

dr inż. Barbara Słomka-Słupik<sup>1</sup>, dr hab. Jacek Podwórny<sup>2</sup>, dr inż. Dariusz Łukowiec<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Śląska

<sup>2</sup>Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

## Korozja zaczynu z żużla wielkopieczowego w wodnym roztworze (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Corrosion of blastfurnace slag paste in aqueous solution of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 1. Wstęp

Granulowany żużel wielkopieczowy jest z wielu powodów, ciągle przedmiotem naukowych badań dotyczących jego zastosowania w inżynierii budowlanej. Przemawiają za tym przede wszystkim potrzeby ekologiczne: utylizacja żużla jako odpadu metalurgicznego i zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> w produkcji cementu. Granulowany żużel wielkopieczowy jest masowo stosowany w przemyśle cementowym do produkcji portlandzkich cementów żużlowych i cementów hutniczych. Może być również stosowany jako niezawierające cementu spoiwo aktywowane związkami sodu, najczęściej mieszaniną NaOH z Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (1-4). Technologia wytwarzania tego cementu została opracowana przez Kühla (5) w 1907 roku, a przemysłowa produkcja rozwinęła się w byłym Związku Radzieckim, w wyniku prac Głuchowskiego (6,7). Cement ten był stosowany do produkcji betonowych rur kanalizacyjnych, przede wszystkim z uwagi na odporność na środowisko kwaśne. Był on także używany do produkcji fundamentów oraz jako cementy wiertnicze (7,8). Te zastosowania wiązały się także z niekorzystnymi właściwościami betonu z tego spoiwa, którymi są duży skurcz suszenia oraz powstawanie wykwitów (9). Pierwszy jest związany z dużą zawartością żelu C-S-H, a drugi z ruchliwością jonów Na<sup>+</sup>, które migrują razem z roztworem w porach betonu na jego powierzchnię i strącają się w wyniku odparowania wody oraz karbonatyzacji pod działaniem CO<sub>2</sub> z powietrza, jako biały węglan (9).

### 1. Introduction

Granulated blastfurnace slag (GBFS) from a number of reasons, is still the subject of scientific studies on its use in construction engineering. It is justified by the environmental needs: utilization of slag as a by-product of metallurgical plants and reduction of CO<sub>2</sub> emissions during cement production. Ground granulated blastfurnace slag is for these reasons widely used in the cement industry, for the production of Portland slag cement, and in the production of blastfurnace cements. It may also be used as a binder, without Portland cement clinker, but activated with sodium compounds, usually by the mixture of NaOH with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> as activator (1-4). Manufacturing technology of this cement was developed by Kühla (5) in 1907, and its industrial production developed in former USSR as a result of Głuchowski's works (6, 7). This kind of binder – alkali-activated slag (AAS), was used in the production of concrete sewer pipes, primarily due to the resistance to acid environment. It was also used for the production of cement foundations, as well as oilwell cements (7, 8). These kinds of application resulted from disadvantageous properties of concrete of AAS, which are substantially drying shrinkage and efflorescences (9). The first is associated with high C-S-H gel content, and the second with Na<sup>+</sup> ions mobility. Sodium ions migrate together with concrete pore solution in the pores to the concrete surface, where precipitate as a white carbonate due to water evaporation and the carbonation reactions with CO<sub>2</sub>, from the air (9).

Odporność na różne formy korozji potwierdzili także Bakhareva i in. (10), wykazując że matryca z aktywowanego żużla jest odporniejsza na działanie siarczanu magnezu lub sodu niż matryca z cementu portlandzkiego, najprawdopodobniej ze względu na małą zawartość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w zaczynie żużlowym. Natomiast Komljenović i in. (11) porównując stopień zniszczenia zapraw z cementu CEM II/A-S 42.5 N i z aktywowanego żużla poddanych działaniu roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  stwierdzili znacznie większy spadek wytrzymałości w przypadku zapraw z cementu CEM II/A-S.

Autorom nie udało się znaleźć prac związanych z korozją zapraw z aktywowanego żużla wielkopieczowego w roztworze siarczanu amonu. Badania wpływu korozyjnego  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dotyczyły jedynie betonów z cementu portlandzkiego (12, 13). Jauberthie i Rendell (12) stwierdzili pokrycie powierzchni betonów z cementu portlandzkiego igiełkowatymi kryształkami, a po wyjęciu z roztworu siarczanu amonu zauważyli szybko powstające spękania. Werner i in. (13) oraz Schneider i Chen (14) po zbadaniu próbek zaczynów lub betonów, równocześnie zanurzonych w roztworach  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pod obciążeniem, stwierdzili że w przypadku siarczanu amonu stopień korozji był największy, a zmniejszenie wytrzymałości bardzo duże.

W oparciu o rozpoznanie dotychczasowych prac doświadczalnych i braku badań korozji zaczynu ze spoiwa żużlowego w roztworze siarczanu amonu autorzy podjęli taki zakres doświadczeń.

## 2. Materiały i metody

Skład chemiczny zastosowanego granulowanego żużla wielkopieczowego przedstawiono w tabelcy 1. Sumaryczna zawartość  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2$  wynosiła 88%, stosunek  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1,29$ , a powierzchnia właściwa według Blaine'a:  $390 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Natomiast współczynnik aktywności po 7 dobach wyniósł 53,4%. Do żużla dodano 5% masy aktywatora, którym był krzemian sodu.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO, % mas.

CHEMICAL COMPOSITION OF GRANULATED BLASTFURNACE SLAG, % by mass

tlenek	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
zawartość	44,80	0,90	38,28	7,64	4,50

Zmielony żużel z aktywatorem zmieszano z wodą w stosunku masowym  $w/s = 0,4$ . Po jednym tygodniu dojrzewania w formach o wymiarach  $25 \times 25 \times 6 \text{ cm}$  w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej 60%, próbki wyjmowano z form i umieszczono w wodzie na okres 5 miesięcy. Pojemnik z próbkami przechowywano w klimatyzowanym pomieszczeniu laboratoryjnym, w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Po tym okresie próbki ze spoiwa żużlowego zanurzono w roztworze wodnym  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zawierającym 3,6 moli/L, co odpowiada stężeniu  $230,4 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$  i  $259,2 \text{ g NH}_4^+/\text{dm}^3$ . Pojemnik z roztworem, w którym zanurzone

Bakhareva et al. (10) confirmed the resistance of AAS concrete to various forms of corrosion, indicating that the matrix of activated slag is more resistant to the action of a magnesium or sodium sulphate, than matrix from Portland cement, probably because of the low  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content in the slag paste. Whereas Komljenović at al. (11) compared the degree of destruction of the mortars from CEM II/A-S 42.5 N and from activated slag under water solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . They found significantly greater loss of strength of cement mortars from CEM II/A-S.

The authors did not find the works related to the corrosion of pastes or mortars made from AAS under the solution of ammonium sulphate. Up to date, the research of the impact of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  corrosion, concerned only the Portland cement concretes (12, 13). Jauberthie and Rendell (12) found needle crystals on the surface of concrete made from Portland cement, and after removal them from ammonium sulfate solution, they have found readily produced cracks. Werner at al. (13) and Schneider with Chen (14), testing pastes or concretes samples, simultaneously immersed under load in the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  water solutions, found the highest degree of corrosion in the ammonium sulphate, and a strength reduction was also very significant.

Authors have undertaken a study concerning the ammonium sulphate water solution attack on the paste of sodium activated slag, based on the lack of such experiments in literature.

## 2. Materials and methods

The chemical composition of the granulated blastfurnace slag is shown in Table 1. The content of  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2$  was 88%, the ratio of  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.29$ , and a Blaine specific surface area:  $390 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Whereas the activity factor reached 53.4% after 7 days. As activator 5% by mass of the sodium silicate was added to the slag.

Finley ground slag and activator was mixed with water in a mass ratio of  $w/b = 0.4$ . The samples of  $25 \times 25 \times 6 \text{ cm}$  were cured one week in molds at  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  and humidity of 60% and after demolding were placed in water for 5 months. The container with samples was stored in air-conditioned laboratory room at a temperature of  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . After this period, the samples were immersed in an aqueous solution containing 3.6 moles of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{L}$ , corresponding to a concentration of  $230.4 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$  and  $259.2 \text{ g NH}_4^+/\text{dm}^3$ . The container with the solution in which the sample was immersed, was also stored in an air conditioned laboratory room at  $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  for 19 days. The container was placed under the fume cupboard, because after a few seconds of immersion of the slag samples in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution, a strong smell of ammonia and hydrogen sulfide were felt, and it was maintained throughout the whole period of immersion, that is, for 19 days.

Scanning electron microscope was used for the study of the microstructure of corroded slag paste samples. The phase composition of small specimens, sampled from various places of corroded paste, was determined with XRD.

były próbki, przechowywano w klimatyzowanym pomieszczeniu laboratoryjnym, w temperaturze  $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  przez 19 dni. Otwarty pojemnik umieszczono pod dygestorium, ponieważ już po kilku-nastu sekundach po zanurzeniu próbek w roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wyczuwano silną woń amoniaku i siarkowodoru, która utrzymywała się przez cały okres trwania doświadczenia, to znaczy przez 19 dni.

Do badań mikrostruktury skorodowanego zaczynu zastosowano elektronowy mikroskop skaningowy, a skład fazowy małych próbek pobranych z różnych miejsc skorodowanej beleczki, oznaczono rentgenograficznie.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Badania makroskopowe skorodowanego zaczynu żuźlowego

Wizualne obserwacje przełamu próbki zaczynu ze spoiwa żuźlowego wykazały, że korozja w wodnym roztworze siarczanu amonu przyjęła formę odpajających się od powierzchni równoległych warstw. Warstwy te miały w narożach grubość około 2 cm i odchyłały się ku górze, prawdopodobnie w wyniku ekspansji [rysunek 1]. Natomiast ich średnia grubość była mniejsza i wynosiła około 1 cm. Zbliżony przebieg spękań próbek stwierdził Taylor (15) w roztworze siarczanu sodu, przy czym były one równoległe do warstw złożonych z gipsu, w tych znacznie skorodowanych powierzchniowych warstwach zaczynu. Taką formę korozji siarczanowej opisała także Łowińska-Kluge (16).

Po 3 dniach suszenia w pomieszczeniu laboratoryjnym próbek, w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  i WW 60%, nadal wydzielał się amoniak i siarkowódór, co wskazywało na dalszy postęp procesu korozji, w związku ze znacznym nasyceniem próbek siarczanem amonu. Na powierzchni próbek pojawiły kryształy gipsu [rysunek 2], liczniejsze pomiędzy odszczepionymi warstwami.

#### 3.2. Badania pod elektronowym mikroskopem skaningowym

Duże pręcikowate kryształy gipsu, o pokroju pseudo-heksagonalnym, tworzyły na powierzchni próbki rozległe skupienia [rysunek 3]. Na rysunku 4 pokazano dalsze masowe skupienia gipsu. Także dyfraktogramy rentgenowskie wskazały jedynie obecność gipsu, nie jest jednak wykluczona obecność bassanitu.

Odszpajające się warstwy oddzielono od próbki, tak jak to pokazano na rysunku 5. Analiza rentgenowska tych próbek wykazała, że warstwa powierzchniowa do głębokości 0,5 mm składała się z amorficznej fazy C-S-H, gipsu, śladowych ilości bassanitu, kalcytu, waterytu, aragonitu oraz śladowej zawartości ettringitu [rysunek 6].

### 3. Experimental results

The visual observations of samples have shown that corrosion in an aqueous ammonium sulfate solution takes the form of parallel separated surface layers. These layers have a thickness of about 2 cm in the corners and are deviated upwardly, probably due to the expansion [Fig. 1]. Their average thickness was lower, of about 1 cm. A similar cracks of samples were found by Taylor (15) in a solution of sodium sulfate, however, they were parallel to the gypsum precipitated layers, in heavily corroded cement paste. This kind of sulphate corrosion was described also by Łowińska-Kluge (16).

After 3 days of samples drying in laboratory room at  $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  and relative humidity of 60%, gases of ammonia and hydrogen sulfide was still volatilizing, which indicated further corrosion, due to a significant sample saturation with ammonium sulphate. Gypsum crystals appeared on the surface of the sample and between separated layers in a higher amount [Fig. 2].



Rys. 1. Próbkę zaczynu żuźlowego po 19 dniach korozji w roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

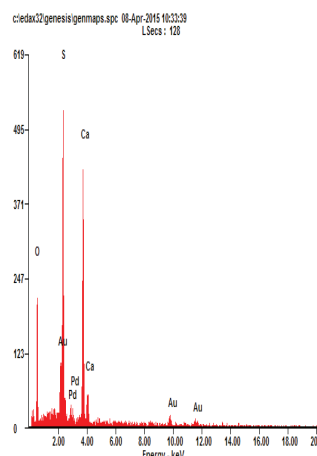
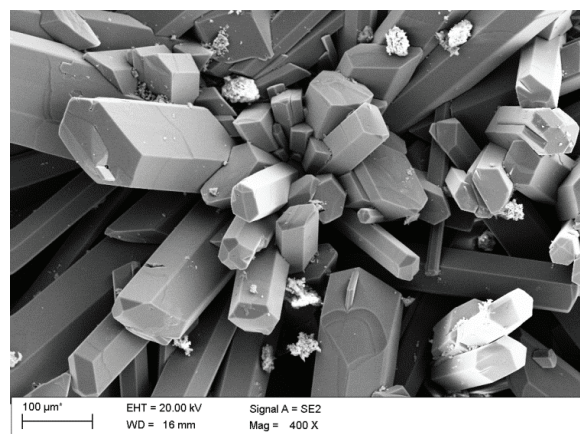
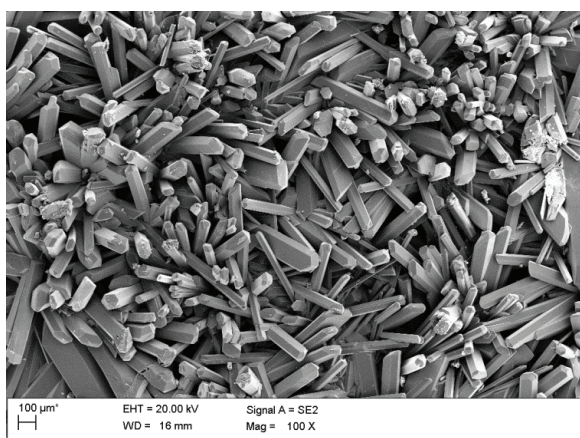
Fig. 1. The sample of AAS paste after 19 days of corrosion in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution



Rys. 2. Kryształy gipsu na powierzchni próbki i pomiędzy odszczepionymi warstwami

Fig. 2. Gypsum crystals on the surface of the sample and between separated layers





Rys. 3. Skupienia kryształów gipsu i ich mikroanaliza rentgenowska

Fig. 3. Gypsum crystals agglomerations and their X-ray microanalysis

Warstwa na większej głębokości od 0,5mm do 3,0 mm składała się głównie z amorficznej fazy C-S-H, gipsu i śladowych ilości bassanitu. Takie same fazy zawierała warstwa położona na głębokości od 3,0 mm do 7,0 mm [rysunek 6].

Mikrostrukturę zaczynu żużla na głębokości około 3,5 mm od płaszczyzny kontaktu z roztworem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pokazano na rysunku 7. Wyniki mikroanaliz przedstawiają skład chemiczny fazy siarczanowej, w formie mniej lub lepiej wykształconych kryształów gipsu [rysunek 7A] oraz fazy C-S-H [rysunek 7B]. Faza ta, zbliżona morfologicznie do formy plastra pszczelego (1), uległa w znacznym stopniu odwapnieniu. Wynika stąd, że po 19 dniach stopień korozji warstwy zaczynu o grubości 3,5 mm jest już znaczny.

Large gypsum crystals, with a pseudo-hexagonal habit, formed extensive agglomerations on the surface skin of the sample [Fig. 3].

Fig. 4 shows an additional great gypsum agglomerations, probably also with bassanite.

The detached layers were separated from the sample, as shown in Fig. 5.

According to XRD analysis, surface layer to a depth of 0.5 mm was composed of amorphous C-S-H, gypsum, small amounts of bassanite, calcite, vaterite, and traces of ettringite [Fig. 6].

Layer at a greater depth from 0.5 mm to 3.0 mm was composed mainly of the amorphous C-S-H phase, gypsum and traces of bassanite. The same phases formed a layer located at a depth from 3.0 mm to 7.0 mm [Fig. 6].

The microstructure of slag paste at a depth of about 3.5 mm from the surface, being in contact with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution, is shown in Fig. 7. The results of the microanalysis have shown the chemical composition of sulfate phase in the form of more or less crystallized gypsum [Fig. 7A] and C-S-H phase [Fig. 7B]. This substantially decalcified phase is morphologically similar to the form of honeycomb (1). Therefore, it can be stated, that after 19 days the degree of corrosion of 3.5 mm thickness paste layer is already significant.

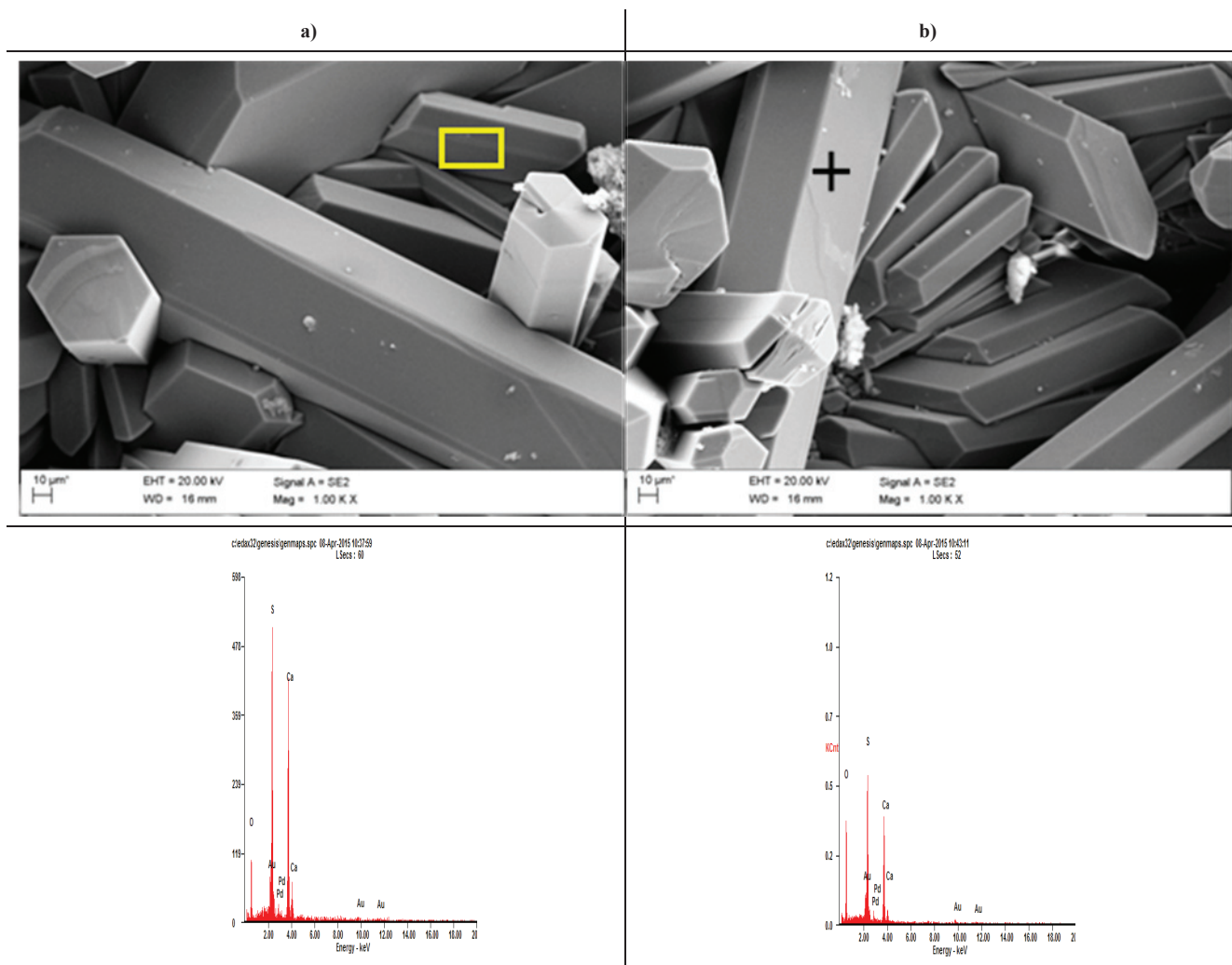
The sulphate phases, shown in Fig. 7A, formed, in a fairly compact slag matrix, clusters of gypsum crystals morphologically similar to that shown in Figs. 7 and 8.

The corroded zone, macroscopically extended to a depth of about 9 mm, had much brighter tint [Fig. 9].

The XRD pattern of paste sample from the transition zone, located between the light and the gray area of the paste, is shown in Fig. 6. It is composed of C-S-H phase, calcite, vaterite and gypsum, with probably trace of ettringite. This composition shows that in this zone gypsum is already present. Moreover, under the influence of  $\text{CO}_2$  from the air, C-S-H phase is partially decalcified and transformed to carbonates. The aluminium ions are also transitory located in C-S-H phase [Figs. 7B and 10].

X-ray microanalysis [Figures 10A and 10B] allowed to state that a high content of sodium, and traces of potassium around the transition zone, from the side of damaged zone is present [10B]. In this zone, as could be expected, the sulfur content, in form of sulphate ions, was much lower [10B], than from the side of corroded zone [10A]. The corroded area had also a lack of  $\text{Na}^+$  ions and, due to the advancing decalcification, Ca/Si ratio in C-S-H phase became lower. Sodium ions occurred transiently in C-S-H phase [Fig. 10B], what was fully justified in case of activation of slag by sodium silicate. However, due to progressive decalcification of the last phase,  $\text{Na}^+$  ions were probably released to the solution [Fig. 7B] in the form of sulphate, and may have been leached.

Undamaged paste (the darkest zone) is mainly an amorphous C-S-H phase, calcite, and trace of carboaluminates. Diffraction



Rys. 4. Skupienia kryształów gipsu i ich mikroanalizy rentgenowskie

Fig. 4. Agglomerations of gypsum crystals with X-ray microanalysis



Rys. 5. Warstwy skorodowanego zaczynu żuźlowego

Fig. 5. Layers of corroded AAS paste

Fazy siarczanowe pokazane na rysunku 7A tworzyły w dość zwartej matrycy zaczynu skupiska kryształów gipsu, o morfologii zbliżonej do pokazanej na rysunku 7.

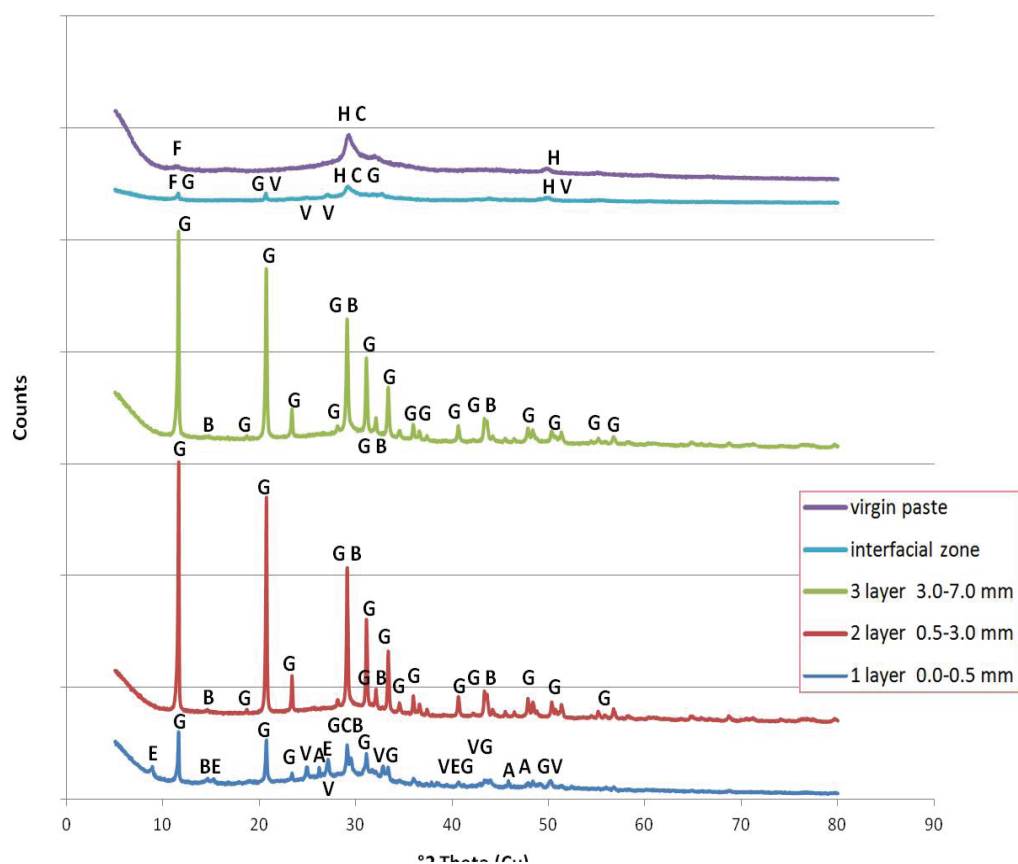
Zniszczona strefa rozciągała się do głębokości około 9 mm i miała dużo jaśniejsze zabarwienie [rysunek 9].

Dyfraktogram próbki zaczynu ze strefy przejściowej, położonej pomiędzy jasnym i szarym obszarem zaczynu, przedstawiono na rysunku 6 jako „interstitial zone”. Występuje w niej C-S-H, kalcyt, wateryt oraz gips, obok śladowej zawartości ettringitu. Ten

pattern of this paste zone is named „virgin paste” and is shown in Fig. 6.

#### 4. Results of phase composition analysis

Phases research of the paste made of activated blast furnace slag shown that undamaged zone comprised primarily of unreacted slag [amorphous glass], C-S-H, calcite and trace amounts of carboaluminate [Table 2].



Rys. 6. Dyfraktogramy warstw zaczynu żuźlowego po korozji w roztworze siarczanu amonu: G – gips, B – bassanit, C – kalcyt, V – vateryt, A – aragonit, E – ettringit, F – węglanoglinian, H – faza C-S-H.

Fig. 6. XRD patterns of the layers of slag paste, corroded in ammonium sulfate water solution: G – gypsum, B – bassanite, C – calcite, V – vaterite, A – aragonite, E – ettringite, F – carboaluminate, H – C-S-H phase

skład pokazuje, że w tej strefie występuje już gips, który powstał z odwapnienia fazy C-S-H, a ponadto, pod wpływem CO<sub>2</sub> z powietrza, ta ostatnia uległa częściowej karbonatacji. Natomiast jony glinu lokują się, prawdopodobnie przejściowo, w fazie C-S-H [rysunki 7B i 10].

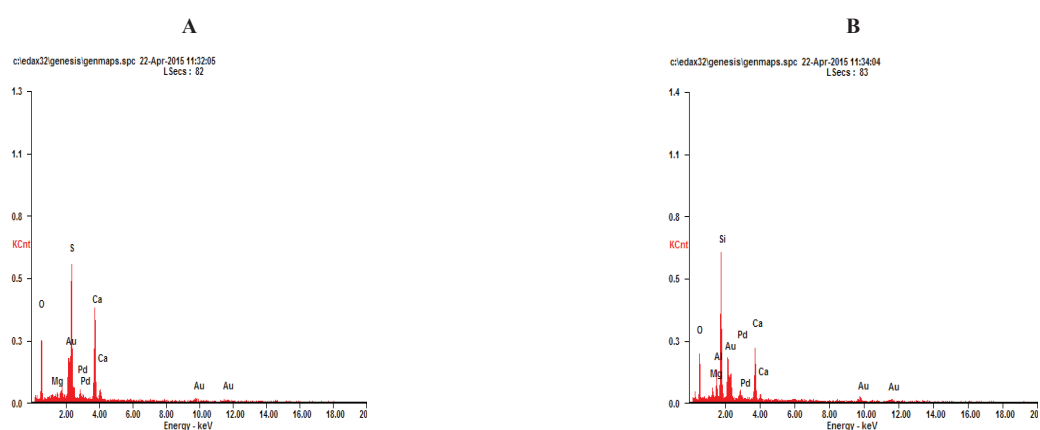
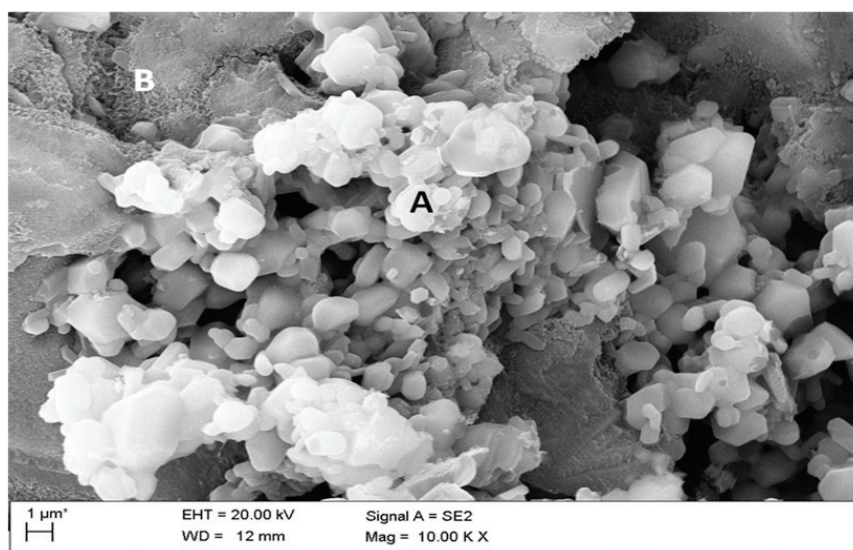
Badania zaczynu metodą mikroanalizy rentgenowskiej [rysunki 10A i 10B] pozwoliły stwierdzić dużą zawartość sodu oraz śladową potasu w okolicy strefy przejściowej, po stronie warstwy, która nie uległa korozji [10B]. W tej strefie, jak można było się spodziewać, zawartość siarki była dużo mniejsza [10B] niż po stronie strefy skorodowanej [10A]. Po stronie strefy skorodowanej brak było także jonów Na<sup>+</sup>, a stosunek Ca/Si w fazie C-S-H był mniejszy, ze względu na postępującą dekalcyfikację. Jony sodu przejściowo występowały w fazie C-S-H [rysunek 10B], co było w pełni uzasadnione w przypadku aktywacji żuźla krzemianem sodu. Jednak w miarę postępującego odwapnienia tej fazy przechodziły one prawdopodobnie do roztworu [rysunek 7B], w formie siarczanu, i prawdopodobnie uległy wyługowaniu.

Niezniszczony zaczyn (obszar najciemniejszy) to głównie amorficzna faza C-S-H, kalcyt, oraz węglanoglinian w śladowych ilościach. Dyfraktogram próbki tego zaczynu pokazano na rysunku 6, oznaczając go jako „virgin paste”.

Calcium carboaluminate started to react with sulfate ions in the transition zone at a depth of 9.0 mm. At its expense vaterite, and traces of solid solution of ettringite with thaumasite were formed. There were all components of which this last phase is formed, including CaCO<sub>3</sub>. Into „9-8 mm” layer, peaks related mainly to calcite and vaterite appeared, and X-ray microanalysis confirmed the C-S-H phase content. However, in corroded zone, from the depth of 7.0 mm to the surface of the sample, C-S-H phase was already not detected.

Very rapid dissolution of ettringite and temporarily location of aluminum ions in C-S-H phase [Figs. 7B and 10] are interesting. This process of sulfate corrosion as tested in traditional way – in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is quite different (15). The explanation is probably the high rate of the reactions with immediate NH<sub>3</sub> evaporation. In layers 7.0 – 0.5 mm only gypsum and bassanite was detected. There is also a secondary calcite on the surface area, what is natural, because it is the only stable phase, next to gypsum, containing calcium in water solution at this pH. It was accompanied by aragonite and vaterite, which is typical for cement paste corroded in environment where pH was decreasing. It was also found by one of the authors during examinations described in doctoral thesis (19). Furthermore, this had already been described a relatively long time ago by Lech and Matousek (20), but aluminum appeared as hydroxide in their studies. It should be assumed that Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in corroded





Rys. 7. Mikrostruktura oraz mikroanalizy rentgenowskie gipsu [7A] i C-S-H [7B] na głębokości 3,5 mm skorodowanej próbki zaczynu żuźlowego  
 Fig. 7. The microstructure and X-ray microanalysis of A) gypsum and B) C-S-H phase at a depth of 3.5 mm of corroded slag sample

### 3.2.1. Analiza badań składu fazowego

Badania fazowe zaczynu z aktywowanego żuźla wielkopieczowego wykazały, że w części nieskorodowanej składał się on głównie z nieprzereagowanego żuźla [amorficzne szkło], C-S-H, kalcytu oraz śladowych ilości węglano-glinianu [tablica 2].

W strefie przejściowej na głębokości 9,0 mm węglano-glinian zaczął reagować z jonami siarczanowymi. Jego kosztem powstały wateryt, gips i śladowe ilości roztworu stałego ettringitu z thaumasystem. Były bowiem wszystkie składniki z jakich utworzona jest ta ostatnia faza, łącznie z  $\text{CaCO}_3$ . W warstwie „9-8 mm” refleksy pochodziły głównie od kalcytu i waterytu, a mikroanalizy rentgenowskie potwierdziły występowanie fazy C-S-H. Jednak w strefie skorodowanej, na głębokości 7,0 mm, a także na mniejszej odległości od powierzchni próbki, fazy C-S-H już nie wykryto. Interesujące jest bardzo szybkie rozpuszczenie ettringitu i przejściowe lokowanie się jonów glinu w fazie C-S-H [rysunki 7B i 10], o czym już wspomniano. Wskazuje to na różny przebieg korozji

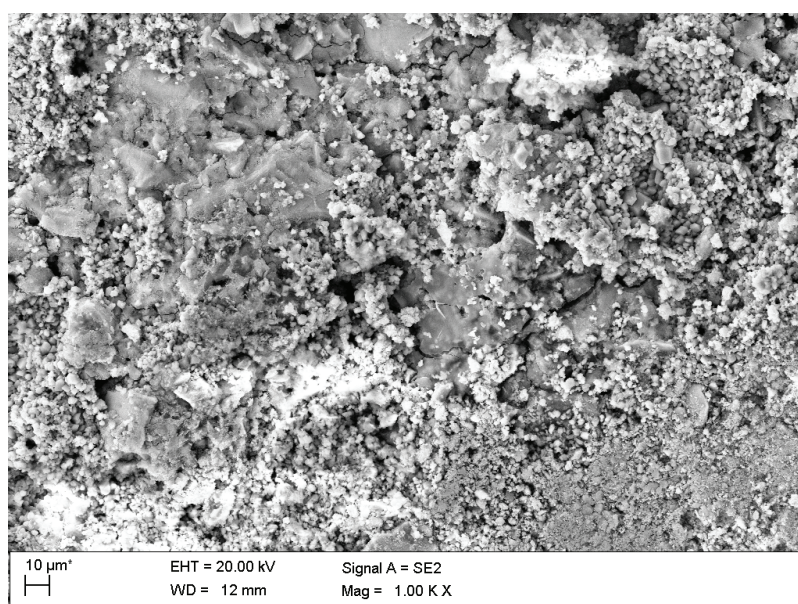


Fig. 8. The microstructure of the sample in the depth of about 3.5 mm from the surface layer

Rys. 8. Mikrostruktura próbki na głębokości około 3,5 mm od powierzchni.

siarczanowej od tradycyjnie badanej w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (15), co potwierdza dużą szybkość tego procesu. W strefie 7,0 - 0,5 mm wykryto jedynie gips i bassanit. Na samej powierzchni pojawił się ponadto wtórny kalcyt, co jest naturalne gdyż jest on jedyną trwałą fazą zawierającą wapń w roztworze o tym pH, obok gipsu. Towarzyszyły mu aragonit oraz wateryt, co jest typowe w przypadku korozji zaczynu ze zmniejszeniem pH i zostało także stwierdzone przez jednego z autorów, w badaniach związanych z rozprawą doktorską (19). Zostało to zresztą opisane już stosunkowo dawno przez Lacha i Matouseka (20), przy czym glin występował jako wodorotlenek. Należy przypuszczać że w skorodowanym zaczynie żużlowym jony  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  występują jako amorficzne wodorotlenki. W warstwie powierzchniowej próbki skorodowanego zaczynu żużlowego można wykryć rentgenograficznie gips i kalcyt oraz bardzo małą zawartość ettringitu. Ta ostatnia wskazuje na bardzo nierównomierny skład fazowy próbek.



Rys. 9. Przełam zaczynu z żużla poddanego korozji z przyłożoną podziałką milimetrową i widoczną granicą między strefą zniszczoną i nienaruszoną

Fig. 9. Fracture of the slag paste from with applied millimeter scale and visible border between the corroded and unchanged zone

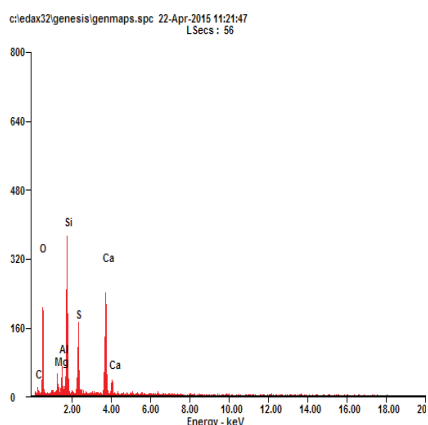
Table 2 / Tablica 2

THE PHASES FOUND IN THE LAYERS OF AAS PASTE SPECIMEN

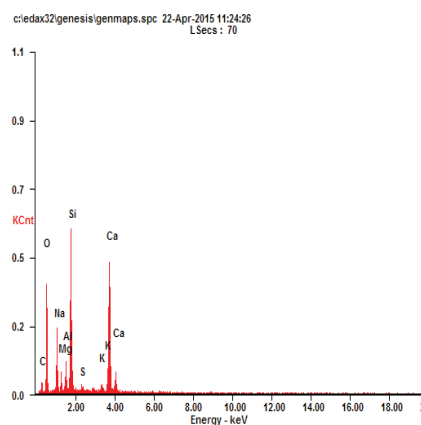
FAZY STWIERDZONE W POSZCZEGÓLNYCH WARSTWACH PRÓBKII ZACZYNU Z ŻUŻLA.

Głębokość Depth [mm]	Fazy / Phases							
	Gypsum	Bassanite	Thaumasite - Ettringite	Aragonite	Vaterite	Calcite	C-S-H	Carbo-aluminate
0,0 – 0,5	+	+	+	+	+	+	-	-
0,5 – 3,0	+	+	-	-	-	-	-	-
3,0 – 7,0	+	+	-	-	-	-	-	-
= 9,0	+	-	ślady/traces	-	+	+	+	ślady/traces
> 9,0	-	-	+	-	-	+	+	+

A



B



Rys. 10. Mikroanalizy rentgenowskie zaczynu w strefie przejściowej i skorodowanej – jasnej A; nieskorodowanej ciemnej B.

Fig. 10. X-ray microanalysis of the AAS paste in the A) transition and corroded – bright zones; B) not corroded – dark zone.

#### 4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej i rentgenografii zbadano skład

AAS paste are present as amorphous hydroxides. Gypsum, calcite and a very low content of ettringite was detected by X-ray in corroded surface layer of AAS specimen. The last phase indicates a very irregular phase composition of the sample.



fazowy zaczynu żuźlowego, poddanego korozji siarczanowej w roztworze siarczanu amonu. Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- W roztworze siarczanu amonu proces korozji przebiega znacznie szybciej niż w wodnych roztworach innych siarczanów, przede wszystkim najlepiej zbadanym siarczanie sodu;
- Mechanizm tego procesu jest zbliżony i polega na odwapnieniu fazy C-S-H, w wyniku której powstaje gips;
- Zaczyn ulega szybkiej karbonatyzacji z utworzeniem początkowo walerytu, a następnie kalcytu;
- Występują jednak pewne różnice w przebiegu korozji, a mianowicie zwraca uwagę bardzo mała trwałość ettringitu, a w strefach bogatych w węglan wapnia także thaumasytu. Z uwagi na bardzo małą zawartość tych faz nie można było bliżej przeanalizować tych przemian;
- Jony glinu lokują się przejściowo w fazie C-S-H, a następnie tworzą bezpostaciowy wodorotlenek; prawdopodobnie podobne przemiany przechodzi jon żelaza (III);
- Jony sodu, lokujące się w fazie C-S-H, przechodzą do roztworu w procesie odwapnienia tej fazy i, jako siarczan wapnia, ulegają wyługowaniu z zaczynu. Podobny wynik uzyskał również Komljenović (7).
- Szybki spadek pH roztworu w porach zaczynu spowodował, że jedynymi fazami trwałymi były gips, kalcyt oraz wodorotlenek glinu.

## Literatura / References

1. J. Małolepszy, 8th ICCI Rio de Janeiro, vol. IV, p. 104, Rio de Janeiro (1986).
2. J. Małolepszy, 8 Int. Baustoff Silicattagung, Weimar, vol. I, p. 158, Weimar 1982.
3. J. Deja, „Skład fazowy zaczynów żuźlowych aktywowanych alkaliami”, *Cement Wapno Beton* **72**, p. 27 (2005).
4. J. Deja, „Trwałość zapraw i betonów żuźlowo-alkalicznych”, *Ceramika*, Nr. 83, PAN, Kraków (2004).
5. H. Kühn, *Zement Chemie*, Verlag Technik, Berlin (1952).
6. W. D. Głuchowski, G. S. Rostoiszkaja, G.W. Rumina, 7th ICCI Paris, vol. III, p. V-164, Paris (1980).
7. W. D. Głuchowski, W. Zajcew, W. Pachomow, *Silicates Ind.* **48**, p. 197 (1983).
8. D.M. Roy, *Cem. Concr. Res.* **29**, p. 249 (1999).
9. W. Kurdowski, *Chemia Cementu i Betonu*, PWN-Polski Cement, Kraków (2010).
10. T. Bakhareva, J.G. Sanjayana, Y.-B. Chengb „Sulfate attack on alkali-activated slag concrete”, *Cem. Concr. Res.* **32**, 211–216 (2002).
11. M.M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović, V. Nikolić, „Decalcification resistance of alkali-activated slag” *J. Hazardous Mat.* **233–234**, 112–121 (2012).
12. R. Jauberthie, F. Rendell „Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts” *Cem. Concr. Res.* **33**, 85–91 (2003).

## 4. Conclusions

The phase composition of AAS slag subjected to sulphate corrosion in the solution of ammonium sulphate, using scanning electron microscopy and X-ray diffractometry, was investigated. The results allowed to take these conclusions:

- In the solution of ammonium sulfate the corrosion is much faster than in aqueous solutions of other sulphates, especially in the most frequently studied sodium sulphate;
- The mechanism of this process is similar and involves decalcification of C-S-H phase, which is transformed in gypsum and amorphous silica gel;
- AAS paste undergoes rapid carbonation with initially formation of vaterite and then of calcite;
- There are some differences in the corrosion, noticeable in the low lifetime of ettringite and of thaumasite – in areas rich in calcium carbonate. Because of very low quantities of these phases, this transformation could not be tested more precisely;
- Aluminium ions are locating temporarily in C-S-H phase, and then form amorphous hydroxide; iron (III) ions may, probably, undergo similar changes;
- The sodium ions, located in C-S-H phase, were then dissolved in the process of C-S-H decalcification, and as sodium sulphate were leached from the AAS paste. Komljenović (7) obtained also similar results.
- Rapid decrease of pH of the pore solution in AAS paste caused that the only persistent phases were gypsum, calcite and amorphous aluminum hydroxide.

13. K.-C. Werner, Y. Chen, I. Odler „Investigations on stress corrosion of hardened cement pastes” Cem. Concr. Res. **30**,1443-1451 (2000).
14. U. Schneider, S.-W. Chen „The chemomechanical effect and the mechanochemical effect on high-performance concrete subjected to stress corrosion” Cem. Concr. Res., **28**, 509–522, (1998).
15. Taylor H.F.W., w “Cement Technology”, eds. E.M. Gartner, H. Uchikawa, Ceramic Transactions, p. 40, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 43081, 1994.
16. A. Łowińska-Kluge, „Żużel pomiedziowy jako składnik kompozytów cementowych o zwiększonej trwałości”, Rozprawy, Nr 419, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
17. B. Słomka-Słupik, A. Zybura „Chloride ions diffusion in hydrated cement paste immersed in saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution” Cement Wapno Beton **76**, p. 232 (2009).
18. B. Słomka-Słupik , „The changes of phases composition of the paste from cement CEM III/A under the influence of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  water solution” Cement Wapno Beton **76**, p. 61 (2009).
19. B. Słomka-Słupik, Rozprawa doktorska „Analiza oddziaływania czynników agresywnych na beton oczyszczalni ścieków”, Politechnika Śląska (2012).
20. V. Lach, M. Matousek, Sem. Int. Allum. Col. Torino (Italy) 1982, ref. III 11.