassium hydroxides, which concentration in the concrete pore fluid can be high. This concentration is about 500 mmol/l or even higher, close to 800 mmol/l. As Glasser and Damidot (G3) have shown ettringite is stable even at 85°C in the solution with Na⁺ ions concentration equal 500 mmol/l when sulphate concentration is higher than 226 mmol/l. The molar ratio SO₃/Na₂O = 0.279. When this ratio is lower than 0.26 beside ettringite, stable is also monosulphate and at ratio lower than 0.22 only monosulphate and hydrogarnet are stable. These results explain the formation of, so called, delayed ettringite formation (G3). During heat treatment of concrete at temperature higher than 70°C ettringite is not stable, when the content of sulphate in cement is too small, and its formation took place during maturing of concrete in humid conditions. Its crystallization causes destruction of concrete when stresses are higher than tensile strength of this composite. The phenomenon of ettringite stability during heat treatment of concrete can be easily assured when the gypsum content in cement is adequate or when temperature during heat treatment is lower than 70°C.

In spite of many researches concerning the ettringite formation in cement paste one of the major problem does not fully solved so far is the explanation of expansion mechanism. There are some hypothesis on this subject and the most important are the following:

- crystallization pressure,
- osmotic pressure,
- adsorption of water on very small crystals [disjoining pressure].

The crystallization pressure is a well known phenomenon and confirmed by many authors, among others in case of gypsum (J1, V1), and also in ceramic processes (N1) As it is known the crystal of any phase having no space for growth and encountering resistance exert disjoining pressure, which can causes cracks formation of material, if it is greater than the tensile strength. As it is also known this pressure will depend of oversaturation degree of the solution towards ettringite. The formula can be written:

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

where:

P - crystallization pressure, MPa,

T - temperature, K,

R - gas constant [8.315 J·K⁻¹·mol⁻¹],

K/K_s - oversaturation degree, expressed as activity ratio.

For ettringite formation the following formula can be written:



The dissolution product will be thus:

$$K = (\text{Ca}^{2+})^6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^4 \cdot (\text{OH}^-)^4 \cdot (\text{SO}_4^{2-})^3$$

It can be given as an example that if K/K_s = 2.4 then P = 3.0 MPa.

Analizowano także trwałość ettringitu w podwyższonej temperaturze oraz przy suszeniu zaczynu. Mehta (M5) stwierdził, że ettringit ogrzewany w suchej atmosferze nie wykazuje zmian dyfraktogramu aż do 65°C, natomiast w kontakcie z parą wodną faza ta nie ulega zmianie aż do 93°C i to po okresie jednogodzinnego wygrzewania. Podobne wyniki otrzymali Satava i Veprek (S5).

Sytuacja ulega radykalnej zmianie gdy rozpatrujemy trwałość ettringitu w betonie. W tym skomplikowanym układzie trwałość ettringitu ulega zasadniczej zmianie pod wpływem wodorotlenków sodu i potasu, których stężenie w fazie ciekłej w porach betonu może osiągać duże wartości. Są one bliskie 500 mmoli/l, lub nawet wyższe, dochodzące do 800 mmoli/l. Jak wykazali Glasser i Damidot (G3) ettringit zachowuje trwałość w 85°C w roztworze o stężeniu jonów sodowych wynoszącym 500 mmoli/l gdy stężenie jonów siarczanowych przekracza 226 mmoli/l. Odpowiada to stosunkowi molowemu $SO_3/Na_2O = 0,279$. Gdy stosunek ten jest mniejszy od około 0,26 trwały jest, obok ettringitu, także monosiarzan, a w przypadku stosunku mniejszego od około 0,22 występują tylko monosiarzan i hydrogranat. Wyniki te pozwalają na wyjaśnienie powstawania tak zwanego opóźnionego ettringitu (G3). W trakcie obróbki cieplnej betonu w temperaturze przekraczającej 70°C ettringit nie jest trwały, gdy jest zbyt mała zawartość siarczanów w cemencie, a zaczyna powstawać po obróbce, w trakcie dojrzewania betonu w wilgotnym środowisku. Jego krystalizacja powoduje niszczenie tego tworzywa, gdy naprężenia rozciągające przekraczają wytrzymałość betonu. Zagadnienie trwałości ettringitu w betonie poddawany obróbce cieplnej można łatwo zapewnić przestrzegając odpowiedniej zawartości gipsu w cemencie.

Pomimo rozległych badań związanych z powstawaniem ettringitu w zaczynie cementowym jednym z najważniejszych problemów do dzisiaj nie w pełni rozwiązany jest wyjaśnienie mechanizmu ekspansji. Jest kilka hipotez na ten temat, a najważniejsze z nich są następujące:

- ciśnienie krystalizacji,
- ciśnienie osmotyczne,
- adsorpcja wody przez maleńkie krystality ettringitu.

Ciśnienie krystalizacji jest zjawiskiem znanym i potwierdzonym przez wielu autorów, między innymi w przypadku gipsu (J1,V1), a także w procesach ceramicznych (N1). Jak wiadomo kryształ dowolnej fazy wzrastając i przy braku miejsca napotykać na opór wywiera ciśnienie rozciągające, które może powodować powstawanie spękań w materiale, jeżeli jego wartość przekroczy wytrzymałość materiału na rozciąganie. Jak wiadomo wielkość tego ciśnienia będzie zależała od stopnia przesylenia fazy ciekłej w stosunku do ettringitu. Można to wyrazić wzorem:

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

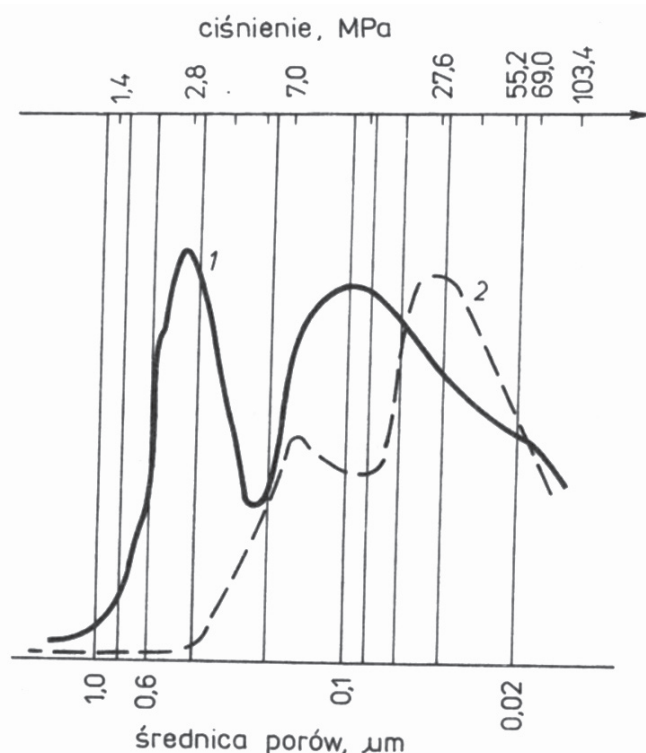
gdzie: P - ciśnienie krystalizacji w MPa,

T - temperatura w stopniach K,

R - stała gazowa (8,315 J·K⁻¹·mol⁻¹),

V - objętość molowa substancji (m³·mol⁻¹),

The hypothesis of crystallization pressure found also confirmation in grater porosity in the range of mesopores between 0.2 – 0.8 μm, typical for ettringite formation [Fig. 3]. These pores appear in expansive cement paste after one day of hydration, but are not found in classical cement pastes. For these reason the expansive cement paste have higher porosity than the Portland cement pastes.



Rys. 3. Krzywe rozkładu porów w zaczynach z cementu ekspansywnego 1 i portlandzkiego 2 badane za pomocą porozymetrii rtęciowej (K3)

Fig. 3. The curves of pores distribution in cement pastes: expansive 1, Portland 2, cements, measured by mercury porosimetry (K3)

Good ability of ettringite for crystallization is also known, and is a phase easily found in the paste by X-ray method, which also support the crystallization hypothesis. There are also some papers, which results are supporting the crystallization hypothesis. For example Ogawa and Roy (O1) in observation of pastes microstructure found that the ettringite crystals are distributed radically around the sulpho-aluminate grains which plays an important role in expansion process. The analogical conclusions present Rosseti et al. (R1).

The weak point of the hypothesis linking expansion with crystallization pressure is well known phenomenon that the crystals growing from oversaturated solution cannot form the pressure if another crystals in the system can grow without encountering obstructions. Solution of this problem is the assumption that the expansion is caused by the transformation *in situ* of anhydrite phases. One assumes that the able for reaction crystals of anhydrite phase are surrounded by colloidal hydration products. Through the pores in the gel can migrate the solution, but there is no free volume for hydrates crystallization. As it is known the hydrates have frequently higher volume than the anhydrite mother's phases. For example in case of $Ca(OH)_2$ formation from CaO the volume increase is 95% and in case of ettringite formation from C_3A and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ the

K/Ks - stopień przesylenia wyrażony jako stosunek aktywności.

Krystalizację ettringitu można wyrazić równaniem:



Iloczyn rozpuszczalności wyniesie więc:

$$K = (\text{Ca}^{2+})^6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^2 \cdot (\text{OH}^-)^4 \cdot (\text{SO}_4^{2-})^3$$

Przykładowo można podać, że jeżeli $K/K_s = 2,4$ to $P = 3,0$ MPa.

Hipoteza ciśnienia krystalizacji znajduje także uzasadnienie w stwierdzonej większej porowatości zaczynu w zakresie mezoporów od 0,2 do 0,8 μm , typowych dla powstawania ettringitu (rysunek 3). Te pory pojawiają się w zaczynie z cementu ekspansywnego po jednym dniu hydratacji, natomiast nie występują w typowych cementach portlandzkich. Z tego względu zaczyny z cementów ekspansywnych wyróżniają się większą porowatością od zaczynów z cementów portlandzkich.

Znana jest także duża zdolność do krystalizacji ettringitu, który stanowi najłatwiej wykrywalną fazę krystaliczną w zaczynach z cementów portlandzkich, co również przemawia na korzyść hipotezy ciśnienia krystalizacji. Ukazało się także kilka prac, w których otrzymane wyniki przemawiają na korzyść hipotezy krystalizacji. Na przykład Ogawa i Roy (O1) prowadząc obserwacje mikrostruktury zaczynów stwierdzili, że kryształy ettringitu rozmieszczają się promieniście wokół ziaren siarczanoglinianu co odgrywa ważną rolę w procesie ekspansji. Do analogicznych wniosków doszli Rossetti A., Chiochio G. i Paolini A. (R1).

Natomiast słabą stroną hipotezy wiążącej ekspansję z ciśnieniem krystalizacji jest znane zjawisko polegające na tym, że kryształy wzrastające z przesyconego roztworu nie są zdolne do wytwarzania ciśnienia, jeżeli inne kryształy w układzie mogą rosnąć swobodnie, nie napotykając przeszkód. Rozwiązaniem tej trudności jest przyjęcie, że ekspansję wywołuje przemiana *in situ* faz bezwodnych. Zakłada się w tym celu, że zdolne do reakcji kryształy fazy bezwodnej są otoczone koloidalnymi produktami hydratacji. Przez pory w warstwie koloidalnego żelu może do nich migrować roztwór elektrolitu, natomiast nie ma wolnej objętości, w której mogłyby krystalizować powstające hydraty. Jak wiadomo hydraty mają często wielokrotnie większą objętość od macierzystych faz bezwodnych. Na przykład w przypadku powstawania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wyniku hydratacji CaO wzrost objętości wynosi 95%, a w przypadku powstawania ettringitu z C_3A i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wzrost objętości wynosi 132%. Lokalna hydratacja bezwodnych ziaren wywołuje pęcznienie, niezależnie od stopnia krystaliczności powstających faz uwodnionych. Przemiana *in situ* jako mechanizm ekspansji została zaproponowana przez Mathera (M4) oraz Hansena (H1).

Z początkiem lat siedemdziesiątych Mehta (M2) wysunął hipotezę mechanizmu ekspansji, która zakłada, że koloidalne ziarna ettringitu wykazujące ujemny ładunek powierzchniowy i mające dużą powierzchnię właściwą, przyciągają dipole wodne, które otaczając cząstki tej fazy wywołują siły odpychania. Innymi słowy koloidalny ettringit, złożony z małych kryształków hydrofilowych, chłonie

volume increase is 132%. The local anhydrite grains hydration causes expansion, independently of the degree of crystallinity of hydrates formed. The *in situ* transformation as an expansion mechanism was proposed by Mother (M4) and Hansen (H1).

At the beginning of the seventies Mehta (M2) presented the hypothesis of expansion mechanism assuming that the colloidal ettringite particles, which have negative charge and high specific surface, attract the water dipoles and surrounding these particles exerts disjoining forces. In another words ettringite gel, composed of very small particles absorbs water, which is linked with gel swelling. This hypothesis is confirmed by unanimous opinion that higher expansion is connected with the colloidal ettringite crystals, formed in saturated solution of calcium hydroxide (S2).

There are, however, experimental works, which challenges Mehta hypothesis. The important experimental results presented Dron and Brivot (D2). They prepared the tablets from ground ettringite pressed under 50 MPa, with low porosity of 17%. The tablets immersed in water practically showed no expansion, which was maximally 0.4%. However, ettringite formation *in situ* from calcium sulpho-aluminate caused the volume increase of about 40% linked with total samples destruction. These authors (D2) conclude that Mehta hypothesis has no justification and the crystallization pressure is the cause of expansion.

The last hypothesis, which has many supporters assumes that the cause of expansion is osmotic pressure (T2). The hydration products form the semi permeable membrane around the anhydrite grains and the ions migrate from the solution to the surface of these grains, which causes very high concentration differences by both sides of this membrane. As a result the formed concentration gradients cause the osmotic pressure, which can have high value, overpassing 50 MPa (S3, B2). They are much higher than the tensile strength of the paste, which then must causes the cracking or even the destruction of material.

The explanation of the ettringite expansion is complicated by the known phenomenon that in some cases the important quantity formation of this phase in the paste or mortar does not cause expansion. There are for example slag supersulphated or belite-sulpho-aluminate cements in which pastes high quantity of ettringite is formed and no expansion is observed. From slag supersulphated cements very important concrete constructions were made. A good example is the Beervlei Dam in South Africa made of supersulphated cement and after 40 years of service the concrete of this dam has the compressive strength about 120 MPa (G2). The cement matrix in this concrete is composed of ettringite and C-S-H.

Similar good quality beside high content of ettringite, but predominant share of C-S-H presents the paste of belite and sulphate-aluminate cement. However Wang and Glasser (W1) state that gradually the ettringite content is lowering in advantage of monosulphate. As in the first cement the early strength is assured by ettringite and then the main role has C-S-H. No expansion is noted. However the increase of anhydrite content can transforms

wodę, co pociąga za sobą pęcznienie żel. Hipotezę tę potwierdza zgodna opinia, że większa ekspansja zaczynu łączy się z występowaniem drobnych, koloidalnych kryształków ettringitu, tworzących się w nasyconych roztworach wodorotlenku wapniowego (S2).

Są jednak prace eksperymentalne, które podważają hipotezę Mehty. Najpoważniejszy materiał doświadczalny przedstawili Dron i Brivot (D2). Przygotowali oni pastylki ze zmielonego ettringitu sprasowane pod ciśnieniem 50 MPa, o małej porowatości wynoszącej 17%. Pastylki zalane wodą praktycznie nie wykazywały pęcznienia, które wyniosło maksymalnie 0,4%. Natomiast powstawanie ettringitu in situ z siarczanoglinianu wapniowego powoduje wzrost objętości około 40% połączony z rozpadem próbek. Autorzy (D2) tych eksperymentów uważają, że hipoteza Mehty nie znajduje uzasadnienia, a przyczyną ekspansji jest ciśnienie krystalizacji.

Ostatnia hipoteza, która ma wielu zwolenników, zakłada że przyczyną ekspansji jest ciśnienie osmotyczne (T2). Produkty hydratacji tworzą błonę półprzepuszczalną wokół bezwodnych ziaren, a jony migrują z roztworu do powierzchni tych ziaren, co prowadzi do wytworzenia znacznych różnic stężenia po obu stronach tej błony. Powstałe w wyniku tego gradienty stężenia powodują występowanie ciśnienia osmotycznego, które może osiągnąć znaczne wartości, przekraczające 50 MPa (S3,B2). Są one wyższe od wytrzymałości zaczynu a co za tym idzie, prowadzą do mikrospekkań, a nawet do rozsadzania materiału.

Wyjaśnienie mechanizmu ekspansji ettringitu znacznie komplikuje znane zjawisko polegające na tym, że w pewnych przypadkach powstawanie znacznej ilości tej fazy w zaczynie, lub w zaprawie nie wywołuje ekspansji. Są to na przykład cementy żużlowo-anhydrytowe, lub belitowo-glinowo-siarczanowe. Skład tych pierwszych obejmuje 70%÷80% granulowanego żużla wielkopieczowego, 15%÷25% anhydrytu i 5% klinkieru portlandzkiego, a drugich 60% belitu, 15% brownmillerytu, 15% kompleksu Kleina i 10% anhydrytu. W obu rodzajach cementów powstają znaczne ilości ettringitu, który przyczynia się do wzrostu wytrzymałości, lecz nie powoduje ekspansji. Z cementów żużlowo-anhydrytowych wykonywano poważne konstrukcje betonowe, na przykład zaporę w Beervlei w Republice Południowej Afryki w latach 1954-1956. Po ponad 40 latach eksploatacji pobrane próbki betonu wykazały jego klasę przekraczającą 120 MPa (G2). Nie było śladów zniszczenia lub korozji stali. Matryca cementowa w tym betonie składała się z ettringitu i fazy C-S-H (G2).

Podobnie dobrą jakość i dużą zawartość ettringitu, obok przeważającego udziału fazy C-S-H, wykazuje cement drugi, to jest cement belitowo-glinowo-siarczanowy. Jednak Wang i Glasser (W1) podają, że stopniowo zawartość ettringitu maleje na korzyść zawartości monosiarczanu. Dużą wytrzymałość początkową zapewnia ettringit, a następnie główną rolę przejmuje C-S-H. Nie występuje zjawisko ekspansji. Jednak zwiększenie zawartości anhydrytu w spoiwie może go przekształcić w cement ekspansywny. Trzeba bowiem przypomnieć, że podany wcześniej stosunek kompleks Kleina/anhydryt jest nawet mniejszy od tego stosunku w monosiarczanie. Jest to jednak podejście klasyczne; także

this cement into expansive one. The used anhydrite to Klein complex ratio is even lower than for monosulphate. However it is a classical approach, because also in Portland cement the ratio $C_3A/gypsum$ is smaller than for monosulphate, and its overpassing causes expansion.

Thus the problem of "good" and "bad" ettringite (T3). It was established that decisive role has the pH of solution in the paste, which in the majority cases is supported by calcium hydroxide. Its addition to belite sulpho-aluminate cements transform them into expansive. Taylor (T4) states that the problem can be considered analyzing the distance of the ions $Al(OH)_4$ diffusion. The concentration of these ions in solution is low and when the concentration of other ions which are necessary for ettringite formation is high then the aluminate ions can not diffuse far from aluminate phases. This condition is fulfilled in case of saturated calcium hydroxide solution and ettringite is formed in the volume with high oversaturation, close to the source of aluminate ions. In this connection the crystallization pressure can be high. In case of $Ca(OH)_2$ lack aluminate ions can diffuse on further distance, in volume in which the over saturation is lower and crystallization pressure will be also not very high.

Recently Sherer (S3) returned to the analysis of crystallization pressure discussing the conditions in which this pressure can be high. From this analysis the conclusions are that these conditions can be fulfilled when the pore dimension is lower than 100 nm, and the growing crystal has similar dimension. In these conditions can arrive to microcracks propagation of similar dimension. Taking into account the oversaturation calculated by Damidot and Glasser (D4), which is 3.0 Sherer in his analysis (S3) estimates the stresses on the level of 6 MPa.

w cemencie portlandzkim stosunek $C_3A/gips$ jest mniejszy niż w przypadku monosiarczanu, a jego przekroczenie wywołuje ekspansję zaprawy. Stąd w normach ograniczenie ilości siarczanów definiowane jako zawartość SO_3 , lecz ilość powstającego w tych warunkach ettringitu jest znacznie mniejsza niż w przypadku cementu belitowo-glinowo-siarczanowego.

Pojawił się więc problem „dobrego” i „złego” ettringitu (T3). Okazało się bowiem, że decydujące znaczenie ma pH fazy ciekłej w zaczynie, którą przede wszystkim zapewnia wodorotlenek wapnia. Jego dodatek do cementu belitowo-siarczanowego zmienia właściwości tego tworzywa przekształcając go w cement ekspansywny. Taylor (T4) uważa, że zagadnienie sprowadza się do zakresu dyfuzji jonów glinianowych $Al(OH)_4^-$. Stężenie tych jonów w fazie ciekłej zaczynu jest niewielkie i gdy stężenie innych jonów niezbędnych do utworzenia ettringitu będzie duże, to jony glinianowe nie będą mogły dyfundować daleko od faz stałych, będących ich źródłem ($C_3A, C_4A_3\bar{S}$). W przypadku nasyconego roztworu wodorotlenku wapniowego jest to spełnione i ettringit powstaje w obszarach o dużym przesyleniu, blisko źródła jonów glinianowych. W związku z tym ciśnienie krystalizacji może być znaczne. Gdy brakuje $Ca(OH)_2$ jony glinianowe mogą dyfundować dalej, w obszary w których przesylenie jest mniejsze i ciśnienie krystalizacji będzie w związku z tym także niezbyt wysokie.

Ostatnio Sherer (S3) przeprowadził szczegółową analizę ciśnienia krystalizacji dochodząc do warunków, w których ciśnienie to może osiągać znaczne wartości. Z jego analizy wynika, że warunki te są spełnione gdy wielkość poru nie przekracza 100 nm, a wzrastający kryształ ma także podobny wymiar. W tych warunkach może dojść do propagacji mikrorysy o zbliżonej wielkości. Biorąc pod uwagę przesylenie obliczone przez Damidot i Glassera (D4), które wynosi 3,0 Sherer (S3) w swojej analizie dochodzi do naprężenia rozrywającego na poziomie około 6,0 MPa. Jest to poważny argument przemawiający na korzyść hipotezy zakładającej ciśnienie krystalizacji.

Literatura / References

A1. Ahrends J., Dybowska B., Cement-Wapno-Gips nr 4, s.82 1955.

A2. Allen, J.H. i inni., US Patent 3884710, 1975.

B1. Budnikow P.P., Krawczenko I.W., 5th ICCO Tokio, t IV, s.319, Tokio 1968.

B2. Babuszkin W.I., Mokritskaja L.P., Novikov S.P., Zinov W.G. A Study of Physico-Chemical Processes During Hydration and Hardening of Expansive Cements Proc. Of the Sixth International Congress on the Chemistry of Cement Moskwa, t. III, s. 187, Moskwa 1974.

B3. Berman A.H., Newman E.S. "Heat of Formation of Calcium Trisulfoaluminate at 25 °C" Chemistry of Cement Proceedings of the Fourth International Symposium Washington 1960. National Bureau of Standards, t. I s.253-257, 1962.

B4. Bensted J., Varma S.P. Cement Technology nr 3, 73 1971.

B5 12 Bonin A., Cariou. B. 7th ICCO Paris, t III, s V-138, Paris 1980.

B6. Bundyra-Oracz G. Rozprawa doktorska, ITB, 2006

B7. Bensted J., Varma S.P. Cement Technology nr 3, s.185, 1972.

C1. Collepari M. US Patent 4046583, 1971.

C2. Cohen M.D and Mobascher B. Cem.Concr.Res. 24, s. 267, 1991.

C3. Clark B.A., Brown P.W. Cem. Concr. Res. 30, s. 233, 2000.

C4. Clark B.A., Brown P.W. Cem. Concr. Res. 29, s. 1943, 1999.

C5. Clastres A., Murrat M., Sem. Int. Allum. Cal., s. 334, Torino (Italy) 1982. J., Rudert V., Wihler H., -D., Part 1, ZKG Intern.49, s.432, 1996.

D1. Daugherty K. E. US Patent 4002483, 1977.

D2. Dron R., Brivot F., 8th ICCO Rio de Janeiro, t V, s.115, Rio de Janeiro 1986.

D3. Damidot D., Glasser F.P., Cem. Concr. Res. 23, s.1195, 1993.

E1. Evju C., Hansen S., Cem. Concr. Res., 31, s.257, 2001.

G1. Guttman, A. DRP Nr 330 784 z 29.01.1920.

G2. Gebauer J., Materials Science of Concrete, Calcium Hydroxide In Concrete, s. 1, ed. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 2000.

G3. Glasser F.P., Damidot D., Atkins M., Advances Cement Research nr 26, s.57-68 1995.

G4. Göske J., Pöllmann H., Wenda R. Beton und Stahlbeton 102, s. 321, 2007.

H1. Hansen W., Cem. Concr. Res., 6, s. 595, 1976.

J1. Jorgensen K.G, Silicates Ind., 26, s.522, 1961.

J2. Jun-Gan Xue, Wen-Hao Chen, Xue-Li Tong, Yu-Ping Zhao, Ji-Zhi Xu „Expansion of Sulfoaluminate under-Saturated CaO” 7th ICCO Paris 1980.

K1. Klein A., US Patent 3251701, 1966.

K2. Kurdowski W. Chemia Cementu, PWN, Warszawa 1990.

K3. Kurdowski W., Sorrentino F. „Structure and Performance of Cements” (red. P.Barnes), s.471, Appl. Science Publishers, London 1983.

K4. Kurdowski W, 7th ICCO Paris, t I, s V-2/1, Paris 1980.

K5. Kawano T., Chitocja K., Mori T. 6th ICCO Moskwa, t III, s.179, Moskwa 1974.

K6. Kurdowski W., Thiel A. Cement Concrete Research, 11, s.29, 1981.

K7. Kuzniecowa T W, „Aluminatnyje i sulfoaluminatnyje cementy”, Strojizdat, Moskwa 1986.

K8. Król R.: Cement-Wapno-Beton 5, s.177. 1996.

K9. Kuzel H. J., Pöllmann H. Cement Concrete Research, 21, s. 885, 1991.

K11. Kuhl, H: Zement – Chemie – Bd.3: Verl. Technik (Berlin) 1961.

L1. Lea F.M., The Chemistry of Cement and Concrete“ Chemical Publ., New York 1971.

L2. Ludwig U. Tätigkeitsbericht des Forschungsinstituts der Zementindustrie, s.88-82, 1969-1971.

L3. Lafuma H., 3rd ICCO London, s.581, London 1956.

M1. Moore A., Taylor H.F.W. Nature, 218, nr 5146, 1048, 1968.

M2. Mehta, P. K., J. Am. Ceram Soc, 56, s.315, 1973.

M3. Mehta P. K., Cem Concr Res, 3, s.1, 1973.

M4. Mather B., Cem Concr Res, s.651, 1973.

M5. Mlonka A., Cement-Wapno-Gips, nr 10-12, s. 225, 1953.

N1. Nadachowski F., Materiały ogniotwale, Wyd. Śląsk, Katowice 1972.

O1. Ogawa K., Roy D., Cem Concr Res, 11, s.741, 1981.

P1. Pollit H. W and Brown A W., US Patent 3883361, 1975.

P2. Pöllmann H., Auer S., Kuzel H.-J. Cem Concr Res, 23, s.422, 1993

- P3. Pöllmann H., Kuzel H.J., Wenda R. *Cem Concr Res*, 20, s.941, 1990.
- P4. Pöllmann H., 9th ICCC, t. IV, s. 363, 1992.
- R1. Rossetti A., Chiocchio G., Paolini A E., *Cem Concr Res*, 12, s.577, 667 1982.
- R2. Roszczynialski W., Konik Z., Małolepszy J., Stok A., *Ceramika*, vol.91,2, 2005.
- R3. Roszczynialski W., Konik Z., Małolepszy J., Stok A., *Cement Wapno Beton*, 1,177, 2006.
- R4. Regourd M., 1st Int. Conf. on Durability of Building Mat. Ottawa 1978.
- R5. Rogosina T.A., *Shurn. Prikl. Chim.* 30, no 11, s.1682, 1957.
- R6. Rudert V., Chartschenko J., Wihler H.-D. *Sympo. "75 Jahre Quellzement"*, s.175, Weimar 1995.
- S1. Skrzyńska W., Opracowanie technologii cementu ekspansywnego na bazie cementu i dolomitu. Praca IPWMB Opole. Maszynopis. Groszowice 1957.
- S2. Soustelle M., Cottin B F., 7th ICCC Paris, t IV, s.110, Paris 1980.
- S3. Szejkin A. E., Jakub T. J., "Biezosadocznij portlandcemient, s. 20, *Strojizdat*, Moskwa 1966.
- S4. Sherer G.W., *Cem. Concr. Res.* 29, s.1347, 1999.
- S5. Satava V., Veprek O., *J. Amer. Ceram. Soc.* 58, nr 7-8, s.357 1975.
- S6. Skoblinskaja N. N., Krasilnikow K.G., *Cem. Concr. Res.*, 5, s.381, 419, 1975.
- S7. Stok A., Konik Z., Małolepszy J., Roszczynialski W., Sposób otrzymywania dodatków do cementu. Polskie Zgłoszenie Patentowe P-374629, 2005.
- S8. Schwieta H.E., Ludwig U., Albreck J., *Zement-Kalk-Gips*, 22, s. 225, 1969.
- T1. Thiel A., "Czynniki wpływające na zmiany objętości cementów ekspansywnych" *Rozprawa doktorska*, AGH Kraków 1982.
- T2. Thorvaldson T., 3rd ICCC London, s 463, London 1954.
- T3. Taylor H.F.W., *Materials Science of Concrete*, Calcium Hydroxide in Concrete, s.211, ed. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000.
- T4. Taylor H.F.W., *Cement Technology*, s.61, ed. E.M. Gartner and H. Uchikawa, *Ceramic Transactions*, vol 40, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1994.
- T5. Thiel A., Opracowanie technologii wytwarzania cementu ekspansywnego. Praca IPWMB w Opolu, 1976 i 1977.
- T6. Taylor H.F.W., *Adv. Cem. Based Mater.* 1, s. 38, 1993.
- V1. Von Kronert W., Hanser P., *Tonindustrie Ztg* 99, s.238, 1975.
- W1. Wang Lan and Glasser F.P., *Adv. Cem. Res.*, 8, s.127, 1996.
- W2. Wieker W., Herr R., Schubert H., s.3. ed. Kurdowski W., *Corrosion of Cement Paste*, Proc. Intern. Coll. Mogilany, 16-17 Nov. 1994, Kraków, Dec. 1994.
- X1. Xue J., Chem Wen H., Tong Xue L., Zhao Yu P., Xu Ji Z., 7th ICCC Paris, t. III, s.V-33, Paris 1980.
- Y1. Yan Fu, Ping XIE, Ping GU, Baudoin J.J., *Cem. Concr. Res.* 24, s.267, 1994.
- Y2. Yan Fu, Ping XIE, Ping GU, Baudoin J.J., *Cem. Concr. Res.*, 31, s.29, 1995.