

**Mgr inż. Barbara Słomka-Słupik**

Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Dróg i Mostów

## **Zmiany składu fazowego zaczynu z cementu CEM III/A pod działaniem wodnego roztworu $\text{NH}_4\text{Cl}$**

### **The changes of phases composition of the paste from cement CEM III/A under the influence of $\text{NH}_4\text{Cl}$ water solution**

#### **1. Wprowadzenie**

Ukazało się niewiele prac dotyczących korozji betonu pod działaniem chlorku amonu. Ogólnie wiadomo, że  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reaguje ze wszystkimi fazami zaczynu, przy czym przejściowo powstaje chlorek wapniowy uwalniając amoniak, który opuszcza środowisko reakcji w formie gazowej. Lea (1) i Biczók (2) donoszą, że pod wpływem działania tej soli następuje zniszczenie powierzchniowych warstw betonu. Proces korozji nie jest jednak dostatecznie zbadany, co wskazuje na celowość zbadania zmian w składzie fazowym zaczynu, zachodzących w wyniku reakcji z  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Kurdowski potwierdza bowiem, że każdy mechanizm korozji chlorkowej jest inny, a czynnikiem determinującym jest kation występujący w formie chlorku, por. (3, 4, 5).

Celem niniejszej pracy było zbadanie składu fazowego próbek zaczynów z cementu hutniczego, poddanych działaniu nasyconego roztworu chlorku amonowego w wodzie.

#### **2. Materiały i metody badań**

W badaniach zastosowano cement hutniczy CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA spełniający wymagania normy PN-EN 197-1. Dodatek żużla w tym cemencie wynosił 55%.

#### **1. Introduction**

Only a few papers can be found in literature concerning concrete corrosion under the influence of ammonium chloride water solution. Generally,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reacts with all hydrates in cement paste, with the transitional formation of calcium chloride and  $\text{NH}_3$ , which in gaseous form leaves the system. Lea (1) and Biczók (2) report, that the attack of concrete by this salt causes surface damage of concrete specimens. Corrosion process is not satisfactorily explored yet, and the examination of paste phases composition changes under the influence of ammonium chloride solution should be the interesting field of research. Kurdowski has stated, that the chloride corrosion process is dependent of forming chloride cation type (3, 4, 5).

The goal of this work was to examine phase composition of slag cement paste specimens under action of saturated solution of ammonium chloride in water.

#### **2. Materials and methods**

Slag cement, CEM III/A 32.5 N-LH/HSR/NA, according to the PN-EN 197-1 was used. The content of slag in cement was about 55%.

Three cement paste specimens [25×25×6 cm] with water/cement ratio of 0.4 were prepared. The specimens were cured for 2 weeks

Wykonano 3 kształtki z zaczynu o w/c = 0,4 i o wymiarach 25×25×6 cm. Okres dojrzewania w formie, w powietrzu w temperaturze 20°C i wilgotności 90%, wynosił 2 tygodnie, po czym, po rozformowaniu, próbki umieszczono w wodzie nasyconej w stosunku do wodorotlenku wapnia, w której dojrzewały przez 3 miesiące. Po tym okresie dwie kształtki umieszczono na 25 dób w nasyconym roztworze wodnym chlorku amonu, którego pH wynosiło 5. Roztwór został sporządzony z wody o wysokiej klasie czystości oraz z soli o czystości „cz.d.a.”.

Przykryty pojemnik, w którym przetrzymywano próbki, znajdował się w pomieszczeniu laboratoryjnym, w którym wahania temperatury wynosiły odpowiednio: 5 ÷ 15°C w okresie listopad – grudzień, w przypadku próbki C.25(1) oraz 26 ÷ 34°C w lipcu, w przypadku próbki C.25(2). Próbką porównawczą C.25(0) dojrzewała dodatkowo przez ten sam okres, wynoszący 25 dób w wodzie wapiennej. Po tym okresie próbki suszono w warunkach naturalnych, w powietrzu przez dwie doby, w tym samym pomieszczeniu laboratoryjnym.

Do analizy zmian składu fazowego zaczynu cementowego stosowano dyfraktometrię rentgenowską. Preparaty do badań rentgenograficznych uzyskano ścierając kolejne powierzchnie próbki głowicą diamentową, za pomocą specjalnego urządzenia. Rozdrobniony materiał przechowywano w szczelnie zamkniętych, szklanych pojemnikach. Sprawdzone uziarnienie uzyskanego proszku z zaczynu cementowego pod mikroskopem optycznym, do światła przechodzącego. Stwierdzono, że rozdrobnienie mieściło się we właściwym przedziale (2 ÷ 10 μm) do badań rentgenograficznych. Stosowano dyfraktometr firmy PANalytical X'PERT PRO MPD z anodą miedzianą (45 kV, 35 mA). Do identyfikacji refleksów wykorzystano program HighScore firmy PANalytical i bazę danych PDF4+(2008) ICDD.

W celu oszacowania zmian zawartości głównych faz w próbkach uzyskanych z różnych warstw zaczynu porównywano wysokości refleksów, o największej intensywności [tablica 1].

### 3. Wyniki doświadczeń

Na rentgenogramach przedstawionych na rysunku 1 można stwierdzić obecność refleksów szeregu faz. W przypadku próbki porównawczej są to typowe fazy spotykane w zaczynach cementowych, a mianowicie portlandyt, ettringit, uwodniony glinian wapnia  $C_4AH_{13}$  oraz niezhydratyzowane fazy cementu – belit i akermanit. Występowały także refleksy dwóch faz węglanowych, kalcytu, węglanoglinianu wapnia –  $C_3A \cdot C\bar{C}H_{11}$ , spowo-

in moulds, in moist air at 20°C. After demoulding, the specimens were cured for 3 months in lime-saturated water. Then, two of them were immersed in saturated water solution of ammonium chloride, of pH equal 5, for 25 days. The water solution was made from distilled water and analytically pure salt.

Closed containers, in which specimens were immersed in solution, were kept in a laboratory room. The fluctuation of temperature in this room were in the range 5 ÷ 15°C in November and December and this sample is designed C.25(1), however, between 26 ÷ 34°C in July, in case of specimen C.25(2). Reference sample C.25(0) was cured the same period, i.e. 25 days, in lime-saturated water. After this period of immersion, the samples were dried in natural conditions, in air, in the same laboratory room, during 2 days.

X-ray diffractometry was used to analyze changes of phase composition of slag cement paste. The powder samples for X-ray examination were produced by grinding machine with the diamond head, by abrasion of consecutive layers of paste bars. Powder samples were stored in hermetically closed glass containers. Granulation of powder samples was checked under optical microscope, and it was confirmed that it is in the correct range (2 ÷ 10 μm) for X-ray analysis. X-ray patterns were collected using Cu-K $\alpha$  radiation (45 kV, 35 mA) with a PANalytical X'PERT PRO MPD diffractometer. For peaks identification, the HighScore software package of the PANalytical and PDF4+(2008) ICDD data base was used. .

The intensity of the highest peaks were compared [Table 1] in order to estimate composition changes of the main phases in samples, from the different paste layers.

Tablica 1 / Table 1  
REFLEKSY WYBRANYCH FAZ O NAJWIĘKSZEJ INTENSYWNOŚCI  
HIGHEST INTENSITY PEAKS OF MAIN PHASES IN THE PASTE

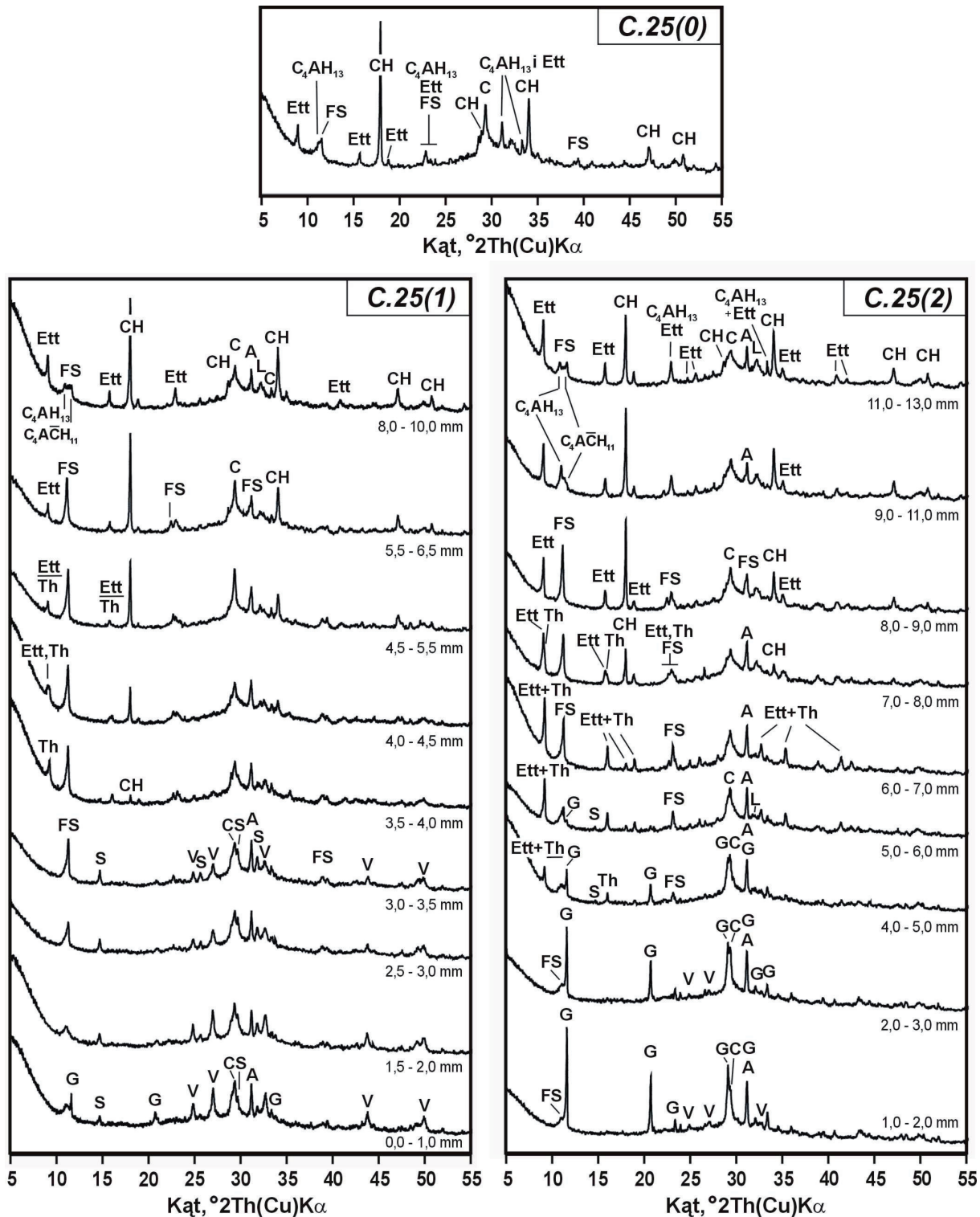
Faza Phase	Dane refleksów o największej intensywności Parameters of the peaks with the greatest intensity		
	hkl	Odległość d d-spacing Å	Kąt Angle 2 $\theta$ (Cu)K $\alpha$
Portlandyt, CH Portlandite, CH	101	2,628	34,089
Sól Friedla Friedel's salt, FS	002	7,881	11,219
Ettringit, Ett Ettringite, Ett	100	9,720	9,091
Thaumasyt, Th Thaumasite, Th	100	9,561	9,242
Gips, G Gypsum, G	020	7,596	11,641
Kalcyt, C Calcite, C	104	3,035	29,406
Vateryt, V Vaterite, V	101	3,296	27,030
Bassanit, S Bassanite, S	002	6,003	14,744
Karbooglinian, $C_3A \cdot C\bar{C}H_{11}$ *	001	7,576	11,671

\*Calcium carboaluminate hydrate

dowane przypuszczalnie dostępem CO<sub>2</sub> z powietrza do roztworu, w którym przechowywano próbki oraz w trakcie ich suszenia na otwartym powietrzu. Trudne do zidentyfikowania są refleksy pochodzące od soli Friedla w próbce porównawczej. Jej główny pik znajduje się, bowiem w bliskim sąsiedztwie nieco rozmytych refleksów faz tworzących z nią roztwory stałe, należące do grupy monosiarczanów AFm (6).

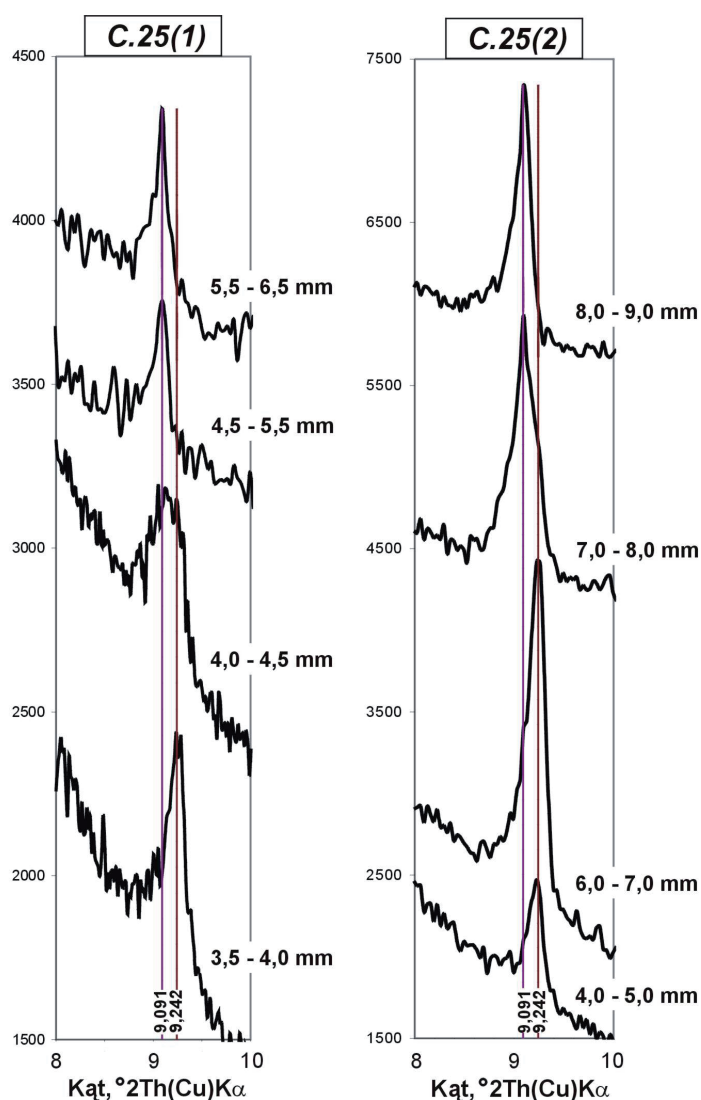
### 3. Results of experiments

The X-ray patterns of samples is presented on Fig.1. In the case of reference specimen there are the lines of typical hydrated cement paste phases, i.e. portlandite, ettringite, hydrated calcium aluminate C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> and unhydrated cement phases – belite and ackermanite. There are also peaks of two carbonate phases, calcite and calcium carboaluminate – C<sub>3</sub>A·C̄CH<sub>11</sub>. The last two phases were formed



Rys. 1. Porównanie rentgenogramów z wybranych warstw próbek: C.25(0), C.25(1) i C.25(2). Oznaczenia: CH - portlandyt, Ett - ettringit, Th - thau-masyt, G - gips, S - bassanit, FS – sól Friedla, V - wateryt, C - kalcyt, A - akermanit, L – belit

Rys. 2. Fig. 1. Comparison of X-ray diffraction patterns of selected specimen layers prepared of the bars



Rys. 2. Fragmenty wybranych (z rys. 1.) rentgenogramów świadczące o obecności ettringitu i thaumasytu

Fig. 2. Sections of X-ray diffraction patterns selected from patterns showed on Fig. 1.) with the main peak of thaumasite and ettringite

W próbce S.25(1) uzyskanej z warstwy znajdującej się w dużej odległości 8,0 ÷ 10,0 mm od powierzchni kształtki nie zaszły większe zmiany korozyjne, w odniesieniu do próbki porównawczej. Nawet zawartość soli Friedla jest bardzo mała, a refleks ettringitu ma nieco większą intensywność. Sól Friedela daje już refleks o znacznej intensywności w próbce uzyskanej z warstwy położonej na głębokości 5,5 ÷ 6,5 mm. Na rentgenogramie tej próbki nie występuje pik thaumasytu. W celu prześledzenia zmian położenia refleksów związanych z fazami ettringitu i thaumasytu powiększono odpowiednie wycinki rentgenogramów, które pokazano na rysunku 2. Analiza położenia tych refleksów pozwala na postawienie następujących stwierdzeń. W próbkach C25(1) uzyskanych z warstw położonych na głębokości 5,5 ÷ 6,5 mm oraz 4,5 ÷ 5,5 mm występują refleksy ettringitu. Natomiast na rentgenogramie próbki uzyskanej z warstwy położonej w odległości 4,0 ÷ 4,5 mm, brak typowych refleksów ettringitu i thaumasytu, widoczny jest rozmyty refleks, który najprawdopodobniej jest związany z obecnością obu tych faz, o słabym stopniu krystaliczności. W próbce z warstwy 3,5 ÷ 4,0 mm występuje refleks thaumasytu, a brak pików ettringitu.

probably because of CO<sub>2</sub> access from the air to solution, in which the samples were stored, as well as during their drying in the air.

There are few phase changes caused by corrosion in the sample obtained from S.25(1) specimen, by grinding of the layer located in the distance of 8.0 ÷ 10.0 mm from the bar surface, in comparison to reference bar C.25(0). Even the amount of Friedel's salt is very small, but ettringite peaks are a little bit higher. FS peak has high intensity in the sample obtained from the layer located between 5.5 mm and 6.5 mm, but there is no thaumasite peak. In order to analyse the possibility of the last phase formation the magnified X-ray pattern section was depicted in Fig. 2. on which the main ettringite and thaumasite peaks are shown. Taking into account the position of these peaks the following statements can be made: in sample ground of the layers located on the depth: 5.5 ÷ 6.5 mm and 4.5 ÷ 5.5 mm of the bar C25(1) the ettringite peaks are present. However, on the X-ray pattern of the sample from the layer located on the depth of 4.0 ÷ 4.5 mm, there is no typical peaks of ettringite and thaumasite. This broad peak, which probably is linked with these both phases is caused by their amorphous form. In a sample corresponding to the layer located between 3.5 to 4.0 mm from the surface the thaumasite peak is found, but the ettringite peak is absent. The thaumasite peak disappears in a sample of the next layer (3.0 ÷ 3.5 mm), in which the peaks of vaterite and bassanite are to be found. From the core, in the direction to the surface of the bar to layer located on the distance of 3.5 ÷ 4.0 mm from the surface the decrease of portlandite content is clearly shown. In samples from the layers located at the distance of 2.5 to 3.0 mm and 1.5 to 2.0 mm from the surface, the main sulphate phase is bassanite. In surface layer (0.0 ÷ 1.0 mm), beside calcite, vaterite, ackermanite, bassanite and Friedel salt, there is a high content of gypsum.

In samples cut from the bar S.25(2), by grinding the layer located at the distance of 13.0 mm to 11.0 mm from the surface there is no significant differences in paste phase composition in comparison with reference bar, beside the peaks of Friedel's salt. This phase has a peak of relatively grate intensity in the sample from 8.0 ÷ 9.0 mm layer. On the X-ray pattern of the sample cut from the layer located between 6.0 mm to 7.0 mm from the surface, no peak of portlandite was found. There is peak of this phase in the samples up to 7.4 mm from the bar surface. Beside the peaks of typical cement paste hydrates, also thaumasite line was found in the samples from the layers located at 6.0 ÷ 7.0 mm and 4.0 ÷ 5.0 mm from the surface. However, the ettringite peaks was found in the sample ground of the layer located between 7.0 ÷ 9.0 mm from the surface. On the depth from surface up to 3.0 mm, there is no bassanite lines, but vaterite peaks are visible. Gypsum peaks were also found, but as the main and the only sulphate phase CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O was found to the 3 mm distance from the surface of the bar immersed in ammonium chloridex. Lines of calcite, Friedel's salt and ackermanite (slag phase) are present on X-ray patterns of each examined layer.



Natomiast refleks thaumasytu zanika już w próbce z następnej warstwy (3,0 ÷ 3,5 mm), w której pojawiają się dodatkowo piki waterytu i bassanitu. Od rdzenia kształtki w kierunku powierzchni do warstwy położonej na głębokości 3,5 ÷ 4,0 mm jest zauważalne zmniejszenie zawartości portlandytu. W próbkach uzyskanych z warstw położonych w odległości 2,5 ÷ 3,0 mm i 1,5 ÷ 2,0 mm, dominującą fazą siarczanową jest bassanit. W powierzchniowej warstwie (0,0 ÷ 1,0 mm) obok kalcytu, waterytu, akermanitu, bassanitu i soli Friedla stwierdzono obecność gipsu.

W próbkach uzyskanych z rdzenia kształtki S.25(2), a więc położonych na głębokości od 13,0 mm do 11,0 mm nie zauważono znacznych różnic w składzie fazowym zaczynu, poza występującymi refleksami soli Friedla. Faza ta daje refleks o dość znacznej intensywności występujący już w próbce uzyskanej z warstwy położonej na głębokości 8,0 ÷ 9,0 mm. Na rentgenogramie próbki uzyskanej z warstwy położonej w odległości od 6,0 mm do 7,0 mm od powierzchni nie ma refleksu portlandytu. Brak linii tej fazy obejmuje próbki uzyskane z warstw kształtki położonych na głębokość około 7,4 mm. Poza pikami typowych faz zaczynu, występuje refleks thaumasytu w próbkach uzyskanych z warstw położonych w odległości 6,0 ÷ 7,0 mm i 4,0 ÷ 5,0 mm. Natomiast w próbach uzyskanych z warstw położonych na głębokości od 7,0 do 9,0 mm występuje ettringit. W próbce uzyskanej z warstwy rozciągającej się od powierzchni kształtki do głębokości 3,0 mm nie występują refleksy bassanitu, ale pojawiły się piki waterytu. Występuje nadal gips i to jako główna, jedyna faza siarczanowa do głębokości 3 mm od powierzchni próbki zanurzonej w chlorku amonu. Refleksy kalcytu, soli Friedla i akermanitu (faza żuźla hutniczego) występują na rentgenogramach próbek, uzyskanych z wszystkich warstw badanej kształtki.

#### 4. Analiza wyników badań

Na podstawie badań rentgenograficznych próbek [rysunek 1] można stwierdzić, że wodny roztwór chlorku amonu wywołuje wiele zmian w składzie fazowym zaczynu. Generalnie, przebieg zmian jest podobny w obydwu próbkach. Jednak, w przypadku gdy proces korozyjny zachodzi w wyższej temperaturze, zmiany te występują w warstwach położonych w większej odległości od powierzchni kształtki. Równocześnie, w odpowiednich próbkach uzyskanych z kształtki C.25(2) jest większa zawartość ettringitu, thaumasytu, soli Friedla i gipsu niż w próbkach uzyskanych z kształtki C.25(1).

Świadczy to o szybszej migracji agresywnego roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , do głębszych warstw betonu w kształtce przechowywanej w wyższej temperaturze.

Badania rentgenograficzne próbek wykazały, że jedną z powstających faz jest thaumasyt [rysunki 1 i 2]. Związek ten powstaje z głównej fazy wiążącej (C-S-H), a sam właściwości wiążących nie wykazuje. Powstawanie  $\text{C}_3\text{S}\bar{\text{S}}\bar{\text{C}}\text{H}_{15}$  powoduje więc poważne osłabienie matrycy cementowej (7, 8). Natomiast powstawanie tej fazy w przypadku korozji chlorkowej powoduje drastyczne pogor-

#### 4. Discussion of the results

On the basis of X-ray patterns of the samples [Figure 1], it can be stated, that water solution of ammonium chloride caused many changes of cement paste phase composition. Generally, the changes are very similar in both bars C.25(1) and C.25(2). However, in case of corrosion in higher temperature, the changes occurs in deeper layers. Simultaneously, in corresponding samples of C.25(2) bar, the greater content of ettringite, thaumasite, Friedel's salt and gypsum, than in samples from C.25(1) bar was found.

It is evident from the experimental results that the aggressive solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , migrate faster, towards deeper layers of concrete in case of bar corrosion at higher temperature. The X-ray examination of the samples has shown, that among the phases formed as a result of chloride corrosion there is thaumasite [Fig. 2]. This compound forms at the expense of the main binding phase - C-S-H, but having no binding properties causes serious destruction of the cement matrix (7, 8). Additionally, in case of chloride corrosion, it presents drastic deterioration of protective layer on reinforcement bars in concrete with the risk of significant steel corrosion (8).

The X-ray examination of the samples has shown that the line of portlandite was not found in the specimens obtained from the layer located on the surface of the bar till the depth of about 4 or 7 mm in the corroded paste. It is the result of the decalcification of the paste under the attack of water solution of ammonium chloride, and one of the corrosion products is calcium chloride, highly soluble in water. This process leads to the porosity and permeability increase of the paste, with simultaneous strength decrease of concrete. In turn these changes of the paste properties promote the processes of normal paste phases decomposition.

The results of X-ray examination of the samples obtained from various depths of the bars and depicted on Figure 3, has shown that increase of Friedel's salt peak intensity occurs at the expense of ettringite and hexagonal aluminates. However, in the layers located near the surface of the bar, Friedel's salt peaks are also not found. The increase of thaumasite peak intensity is accompanied simultaneously with decrease of ettringite peaks intensity. The main peak of thaumasite disappears in the sample from the layer located closer to the surface of the bar. Gypsum is the main X-ray detectable sulphate phase in the layer located close to the surface of the bar. Peaks of gypsum are accompanied on the X-ray pattern with the lines of bassanite, formed probably as a result of gypsum dehydration at higher temperature during paste layer wearing out, by diamond head.

#### 5. Conclusions

Undoubtedly, the greatest significance of phase changes in cement paste during the corrosion process caused by the ammonium chloride has the pH of its water solution. The migration rate of aggressive solution and diffusion of chloride ions are also of great importance. From the X-ray examinations it is evident, that gypsum

szenie właściwości ochronnych otuliny betonu i ryzyko korozji stali zbrojeniowej zwiększa się znacznie (8).

W prowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że w warstwie zaczynu położonej w pewnej odległości od powierzchni nie występuje już wykrywalny rentgenograficznie portlandyt. Wskazuje to na dekalcyfikację zaczynu poddanego działaniu wodnego roztworu chlorku amonu, a jednym z produktów rozkładu hydratów będzie chlorek wapniowy, o dużej rozpuszczalności w wodzie. Procesy te prowadzą do wzrostu porowatości, przepuszczalności i spadku wytrzymałości betonu. Równocześnie zmiany tych właściwości zaczynu przyspieszają procesy jego przemian fazowych.

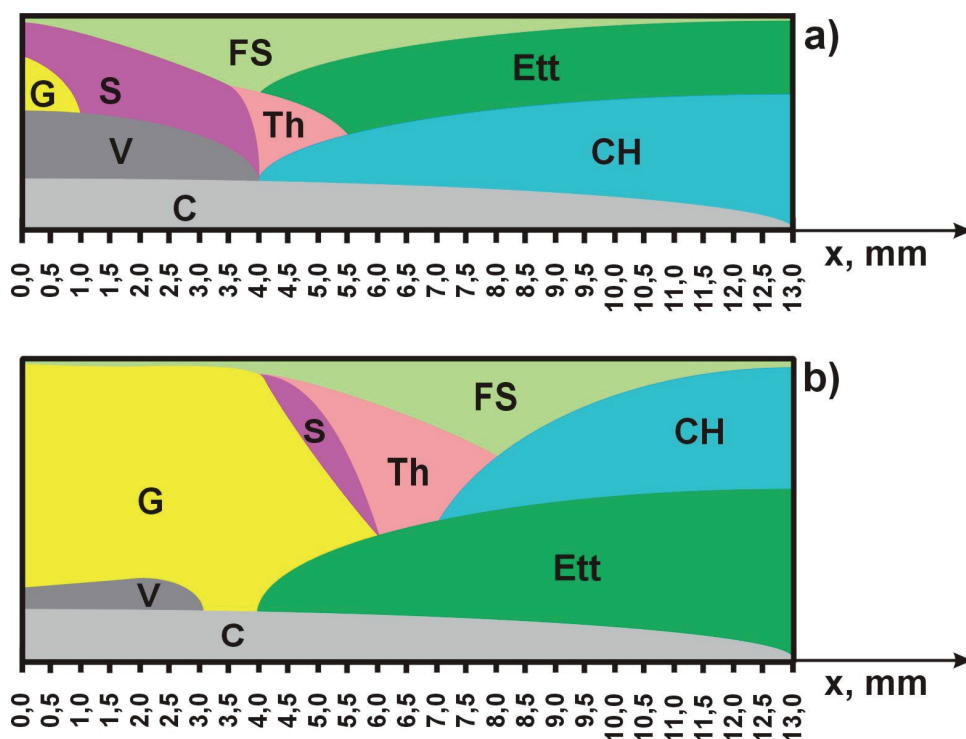
Rentgenograficzne badania próbek uzyskanych z różnych warstw zaczynu wykazały, że wzrost zawartości soli Friedla zachodzi kosztem ubytku ettringitu i glinianów heksagonalnych [rysunek 3]. Jednak w warstwach bliższych powierzchni kształtki prawie nie występują już na rentgenogramie refleksy soli Friedla. Spadkowi intensywności refleksów ettringitu towarzyszy również wzrost intensywności pików thaumasytu, a refleks o największej intensywności tej fazy zanika w próbce uzyskanej z warstwy kształtki położonej bliżej jej powierzchni. Natomiast w warstwach bliższych powierzchni jako główna wykrywalna rentgenograficznie faza siarczanowa występuje gips. Obok gipsu na rentgenogramach próbek pojawiły się refleksy bassanitu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , który przypuszczalnie powstawał w wyniku dehydratacji gipsu w podwyższonej temperaturze, podczas ścierania warstwy zaczynu głowicą diamentową.

## 5. Wnioski

Niewątpliwie, największe znaczenie w zachodzących w zaczynie przemianach fazowych wskutek działania wodnego roztworu chlorku amonu ma odczyn pH. Nie mniej ważna jest szybkość migracji agresywnej fazy ciekłej oraz dyfuzja jonów chlorkowych.

Z przeprowadzonych badań rentgenograficznych wynika, że w wodnym roztworze chlorku amonowego trwałą fazą krystaliczną jest gips. Natomiast przejściowo pojawia się sól Friedla, a nawet thaumasyt. Jest to związane ze zmiennym stężeniem jonów chlorkowych w warstwach położonych w różnej odległości od powierzchni kształtki.

Metoda rentgenowska nie pozwala na potwierdzenie występowania w próbkach faz amorficznych, w których prawdopodobnie występuje wodorotlenek glinu oraz kwas krzemowy.



Rys. 3. Szacunkowy udział wykrytych metodą rengenowską faz w badanych beleczkach w funkcji odległości od ich powierzchni: a) C.25(1) i b) C.25(2)

Fig. 3. Estimated content of the phases detected by X-ray diffractometry in the bars, as a function of the distance from their surface: a) C.25(1) and b) C.25(2)

is a very durable crystalline phase, formed as a product of corrosion in cement paste by the solution of ammonium chloride. As a transitory products also Friedel's salt, and even the thaumasite are formed.

It is not possible using the X-ray method to confirm the presence of amorphous phases probably formed by alumina hydroxide and silica acid in corroded samples.

## Literatura / References

1. F. M. Lea: The action of ammonium salts on concrete, Magazine of Concrete Research, vol. 17, nr 52, 1965, s. 115-116.
2. I. Biczók, Concrete corrosion. Concrete protection. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
3. W. Kurdowski: Korozja chlorkowa betonu, Cement Wapno Beton 2 (2002) 56-60.
4. W. Kurdowski: Chloride corrosion in cementitious system, s. 295-309, w Structure and Performance of Cements, 2<sup>nd</sup> Ed., Spon Press, London & NY, 2002.
5. W. Kurdowski: Chemia cementu. PWN, Warszawa 1991.
6. U. A. Birnin-Yauri, F. P. Glasser: Friedel's salt,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : its solid solutions and their role in chloride binding, Cement and Concrete Research, 28 (1998) 1713-1723.
7. J. Bensted: Thaumasyt – Część 1: Droga do powszechnie przyjętego zrozumienia, Cement Wapno Beton 4 (2007) 165-178.
8. D. W. Hobbs, M. G. Taylor: Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 529-533.