

Korozja siarczanowa betonu, analiza problemu

Concrete sulphate attack, analysis of the problem

1. Wprowadzenie

Korozja siarczanowa jest jedną z bardzo często spotykanych przyczyn zniszczenia betonu i z tego powodu poświęcono jej bardzo wiele prac badawczych (1 – 9). Już w 1858 roku Vicat (10) zajmował się przyczynami chemicznymi korozji związków hydraulicznych przez wodę morską. Kühl (11) pisze, że w roku 1901 Michealis wysunął propozycję aby glin w klinkierze zastąpić żelazem, co jest stosowane do dnia dzisiejszego. Znacznie później, bo w roku 1928, rozpoczęto produkcję żelazistych cementów portlandzkich, zwanych w tym czasie cementem Ferrari (11).

Nieco wcześniej we Francji Bied (12) poszukując spoiw hydraulicznych odpornych na wody bogate w siarczany, które występują w okolicach Paryża, poszedł zupełnie w inną stronę i opracował technologię cementu glinowego. Cement ten jest odporny na siarczany i kwaśne środowisko, do pH około 4. Przyczyny odporności tego cementu na siarczany nie są wyjaśnione jednoznacznie do dnia dzisiejszego. Lea (1) wyraża pogląd, że ważne znaczenie ma powstawanie warstewki zaporowej z żelu $\text{Al}(\text{OH})_3$ na powierzchni betonu oraz brak wodorotlenku wapnia. Nie ulega wątpliwości, że zupełnie inny skład fazowy zaczynu z cementu glinowego, a przede wszystkim występowanie żelu wodorotlenku glinu zamiast C-S-H i wspomniany brak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odgrywają bardzo dużą rolę. Jednak uwodnione gliniany wapnia, które stanowią zasadnicze składniki tego zaczynu, a przede wszystkim C_3AH_6 , reagują szybko z jonami siarczanowymi z utworzeniem ettringitu. George (13) uważa, że decydujące znaczenie w odporności cementu glinowego na siarczany ma bardzo mała porowatość betonu z tego cementu, znacznie mniejsza niż z cementów portlandzkich przy tym samym stosunku w/c. Wydaje się, że wiąże się to z jednej strony z większą zawartością wody związanej w fazach glinianowych w porównaniu z C-S-H, a z drugiej z obecnością wodorotlenku glinu.

Natomiast, jak wiadomo, odporność matrycy z cementu portlandzkiego zależy wprost od zawartości C_3A w cemencie [rysunek 1], co wskazuje na łatwiejszą migrację jonów siarczanowych w przypadku betonu z tego cementu. Jest więc inna struktura porów, a równocześnie żel C-S-H ulega znacznie szybszej korozji od żelu $\text{Al}(\text{OH})_3$.

1. Introduction

Sulphate attack is one of very common reasons of concrete destruction and because of that, many research works were devoted to this type of corrosion (1–9). Already in 1858 Vicat (10) studied the chemical causes of hydraulic compounds corrosion by sea water. Kühl (11) was writing, that in 1901 Michaelis proposed to replace aluminum by iron, and it is used to this day. Much later, in 1928, the production of iron rich Portland cements, called at that time as Ferrari cement (11), started.

A little earlier in France, Bied (12) looking for hydraulic binders resistant to water rich in sulphates, which occur in the vicinity of Paris, chose a completely different direction and developed the technology of calcium aluminate cement. This cement is resistant to sulphates and acid environment, to pH value of about 4. This high sulphate resistance of calcium aluminate cement is not clearly explained to this day. Lea (1) stated, that formation of impermeable layer of $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel on concrete surface and absence of calcium hydroxide are very important. There is no doubt, that completely different phase composition of calcium aluminate cement paste, and primarily the occurrence of aluminium hydroxide gel instead of C-S-H phase and mentioned absence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, play an important role. However, hydrated calcium aluminates, which are main components of this paste, and primarily C_3AH_6 , react quickly with sulphate ions with ettringite formation. George (13) believes that decisive in sulphate resistance of calcium aluminate cement is very low porosity of concrete from this cement, considerable lower than the porosity of concrete from Portland cement, at the same w/c ratio. It seems, that this is a consequence of higher bound water content in the calcium aluminate hydrates compared to C-S-H phase, and on the other hand of the occurrence of aluminium hydroxide gel.

However, as is known, resistance of Portland cement matrix depends on C_3A content in cement [Fig. 1], which indicates the easier migration of sulphate ions in the case of concrete from this cement. Thus, there is different pore structure, and simultaneously C-S-H gel corrodes much faster than $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel.

Bardzo dawno rozpoczęto także stosować cementy hutnicze do wykonywania betonów narażonych na korozję siarczanową, przede wszystkim na działanie wody morskiej (6). Taylor (6) prezentuje pogląd, że wzorowano się na doświadczeniach rzymskich, w których stosowano dodatek pucolan naturalnych, a nawet sztucznych (15). Warto przypomnieć, że w pokładach popiołów wulkanicznych we Włoszech występują zeolity, które mają bardzo dobre właściwości pucolanowe (6). Zeolity są stosowane powszechnie w Chinach do produkcji cementu i ich dodatek zapewnia lepsze właściwości, w tym także wytrzymałość tych spoiw, od granulowanego żużla wielkopieczowego (16).

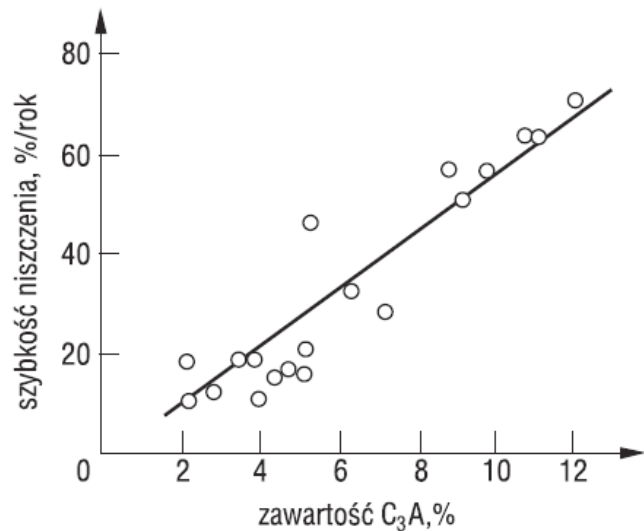
Do budownictwa morskiego w Niemczech i we Francji zaczęto stosować cementy hutnicze już z końcem XIX wieku, przy czym ich produkcję w tych krajach rozpoczęto także mniej więcej w tym okresie (16). Korzystny wpływ żużli hutniczych na korozję siarczanową jest ceniony do dnia dzisiejszego i ma liczną dokumentację w pracach badawczych (17).

2. Wpływ żużla i krzemionkowych popiołów lotnych w cemencie na właściwości betonu

Jak już wspomniano w punkcie 1 cement hutniczy ma znacznie większą odporność na korozję siarczanową od cementu portlandzkiego bez tych dodatków. Locher (2) wykazał doświadczalnie, że duży dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego przekraczający 65% zapewnia odporność cementu hutniczego na siarczany, niezależnie od zawartości Al_2O_3 w żużlu w zakresie od 11% do około 18% oraz od zawartości C_3A w klinkierze, aż do 11%. Jednak mniejszy dodatek żużla zapewnia odporność cementu na siarczany tylko w przypadku małej zawartości tej fazy w klinkierze. Odnosi się to także do żużla, dodatek tego składnika nie przekraczający 50% poprawia odporność cementu na siarczany tylko w przypadku gdy zawiera on mało Al_2O_3 , to znaczy 11%. Analogiczne wyniki uzyskali Regourd i in. (18) odnośnie do zawartości glinianu trójwapniowego w klinkierze, która gdy dodatek żużla jest mniejszy od 60% powinna być mniejsza od 8%.

Mehta (19) uważa, że w przypadku działania wody morskiej, która jest mieszaną korozją chlorkowo-siarczanową, najważniejsze znaczenie ma przepuszczalność betonu. Ma na to decydujący wpływ zawartość cementu w betonie; Mehta (19) podaje przykład doskonałego stanu konstrukcji betonowych w porcie San Pedro blisko Los Angeles po 67 latach eksploatacji, w których zawartość cementu wynosiła 350 kg/m^3 betonu, pomimo że cement miał dużą zawartość C_3A . Równocześnie beton z podobnego cementu uległ znacznemu zniszczeniu w przypadku gdy jego zawartość wynosiła 230 kg/m^3 . Także Regourd (20) przytacza wyniki badań, w których kostki betonowe zawierające 600 kg/m^3 cementu o zawartości glinianu trójwapniowego wynoszącego 15%, były w dobrym stanie po 66 latach przechowywania w wodzie morskiej. Natomiast kostki, w których udział tego cementu w betonie wynosił 300 kg/m^3 uległy całkowitemu zniszczeniu po tym okresie.

Przepuszczalność betonu zależy przede wszystkim od jego porowatości, o czym decyduje stosunek w/c, czas i warunki hydratacji



Rys. 1. Wpływ zawartości C_3A w cemencie na szybkość korozji betonu (14)

Fig. 1. Effect of C_3A content in cement on the rate of concrete destruction (14)

Concretes from slag cements exposed to sulphate attack, especially sea water, have been used for a long time (6). Taylor (6) stated, that it was based on experiences of ancient Romans, which used natural pozzolanas, and even artificial (15). It is worth to remind that zeolites with very beneficial pozzolanic properties occur in the deposits of volcanic ash in Italy (6). Zeolites are commonly used in China in cement production and their addition provides better properties, including also the strength of these binders, than in the case of granulated blastfurnace slag (16).

Slag cements for marine constructions have been already used from the end of 19th century in Germany and France, and their production in these countries also started around this time (16). Beneficial influence of blast furnace slag on sulphate attack is valued to this day and has numerous documentation in research works (17).

2. The influence of blast furnace slag and siliceous fly ash in cement on concrete properties

As mentioned in point 1, slag cement is much more sulphate resistant than Portland cement without additives. Locher (2) have shown experimentally, that high addition of granulated blast furnace slag, exceeding 65%, provides sulphate resistance of slag cement, independently from Al_2O_3 content in slag in the range from 11% to about 18% and from C_3A content in clinker, up to 11%. However, lower slag addition provides sulphate resistance only in the case of low content of this phase in clinker. Slag in amount lower than 50% also improves sulphate resistance only in the case of low Al_2O_3 content, it means 11%. Analogous results obtained Regourd et al. (18) relative to tricalcium aluminate content in clinker, which should be lower than 8% if slag addition is lower than 60%.

Mehta (19) stated, that in the case of corrosion caused by sea water, which is simultaneous, chlorides and sulphates attack, the

oraz od struktury porów. W przypadku dużej porowatości, której zawsze towarzyszą kapilary o znacznych wymiarach, w tym także kapilary „ciągłe” umożliwiające migrację jonów siarczanowych. Może ona następować bądź pod wpływem gradientu ciśnienia hydraulicznego, bądź w wyniku podciągania kapilarnego. Natomiast w przypadku małej porowatości i braku porów ciągłych dyfuzja odgrywa główną rolę w transporcie jonów. Dyfuzja następuje w wyniku różnicy stężeń i jest procesem o kilka rzędy wielkości wolniejszym od migracji. Przebiega ona przede wszystkim w roztworze wypełniającym pory, nawet mikropory w fazie C-S-H, natomiast w fazie stałej jest ekstremalnie wolna. Równocześnie transport jonów jest zakłócony reakcjami zachodzącymi pomiędzy dyfundującymi jonami a fazami występującymi w zaczynie. Będzie to omówione w punkcie 3.

Na przepuszczalność betonu ma wpływ strefa przejściowa wokół kruszywa, która ma większą porowatość i inną mikrostrukturę od przeciętnej budowy matrycy cementowej. Mały stosunek w/c eliminuje te niekorzystne właściwości tej strefy, a także dodatek pyłu krzemionkowego (21). Wpływ strefy przejściowej na przepuszczalność został potwierdzony doświadczalnie w przypadku betonów tradycyjnych o w/c równej 0,5 lub oczywiście większej (22), natomiast w przypadku transportu dyfuzyjnego nie stwierdzono takich zależności.

W ocenie odporności cementu na agresję siarczanową stosuje się, obok rozszerzalności beleczek, pomiar wytrzymałości po różnych okresach [ASTM C289]. Stosujący tę metodę powinni pamiętać, że w początkowym okresie korozyjnego oddziaływania roztworów siarczanowych wytrzymałość betonu może wzrastać, bowiem powstający w wyniku korozji ettringit lokuje się w porach, wpływając pozytywnie na mechaniczne właściwości tego kompozytu (23). Po tym okresie, o różnej długości, następuje gwałtowny spadek wytrzymałości w wyniku powstawania rys w betonie, co znacznie przyspiesza migrację jonów siarczanowych i zwiększa szybko powstawanie ettringitu [rysunek 2].

Korzystny wpływ dodatków mineralnych do cementu, a przede wszystkim żuźla, polega na zmniejszeniu porowatości oraz jej struktury. Omawia to szczegółowo Locher (2), który porusza jeszcze znacznie wolniejszą hydratację żuźla. W przypadku powstawania mikropęknięć przyspieszających transport agresywnego roztworu, żużel reaguje z tym roztworem powodując powstawanie fazy C-S-H, uszczelniającej powstałe pory i chroniąc beton przed korozją. Na to „samo-leczenie” jak często jest ono nazywane, korzystny wpływ mają utajone właściwości hydrauliczne żuźla. Z tego względu jest on lepszym dodatkiem mineralnym do cementu od krzemionkowego popiołu lotnego, którego wpływ na porowatość matrycy cementowej w betonie jest znacznie wolniejszy i wymaga stosunkowo długiego okresu dojrzewania tego kompozytu, przed wystąpieniem agresji roztworu siarczanowego. Z tego względu korzystniejszym dodatkiem bezpośrednio do betonu będzie mielony granulowany żużel wielkopiecowy, a także niektóre pucolany (15) i oczywiście pył krzemionkowy.

Bardzo prosty schemat, lecz równocześnie jasno przedstawiający proces zmniejszenia porowatości kapilarnej pod wpływem dodat-

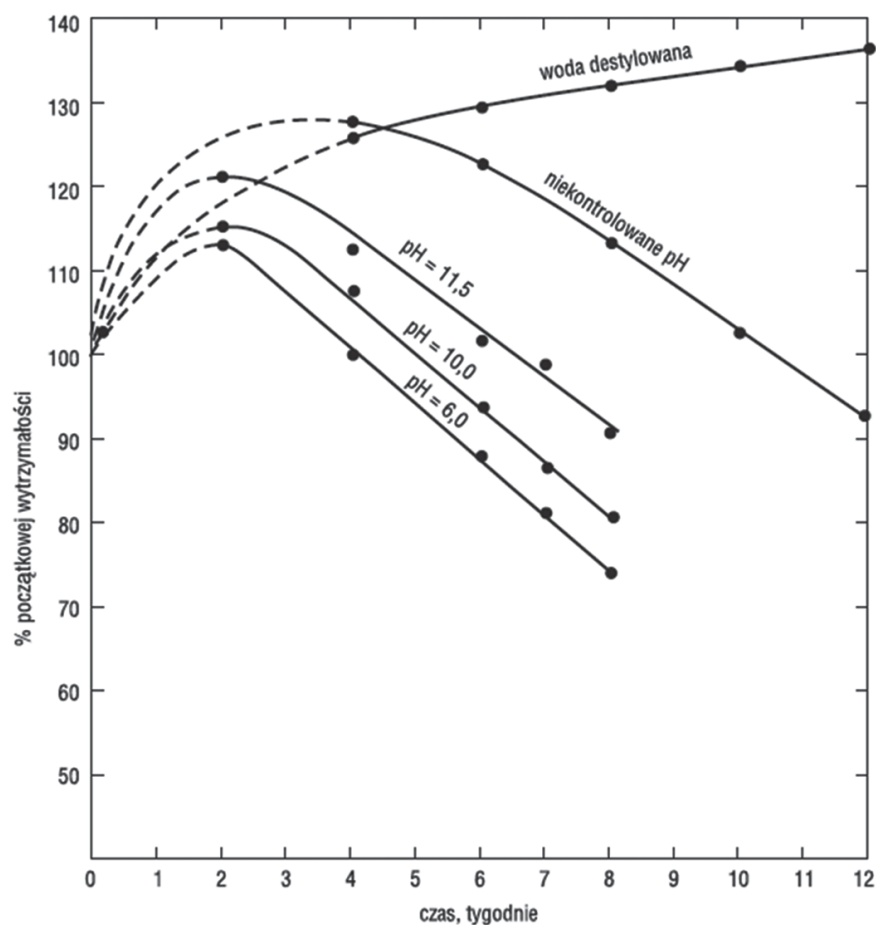
most important is concrete permeability. Cement content in concrete is decisive in this case; Mehta (19) refers to the excellent performance of concrete structure in San Pedro Harbour near Los Angeles after 67 years of exploitation, in which cement content was about 350 kg/m³ of concrete, despite the high C₃A content in cement. Simultaneously, concrete from similar cement were significantly damaged when its content was 230 kg/m³. Regourd (20) also gives experimental results, in which concrete cubes containing 600 kg/m³ of cement with tricalcium aluminate content of 15 %, were not damaged after 66 years of storage in sea water. However, concrete cubes with 300 kg/m³ of cement were completely destructed after this period.

Concrete permeability depends mainly on its porosity, which is determined by w/c ratio, time and conditions of hydration and pore structure. In the case of high porosity, which is always associated with capillary pores with considerable dimensions, including also continuous network of capillaries enabling the migration of sulphate ions. It can be caused by gradient of hydraulic pressure or as a result of capillary-rise. However, diffusion plays main role in ions transport in the case of low porosity and the lack of continuous network of capillaries. Diffusion takes place as a result of concentration gradient and it is significantly slower process than migration. It proceeds primarily in pores solution, and even in micropores in C-S-H phase, while it is extremely slow in solid state. Simultaneously, ions transport is disrupted by the reactions of diffusing ions and phases occurring in the paste. It will be explained in point 3.

Interfacial transition zone, which porosity is significantly higher and its microstructure is different, compared to average cement matrix, influences on concrete permeability. Low w/c ratio eliminates these unfavourable properties of this transition zone, as well as silica fume addition (21). The influence of interfacial transition zone on permeability was confirmed experimentally in the case of traditional concretes with w/c of 0.5 or higher, of course (22), while such dependencies have not been found in the case of diffusion transport.

Besides the expansion of bars, the strength measurement after different periods is used in the assessment of sulphate resistance of cement [ASTM C289]. Users of this method should remember, that in initial period of corrosion caused by sulphate solution, concrete strength can increase, because ettringite, formed as a result of corrosion, is accumulated in pores, favourable affecting on mechanical properties of this composite (23). After this period, shorter or longer, sudden decrease of strength takes place as a result of microcracks formation in concrete, which significantly accelerates sulphate ions migration and causes rapid ettringite formation [Fig. 2.].

Favourable influence of mineral additives for cement, mainly slag, consists of porosity reduction and modification of its structure. Locher (2) discusses this issue in detail, and he also describes much slower slag hydration. In the case of microcracks formation, which accelerates aggressive solution transport, slag reacts with this solution causing formation of C-S-H phase, which seals formed pores and protects concrete against corrosion. Latent hydraulic



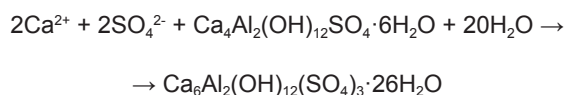
Rys. 2. Wytrzymałość względna w stosunku do początkowej, po 2 dniach w %, w zależności od pH roztworu, w którym dojrzewał beton (23)

Fig. 2. Relative strength of concrete placed in corrosive medium, in respect to the early strength after 2 days of storage in %, in relation to pH of solution (23)

ków mineralnych przedstawili Massazza i Oberti (24). Dodatek mineralny wypełnia mniejsze pory i znacznie zmniejsza wymiary większych [rysunek 3]. Badań tych przemian porowatości pod wpływem żużla i innych dodatków mineralnych jest wiele, a szczególnie interesujące podaje Feldman (25), pokazując zawartość porów ciągłych w betonie.

3. Mechanizm siarczanowej korozji betonu z cementu portlandzkiego

Korozyjne oddziaływanie roztworów siarczanowych na matrycę cementową zależy od rodzaju kationu, towarzyszącemu anionowi siarczanowemu. Czasami szereguje się kationy w zależności od rosnącej aktywności korozyjnej siarczanu następująco: wapnia, sodu, magnezu, amonu. Powodują one bardzo różny przebieg procesu, spowodowany ich różną reaktywnością w stosunku do faz zączynu cementowego. Jak wiadomo siarczan wapnia nie będzie reagował z C-S-H i CH, natomiast z uwodnionymi glinianami wapnia będzie dawał ettringit. Oczywiście będzie także reagował z monosiarczanem z utworzeniem tej fazy:



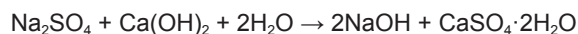
properties of slag have beneficial influence on this “self-healing”, as it is often called. For this reason, it is better mineral additive for cement compared to siliceous fly ash, which influence on porosity of cement matrix in concrete is significantly slower and requires relatively long curing time of this composite, before occurrence of the sulphate solution aggression. Therefore, more favourable additive mixed directly to concrete is ground granulated blast furnace slag, as well as some pozzolanas (15) and, of course, silica fume.

Massazza and Oberti (24) described very simple, but simultaneously clearly presented process of capillary porosity reduction under the influence of mineral additives. Mineral additive fills smaller pores and significantly decreases the greater pores dimensions [Fig. 3]. A lot of studies concerning porosity changes under the influence of slag and other mineral additives were conducted, especially interesting results presents Feldman (25), showing the content of continuous pores in concrete.

3. Mechanism of sulphate attack on Portland cement concrete

Harmful effect of sulphate solutions on cement matrix depends on the type of cation, accompanying the sulphate anion. Sometimes, cations such as calcium, sodium, magnesium and ammonium are

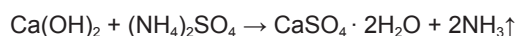
Wpływ Na_2SO_4 polegał będzie przede wszystkim na reakcji z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z utworzeniem gipsu:



Jony siarczanowe i wapniowe pozostające w roztworze, o stężeniu odpowiadającym rozpuszczalności gipsu, będą reagowały z jonami $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ z utworzeniem ettringitu. Jony glinianowe będą przechodzić do roztworu w miarę rozpuszczania się wszystkich faz glinianowych, które mają większą lub mniejszą zawartość jonów Fe(III). Z tego względu w normie na cement odporny na siarczany zawartość brownmillerytu ogranicza się do 25%.

Taylor (6) zwraca uwagę, że ocena dodatku siarczanów powinna obejmować indywidualny wpływ kationu. Na przykład wpływ Na^+ w przypadku siarczanu sodu może powodować reakcję tego wodorotlenku [równanie 2] z kruszywem zawierającym reaktywną krzemionkę, na przykład cristobalit, powodującym korozję betonu. Tak więc w przypadku reaktywnego kruszywa Na_2SO_4 będzie szczególnie niebezpiecznym siarczanem.

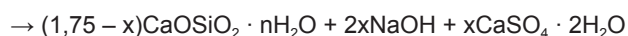
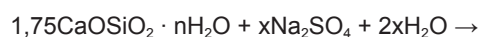
Niezwykle agresywne działanie wykazuje siarczan amonu, jak to wykazali w swoich badaniach Oberholster i. in. (9). Reaguje on z wodorotlenkiem wapnia, czemu towarzyszy powstawanie gazowego amoniaku, jak to pokazano w schematycznym równaniu:



Ponieważ gazowy amoniak opuszcza środowisko reakcyjne to proces przebiega bardzo szybko. Jony siarczanowe reagują dalej z glinianami wapnia z utworzeniem ettringitu.

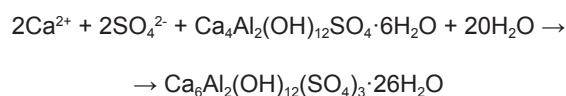
W wyniku wzrostu stężenia jonów siarczanowych zmniejsza się stopniowo pH roztworu w zaczynie cementowym i powstają strefy: gipsu, w warstwie powierzchniowej i wzbogacona w ettringit za strefą gipsową. Strefa wzbogacona w ettringit powstawała początkowo blisko powierzchni, co prowadziło do powstawania spękań, przyspieszających transport jonów siarczanowych w głąb zaczynu [rysunek 4] (23). Spadek pH poniżej 10 spowodował brak trwałości ettringitu, a w tej strefie pozostał tylko gips. Można krótko przypomnieć, że właściwości ekspansywne ettringitu, podsumowali ostatecznie Brown i Taylor (23) w oparciu o analizę Scherera (26), jako ciśnienie krystalizacji, będące wynikiem przesylenia roztworu w stosunku do tej fazy.

Po wyczerpaniu się wodorotlenku wapnia siarczany reagują z drugim buforem jakim jest faza C-S-H, powodując jej odwapnienie:

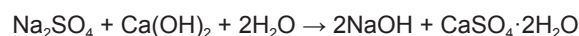


W zasadzie pH mniejsze od 10 oznacza brak trwałości także fazy C-S-H [rysunek 5] (27), a więc praktycznie jest to koniec trwałości betonu, który ulega rozpadowi na żel SiO_2aq , wodorotlenki żelaza i glinu oraz gips. Trzeba także pamiętać, że proces odwapniania C-S-H zależy w dużym stopniu od pH i wzrasta bardzo szybko po jego zmniejszeniu do mniejszej wartości od 11,5 (29). Natomiast gips jest bardzo trwały, nawet w kwaśnym środowisku.

ordered according to the increasing harmful effect of sulphate. They cause very variable interactions, due to their different reactivity towards phases in cement paste. As is known, calcium sulphate does not react with C-S-H and CH, however it reacts with hydrated calcium aluminates causing ettringite formation. Obviously, it also reacts with monosulphate with formation of this phase:



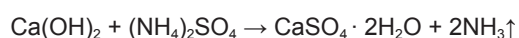
The influence of Na_2SO_4 consists mainly of reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and gypsum formation:



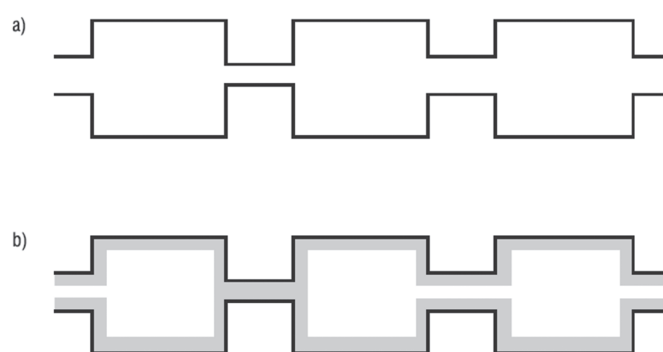
Sulphate and calcium ions remaining in solution, with concentration corresponding to gypsum solubility will react with $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ions with ettringite formation. Aluminate ions will be released to solution during dissolution of all aluminate phases, which contain more or less Fe(III) ions. For this reason, in the standard concerning sulphate resistant cement, brownmillerite content is limited to 25%.

Taylor (6) draws attention, that the assessment of sulphate addition should include individual cation effect. For example, in the case of sodium sulphate, Na^+ ions can cause reaction of sodium hydroxide [Eq. 2] with aggregate containing reactive silica, for example cristobalite, causing concrete corrosion. Thus, in the case of reactive aggregate, Na_2SO_4 will be particularly dangerous sulphate.

Ammonium sulphate is extremely aggressive, as Oberholster et al. (9) shown in their studies. It reacts with calcium hydroxide, and gaseous ammonia is formed, as shown in the schematic equation:

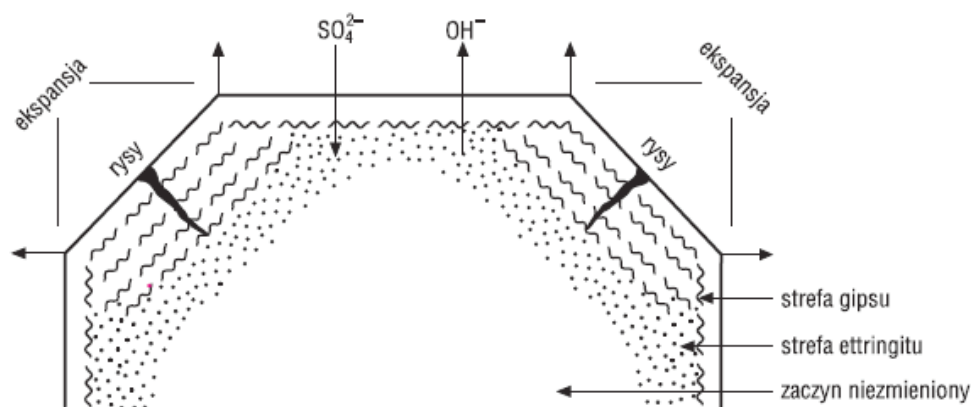


Since gaseous ammonia volatilizes from the reaction site, the process runs very rapidly. Then, sulphate ions react with calcium aluminates with ettringite formation.



Rys. 3. Zmniejszanie porowatości kapilarnej zaczynu w wyniku powstawania fazy C-S-H przy dodatku żużla lub krzemionkowych popiołów lotnych (schematycznie); a) pory kapilarne w zaczynie z cementu portlandzkiego po 15 dniach hydratacji, b) zmiana struktury porów w wyniku powstawania fazy C-S-H po dłuższym okresie (24)

Fig. 3. Reduction of capillary porosity in the paste as a result of C-S-H phase formation, at addition of slag or fly ash (schematically); a) capillary pores in cement paste after 15 day of hydration, b) modification of pore structure as a result of C-S-H phase formation after longer time (24)



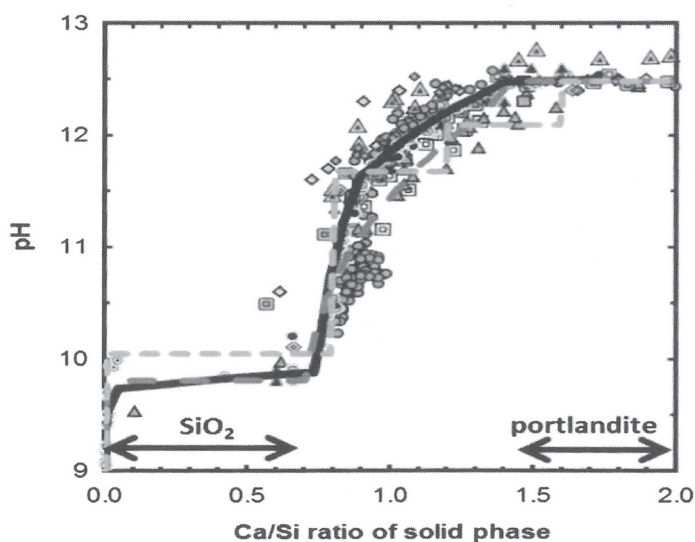
Rys. 4. Rozmieszczenie stref reakcyjnych w próbce zaczynu zanurzonej w roztworze Na₂SO₄ lub MgSO₄ (7)

Fig. 4. Reaction zones in the sample of cement paste placed in Na₂SO₄ or MgSO₄ solution (7)

4. Korozja siarczanowa połączona z karbonatyzacją matrycy cementowej

Destrukcja betonu połączona z powstawaniem thaumasytu kosztem fazy C-S-H stanowi szczególny przypadek korozji siarczanowej. Jest ona spowodowana równoczesną karbonatyzacją, lub dodatkiem wapienia do cementu portlandzkiego, oraz niską temperaturą. Jest to rzadki przypadek korozji, który został odkryty stosunkowo niedawno w roku 1965 w kanałach ściekowych w Anglii przez Erlina i Starka (30). Następnie w roku 1969 opisali występowanie thaumasytu w zniszczonych tynkach cementowych Bensted i Varma (31). Od tego okresu stwierdzono szereg przypadków występowania thaumasytu w zniszczonych konstrukcjach betonowych.

Thaumasyt jest nietypową fazą, w której krzem występuje w koordynacji 6, otoczony przez jony OH⁻ w postaci oktaedrów co jest nietypowe dla krzemu: [Si(OH)₆]²⁻. Jego skład jest złożony, a wzór ma postać: Ca₆[Si(OH)₆]₂(CO₃)₂(SO₄)₂·24H₂O, a więc zawiera trzy aniony, oprócz krzemianowego, węglanowy i siarczanowy. Powstaje on w stosunkowo niskich temperaturach, nie przekraczających

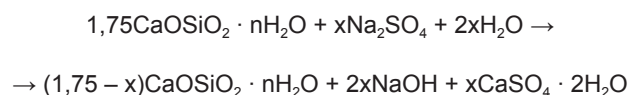


Rys. 5. Zakresy stosunku molowego Ca/Si fazy C-S-H w funkcji pH (27)

Fig. 5. Ranges of Ca/Si molar ratio of C-S-H phase as a function of pH (27)

As a result of increase in sulphate ions concentration, pH of solution in cement paste gradually decreases and following zones are formed: gypsum, in the outer layer, and deeper - the zone enriched in ettringite. Zone enriched in ettringite was initially formed close to the surface, which caused microcracks, accelerating sulphate ions transport deeper into the paste [Fig. 4] (23). Decrease in pH below 10 caused deterioration of ettringite durability, and in this zone only gypsum remained. It can be briefly recalled that Brown and Taylor (23), based on Scherer analysis (26), finally concluded ettringite expansive effect, as the crystallization pressure, resulting from supersaturation of the solution in relation to this phase.

After calcium hydroxide exhaustion, sulphates react with second buffer, which is C-S-H phase, causing its decalcification:



In principle, pH lower than 10 results in poor durability, also in the case of C-S-H phase [Fig. 5] (27), thus practically it is extremity of concrete durability, which decomposes to SiO₂aq gel, iron and aluminum hydroxides and gypsum. It should also be remembered that process of C-S-H decalcification depends largely on pH and accelerates after pH decrease to value less than 11.5 (29).

4. Sulphate attack combined with carbonation of cement matrix

Concrete destruction due to the formation of thaumasite replacing the C-S-H phase is a special case of sulphate corrosion. This process is promoted by the simultaneous intensive carbonation, or by limestone addition to Portland cement, as well as low temperature. It is uncommon case of corrosion, which was discovered relatively recently, in 1965 in sewage channels in England by Erlin and Stark (30). Then, in 1969, Bensted and Varma (31) described thaumasite occurrence in damaged cement plasters. Since this time number examples of thaumasite formation in damaged concrete structures have been found.

15°C, a z zasady niższej od 10°C. Drugim warunkiem jest udział CaCO_3 w cemencie, lub łatwy dostęp CO_2 . Równocześnie zniszczeniu ulega faza C-S-H, a ponieważ thaumasyt nie ma właściwości wiążących więc jest to szczególnie szkodliwe dla betonu. Jak wiadomo żel C-S-H jest odpowiedzialny za wytrzymałość betonu, co dawno temu wykazał Powers (28).

Thaumasyt może powstawać w wyniku reakcji jonów Ca^{2+} , SO_4^{2-} i CO_3^{2-} z fazą C-S-H w środowisku wodnym, lub w wyniku rozkładu C-S-H i ettringitu pod działaniem CO_2 . W tym przypadku nie wymaga on nawet wnikania jonów siarczanowych ze środowiska otaczającego beton, natomiast decydujące jest działanie CO_2 . Korzystne warunki stwarza, jak już wspomniano wapień, a więc beton z cementu portlandzkiego wapiennego.

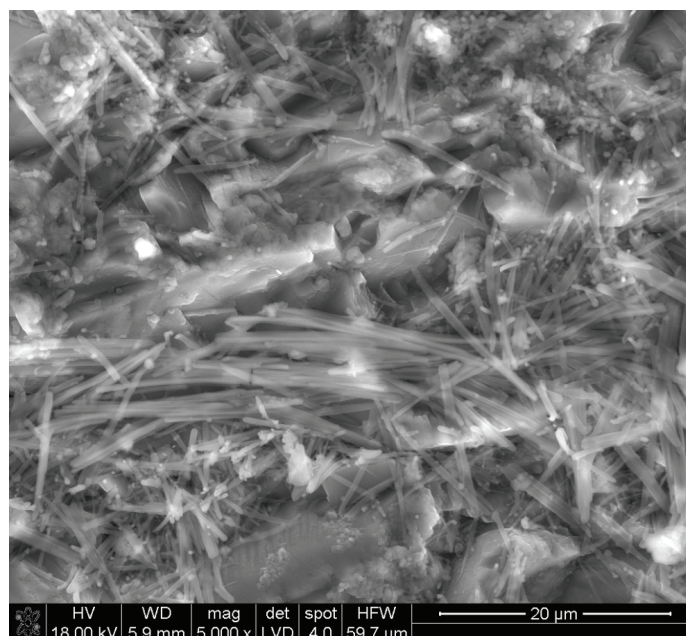
Thaumasyt jest zbliżony strukturalnie do ettringitu, a ponadto może on włączać pewne ilości jonów glinu, w formie roztworu stałego. Ułatwia to powstawanie roztworów stałych tych dwóch faz: thaumasytu i ettringitu; ten roztwór stały nosi nazwę „woodfordytu”. To zbliżenie strukturalne, a nawet pokroju kryształów [rysunki 7 i 8], utrudnia rozróżnienie tych faz w zniszczonym betonie i jednoznaczne określenie rodzaju korozji siarczanowej. Wynika to głównie ze zbliżonych dyfraktogramów thaumasytu i ettringitu. Wyczerpujące informacje o thaumasycie i warunkach jego powstawania można znaleźć w pracach Bensteda (31).

Korzystne warunki dla wystąpienia tego szczególnego rodzaju korozji siarczanowej, połączonej z powstawaniem thaumasytu występują w fundamentach, podziemnych rurociągach ściekowych i w infrastrukturze drogowej. Zmniejszenie zagrożenia tą formą korozji siarczanowej są klasyczne i polegają na zmniejszeniu przepuszczalności betonu oraz stosowaniu dodatków żużla i krzemionkowych popiołów lotnych (30). Trzeba także zwracać uwagę na konieczność unikania dodatku wapienia do cementu, nawet tylko jako składnika drugorzędowego.

4. Uwagi końcowe

Pomimo, że zewnętrzna korozja siarczanowa występuje stosunkowo często i ma bogatą literaturę to, jak wynika z szeregu mylnych ekspertyz, jest ona często mylona z rysami skurczowymi betonu, wynikającymi z braku jego odpowiedniej pielęgnacji, po ułożeniu. Na konieczność starannej pielęgnacji betonu zwraca szczególną uwagę Aïtcin (32) w swoich licznych publikacjach. Natychmiastowa pielęgnacja betonu, bezpośrednio po jego ułożeniu, ma szczególnie duże znaczenie w przypadku skurczu autogenicznego i powinna być przeprowadzana za pomocą zraszania mgłą (33). A jest to przecież beton o małej przepuszczalności i dużej trwałości, z uwagi na mały stosunek w/c.

Rozpoznanie rodzaju korozji, szczególnie w wątpliwych przypadkach wymaga bezwzględnie badania składu fazowego uszkodzonego betonu, najlepiej w jednostce mającej pewne doświadczenie w tym zakresie. Przeważnie wymaga to wykonania zglądów z odpowiednio pobranych próbek betonu, najlepiej z bezpośredniego otoczenia rysy i zbadanie ich za pomocą elektronowego mikro-



Rys. 6. Skupienie kryształów thaumasytu w betonie zniszczonym w wyniku korozji siarczanowej

Fig. 6. Agglomeration of thaumasite crystals in concrete damaged by sulphate attack

Thaumasite is untypical compound, with coordination number of silicon amounting 6, surrounded by OH^- ions in form of octahedra, which is untypical for silicon: $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Its composition is complex, and the formula is as follows: $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, thus it contains three anions, except silicate, also carbonate and sulphate. It is formed at relatively low temperatures, not exceeding 15°C, and usually lower than 10°C. Second condition is CaCO_3 participation in cement, or easy access of CO_2 . Simultaneously, C-S-H phase became decomposed, and it is particularly hazardous for concrete, because thaumasite showing no binding properties. As is known, C-S-H gel is responsible for concrete strength, which Powers (28) shown long time ago.

Thaumasite can be formed as a result of the reaction of Ca^{2+} , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} ions with C-S-H phase in water, or as a result of C-S-H and ettringite decomposition under CO_2 influence. In this case, in process of thaumasite formation the access of sulphate ions from environment surrounding concrete is not required, however CO_2 influence is decisive. As mentioned, favourable conditions provides limestone, thus concrete from limestone Portland cement.

Thaumasite structure is similar to that of ettringite, and moreover, it can include small amount of aluminum ions, in form of solid solution. It facilitates the formation of solid solutions of these phases: thaumasite and ettringite; this solid solution is known as “woodfordite”. This structural similarity and even crystal morphology [Figs. 6 and 7], makes it difficult to distinguish these phases in damaged concrete and unequivocal determination of sulphate attack type. It is mainly due to similar X-ray patterns of thaumasite and ettringite. Detailed information about thaumasite and conditions of its formation can be found in Bensted works (32).

skopu skaningowego. Pokazana na rysunkach 6 i 7 mikrostruktura zniszczonego betonu pochodzi właśnie z takich badań.

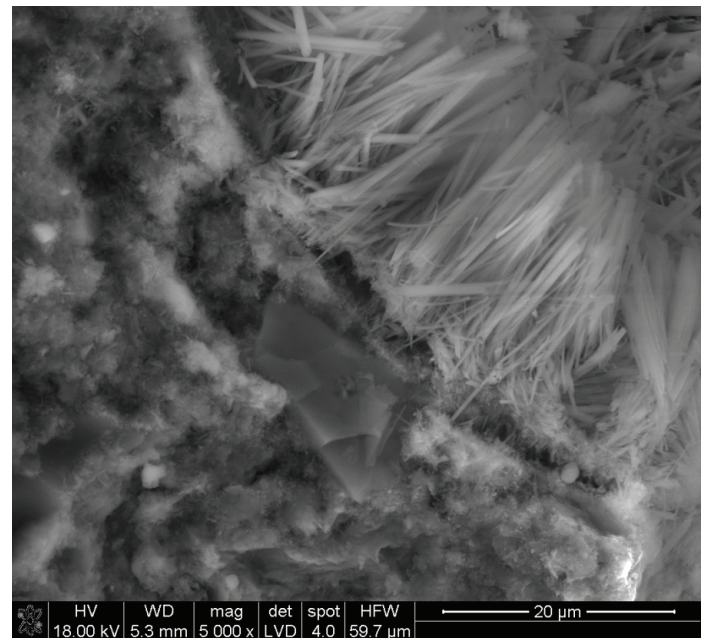
Próba szukania przyczyn tej korozji w zbyt dużym dodatku gipsu do cementu nie jest dobrym podejściem i jak zwraca uwagę Neville (35) cement jest z reguły jedynym składnikiem betonu o zbadanych właściwościach. Ponadto należy pamiętać, że zagrożenie powstawaniem ettringitu w dostatecznie stwardniałym betonie wymaga dwukrotnego przekroczenia dopuszczalnej zawartości siarczanów (36). Innym zagadnieniem jest obróbka cieplna betonu, która dotyczy szczególnych technologii jego produkcji oraz prefabrykatów (37).

4. Podsumowanie

Korozja siarczanowa jest jedną z częstych przyczyn zniszczenia konstrukcji betonowych. Z tego względu duże znaczenie ma wcześniejsze rozpoznanie zagrożeń, a więc warunków eksploatacyjnych i środowiska, w celu zastosowania odpowiedniego cementu i składu betonu. Stanowi to podstawę do zapewnienia odpowiedniej trwałości betonu, nawet w warunkach zagrożenia korozją siarczanową. Jak wynika z analizy danych literaturowych w takich przypadkach konieczne jest zastosowanie cementu hutniczego, wraz z odpowiednim składem fazowym klinkieru oraz dużej zawartości cementu w betonie. Równocześnie celowym jest zapewnienie małej przepuszczalności betonu i odpowiedniej pielęgnacji konstrukcji betonowej. Ten ostatni warunek powinien być zawsze przestrzegany.

Literatura / References

1. Lea F.M., „The Chemistry of Cement and Concrete”, wyd. 3 Chemical Publishing Company, New York 1971.
2. Locher F.W., Zement- Kalk -Gips, **19**, 395 (1966).
3. Thorvaldson T., 3th ICCO, vol. I, p. 436, 1954
4. Heller L., Ben-Yair M., J. Appl. Chem., **14**, 20 (1964).
5. Crumie A.K., Scrivener K.L., Pratt P.L., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **137**, 279 (1989).
6. Taylor H.F.W., „Cement Chemistry”, Academic Press, London 990.
7. Gollob R. S., Taylor H.F.W., Cem. Concr. Res., **24**, 735 (1994).
8. Regourd M., Hornain H., Mortureux B., Durability of Building Materials and Components (eds. Sereda P.J. and Litvan G.G., p. 253, Am. Soc. Testing Mater., Philadelphia 1980.
9. Oberholster R.E., Van Aardt J.H.P., Brandt M. P., w Structure and Performance of Cements (red. P. Barnes), s. 365, Appl. Science Publ., London 1983.
10. Vicat L.J., „Recherche sur les causes chimiques de la destruction des composés hydrauliques par l'eau de mer”, 1858.
11. Kühn H., „Zement Chemie”, t. II, s.561, Verlag Technik, Berlin 1951.
12. Bied J., „Recherches industrielles sur la chaux, ciments et mortiers”, Dunod, Paris 1926.
13. George C.M., w „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s. 415, Appl. Science Publ., London 1983.



Rys. 7. Warstewka ettringitu w betonie zniszczonym agresją siarczanową

Fig. 7. Ettringite layer in concrete damaged by sulphate attack

Beneficial conditions for this particular type of sulphate attack, occurring together with thaumasite formation, appear in concrete foundations, elements of underground sewage systems, as well as in concrete road elements. Prevention methods against this type of sulphate attack are classic and consist of the reduction of concrete permeability and the usage of mineral additives in form of slag and siliceous fly ash (30). It is also necessary to avoid limestone addition to cement, even as a secondary component.

4. Final remarks

Although external sulphate attack occurs relatively often and it is well described, as can be seen in many misguided expertises, it is often mistaken with concrete shrinkage cracks, resulting from improper curing, after application. Aitcin (31) in his numerous works, pays special attention to proper concrete curing. Immediate concrete curing, directly after its application, is particularly important in the case of autogenous shrinkage and it should be conducted by fog spraying (32). It is, after all, low permeability concrete with high durability, due to low w/c ratio.

Establishment of corrosion type, especially in doubtful cases, absolutely requires the analysis of phases composition of damaged concrete, most preferably in research facility with some experience in this field. This usually requires preparation of polish sections from properly selected concrete samples, most preferably from direct crack surroundings and examine them using the scanning electron microscope. Microstructure of damaged concrete, shown on Figs. 6 and 7, is the result of such analysis.

Wrong approach is looking for the reason of this corrosion in too high gypsum addition to cement, and as Neville (33) draws attention, cement is usually the only one concrete component with

14. Verbeck G.J., Research and Development Laboratories of PCA Bull., **1967**, 227.
15. Lea F.M., Desh C.H., „Die Chemie des Zements und Betons”, Zementverlag GmbH, Berlin 1937.
15. Feng Naiqian, „Properties of Zeolitic Mineral as Admixture to Concretes”, w „Progress in Cement and Concrete” (red. L. Sarkar, S.N. Ghosh), t. 4, s. 398, ABI Books, New Delhi 1993.
16. Kurdowski W. „Chemia Cementu i Betonu”, Polski Cement/PWN, Kraków 2010.
17. Mehta P.K., „Sulfate Attack on Concrete”, w „Sulfate Resistance of Concrete III” (red. J. Skalny), The American Ceramic Society, Westerville 1992.
18. Regourd M., Hornain H., Mortureux B., *Silicates Ind.* **42**, 13 (1977).
19. Mehta P.K., „Sulfate Attack in Marine Environment”, w „Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms” (red. J. Marchand, J. Skalny), s. 295, The American Ceramic Society, Westerville 1999.
20. Regourd M., *Ann. Inst. Tech. Bat. Trav. Publ.*, **1975**(329), 86.
21. Scrivener K.L., Bentur A., Pratt P.L., *Adv. Cem. Res.*, **1**, 230 (1988).
22. Richet Olivier J.P., w „La Durabilité des Bétons”, rozdz. 3, s. 57, Presses Ponts et Chaussées, Paris 1992.
23. Brown P.W., Taylor H.F.W., „The Role of Ettringite in External Sulfate Attack”, w „Material Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms” (red. J. Marchand, J. Skalny), s. 73, The American Ceramic Society, Westerville 1999.
24. Massazza F., Oberti G., *Proc. Of 2nd Int. Conf. „Durability of Concrete”* s. 1259, Montreal 1991.
25. Feldman R.F., *Proc. 1st Int. Conf. „On the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete”*, ACI, SP-79 (red. V.M. Malhotra), s. 415, Montebello 1983.
26. Scherer G., *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1347 (1999).
27. Lothenbach B., Nonat A., „Calcium silicates hydrates: Solid and liquid phase composition”, *Cem. Concr. Res., Special issue*, **78**, Part A, 57 (2015).
28. Powers T., *Proc. Conf. „Structure of Concrete and its Behaviour under Load”*, s. 319, Cem. and Concr. Ass., London 1968.
29. Marchand J., Samson E., Maltais Y., „The Role of Ettringite in External Sulfate Attack”, w „Material Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms” (red. J. Marchand, J. Skalny), s. 211, The American Ceramic Society, Westerville 1999.
30. Erlin B., Stark D.C., *Highway Research Record*, **113**, 108 (1965).
31. Bensted J., Varma S.P. *Cem. Concr. Res.*, **6**, 321 (1976).
32. Bensted J., *Cement Wapno Beton*, **74**, 165, 248 (2007).
33. Aïtcin P.-C., „Demystifying Autogenous Shrinkage”, *Concrete International*, **21**, nr. 11, s. 54 (1999b).
34. Aïtcin P.-C., „Binders for Durable and Sustainable Concrete”, Taylor&Francis, London, New York 1995.
35. Neville A.M., „Właściwości Betonu”, wy. 5, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
36. Kurdowski W., Garbacik A., Chłędziński S., *Cement Wapno Beton*, **71**, 81 (2004).
37. J. Pawluk, „Zagrożenia korozyjne podkładów kolejowych, część I”, *Cement Wapno Beton*, **81**, 3, 174, (2014).

determined properties. Furthermore, it should be remembered, that ettringite formation in sufficiently hardened concrete requires twice exceeding of permissible sulphates content (34). Another issue is thermal treatment of concrete, which concerns special technologies of its production and precast concrete elements (35).

4. Summary

Sulphate attack is one of the common reasons of concrete structure destruction. For this reason, very important is earlier identification of hazards, thus exploitation and environmental conditions, in order to the usage of proper cement and concrete composition. This is the basis for ensuring of required concrete durability, even in the cases of sulphate attack. According to the analysis of published works, the usage of slag cement with proper phase composition of clinker and high cement content in concrete are necessary in such cases. Simultaneously, it is important to provide low concrete permeability and proper curing of concrete structure. This last requirement should always be complied.