

Warunki powstawania thaumasytu

Conditions of thaumasite formation

1. Wstęp

Trwałość betonu można zdefiniować jako zespół projektowanych właściwości, które zostają zachowane przez konstrukcję w możliwie najdłuższym okresie eksploatacji (1).

O trwałości betonu decyduje szereg czynników, do których należy zaliczyć przede wszystkim:

- mikrostrukturę, porowatość i przepuszczalność betonu,
- skład fazowy matrycy cementowej,
- jakość kruszywa

oraz warunki środowiska:

- zmiany temperatury,
- skład roztworów wodnych,
- dostęp wody,
- obciążenia mechaniczne stałe i zmienne,
- oddziaływanie środowisk korozyjnych.

W wielu przypadkach czynniki te oddziałują na beton równocześnie. Korozja chemiczna należy do tych czynników, które mają największy wpływ na trwałość betonu (1). Do bardzo ważnych rodzajów korozji chemicznej betonu należy zaliczyć działanie siarczanów, które powoduje powstanie ekspansywnego gipsu i ettringitu (1). Do faz zaczynu, które w pierwszym rzędzie ulegają reakcji z siarczanami należą gliniany wapniowe oraz wodorotlenek wapnia (2). Korozyjne działanie siarczanów zależy także od kationu, z którym związany jest jon siarczanowy. Wiadomo, że szybki proces korozji jest wywołany przez jony magnezu oraz amonu (3, 4). Jony magnezu wypierają wapń z C-S-H, co prowadzi do stopniowego spadku stosunku molowego C/S w C-S-H, aż do jej przekształcenia w żel kwasu krzemowego (2).

Badania licznych autorów wykazują, że w pewnych przypadkach produktem korozji siarczanowej może być thaumasyt $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (5-10). Thaumasyt powstaje w wyniku równoczesnego oddziaływania na beton jonów SO_4^{2-} i CO_3^{2-} , w temperaturze niższej od około 10°C , przy dużej wilgotności środowiska (11-13).

1. Introduction

Durability of concrete can be considered as a set of properties/parameters which are expected to be unchangeable in the construction within as longest as possible time of exploitation (1).

Numerous factors affect the durability of concrete, among them one can mention:

- microstructure, porosity and permeability,
- phase composition of cement matrix,
- quality of aggregate,

as well as the external conditions:

- changes of temperature,
- composition of water solutions,
- access of water,
- stable and variable mechanical load,
- attack of aggressive media.

In many cases the simultaneous action of many factors can be observed. The chemical corrosion affects the durability of concrete most significantly (1). The effect of sulfates is very important because of the expansive gypsum and ettringite formation (1). Among the paste constituents, the calcium aluminates and calcium hydroxide are those reacting first with sulfates (2). The corrosive action of sulfates is bound with the type of accompanying cation. It is commonly known that the rapid corrosive attack is the consequence of magnesium or ammonium ions (3, 4). The magnesium ions remove the calcium ones from C-S-H and thus the continuous C/S decrease in C-S-H takes place until C-S-H turns into the gel-like hydrated silica (2).

As one can derive from the numerous studies, in some cases the thaumasite $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ can be produced as a result of sulfate corrosion (5-10). Thaumasite is formed when the SO_4^{2-} and CO_3^{2-} affect the concrete simultaneously at temperature lower than 15°C , at high humidity (11-13).

The typical concrete structures exposed, in specific conditions, to this type of corrosive attack are as follows (5):

Typowymi konstrukcjami betonowymi podatnymi, w określonych warunkach, na możliwość występowania tego rodzaju korozji siarczanowej są następujące (5):

- fundamenty, kolumny oraz filary betonowe,
- płyty fundamentowe budynków,
- nawierzchnie drogowe,
- konstrukcje drenażowe i rowy melioracyjne,
- kotwy betonowe,
- konstrukcje tunelowe.

Powstawanie thaumasytu w wyniku korozji siarczanowej pociąga za sobą uszkodzenia konstrukcji betonowych, a w szczególności (5):

- zmniejszanie przekroju poprzecznego konstrukcji betonowej,
- związana z tym utrata otuliny betonowej, aż do częściowego odsłonięcia zbrojenia konstrukcji betonowej,
- utrata przyczepności pomiędzy zbrojeniem a betonem w miejscach uszkodzonych,
- osiadania elementów konstrukcyjnych wywołujące utratę trwałości konstrukcji,
- korozja odsłoniętego zbrojenia.

Przykłady zniszczeń betonu związane z powstawaniem thaumasytu jako produktu korozji siarczanowej są szeroko opisywane w literaturze. Brytyjscy autorzy (5, 6, 11) wskazują na liczne przypadki występowania tego rodzaju korozji głównie w fundamentach betonowych budynków przemysłowych i mieszkalnych oraz w wiaduktach i mostach w Wielkiej Brytanii. Przypadki występowania tej korozji stwierdzono także w betonowych nawierzchniach drogowych oraz tunelach samochodowych i kolejowych w rejonie Alp włoskich (12). Bardzo groźne są również, opisywane w literaturze, przykłady korozji siarczanowej związanej z powstawaniem thaumasytu występujące w konstrukcjach betonowych tam i zapór wodnych zlokalizowanych na terenie Włoch (13). Znane są także przypadki występowania tego rodzaju korozji w budowlach zabytkowych na terenie Grecji i Turcji (14). Podsumowując można stwierdzić, że występowanie korozji polegającej na powstawaniu thaumasytu zależy od rodzaju materiału narażonego na działanie niskiej temperatury i środowiska korozyjnego (15, 16). Beton wytwarzany jest z różnych cementów. Różnice te mogą dotyczyć między innymi składu fazowego klinkieru, stosowanych dodatków mineralnych, a przede wszystkim żużli, popiołów lotnych czy też pucolan. W efekcie w matrycy cementowej w betonie występuje faza C-S-H o zmiennym stosunku molowym C/S od około 1,0 do około 2,0 (17-27). Niski stosunek C/S związany jest ze stosowaniem w cemencie dodatków zawierających duże ilości SiO₂.

W referacie zostaną przedstawione wyniki badań wpływu stosunku molowego C/S w C-S-H na powstawanie thaumasytu.

- concrete foundations, columns and pillars,
- foundation slabs of buildings,
- road pavements,
- drainage ditches and other drainage constructions,
- concrete anchors,
- tunnels.

The formation of thaumasite results in the following damages of concrete constructions (5):

- the cross section of concrete construction is reduced,
- further on, the loss of concrete cover takes place, up to the partial exposition of reinforcement,
- the adhesion between the reinforcement and concrete in damaged areas disappears,
- the settlement of structural elements results in the loss of durability,
- the corrosion of exposed parts of reinforcement is observed.

The examples of damages in concrete, resulted from thaumasite formation, as a product of sulfate corrosion are widely reported. The British authors (5, 6, 11) show numerous cases of such type corrosive effects mainly in the foundations of industrial and apartment buildings, as well as in viaducts and bridges in Great Britain. The thaumasite type corrosion was also found in concrete road pavements and in Alpine car and railway tunnels in Italy (12). The sulfate corrosion resulting in thaumasite formation, detected in concrete water dams in Italy seems to be particularly dangerous (13). In some ancient monuments in Greece and Turkey the thaumasite was also found (14). Summarizing one can say that the corrosion process leading to the thaumasite formation is strongly bound with the type of initial material, exposed to the attack of corrosive medium at low temperature (15, 16). Many types of cements are used in concrete production. They show different phase composition of clinker, the other components of blended cements may be variable; it relates to the mineral additives, such as slag, fly ash or pozzolanic materials. As a consequence, the C-S-H phase with variable C/S ratio from 1,0 to 2,0 occurs in cement matrix (17-27). Low C/S results from the presence of additives with high SiO₂ content.

In this work the studies of C/S ratio in C-S-H on thaumasite formation are reported.

2. Experimental

2.1. Synthesis of C-S-H with different C/S molar ratio

2.1.1. Methods

The microstructures of samples was observed under the scanning electron microscope JEOL 5400, equipped with X Ray dispersion energy microanalyser LINK ISIS, produced by Oxford Instruments. The phase composition was studied using the PANALYTICAL (Philips) X'PERT X Ray diffractometer.

2. Część doświadczalna

2.1. Synteza C-S-H o różnym stosunku molowym C/S

2.1.1. Metody badań

Badania mikrostruktury próbek przeprowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego firmy JEOL model 5400, współpracującego z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego firmy Oxford Instruments LINK ISIS. Analizy rentgenograficzne wykonane zostały na dyfraktometrze rentgenowskim X'PERT firmy PANALITICAL (Philips). Analizy termiczne wykonano w aparacie typu 409 EP firmy Netzsch. Pomiary widm MAS-NMR na jądrach ^{29}Si zostały wykonane w Pracowni Spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Uniwersytetu w Aarhus w Danii.

2.1.2. Materiały

Pierwszy etap pracy obejmował syntezę w warunkach hydrotermalnych i w temperaturze pokojowej fazy C-S-H o różnym stosunku molowym C/S. Proces syntezy C-S-H stanowił przedmiot badań wielu autorów i jest szczegółowo opisany w literaturze (28-35). Stosowano różne rodzaje surowców, a mianowicie kwarc i krzemionkę koloidalną jako źródło SiO_2 oraz CaO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jako źródło jonów wapnia. W omawianych badaniach prowadzono syntezę C-S-H zarówno w warunkach hydrotermalnych jak i w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym. Surowce mieszano ze sobą w odpowiednich proporcjach ilościowych wyrażonych stosunkiem molowym C/S składników wyjściowych, zachowując następujące wartości tego stosunku: 0,8; 1,5; 2,0; 2,5.

Do syntezy C-S-H w procesie obróbki hydrotermalnej zastosowano mączkę kwarcową SIKRON-Feinstmehl SGL 500 o gęstości $2,65 \text{ g/cm}^3$, powierzchni właściwej $500 \text{ m}^2/\text{g}$ i składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 1. Natomiast do syntezy C-S-H prowadzonej w temperaturze pokojowej stosowano krzemionkę koloidalną Cembinder 508 o gęstości $1,23 \text{ g/cm}^3$, powierzchni właściwej $300 \text{ m}^2/\text{g}$, o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 1.

Do syntezy C-S-H w warunkach hydrotermalnych stosowano CaO cz.d.a., natomiast w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu atmosferycznym używano wodorotlenek wapnia cz.d.a.

Do przeprowadzenia syntezy C-S-H w warunkach hydrotermalnych próbki przygotowywano w ten sposób, że skład-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MĄCZKI KWARCOWEJ SIKRON-FEINSTMEHL SGL 500 I KRZEMIONKI KOLOIDALNEJ CEMBINDER 508

CHEMICAL COMPOSITION OF QUARTZ MEAL SIKRON-FEINSTMEHL SGL 500 AND COLLOIDAL SILICA CEMBINDER 508

Składnik Component	SIKRON-Feinstmehl SGL 500	Krzemionka koloidalna Colloidal silica Cembinder 508
	Zawartość składnika, % masowe/ Percentage, % by mass	
SiO_2	99,2	30,0
Al_2O_3	0,3	0,0
Fe_2O_3	0,05	0,0
CaO + MgO	0,1	0,0
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2	0,0
Straty prażenia w temp. 1000°C L. o. i. AT 1000°C	0,15	69,95

Thermoanalytical studies were done with help of Netzsch 409 EP thermoanalyser. The ^{29}Si MAS-NMR spectra were produced in the Aarhus University laboratory (in Denmark).

2.1.2. Materials

The synthesis of C-S-H with different C/S molar ratio both in hydrothermal conditions and at ambient temperature, under the atmospheric pressure was carried out as a first step. C-S-H synthesis was the subject of numerous studies (28-35). Different initial materials were used for this purpose, among them the quartz and colloidal silica as a source of SiO_2 as well CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as Ca bearing components have been reported. The C-S-H phase synthesis was performed at different temperature and pressure conditions.

In this work, for C-S-H synthesis in hydrothermal conditions the quartz meal SIKRON-Feinstmehl SGL 500 with density $2,65 \text{ g/cm}^3$,

Tablica 2 / Table 2

RODZAJ PRZYGOTOWANYCH PRÓBEK FAZY C-S-H
SPECIFICATION OF C-S-H SAMPLES

Stosunek molowy C/S w zestawie surowcowym C/S molar ratio in raw mixture	Warunki syntezy Synthesis at:	Oznaczenie próbki Sample notation	Warunki syntezy Synthesis at:	Oznaczenie próbki Sample notation
0,8	T = 20°C	P1	Autoklawizacja Autoclaving T = 180°C	A1
1,5	T = 20°C	P2	Autoklawizacja Autoclaving T = 180°C	A2
2,0	T = 20°C	P3	Autoklawizacja Autoclaving T = 180°C	A3
2,5	T = 20°C	P4	Autoklawizacja Autoclaving T = 180°C	A4

niki poddawano wstępnemu wymieszaniu na sucho, a następnie dodawano wodę w ilości odpowiadającej stosunkowi w/s = 1,5. Ta ilość wody zapewniła całkowite przereagowanie tlenku wapnia oraz nawilżenie wszystkich składników masy. Przygotowaną w ten sposób masę umieszczono w szczelnym naczyniu i przetrzymywano w temperaturze 50°C przez 2 godziny. Po tym okresie masę poddawano ponownemu mieszaniu. Obróbka termiczna próbek przebiegała w temperaturze 180°C pod ciśnieniem równowagowym pary wodnej odpowiadającej tej temperaturze, przez 24 godziny. Po zakończeniu obróbki cieplnej, próbki suszono do stałej masy w temperaturze 30°C.

Do syntezy C-S-H w temperaturze pokojowej surowce zestawiano w proporcjach C/S identycznych do przyjętych w syntezie prowadzonej w warunkach hydrotermalnych. Po wstępnym wymieszaniu składników, do mieszaniny dodawano wodę w ilości odpowiadającej stosunkowi w/s = 5,0. Tak przygotowane zawiesiny umieszczono w szczelnie zamkniętych naczyniach i mieszano w bębnach Devala przez 14 dni, przy czym czas mieszania wynosił nieprzerwanie 12 godzin, w ciągu 24 godzin. Następnie próbki poddawano sączeniu w celu usunięcia nadmiaru wody i suszono do stałej masy w temperaturze 30°C.

W celu określenia efektywności zastosowanych procesów obróbki próbek zostały one poddane badaniom rentgenograficznym i analizie termicznej. Mikrostrukturę otrzymanych materiałów obserwowano także pod mikroskopem elektronowym i wykonano analizy punktowe (rysunki 1-2).

Synteżowane próbki C-S-H zgodnie z recepturą posiadały różny stosunek molowy C/S. Należy jednak stwierdzić, że w próbkach obok żelu C-S-H o założonym stosunku molowym C/S występowały również obszary o innym niż przyjęty stosunku C/S. Zawsze dominował jednak żel o założonym stosunku molowym C/S.

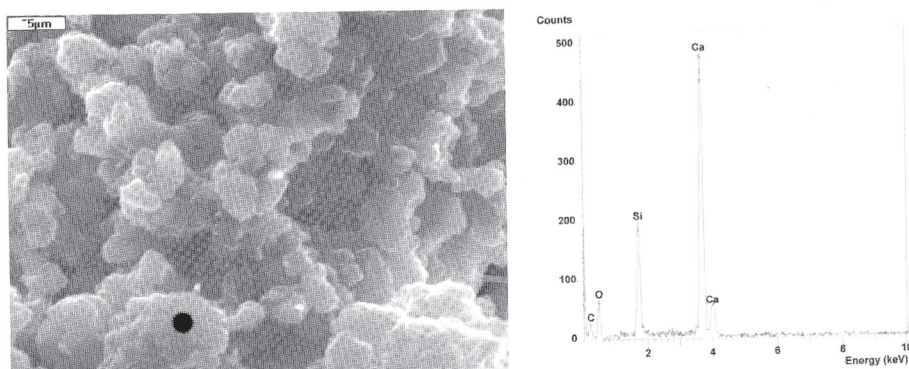
Wykonano sprawdzającą analizę termiczną przygotowanych do dalszych badań próbek, która potwierdziła występowanie w ich składzie C-S-H, bez wykrywalnych pozostałości nieprzereagowanego $\text{Ca}(\text{OH})_2$, natomiast wykazała obecność niewielkich ilości CaCO_3 (rysunek 3). Obserwacje próbek pod elektronowym mikroskopem skaningowym pokazały występowanie w preparatach bezpostaciowego żelu C-S-H. Na wykonanych rentgenogramach nie stwierdzono natomiast żadnych refleksów fazy C-S-H, niezależnie od zastosowanej metody syntezy oraz stosunku molowego C/S. Wystąpiło jedynie podniesienie tła typowe dla uwodnionego krzemianu wapnia.

specific surface 500 m²/g and chemical composition given in table 1 was used. In turn, for C-S-H synthesis at ambient temperature the colloidal silica Cembinder 508 with density of 1,23 g/cm³ specific surface 300 m²/g and chemical composition given in table 1 was used. The components were mixed to produce the following C/S ratios: 0,8; 1,5; 2,0 and 2,5 respectively.

For C-S-H synthesis in hydrothermal conditions the CaO analytically pure was used, while at ambient temperature – calcium hydroxide of analytical purity as well.

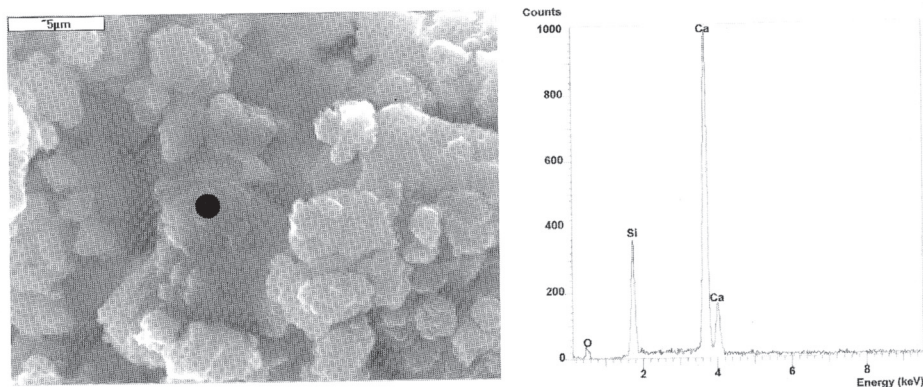
The procedure of C-S-H synthesis in hydrothermal conditions was as follows: the components were mixed together as dry substance, further on water was added at water to solid ratio 1,5. Calcium oxide dissolved and the mixture was sufficiently wetted. The paste thus produced was subsequently placed in sealed container and cured at 50°C for 2 hours. After this the material was homogenized again. Thermal treatment of samples was carried out at 180°C under the saturated water vapor pressure within 24 hours. Finally, the samples were dried to the constant mass at 30°C.

For C-S-H synthesis at ambient temperature the same initial batches were prepared. After the preliminary mixing of dry components water was added to give the w/s = 5,0. The suspensions thus produced were put to the Deval mixing device and homog-



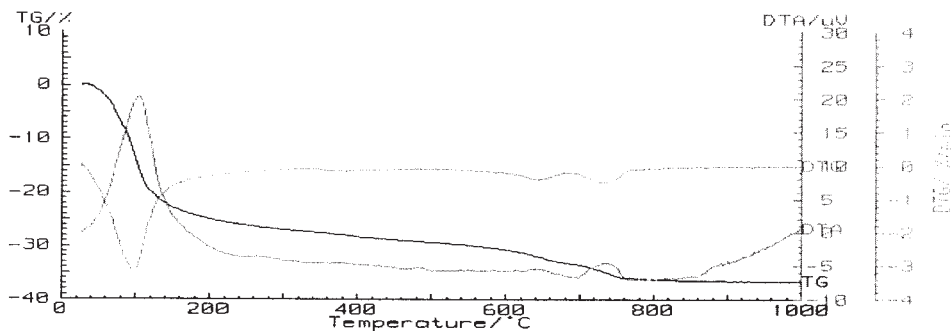
Rys. 1. Mikrostruktura próbki A4 pod elektronowym mikroskopem skaningowym i analiza punktowa żelu

Fig. 1. Microstructure of A4 sample under SEM; EDS analysis of arrowed spot in gel



Rys. 2. Mikrostruktura próbki P4 pod elektronowym mikroskopem skaningowym i analiza punktowa żelu

Fig. 2. Microstructure of P4 sample under SEM; EDS analysis of arrowed spot in gel



Rys. 3. Krzywe DTA i TG próbki A3

Fig. 3. DTA and TG curves of sample A3

2.2. Przygotowanie mieszanin do badań procesu powstawania thaumasytu

Do badania procesu powstawania thaumasytu zastosowano próbki fazy C-S-H, do których dodano CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i Na_2SO_4 . Składy przygotowanych preparatów zestawiono w tabelicy 3.

Mieszanki o składzie podanym w tabelicy 3 przetrzymywano przez założony okres czasu w temperaturze 5 i 20°C, w atmosferze nasyconej pary wodnej, w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD MIESZANIN SŁUŻĄCYCH DO BADANIA PROCESU POWSTAWANIA THAUMASYTU
COMPOSITION OF MIXTURES USED IN THE STUDIES OF THAUMASITE FORMATION

Oznaczenie próbki Sample notation	Skład badanych materiałów, % masowy Percentage in particular mixtures, % by mass											
	C-S-H								CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2SO_4	
	P1	P2	P3	P4	A1	A2	A3	A4				
P1+D	75		-	-	-	-	-	-	10	5	10	
P2+D	-	75	-	-	-	-	-	-	10	5	10	
P3+D	-	-	75	-	-	-	-	-	10	5	10	
P4+D	-	-	-	75	-	-	-	-	10	5	10	
A1+D	-	-	-	-	75	-	-	-	10	5	10	
A2+D	-	-	-	-	-	75	-	-	10	5	10	
A3+D	-	-	-	-	-	-	75	-	10	5	10	
A4+D	-	-	-	-	-	-	-	75	10	5	10	

3. Wyniki badań

Badania próbek zawierających fazę C-S-H z dodatkiem CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i Na_2SO_4 przeprowadzono po 90, 180, 360 i 720 dniach przechowywania. Rezultaty badań rentgenograficznych, przeprowadzonych po 90 i 180 dniach przechowywania, wykazały niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi seriami próbek dojrzewającymi w różnych warunkach. Jedynie obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbek C-S-H zawierających dodatki i dojrzewających 180 dni w temperaturze 5°C wykazały obecność niewielkich pręcików thaumasytu, które koncentrowały się zwłaszcza w mikrospekaniach próbek (rysunek 4) oraz wokół zdeformowanych kryształów portlandytu.

enized further on within 14 days. The continuous mixing was carried out for 12 hours within every 24 hours. The samples were subsequently filtered to remove the excess water and dried to the constant mass at 30°C.

In order to control the process, the XRD and thermoanalytical studies of materials thus produced were carried out. The microstructure of samples was observed under SEM; EDX analyses were also done (Figs 1-2).

The samples exhibit assumed different C/S molar ratio. However, one can find that in gel-like C-S-H samples of given C/S molar ratio, being a dominant component, the areas of different C/S have been also detected.

As it results from the thermoanalytical measurements, there is no detectable calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residue in the samples, however some amount of calcium carbonate CaCO_3 is found, apart from the C-S-H product (Fig. 3). The formation of gel-like, amorphous C-S-H was verified in SEM observations. The XRD patterns show no C-S-H peaks, irrespectively of the synthesis procedure and C/S used. Only the shoulder on the background, typical for calcium silicate hydrate, is visible.

2.2. Preparation of mixtures for the studies of thaumasite formation

The thaumasite formation was studied on the mixtures produced of C-S-H with CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2SO_4 . Composition of mixtures is presented in Table 3.

The mixtures with composition given in table 3 were stored for assumed periods of time at temperatures 5 and 20°C respectively, at 100% RH, in sealed plastic containers.

temperatures 5 and 20°C respectively, at 100% RH, in sealed plastic containers.

3. Results

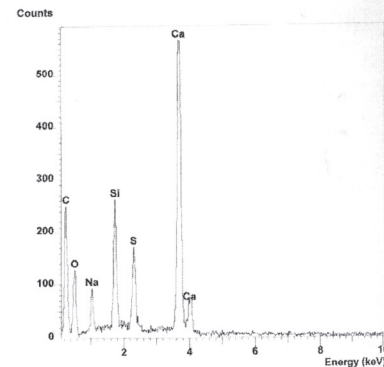
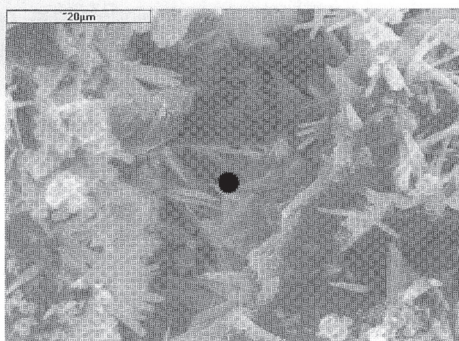
The C-S-H samples, as well as the mixtures of C-S-H with CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2SO_4 were examined after 90, 180, 360 and 720 days storage. The XRD data after 90 and 180 days showed practically no differences between the particular series of samples cured in different conditions. Only in SEM observations the C-S-H mixtures after 180 days maturing at 5°C revealed the occurrence of small thaumasite needles, appearing particularly in microcracks (Fig. 4) and surrounding strongly defected portlandite crystals.

Dopiero po 360 dniach dojrzewania próbek analizy rentgenograficzne, jak i obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały duże skupienia kryształów thaumasytu w próbkach mieszanin, w których zastosowano fazę C-S-H o stosunku molowym C/S większym od 1,5, przechowywanych w temperaturze 5°C (rysunek 5).

Najwcześniej, bo już po 180 dniach, thaumasyt powstawał w próbkach A4+D i P4+D. Jednakże ze względu na bardzo powolny proces jego formowania wyraźne różnice pomiędzy próbkami zaznaczyły się dopiero po 720 dniach.

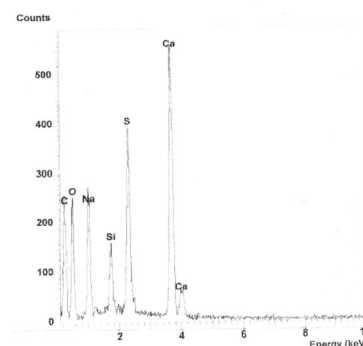
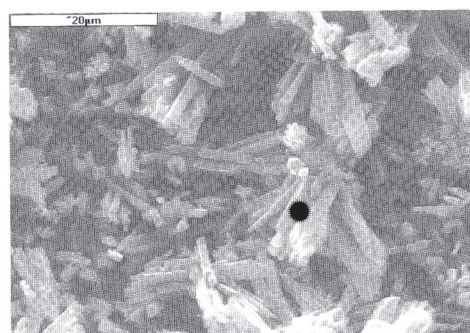
3.1. *Próbki przechowywane w temperaturze 5°C*

Obserwacje próbek zawierających C-S-H o stosunku molowym $C/S \geq 1,5$; z dodatkami wymienionymi w tabelicy 3 po 720 dniach przechowywania wykazały największą zawartość thaumasytu (rysunek 8). Należy podkreślić, że w próbkach tych obok thaumasytu, z upływem czasu następowała także rekrytalizacja węgla wapnia, który tworzył stosunkowo duże, nieregularne ziarna towarzyszące thaumasytowi (rysunek 7). Natomiast w próbkach A2+D, P2+D, A3+D i P3+D, w których obserwowano po krótszym okresie czasu (270 i 360 dni) tylko niewielkie skupienia kryształów thaumasytu, po 720 dniach wyraźnie wzrosła jego zawartość. Stopniowy rozkład C-S-H doprowadził do całkowitej utraty zwięzłości tych próbek. Również badania rentgenograficzne tych mieszanin wykazały obecność thaumasytu (rysunek 9). Dał on szereg charakterystycznych refleksów na dyfraktogramie, przy czym największą intensywność miał pik przy 2θ około 9. W przeciwieństwie do próbek, zawierających fazę C-S-H o stosunku $C/S \geq 1,5$, w których stwierdzono powstawanie znacznych ilości thaumasytu w temperaturze 5°C, w próbkach z C-S-H o stosunku $C/S = 0,8$ nie znaleziono tej fazy. Dotyczy to zarówno próbek, w których faza C-S-H powstawała w temperatu-



Rys. 4. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki A4+D po 180 dniach przechowywania w temperaturze 5°C, pręciki thaumasytu widoczne w mikrospekaniach próbki

Fig. 4. SEM image of A4+D sample after 180 days storage at 5°C, thaumasite elongated crystals are visible in microcracks



Rys. 5. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki A4+D po 360 dniach przechowywania w temperaturze 5°C, pręciki thaumasytu

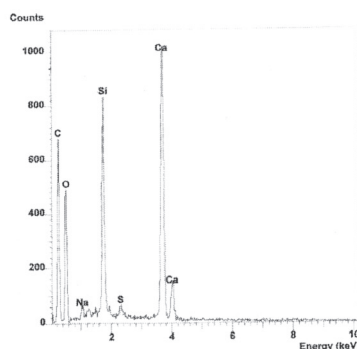
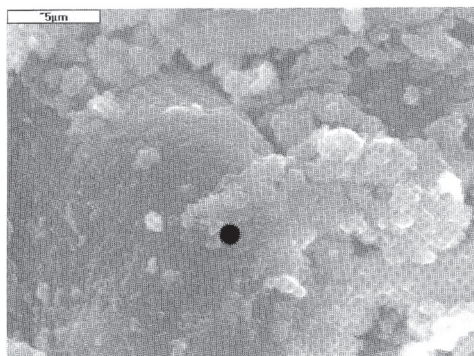
Fig. 5. SEM image of A4+D sample after 360 days storage at 5°C, thaumasite rods are visible

As soon as after 360 days the thaumasite phase became detectable by XRD and under SEM the massive thaumasite aggregates appeared in the mixtures of C-S-H with C/S molar ratio exceeding 1,5, stored at temperature 5°C (Fig. 5).

As early as after 180 days thaumasite crystallized in the samples A4+D and P4+D. However, because of the very slow thaumasite formation, differences between the samples became evident at later period of curing, after 720 days.

3.1. *Samples stored at temperature 5°C*

The highest thaumasite content was found in the C-S-H ($C/S \geq 1,5$) samples mixed with the additives (see Table 3) after 720 days maturing (Fig. 8). It should be underlined that the recrystallization of calcite in the form of large irregular grains was also observed in these samples, apart from thaumasite formation (Fig. 7). On the other side, in the samples A2+D, P2+D, A3+D and P3+D, where only small thaumasite aggregates were present after shorter period of curing (270 and 360 days respectively), the increase of thaumasite content after 720 days is evident. A continuous decomposition of C-S-H led to the complete loss



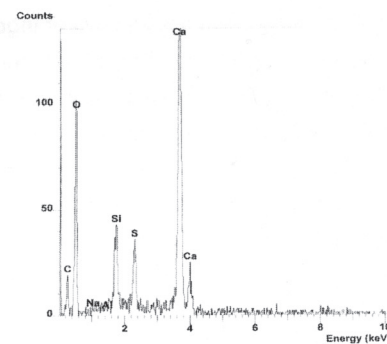
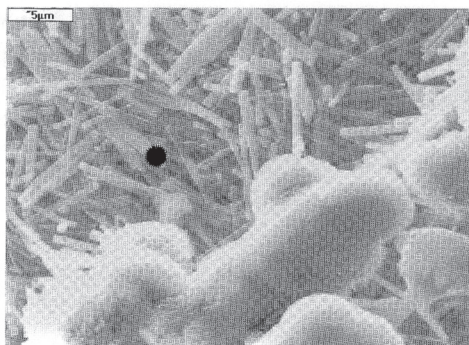
Rys. 6. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki A1+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 5°C, bezpostaciowy żel C-S-H

Fig. 6. SEM image of A1+D sample after 720 days storage at 5°C, amorphous, gel-like C-S-H is visible

rze 20°C (P1+D) jak i tych zawierających fazę C-S-H poddaną autoklawizacji (A1+D). Można więc podsumować tę serię próbek następująco: próbki zawierające fazę C-S-H o stosunku molowym C/S = 0,8 z dodatkami (A1+D i P1+D) (tablica 3) nie wykazały powstawania thaumasytu podczas przechowywania próbek w temperaturze 5°C przez 720 dni (rysunek 6).

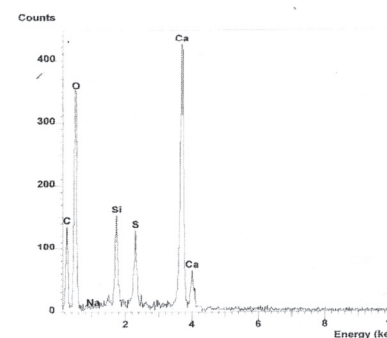
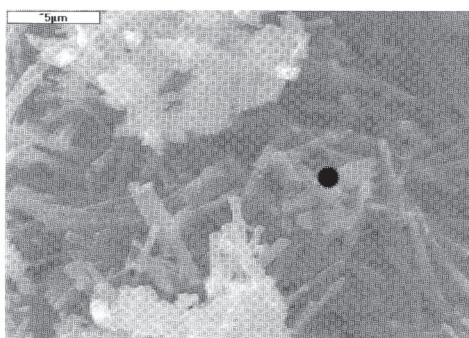
Wybrane próbki, w których stwierdzono występowanie thaumasytu poddano między innymi badaniom NMR. Przyjęty zakres uzupełniających badań tych preparatów związany był z występowaniem w strukturze thaumasytu krzemu w oktaedrycznej koordynacji (36). Stanowi to bardzo dogodną metodę identyfikacji tej fazy. Przykładowe widmo ²⁹Si MAS NMR uzyskane w wyniku tych analiz pokazano na rysunku 10.

Z badań ²⁹Si MAS NMR, jednoznacznie wynika, że w próbce A2+D występują znaczne ilości krzemu w koordynacji oktaedrycznej reprezentowano przez pik o dużej intensywności przy 180 ppm, co jest charakterystyczne dla struktury thaumasytu (36), zaś rozmyte refleksy w zakresie od 75 do 140 ppm dowodzą występowania w tej strukturze także innych grup krzemotlenowych, różniących się stopniem kondensacji.



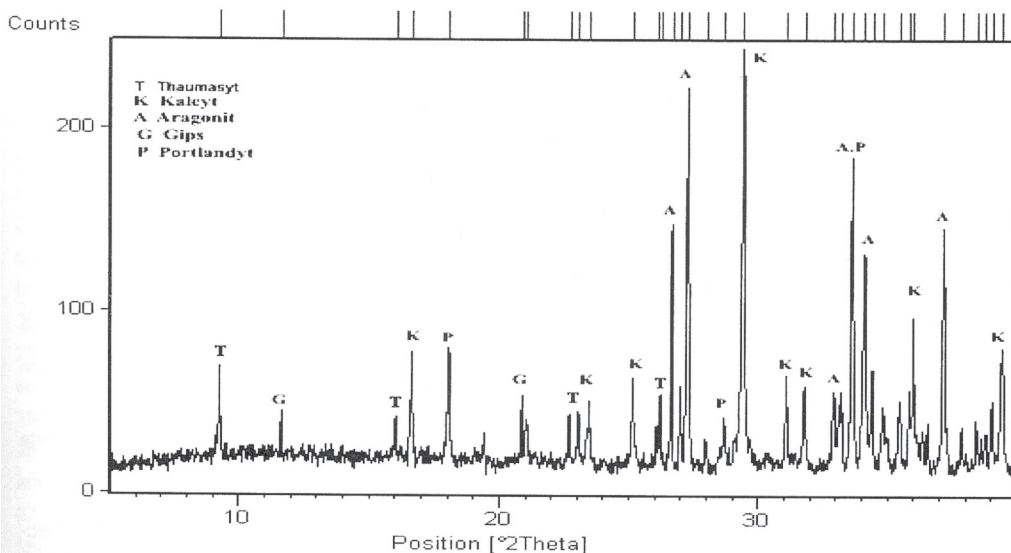
Rys. 7. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki A4+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 5°C, pręciki thaumasytu

Fig. 7. SEM image of A4+D sample after 720 days storage at 5°C, thaumasite rods are visible



Rys. 8. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki P4+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 5°C, pręciki thaumasytu

Fig. 8. SEM image of P4+D sample after 720 days storage at 5°C, thaumasite rods are visible



Rys. 9. Rentgenogram próbki A4+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 5°C

Fig. 9. SEM image of A4+D sample after 720 days storage at 5°C

3.2. Próbki przechowywane w temperaturze 20°C

Obok próbek dojrzewających w 5°C przeprowadzono również serię badań próbek, które przechowywane były w atmosferze nasyconej pary wodnej w temperaturze 20°C. Badaniom poddano mieszaniny o składach podanych w tablicy 3. Badania tych próbek wykazały niewielkie zmiany mikrostruktury w obserwacjach pod

of stable, concise form. The XRD measurements proved also the thaumasite phase presence (Fig. 9). Many characteristic peaks of thaumasite appeared on XRD patterns, with the strongest one near $2\theta = 9$. As opposed to the significant thaumasite content in the samples derived from C-S-H with $C/S \geq 1,5$ and cured at 5°C, in the samples with C-S-H having $C/S = 0,8$ thaumasite was not detected. It relates both to the mixtures with C-S-H produced at temperature 20°C (P1+D) and to those formed on autoclaving (A1+D). These observations can be summarized in the following way: the C-S-H ($C/S = 0,8$) samples mixed with the additives (A1+D and P1+D) (Table 3) show no thaumasite after maturing at temperature 5°C for 720 days (Fig. 6).

For some selected samples with thaumasite the NMR studies were carried out. The idea of these studies can be derived from the fact that the rare, untypical octahedral coordination of silicon is attributed to the thaumasite structure (36). Therefore thaumasite can

elektronowym mikroskopie skaningowym. Jedynie w próbkach C-S-H z dodatkami po 720 dniach dojrzewania obserwowano bardzo niewielkie ilości kryształów thaumasytu. Szczególnie było to widoczne w próbkach, w których stosunek molowy C/S był większy od 1,5. Jednakże zawartość thaumasytu była mniejsza od progu wykrywalności metodą rentgenograficzną. Przykładowe obrazy mikrostruktury uzyskane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego pokazano na rysunkach 11-12.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały jednoznacznie, że stosunek molowy fazy C-S-H ma decydujący wpływ na proces powstawania thaumasytu. W próbkach C-S-H o stosunku molowym C/S $\geq 1,5$ z dodatkiem CaCO_3 , Na_2SO_4 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powstawały znaczne ilości thaumasytu już po 180 dniach. Dotyczyło to próbek przechowywanych w temperaturze 5°C . Natomiast w temperaturze 20°C proces ten zachodził wolniej i nieco większe zawartości thaumasytu stwierdzono w próbkach dopiero po 360 dniach przechowywania w tej temperaturze. Obecność thaumasytu w próbkach przechowywanych przez 720 dni, w temperaturze 5°C potwierdziły wyniki badań rentgenograficznych i NMR (rysunki 9 i 10) (37, 38). W próbkach zawierających C-S-H o niskim stosunku molowym C/S ($<1,5$), nie znaleziono thaumasytu. W związku ze stosowaniem w badaniach jako źródła jonów siarczanowych siarczanu sodu, w środowisku o wysokim pH, Na_2SO_4 reagował będzie z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z wytworzeniem gipsu (39). Natomiast jony sodu pozostaną w roztworze w formie wodorotlenku sodu. Niewątpliwie powstający wodorotlenek sodu będzie miał wpływ na proces przemiany fazy C-S-H w thaumasyt. Znaczenie tego wpływu można będzie ocenić porównując proces powstawania thaumasytu w mieszaninach, w których jako źródło jonów siarczanowych zastosowano gips. Badania te są obecnie w toku.

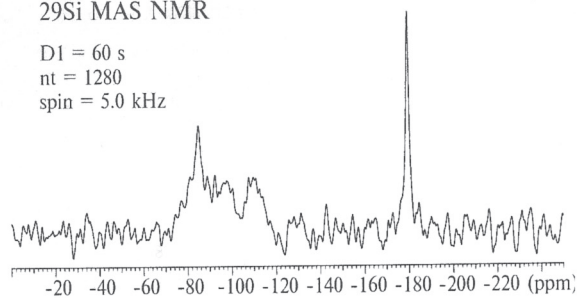
"Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2005-2008 jako projekt badawczy" Nr 4 T07E 005 29.

Literatura / References

1. A.M. Neville, "Properties of Concrete", London 1997.
2. H. F. W. Taylor "Cement chemistry", Academic Press, London 1990.
3. R.E. Oberholster, I.H. Van Aardt, M. Brandt, "Structure and Performance of Cements", Appl. Science Publ., s. 363, London 1983.
4. D.M. Roy, 8th ICCO Rio de Janeiro, t I, s. 362, 1986.
5. Thaumassite Expert Group "The thaumassite from of sulfate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction. Report of the Thaumassite Expert Group", DETR, Londyn, 1999.
6. Thaumassite Expert Group "Thaumassite form of sulfate attack", Concrete Nr 2, s. 37 - 40, 1999.
7. J. Bensted, S.P. Varma, "Studies of Thaumassite", Sil. Ind. T 2, 1973.

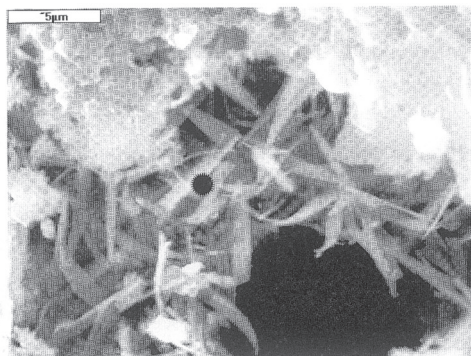
^{29}Si MAS NMR

D1 = 60 s
nt = 1280
spin = 5.0 kHz



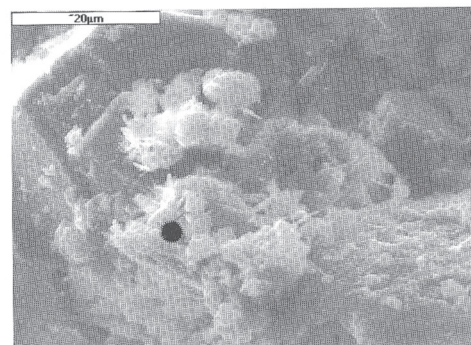
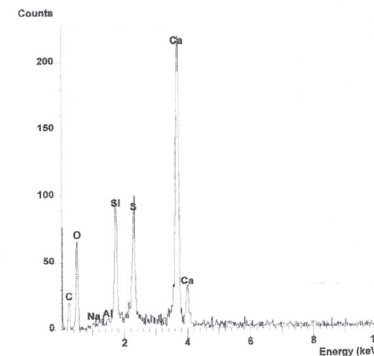
Rys. 10. Widmo ^{29}Si MAS NMR próbki A2+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 5°C

Fig. 10. ^{29}Si MAS NMR spectrum of A2+D sample after 720 days curing at temperature 5°C



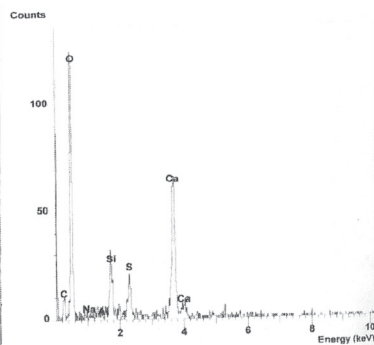
Rys. 11. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki A2+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 20°C , niewielkie pręciki thaumasytu

Fig. 11. SEM image of A2+D sample after 720 days storage at 20°C , small thaumassite rods are visible



Rys. 12. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbki A4+D po 720 dniach przechowywania w temperaturze 20°C , niewielkie skupienia thaumasytu

Fig. 12. SEM image of A4+D sample after 720 days storage at 20°C , small thaumassite aggregates are visible



be identified in the right way. The example of ^{29}Si MAS NMR spectrum plotted as a result analysis is shown in Fig. 10.

As it results from the ^{29}Si MAS NMR measurements, a significant amount of silicon in the sample A2+D exhibits octahedral coordination; this is proved by an intensive peak at -180 ppm, attributed to the thaumassite structure (36). Broadened peaks in the range from -75 to -140 ppm can be derived from the other silicon-oxygen groups, differing with condensation degree.

3.2. Samples stored at temperature 20°C

Apart from the samples matured at temperature 5°C , the series of

8. J. Bensted, S.P. Varma, "Studies of thaumasite, part II", *Sil. Ind.* T 39, 1974.

9. P.W. Brown, "Thaumasite formation and other forms of sulfate attack", *Cement and Concrete Composites* 24, s. 301-303, 2002.

10. S. Chłódziński, "Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową", *Cement-Wapno-Beton*, R. X/LXXII, nr 4, s. 204 - 214, 2005.

11. D.W. Hobbs, M.G. Taylor, "Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete", *Cement Concrete Research* 30, s. 529-533, 2000.

12. S. Hartshorn, I. Sims, "Thaumasite - a brief guide for engineers", *Concrete* Nr 10, s. 24 -27, 1998.

13. M. Berra, G. Baronio, "Thaumasite in Deteriorated Concretes in Presence of Sulfates", *Concrete Durability* sp. 100 - 106, s. 2073 - 2089, 1985.

14. I. Papayianni, "Durability lessons from the study of old mortars and concretes", P. K. Mehta Symposium on Durability of Concrete, Nice 1994.

15. Al. Baghabra, O. S. Amoudi, "Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments", *Cement and Concrete Composites* 24, s. 305-316, 2002.

16. M. Schneider, S. Puntke, M. M. Sylla, K. Lipus, "The influence of cement on the sulfate resistance of mortar and concrete", *Cement International* 1, s. 131-148, 2002.

17. S. Goto, M. Daimon, G. Hosaka, R. Kondo, "Composition and morphology of hydrated tricalcium silicate", *J Am Ceram Soc* 59(7/8), s. 281-284, 1976.

18. H.F. W. Taylor, "The Calcium Silicate Hydrates", *Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington 1960, s. 1-36, 1962.

19. W. Nocuń-Wczelik, "Structure and properties of calcium silicate hydrate", *Polish Ceramic Bulletin* No 18, 1999 (in Polish).

20. S.A. Greenberg, T.N. Chang, "The hydration of Tricalcium Silicate", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol 69, 2, s. 553-561, 1965.

21. S.A. Greenberg, T.N. Chang, E. Anderson, "Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. I. Solubility Products", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol 64, s. 1151-1156, 1960.

22. S.A. Greenberg, T.N. Chang, "Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. II. Solubility Relationships in the Calcium Oxide-Silica-Water System at 25°C", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol 69, 1, s. 183-188, 1965.

23. G.L. Kalousek, J.S. Logiudice, V.H. Dodson, "Studies on the Lime-Rich Crystalline Solid Phases in the System Lime-Silica-Water", *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, s. 7-13, 1954.

24. D.M. Roy, "Studies in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O IV: Phase equilibria in the high-lime portion of the system CaO-SiO₂-H₂O", *The American Mineralogist*, *Journal of the Mineralogical Society of America*, Vol. 43, s. 1009-1028, 1958.

25. A. Nonat, A.C. Courault, D. Damidot, "Nowy model opisujący zmiany stosunku Ca/Si w C-S-H ze zmianami stężenia CaO w roztworze", *CWB* nr 5, s. 184-191, 2001.

26. I.G. Richardson, "The nature of C-S-H in hardened cements", *Cement and Concrete Research* 29, s. 1131-1147, 1999.

27. T. Thorvaldson, F. W. Birss, McCurdy K.G., "Calcium Exchange in Systems of xCaO-SiO₂-yH₂O-Ca(OH)₂-H₂O", *Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington 1960, s. 315-320, 1962.

28. H. F. W. Taylor, "Hydrated calcium silicates: part I. Compound formation at ordinary temperatures", *J. Chem. Soc.*, s. 3682-3690, 1950.

29. L. Heller, H. F. W. Taylor, "Hydrated calcium silicates: part 2. Hydrothermal reactions: lime:silica ratio 1:1", *J. Chem. Soc.*, s. 2397- 3401, 1951.

30. L. Heller, H. F. W. Taylor, "Hydrated calcium silicates: part 3. Hydrothermal reactions of mixture of lime:silica molar 3:2", *J. Chem. Soc.*, s. 1018-1019, 1952.

31. L. Heller, H. F. W. Taylor, "Hydrated calcium silicates: part 4. Hydrothermal reactions lime:silica ratios 2:1 and 3:1", *J. Chem. Soc.*, s. 2535-2541, 1952.

32. H.F. W. Taylor, "Hydrated calcium silicates: part 5. The water content of calcium silicate hydrate (I)", *J. Chem. Soc.*, s. 163-171, 1953.

samples stored at 100% RH, 20°C was also the subject of examinations. Composition of these mixtures is given in Table 3. The modification of microstructure, as investigated under SEM, is negligible. Only in the mixtures of C-S-H with additives stored for 720 days some amount of thaumasite crystals was detected. This was particularly visible in the samples with C/S exceeding 1,5. However, the thaumasite content was lower than the detection threshold. The examples of SEM images are given as Figs 11-12.

5. Discussion

C/S molar ratio in C-S-H plays a decisive role in the formation of thaumasite phase, as it results from the investigations reported in this paper. In the mixtures of C-S-H having C/S $\geq 1,5$ with CaCO₃, Na₂SO₄ and Ca(OH)₂ respectively, a significant amount of thaumasite appears as early as after 180 days. This relates to the samples cured at temperature 5°C, while at temperature 20°C this process is much slower and only a little higher thaumasite content is found till after 360 days storage. The presence of thaumasite in the samples stored for 720 days, at temperature 5°C was verified by XRD and NMR studies (Figs. 9 and 10) (37, 38). In the samples with C-S-H of low C/S (<1,5), thaumasite was not found.

In these studies the sodium sulfate was used as a source of sulfate ions; because of the high pH value the Na₂SO₄ additive reacts with Ca(OH)₂ to form gypsum (39), while sodium ions enter the liquid phase and the sodium hydroxide is thus present. This sodium hydroxide undoubtedly affects the transformation of C-S-H to thaumasite. The role of sodium can be determined after the results of the studies on thaumasite formation in the mixtures with gypsum as a sulfate – bearing component. These experiments are in hand.

33. H.F.W. Taylor, "Hydrothermal Reaction in the System CaO-SiO₂-H₂O and the Steam Curing of Cement and Cement-Silica Products", *Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington 1960, s. 167-203, 1962.

34. S. Brunauer, S. A. Greenberg, "The Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate at Room Temperature", *Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington 1960, s. 135-165, 1962.

35. W. Kurdowski, S. Duszak, B. Trybalska, "Belite Produced by Means of Low-Temperature Synthesis", *Cement and Concrete Research* 27, s. 51-62, 1997.

36. J. Skibsted, H. Hjorth, H. J. Jakobsen, "Quantification of thaumasite In cementitious material by ²⁹Si [1H] cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy", *Adv. Cem. Res.* S. 69-83, 7, 1995.

37. J. Małolepszy, R. Mróz, "The conditions of thaumasite formation and its role in concrete", *Proceedings of 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, South Africa, s. 1487-1496, 2003.

38. R. Mróz, "Warunki tworzenia taumazytu (CaSiO₃-CaCO₃-CaSO₄·15H₂O) w stwardniałym zaczynie cementowym", *Praca Doktorska*, AGH Kraków 2004.

39. W. Kurdowski, "Chemia cementu", *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa 1991.