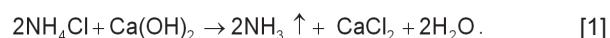


## Zmiany mikrostruktury zaczynu poddanego dekalcyfikacji

### Microstructure of decalcified cement paste

#### 1. Wprowadzenie

W korozji betonu w roztworach chlorków, które mają z reguły pH niższe od typowego dla tego kompozytu, ważną rolę odgrywa dekalcyfikacja fazy C-S-H. Jest to bowiem najważniejsza faza, której zniszczenie powoduje rozpad betonu. Jedną z pierwszych faz, które reagują z roztworami chlorków jest  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , portlandyt. W przypadku roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , który jest szczególnie agresywny w stosunku do betonu przebieg tej reakcji można przedstawić w formie schematycznego równania:



Rozpuszczanie portlandytu, który zajmuje około 20% objętości zhydratowanego zaczynu cementowego (1) daje duży wzrost porowatości betonu. Równocześnie wnikanie roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  prowadzi do znacznych przemian fazowych w zaczynie. Procesy te powodują głębokie zmiany w mikrostrukturze matrycy cementowej.

Prezentowana praca miała na celu zbadanie tych zmian w wyniku korozyjnego działania roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Natomiast wpływ zachodzących zmian w mikrostrukturze zaczynu na prędkość dyfuzji chlorków przedstawiono w artykule (2).

#### 2. Materiały i metody

Badania prowadzono na próbkach wykonanych z zaczynu cementowego o stosunku  $w/c = 0,4$ . Zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R o składzie chemicznym podanym w tablicy 1 (2).

Próbki o wymiarach  $60 \times 250 \times 250$  mm pielęgnowano w wodzie wapiennej przez 3 miesiące, po czym umieszczono je w nasyconym

Tablica 1 / Table 1  
SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY CEMENTU, % MAS.

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEMENT, MASS %

Składnik Component	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> A*	C <sub>4</sub> AF*	C <sub>3</sub> S*
Zawartość Percentage, %	62,63	19,03	5,60	2,89	3,14	0,98	0,16	10,0	8,8	59,56

\*) wg Bogue'a

#### 1. Introduction

The process of C-S-H phase decalcification is an important element of concrete corrosion in chloride environment, as the pH value becomes lower from the typical one. The deterioration of C-S-H - a dominating component of cement matrix - leads to the concrete failure.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - portlandite enters the reaction with chlorides as a first one. In case of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution which appears as a substance of significant aggressiveness to concrete, the reaction can be written as follows:



The dissolution of portlandite, constituting 20% by volume of hydrated cement paste (1) contributes seriously the porosity of concrete. Simultaneously, the penetration of paste by  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution results in the substantial transformation of phase composition. The profound changes in the microstructure cement matrix are the consequence of these processes.

The corrosive effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution on cement paste was investigated. In another report (2) the changes occurring in the microstructure vs. the rate of chloride ions diffusion are presented.

#### 2. Materials and methods

The samples of cement paste prepared from CEM I 42,5R at  $w/c = 0,4$  were examined. The chemical composition of cement is given in Table 1 (2).

The  $60 \times 250 \times 250$  mm concrete cubes were cured in a lime water for 3 months and subsequently, they were placed in a saturated solution of ammonium chloride. The reference samples (B-P) were stored in lime water all the time. After 25 days the samples were dried during 2 days at natural conditions.

The macroscopic observations of fractured samples revealed the thickness of damaged zone. The

wodnym roztworze chlorku amonu. Próbki porównawcze (ozn. B-P) pozostawiono w roztworze pielęgnacyjnym. Po okresie 25 dni próbki z obu serii suszono przez 2 doby w warunkach naturalnych.

Makroskopowa obserwacja przełamów próbek zaczynu pozwoliła na określenie grubości brzegowej strefy zniszczonej. Równocześnie przygotowano zglądy, które służyły do badań porowatości w wysokorozdzielczym elektronowym mikroskopie skaningowym, Supra 35 firmy ZEISS, w oparciu o obrazy elektronów wstecznie rozproszonych (SEM-BSE). Dzięki temu uzyskano obrazy o najwyraźniej widocznych nieciągłościach topograficznych powierzchni zglądu. (3).

Wykonane zdjęcia pokazano na kolejnych rysunkach, przy czym ich powiększenia, mające na celu scharakteryzowanie porowatości kapilarnej, wzorowano na pracy Yanga i in. (4). Pola do analizy obrazów uzyskanych pod skaningowym mikroskopem elektronowym przygotowano w oparciu o program komputerowy IrfanView\_385 oraz Image-Pro Plus V\_4.5. Następnie dokonano transformacji obrazów w szarej tonacji na obrazy binarne (czarno-białe) w 255 stopniowej skali szarości. W celu wyznaczenia ilościowego udziału topograficznych nieciągłości zastosowano metodę Image-Pro Plus V\_4.5.

Skład fazowy zaczynu cementowego oznaczono rentgenograficznie. W celu oszacowania zmian zawartości głównych faz w preparatach, uzyskanych z kolejnych warstw sproszkowanego zaczynu, porównywano wysokości refleksów o największej intensywności. Ponadto przeprowadzono dodatkowe obserwacje mikrostruktury przełamów pod skaningowym elektronowym mikroskopem stosując elektrony wtórne (SEM-SE).

### 3. Wyniki badań

Na rysunku 1 pokazano zdjęcia przełamów położonych w różnych obszarach próbek, na których jest widoczna strefa skorodowana, o zasięgu około 6 mm. Różni się ona stopniem szarości, który jest jaśniejszy niż wewnętrzna strefa próbki. Granica pomiędzy tymi strefami jest wyraźnie zaznaczona.

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe obrazy po binaryzacji zdjęć SEM-BSE. Cyframi zaznaczono numer kolejnego obrazu, a także podano wartości progów binaryzacji (P.B.) oraz położenie obszaru w stosunku do powierzchni próbki.

Mikrostruktura zaczynu zmienia się w następujący sposób w funkcji odległości od powierzchni próbki. W odległości  $0 \div 3900 \mu\text{m}$  mikro-

obserwacje under the scanning electron microscope of high resolution (Supra 35 produced by Zeiss) were held on the polished sections using the back scattered electrons imaging. These observations aimed in porosity evaluation; the micrographs with discontinuities clearly visible have been thus produced (3).

The SEM micrographs are shown as a set of figures; the magnifications fixed in order to visualize the capillary porosity are taken from the work by Yang et. all. (4). The analyzed field were selected based on the IrfanView\_385 and Image-Pro Plus V\_4.5 computer programs. The transformation of gray images to the binary ones, at 255 degrees scale of grey shades was subsequently performed. The quantitative assessment of topographic discontinuities was done using the Image-Pro Plus V\_4.5 method.

The phase composition of cement paste was determined by XRD. In order to investigate the changes of contents of main phases in the consecutive layers collected from the outer surfaces of samples, the intensity of strongest peaks was measured. The fractured surfaces of samples were observed under SEM using secondary electrons (SEM-SE).

### 3. Results

In Fig. 1 the microstructure of samples is shown. The corroded zone of 6 mm depth is clearly visible; this is the part of whiter shade of grey. The boundary between the corroded and inner part of sample is very well marked.

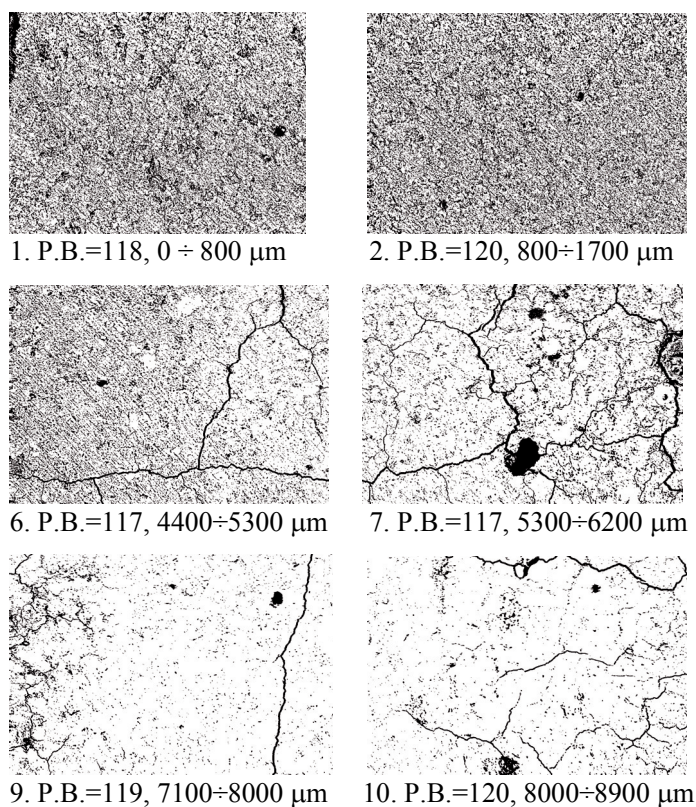
In Fig. 2 the examples of SEM-BSE micrographs after binarisation are presented. The consecutive numbers of images are given together with the binarisation threshold and localization of images in respect to the surface of samples.

The microstructure of pastes varies starting from the surface of samples. At the distance of  $0 \div 3900 \mu\text{m}$  the microstructure of damaged paste is homogenous. The discontinuities have mainly the form of capillary pores or larger voids. At the distance exceeding  $3900 \mu\text{m}$  the fissures and cracks are visible - the capillary porosity is reduced in the inner parts of the sample. There are the residues of cement grains occurring as brighter inclusions. At the distance of  $5800 \mu\text{m}$  the boundary indicating the zone of intensive corrosive medium interaction is marked. Behind this line the capillary porosity increases rapidly towards the surface of sample. At the distance of  $5800 \div 7400 \mu\text{m}$  there are also the microcracks and unhydrated cement grains. At the distance of  $7400 \div 8300 \mu\text{m}$  from the surface



Rys. 1. Zdjęcia przełamów z przyłożoną podziałką milimetrową

Fig. 1. Micrographs of fractured samples with millimeter scale



Rys. 2. Obrazy wybranych zdjęć SEM-BSE po binaryzacji

Fig. 2. Images of selected SEM-BSE pictures after binarisation

struktura zniszczonego zaczynu jest jednorodna. Nieciągłości są widoczne głównie w postaci porów kapilarnych lub większych luk. W odległości powyżej 3900  $\mu\text{m}$  od powierzchni próbki pojawiają się rysy i mikrospeknięcia – porowatość kapilarna maleje w kierunku strefy wewnętrznej. Występują również jaśniejsze wtrącenia, które stanowią nieprzereagowane ziarna cementu. W odległości 5800  $\mu\text{m}$  od powierzchni próbki rozmieszczony jest front dużego wpływu roztworu korozyjnego, po którym następuje skokowy wzrost porowatości kapilarnej, rosnącej w kierunku powierzchni próbki zaczynu. W warstwie położonej w odległości 5800  $\div$  7400  $\mu\text{m}$  od powierzchni próbki zauważalne są również mikrorysy i niezhydratyzowane ziarna cementu. Natomiast w zakresie odległości 7400  $\div$  8300  $\mu\text{m}$  od powierzchni próbki nieciągłości, a przede wszystkim pory, zostały wypełnione białym osadem. Mikrostruktura tej strefy jest stosunkowo mocno zagęszczona, co widać szczególnie na obrazie 9 i 10 (rys. 2). W odległości powyżej 8300  $\mu\text{m}$  od powierzchni próbki znajduje się już zaczyn nie wykazujący zmian mikrostruktury. Rysy występujące w tej strefie powstały raczej w procesie hydratacji zaczynu cementowego, a udział porów kapilarnych jest mały.

Na rysunku 3 pokazano wyniki rentgenowskich badań składu fazowego próbki poddanej działaniu roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oraz próbki porównawczej dojrzewającej w roztworze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Widma rentgenowskie opisano zakresami położenia analizowanych warstw sproszkowanego zaczynu.

W próbce odniesienia B-P zidentyfikowano obecność typowych faz zaczynu: portlandytu, ettringitu; nieprzereagowanych faz: brownmilleritu, belitu i w niewielkiej ilości alitu, oraz dodatkowo

all the cavities are filled with white precipitate. Microstructure in this area is relatively dense, as one can see in image 9 and 10 (Fig. 2). Over 8300  $\mu\text{m}$  from the surface the microstructure of paste exhibits no changes. The cracks in this area have been generated rather during cement hydration; the capillary porosity is low.

In Fig. 3 the XRD patterns illustrating the phase composition of sample exposed to the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  attack together with the reference, relating to the sample cured in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution are shown. The localization of particular layers of powdered paste is indicated.

In the reference sample B-P the typical paste components were identified: portlandite, ettringite, as well as the unhydrated cement constituents: brownmillerite, belite, some amount of alite, additionally calcite and Friedel's salt (giving diffused, poorly visible main peak). In the B-25 sample exposed to corrosion, in the layer at the distance of 9.0  $\div$  10.0 mm from the surface there is no changes in respect to B-P, beside of higher intensity of peak attributed to Friedel's salt and the presence of  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ . This aluminat is not detectable at the distance of 6.0  $\div$  7.0 mm from the surface. The brownmillerite, calcite and belite phases are present in all the layers. In the layer at the distance of 5.0  $\div$  6.0 mm from the surface thaumasite in the mixture with ettringite appear. One cannot exclude the solid solution between these phases. In the fifth layer at the distance of 4.0  $\div$  5.0 mm from the surface the amount of thaumasite increases while the amount of ettringite decreases. In this layer portlandite is not detectable but gypsum appears.

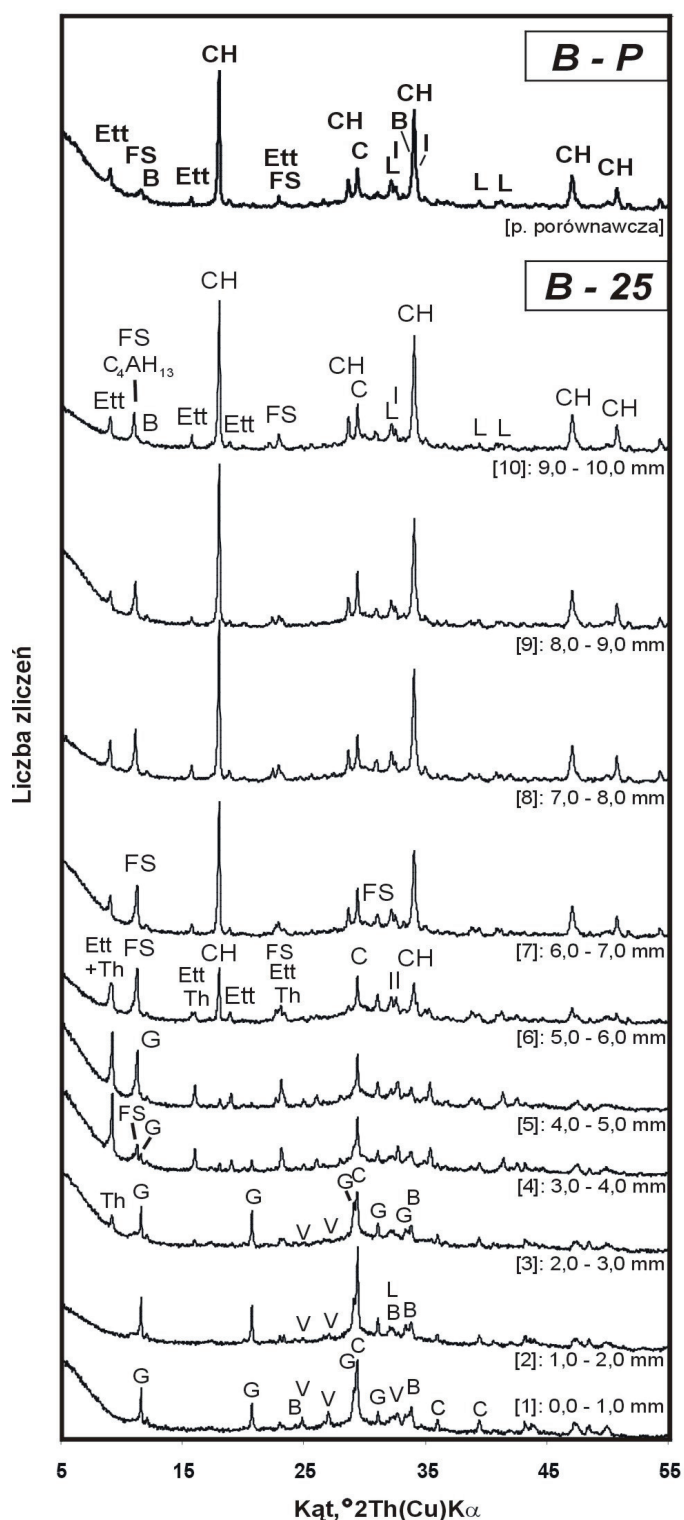
At the distance of 3.0 mm toward the surface the amount of Friedel's salt and thaumasite reduces markedly; ettringite is not detectable. Simultaneously the vaterite appears and gypsum content increases. One cannot find the presence of thaumasite at the distance of 1.0  $\div$  2.0 mm from the surface. There are only the traces of Friedel's salt in this area, while in the outer layer (0.0  $\div$  1.0 mm) this phase is not detectable.

Gypsum and vaterite are the final crystalline phases formed as a result of 25-day hydrated cement paste exposition to the solution of ammonium chloride.

The fractured samples B-25 (Figs. 4, 5) observed under SEM reveal the higher porosity in the part damaged by corrosion (Fig. 4), as compared to the one from inner part at the distance of 7 mm (Fig. 5), densified presumably as a result of shrinkage.

In the lower part of the Fig. 4 micrograph one can notice a Hadley's grain surrounded by C-S-H. In the middle there are the monosulfate crystals; on the right and left there is the Friedel's salt precipitate. The sample is porous and the C-S-H being a dominating component has been significantly transformed.

The microstructure of inner part of the sample (7,0 mm from the surface) presented in Fig. 5 shows the presence of dense C-S-H gel composed of spherical grains, with low porosity. In the middle part there are large portlandite crystals and the agglomerates of Friedel's salt particles (2), formed as a result of  $\text{Cl}^-$  ions diffusion. As it is known, the  $\text{Cl}^-$  ions promote the gel-like phases densification, with accompanying shrinkage, as a result of osmotic pressure (7).



Rys. 3. Rentgenogramy próbek: porównawczej [B-P] i poddanej działaniu roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [B-25]. Oznaczenia: CH – portlandyt, Ett – ettringit, Th – thaumasyt, FS – sól Friedla, G – gips, V – wateryt, C – kalcyt, I – alit, L – belit

Fig. 3. XRD patterns of samples: reference [B-P] and cured in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution [B-25; different layers]. Notation: CH – portlandite, ETT – ettringite, Th – thaumasite, FS – Friedel's salt, G – gypsum, V – vaterite, C – calcite, I – alite, L – belite

kalcytu i soli Friedla dającej rozmyty, mało wyraźny refleks główny. W próbce B-25 poddanej korozji, w warstwie położonej w odległości  $9,0 \div 10,0$  mm od powierzchni nie zaszły znaczne zmiany w porównaniu do próbki B-P, oprócz refleksu FS o większej inten-

#### 4. Discussion

The percentage of pores and microcracks generally defined as topographical discontinuities was determined basing on the binary images shown in Fig. 6.

On the X-axis the distances from the surfaces to the geometrical midpoints of images for the samples exposed to the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution are shown. The distribution of the fraction of discontinuities was plotted vs. the percentage of particular crystalline phases for the samples cured in corrosive medium B-25 and for the reference B-P one.

As one can see in Fig. 6, the solution of ammonium chloride, penetrating the paste, brings about the transformation of phases, and as a consequence, the modification of microstructure.

Analyzing the corrosion process in the sample B-25 in the inner layers (not exposed directly to the interaction with aggressive solution) one can see that the dissolution of portlandite takes place and simultaneously the formation of Friedel's salt takes place. At the distance in the range of 9.0 to about 6.0 mm from the surface the increasing fraction of discontinuities can therefore be attributed to the dissolution of portlandite.

Subsequently, at the distance of  $6.0 \div 5.0$  mm from the surface fraction of discontinuities diminishes, presumably because of the crystallization of Friedel's salt filling partially the mesopores. At the distance of  $5.0 \div 3.0$  mm from the surface there is no portlandite, the content of Friedel's salt decreases, however the thaumasite and gypsum content becomes higher. Subsequently, the increase of discontinuities can be found. Close to the surface  $3.0 \div 0.0$  mm the increase of porosity, caused by dissolution of thaumasite and Friedel's salt is negligible; in the cavities there are the gypsum and calcite crystals. These processes lead to the modification of microstructure which becomes more homogenous near the surface.

Observations of phase transformations course lead to the conclusion that gypsum is formed as a product of thaumasite decomposition. Thaumasite, in turn, is produced from decomposed ettringite and occupies similar volume in the pores (5-8). Taking into account that the subsequent phase transitions: ettringite  $\rightarrow$  thaumasite  $\rightarrow$  gypsum are the main factor generating the structural discontinuities, one should find, from Table 2, that the formation of thaumasite instead of ettringite reduces the fraction of cavities, while at the reduction of thaumasite and formation of gypsum the fraction of structural discontinuities becomes higher. This dependence corresponds to the set of curves plotted in Fig. 6.

In the inner zones, situated in the range of  $7.0 \div 8.3$  mm, a higher content of portlandite than in reference sample is detected (Fig. 6 - curves 7 and 7'). One can presume that the calcium ions from the portlandite dissolution zone migrate also to the inner layers of the paste. This is the consequence of the charge balance, occurring when the  $\text{Cl}^-$  ions penetrate to the depth, followed by the accompanying  $\text{Ca}^{2+}$  ones. This is proved by the formation of Friedel's salt.

sywności i wystąpienia glinianu wapniowego  $C_4AH_3$ . Glinian ten nie jest już wykrywalny w warstwie w odległości  $6,0 \div 7,0$  mm od powierzchni próbki. We wszystkich warstwach występuje brownmilleryt, kalcyt oraz belit. W warstwie położonej w odległości  $5,0 \div 6,0$  mm od powierzchni próbki pojawił się thaumasyt tworzący mieszaninę z ettringitem. Nie można również wykluczyć powstawania roztworu stałego tych faz. Natomiast na rentgenogramie preparatu z warstwy piątej umieszczonej w odległości  $4,0 \div 5,0$  mm od powierzchni próbki zawartość thaumasytu zwiększyła się kosztem ettringitu. W tej warstwie nie można już wykryć portlandytu, ale pojawił się gips.

W odległości 3,0 mm, kierując się ku powierzchni próbki, znacznie spadła zawartość soli Friedla i thaumasytu, ettringitu nie wykryto. Natomiast pojawił się wateryt i wzrosła zawartość gipsu. Nie można już potwierdzić rentgenograficznie obecności thaumasytu w warstwie położonej w odległości  $1,0 \div 2,0$  mm od powierzchni próbki. Na głębokości  $3,0 \div 1,0$  mm najprawdopodobniej znajdują się śladowe ilości soli Friedla. W warstwie pierwszej, położonej w odległości  $0,0 \div 1,0$  mm soli Friedla już nie wykryto.

Ostatnimi fazami krystalicznymi powstałymi wskutek przemian zhydratyzowanego zaczynu cementowego zanurzonego przez 25 doby w wodnym roztworze chlorku amonu są gips i wateryt.

Na fotografiach przekładu próbek B-25 (rys. 4, 5) obserwowanych pod elektronowym mikroskopem skaningowym stwierdzić można wzrost porowatości zniszczonego zaczynu (rys. 4), w porównaniu z mikroobszarem położonym w odległości 7 mm (rys. 5). Obszar ten uległ zagęszczeniu, prawdopodobnie w wyniku skurczu.

W dolnym obszarze powierzchni próbki pokazanej na rysunku 4 widoczne jest ziarno Hadleya z otoczką fazy C-S-H. W części środkowej widać dwa kryształy monosiarczanu, a po lewej i prawej stronie – strąconej na powierzchni soli Friedla. Generalnie, próbka jest porowata, a mikrostruktura, składająca się w przeważającej części z fazy C-S-H, uległa głębokim przemianom.

Natomiast mikrostruktura preparatu zaczynu (7 mm od powierzchni) pokazana przykładowo na rysunku 5 zawiera bardzo mało porów i zawiera głównie zbity żel fazy C-S-H, o formach kulistych. W środku obrazu znajdują się duże kryształy portlandytu oraz niewielkie jasne konglomeraty krysztalitów soli Friedla (por. [2]), utworzone w wyniku wnikania jonów Cl<sup>-</sup>. Wiadomo również, że jony chlorkowe przyczyniają się do zagęszczenia faz żelowych, czemu towarzyszy skurcz na skutek ciśnienia osmotycznego (7).

#### 4. Omówienie wyników badań

Procentowy udział porów i mikrospęknięć ogólnie określonych jako nieciągłości topograficzne wyznaczono na podstawie obrazów binarnych i zamieszczono na rysunku 6.

Na osi odciętych pokazano odległość od powierzchni próbki środków geometrycznych obrazów próbek poddanych działaniu roztworu  $NH_4Cl$ . Rozkład względnego udziału nieciągłości porówna-

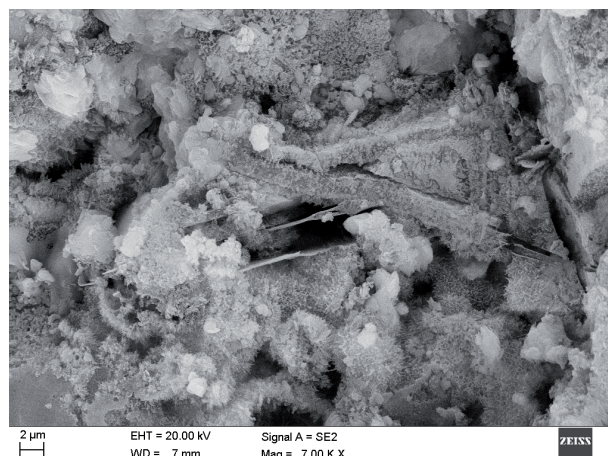
#### 5. Summary and conclusions

In cement pastes cured in a  $NH_4Cl$  solution the increase of porosity in the area near the surface takes place. The fraction of discontinuities at the distance of  $0.0 \div 9.0$  mm from the surface is 20% higher, that is equivalent to the portlandite content in the hydrated paste produced from CEM I (1). However, not only the lixiviation of  $Ca(OH)_2$  but also the other phase transformations are responsible for the changes of porosity; these processes are related to Friedel's salt, ettringite, thaumasite, calcite and gypsum.

After 25-day immersion in the solution of ammonium chloride the boundary between the damaged zone and inner part of the paste attains 6 mm depth from the surface. This boundary is characterized by the modification of microstructure, as it has been observed under SEM and by total reduction of portlandite followed by XRD.

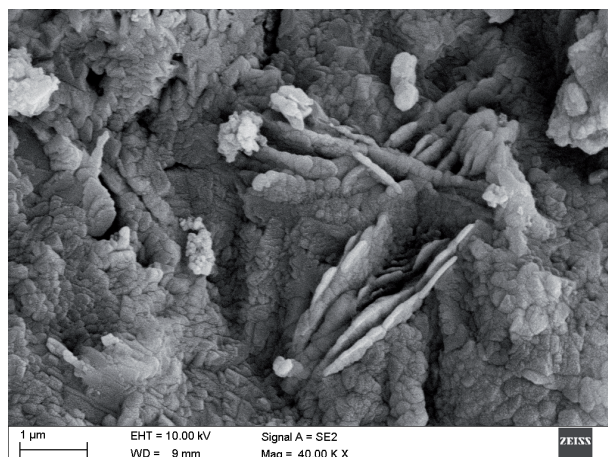
After dissolution of portlandite the calcium ions are bound by  $CO_2$  and the calcite phase is formed..

The image analysis gives the possibility to estimate, with fairly good accuracy, the degradation degree of corroded cement paste microstructure. One should remember that Diamond (9) suggested



Rys. 4. Próbką B-25. Porowata mikrostruktura, x = 1 mm

Fig. 4. Specimen B-25. Porous microstructure, x = 1 mm



Rys. 5. Próbką B-25. Zbita mikrostruktura, x = 7 mm

Fig. 5. Specimen B-25. Dense microstructure, x = 7 mm

no z rozkładem względnej zawartości faz krystalicznych w próbkach skorowanej próbki B-25 i porównawczej B-P.

Z rysunku 6 wynika, że wnikający do zaczynu roztwór chlorku amonu spowodował jego przemiany fazowe, które z kolei wpłynęły na zmiany mikrostruktury matrycy cementowej.

Analizując przemiany korozyjne w warstwach próbki B-25 położonych najdalej od jej powierzchni (czyli narażone na najsłabsze oddziaływanie roztworu agresywnego) można zauważyć, że został rozpuszczony portlandyt, a pojawiła się sól Friedla. W odległości od około 9,0 do 6,0 mm od powierzchni próbki wzrost udziału nieciągłości najwyraźniej był związany z rozpuszczaniem portlandytu.

Następnie w odległości 6,0 ÷ 5,0 mm od powierzchni próbki udział nieciągłości nieznacznie zmalał, prawdopodobnie w wyniku wzrostu zawartość soli Friedla, którego kryształy częściowo wypełniły mezopory. W odległości od 5,0 do 3,0 mm od powierzchni próbki nie stwierdzono obecności portlandytu, zawartość soli Friedla i ettringitu zmalała, za to zwiększyła się zawartość thaumasytu, a także gipsu. W tym obszarze zauważono ponowny wzrost udziału nieciągłości.

W odległości 3,0 ÷ 0,0 mm wzrost porowatości spowodowany rozpuszczeniem thaumasytu i soli Friedla był niezauważalny, a w nieciągłościach występowały kryształy gipsu i kalcytu. Te zmiany składu fazowego zaczynu spowodowały modyfikacje mikrostruktury, która w obszarze bliskim powierzchni stała się bardziej jednorodna.

Obserwacje kolejności zmian składu fazowego próbek wykazują, że gips powstał w wyniku rozpadu thaumasytu. Thaumasyt z kolei powstawał kosztem ettringitu, zajmującego podobną objętość w porach. (5-8). Przyjmując, że kolejnym przemianom fazowym: ettringit → thaumasyt → gips można by przypisać główny wpływ w kształtowaniu udziału nieciągłości, to według tablicy 2, powstanie thaumasytu kosztem ettringitu powinno zmniejszyć ten udział, natomiast spadek zawartości thaumasytu i powstawanie gipsu powinno go zwiększyć. Zależność taka odpowiada przebiegowi krzywych przedstawionych na rysunku 6.

Tablica 2 / Table 2

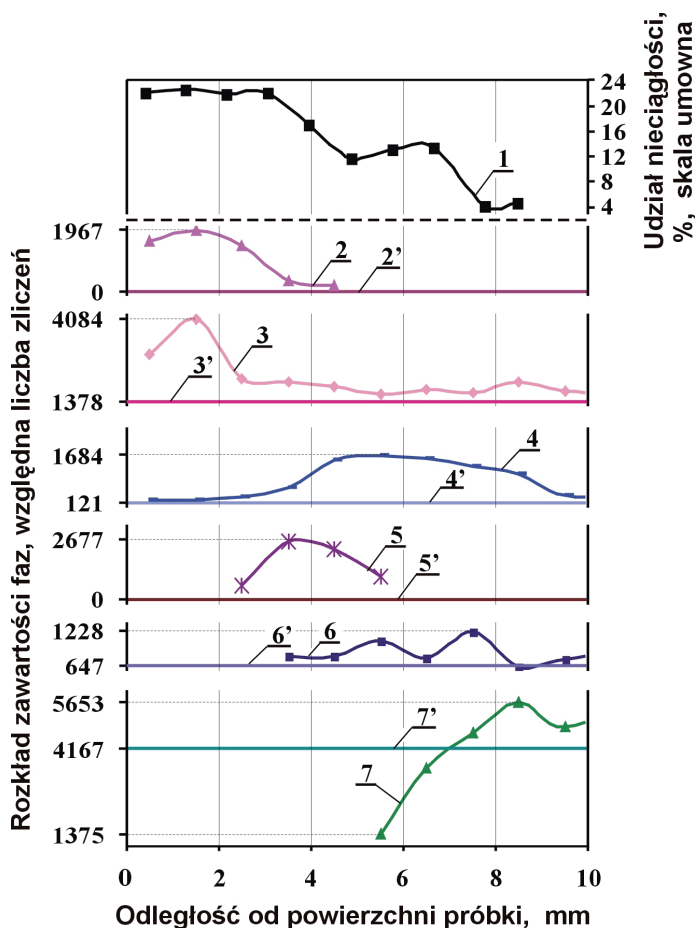
PORÓWNANIE OBJĘTOŚCI ZAJMOWANYCH PRZEZ FAZY ZAWIERAJĄCE JONY SIARCZANOWE (7, 8)

COMPARISON OF VOLUMES OCCUPIED BY THE SULFATE IONS CONTAINING PHASES (7, 8)

Faza / Phase	Ilość moli $\text{SO}_4^{2-}$ w 1 molu fazy Moles $\text{SO}_4^{2-}$ in 1 mole	Objętość molowa fazy, $\text{cm}^3$ Molar volume, $\text{cm}^3$	Objętość faz przy tej samej zawartości jonów $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{cm}^3$ Volume of phase at constant $\text{SO}_4^{2-}$ content, $\text{cm}^3$
Ettringit, Ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	3	725	725
Thaumasyt, Thaumasite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1	330	990
Gips, Gypsum $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	74	222

W strefach usytuowanych w większej odległości od powierzchni próbki, w przedziale od 7,0 ÷ 8,3 mm, występuje portlandyt w ilości większej niż w próbce porównawczej (rys. 6. – krzywe 7 i 7'). Możliwe jest to dlatego, że w tym obszarze nastąpiła reakcja:

to omit the mercury porosimetry as producing no satisfactory results. The important role of microscopic and diffraction methods was underlined also by Kurdowski (10).



Rys. 6. Rozkłady znalezione w próbkach B-25 (bez indeksu) i B-P (z indeksem „prim”): 1 – udział nieciągłości; 2, 2’ – zawartość gipsu; 3, 3’ – kalcytu; 4, 4’ – soli Friedla; 5, 5’ – thaumasytu; 6, 6’ – ettringitu; 7, 7’ – portlandytu

Fig. 6. The distribution of phases in specimen B-25 and B-P (with index "prim"): 1 – discontinuities fraction; content of: 2, 2’ – gypsum; 3, 3’ – calcite; 4, 4’ – Friedel's salt; 5, 5’ – thaumasite; 6, 6’ – ettringite; 7, 7’ – portlandite

na przypuszczać, że jony wapnia ze strefy rozpuszczania portlandytu dyfundowały również w kierunku wewnętrznych warstw próbki. Najprawdopodobniej przyczyną tego zjawiska było bilansowanie ładunku wnikających w głębsze obszary próbki jonów  $\text{Cl}^-$  przez jony  $\text{Ca}^{2+}$ . O wnikaniu jonów  $\text{Cl}^-$  świadczy powstawanie soli Friedla.

## 5. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały wzrost porowatości zaczynu cementowego w przypowierzchniowej strefie próbki poddanej działaniu roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Udział nieciągłości w odległości  $0,0 \div 9,0$  mm od powierzchni próbki wzrósł o około 20%, czyli o tyle, ile wynosi zawartość portlandytu w zhydratyzowanym zaczynie z CEM I (1). Jednak stwierdzono, że za zmiany porowatości odpowiada nie tylko ługowanie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ale również przemiany szeregu innych faz, a mianowicie soli Friedla, ettringitu, thaumasytu, kalcytu i gipsu.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że po upływie 25 dób immersji w roztworze chlorku amonu front degradacji sięgnął aż do odległości ok. 6 mm od powierzchni próbki. Front degradacji charakteryzował się:

- zauważalną zmianą mikrostruktury na obrazach SEM;
- zanikiem portlandytu stwierdzonym rentgenograficznie.

Po rozpuszczeniu portlandytu, pod wpływem  $\text{CO}_2$  jony wapniowe zostały związane w fazie kalcytu.

Komputerowa analiza obrazu pozwoliła na określenie stopnia uszkodzenia mikrostruktury zaczynu cementowego poddanego korozji kwasowej z dobrą dokładnością. Można przypomnieć, że Diamond (9) postuluje nawet odejście od pomiarów wielkości porów porozymetrią rtęciową, która nie zapewnia zadowalających wyników. Również Kurdowski (10) zwraca uwagę na duże znaczenie badań wykorzystujących techniki mikroskopowe i rentgenowskie.

Artykuł opracowano w ramach Projektu nr POIG. 01.01.02-10-106/09-00 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

## Literatura / References

1. C. Carde, R. François, CCR 27, 4, 539 (1997).
2. B. Słomka-Słupik, A. Zybura, CWB 5 232 (2009).
3. W. Zhou, Z. L. Wang, Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications, Springer Science & Business Media, New York 2007.
4. R. Yang, N. R. Buenfeld, CCR 31, 437 (2001).
5. B. Słomka-Słupik, CWB 2, 61 (2009).
6. S. M. Torres i in., CCR 34, 1297 (2004).
7. W. Kurdowski, Structure and Performance of Cements, 2<sup>nd</sup> Ed., Spoon Press, London & NY 2002.
8. M. Balonis, F. P. Glasser, CCR 39, 733 (2009).
9. S. Diamond, CCR 30, 1517 (2000).
10. W. Kurdowski, Materiały Konferencyjne KONTRA 2010.