

Wpływ korozji na stan pięćdziesięcioletnich słupów żelbetowych hali przemysłowej

The effect of corrosion on the properties of fifty years old reinforced concrete pillars

1. Wprowadzenie

Hala przemysłowa o konstrukcji szkieletowej, wybudowana około 1960 roku na terenie jednej z cementowni, jest przeznaczona do składowania węgla, gipsu oraz surowców do produkcji klinkieru. Głównymi elementami konstrukcji są żelbetowe słupy monolityczne i belki podsuwnicowe. Część hali, w której składowany jest węgiel i gips, nie jest obudowana, ani zadaszona (rys. 1).

W wyniku wieloletniego użytkowania hali w złożonych, trudnych warunkach środowiska doszło do poważnych uszkodzeń betonu i stali w słupach żelbetowych. Stwierdzono między innymi odsłonięcia otuliny z odsłonięciem zbrojenia oraz spękania, a w miejscach tych uszkodzeń silną korozję zbrojenia. Ubytki w przekroju niektórych prętów zbrojenia podłużnego dochodzą nawet do 50%, a w pojedynczych przypadkach widoczne jest przerwanie strzemion. Beton w słupach na składowisku gipsu wykazywał znacznie większe uszkodzenia w porównaniu do słupów znajdujących się w składzie węgla. Większość uszkodzeń występowała w strefie do wysokości około 1,5 m, od poziomu gruntu. Do tej wysoko-



Rys. 1. Widok części hali, na pierwszym planie skład gipsu

Fig. 1. The unroofed section of the hall – gypsum store

1. Introduction

The production hall with a frame structure built around 1960 at the premises of the cement plant, is used as a store of coal, gypsum and raw materials, used in the production of clinker. The main elements of the structure include reinforced concrete monolithic pillars and runway beams. The section of the hall used for storing coal and gypsum is not roofed (Fig. 1).

As a result of long-term exploitation of the hall in complex and severe environmental conditions, the concrete and steel in reinforced concrete pillars were seriously damaged. It was found, *inter alia*, that concrete cover of many columns was locally separated, loosened or cracked, which caused the uncovering of the reinforcement, and in the places where the cover was damaged, huge corrosion of the reinforcement was seen. The decrease in the cross section of some longitudinal bars reached up to 50%, and in individual cases breaks in stirrups were identified. The concrete in pillars located in the gypsum store demonstrated considerably lower strength than that located in the coal store. The majority of damages were located in the area of up to 1.5 m high from the ground level. Up to this point, most of the columns were covered with the stored raw materials, occasionally even for many months.

Due to the lack of the roof and external walls, the frame elements of the hall were directly exposed for about 50 years to environmental factors which contribute to the damages of concrete and corrosion of steel. The typical and always present environmental factors detrimental to concrete include: soft water (rain, thawing snow), carbon dioxide, freezing/thawing, considerable changes in temperature (direct sunlight). Additionally, the influence of sulphate ions from the gypsum stored in the hall caused sulphate attack.

The corrosion of reinforcement, numerous separations of concrete cover in many pillars, as well as efflorescence on the external concrete surface showed that such damages might have been caused mainly by carbonisation. The results of phenolphthalein tests of separated concrete covers have confirmed their carbonisation.

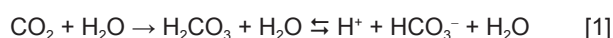
ści większość słupów była okresowo, nawet przez wiele miesięcy, zasypywana surowcami.

Brak zadania i zewnętrznej obudowy powodował, przez około 50 lat, bezpośrednie oddziaływanie środowiska na elementy konstrukcyjne hali, które wywoływały korozję betonu i stali. Do typowych i zawsze występujących w naturalnym otoczeniu szkodliwych dla betonu czynników należy zaliczyć: miękką wodę pochodzącą z opadów atmosferycznych (deszcz, topniejący śnieg), dwutlenek węgla, mróz (zamarzanie i rozmarzanie), znaczne zmiany temperatury (bezpośrednie nasłonecznienie). Ponadto należy jeszcze uwzględnić zanieczyszczenie wód opadowych jonami siarczanowymi, które pochodziły z magazynowanego w hali gipsu.

Występująca silna korozja zbrojenia, liczne odspojenia otuliny betonowej, w wielu słupach i wykwyty na zewnętrznej powierzchni betonu wskazywały na główną przyczyną tych uszkodzeń, którą mogła być karbonatyzacja. Potwierdziły to wyniki wstępnego badania betonu z odspojonej otuliny, za pomocą fenoloftaleiny.

Karbonatyzację przyspieszała korzystna dla tego procesu wilgotność betonu, pochodząca głównie z opadów deszczu. Stwardniały zaczyn cementowy nie reaguje bowiem z dwutlenkiem węgla w postaci gazowej, lecz po jego rozpuszczeniu w wodzie zawartej w kapilarach betonu, która jest roztworem nasyconym w stosunku do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Także w normie (4) cztery klasy ekspozycji XC, uwzględniające stopień zagrożenia betonu karbonatyzacją, jako ważny czynnik podają wilgotność betonu.

Dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie i tworzy kwas węglowy, który jako słaby kwas, o małej stałej dysocjacji $K = 4,2 \cdot 10^{-7}$, dysocjuje przede wszystkim na jony wodorowęglanowe (1). Collett (2) omawia równowagę wolnego dwutlenku węgla ze zdysocjowanym kwasem węglowym, którą można opisać uproszczonym równaniem:



Karbonatyzacji ulegają wszystkie fazy zaczynu cementowego i jest wiele opinii, że portlandyt należy do faz najszybciej reagujących z CO_2 . W niektórych przypadkach karbonatyzacja innych faz, na przykład C-S-H, może zachodzić szybciej, prawdopodobnie ze względu na ich większą powierzchnię właściwą (3).

2. Badania uszkodzonego betonu

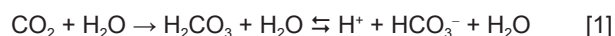
W celu zbadania właściwości fizycznych betonu tworzącego konstrukcję hali, przede wszystkim wytrzymałość, ze słupów zostały pobrane odwierty rdzeniowe o średnicy 100 mm i długości 300 mm. Próbkę pobrano z najbardziej zniszczonych słupów znajdujących się w składzie węgla oraz gipsu, na wysokości 100-120 cm od poziomu terenu.

Przeprowadzone oznaczenia dały następujące wyniki:

- gęstość objętościowa $2,26 \div 2,32 \text{ kg/dm}^3$,
- nasiąkliwość $2,1 \div 3,5\%$,
- wytrzymałość na ściskanie $28,3 \div 48,8 \text{ MPa}$.

The carbonisation of concrete was accelerated by favourable concrete humidity caused mainly by rains. The hardened cement paste does not react with gaseous carbon dioxide, but after its dissolution in pore solution, which is saturated with calcium hydroxide. Also in the standard (4), four exposition classes XC take into account as an important factor the concrete humidity.

Carbon dioxide, present in the air, is primarily dissolved in water forming the carbonic acid, which as a weak acid (with a low dissociation constant $K_{a1} = 4.2 \cdot 10^{-7}$) dissociates mainly on hydrogen carbonate ions (1). Collett (2) discussed the equilibrium between free carbon dioxide and dissociated carbonic acid which can be presented with the following simplified equation:



Although all cement paste phases are subjected to carbonisation, the portlandite is considered as the first reacting phase with CO_2 . In some cases carbonisation of other phases, e.g. C-S-H, may be quicker due to their greater specific surface area (3).

2. Damaged concrete research

In order to test the physical properties of concrete from the pillars, the cores of 100 mm in diameter and up to 300 mm high were drilled. The samples were taken from the damaged pillars at the coal and gypsum stores and on the height of 100-120 cm from the ground level.

The results of the tests were the following:

- bulk density – $2.26 \div 2.32 \text{ kg/dm}^3$,
- water absorbability – $2.1 \div 3.5\%$,
- compressive strength – $28.3 \div 48.8 \text{ MPa}$.

The phenolphthalein test (5) of fractured concrete samples has shown that the depth of carbonisation was 10-30 mm from the surface and only in some pillars at 50mm. From the macroscopic observation it can be stated that the concrete on the fracture surface is relatively homogenous, and contains individual air pores up to 6 mm in diameter. Concrete was produced of gravel aggregate with the grain diameter of up to 40 mm and the sand equivalent was estimated to be over 40%.

The results of the absorbability tests must be considered as pretty surprising (below 3.5%), because they are very low as for the concrete with an average compressive strength of 39.5 MPa. For the explanation of this phenomenon further studies are needed.

The range of identified damages, as well as the complex character of the corrosion mechanism, was the reason to perform the detailed studies of concrete qualitative phase composition with the X-ray diffraction. The samples were taken from the pillars in a following manner: a) in the coal store from the concrete cover close to the reinforcement ~4 cm from the surface (Fig. 2); b) in the gypsum store from the internal side of the cover, next to the reinforcement ~6 cm (Fig. 5a i 5b) and from the external part of the cover ~2÷3 cm (Fig. 6a i 6b).

Przełamy odwiertów nasycono fenoloftaleiną (5), w celu określenia głębokości karbonatyzacji betonu. Była ona zawarta w granicach od 10 do 30 mm, a tylko w niektórych słupach dochodziła do 50mm. Na podstawie oceny makroskopowej uznano, że beton na powierzchni przełamu rdzeni jest w miarę jednorodny, zawiera pojedyncze pustki powietrzne o średnicy nie przekraczającej 6 mm i został wykonany z kruszywa otoczkowego, o wielkości ziaren mniejszej od 40 mm. Oszacowano, że punkt piaskowy kruszywa mógł przekraczać 40%.

Za dość zaskakujące należy uznać wyniki badań nasiąkliwości, która była mniejsza od 3,5%. Jest to bardzo mała nasiąkliwość w przypadku betonu o średniej wytrzymałości na ściskanie równej 39,5 MPa. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dalszych badań.

Skala stwierdzonych uszkodzeń, a także złożoność możliwych przyczyn ich powstania, skłoniły autorów do przeprowadzenia, oprócz podstawowych badań materiałowych, także oznaczeń składu fazowego betonu za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Próbkę do tych badań zostały pobrane ze słupów w następujący sposób: a) w składzie węgla z otuliny betonowej blisko zbrojenia, ~4 cm od powierzchni zewnętrznej (rys. 2); b) w składzie gipsu z dwóch słupów z wewnętrznej części otuliny tuż przy zbrojeniu ~6 cm (rys. 5a i 5b) oraz z zewnętrznej części otuliny ~2÷3 cm (rys. 6a i 6b).

3. Analiza procesów zniszczenia słupów żelbetonowych

Z ogólnego przeglądu składu fazowego matrycy cementowej w betonie wynika, że największe zniszczenie betonu jest związane z karbonatyzacją. Dyfraktogramy różnych próbek betonu pokazano na rysunkach 2, 5a i 5b oraz 6a i 6b.

3.1. Słupy w składzie węgla

Na dyfraktogramie próbki betonu pobranej z otuliny zbrojenia w słupie na składzie węgla występuje duża ilość kalcytu (rys. 2) i niewielka zawartość portlandytu. Duża ilość węglanu, znacznie przekraczająca zawartość portlandytu, świadczy o daleko posuniętej karbonatyzacji betonu.

Dobry stan betonu, w tym także otuliny, stwierdzono w niektórych słupach na składzie węgla. W tych przypadkach beton zachował dobrą wytrzymałość i zwięzłość, a także zdolność ochronny zbrojenia przed korozją (rys. 3). Można przypomnieć, że w początkowym okresie karbonatyzacji powierzchniowa warstwa betonu ulega uszczelnieniu, następuje zmniejszenie przepuszczalności tych warstw co ma korzystny wpływ na trwałość tego kompozytu (6). Proces karbonatyzacji zachodzi jednak w dalszym ciągu i, jak to wykazali Pagliolico i Cussino (7), obejmuje coraz głębsze warstwy betonu, co prowadzi do wzrostu porowatości oraz spadku wytrzymałości.

3. The analysis of reinforced concrete pillars destruction process

From the phase composition of cement matrix it may be concluded that the high destruction of concrete is caused by carbonisation. The XRD-ray pattern of concrete samples are presented in Figures 2, 5a and 5b, 6a and 6b.

3.1. Columns in the coal store

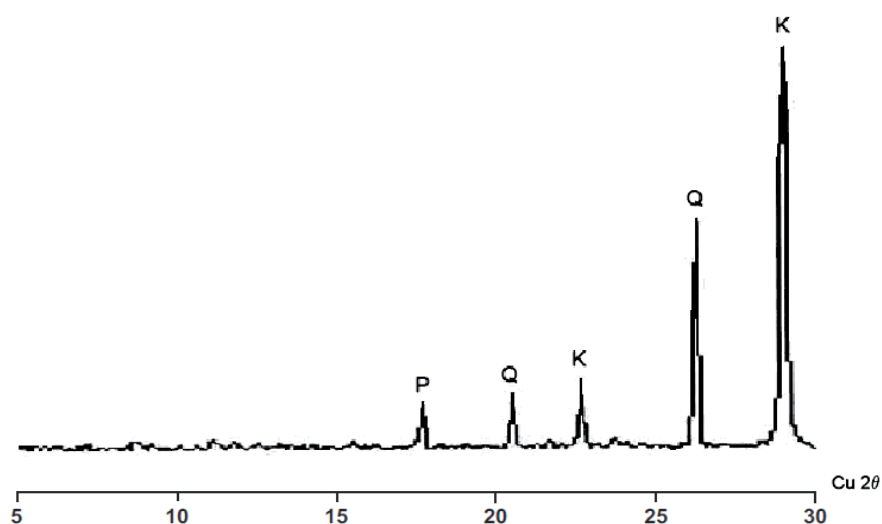
On the X-ray pattern of the concrete sample taken from the cover of the pillars in the coal store, the strong peaks of calcite were present and weaker of portlandite. A significant content of calcite, much higher than that of portlandite is a proof of the advanced carbonisation of cement matrix in concrete.

Good concrete condition in the cover of some pillars in the coal store was found. In these cases not damaged concrete has retained its strength and compactness, as well as its ability to protect the reinforcement against corrosion, as it is seen in the Figure 3. One can presume that in the beginning of carbonisation the external layer of concrete has gained higher compactness and the permeability of these layers became lower (6). Nevertheless, the carbonisation process is proceeding further and, as Pagliolico and Cussino (7) have shown, will embrace much more deeper concrete layers, causing the porosity increase and strength decrease.

The obtained results are in agreement with Drever (8) experiments, which has stated that the presence of portlandite, beside calcite, in cement matrix, when concrete is compact and has no microcracks, it gives good protection of reinforcement against corrosion.

3.2. Pillars in the gypsum store

The X-ray pattern of concrete sample, taken from the cover of pillar 1 at a depth of 6 cm and 1.5 m over the ground level, in the



Rys. 2. Wycinek dyfraktogramu próbki betonu z otuliny zbrojenia w słupie na składzie węgla (K - kalcyt, P - portlandyt, Q - kwarc)

Fig. 2. The XRD-ray pattern of concrete sample from the pillar concrete cover in the coal store (K - calcite, G - gypsum, E - ettringit, P - portlandite, Q - quartz)



Rys. 3. Fragment zbrojenia słupa w składzie węgla, po odkuciu otuliny betonowej. Dobry stan betonu, brak korozji zbrojenia

Fig. 3. The detail of reinforcement in the coal store, after the removal of the concrete cover

Uzyskane wyniki badań (rys. 2 i 3) zgadzają się z opinią Drevera (8), który stwierdził, że występowanie w zaczynie cementowym portlandytu, obok kalcytu, w przypadku gdy beton jest zwarty i nie zarysowany, świadczy o tym, że stanowi on ochronę zbrojenia przed korozją.

3.2. Słupy w składzie gipsu

Na rysunku 5a przedstawiono dyfraktogram próbki betonu pobranej z otuliny na głębokości 6 cm i wysokości 1,5 m słupa 1 w składzie gipsu. W próbce stwierdzono występowanie gipsu, kalcytu i portlandytu, a także nieco mniejszej zawartości ettringitu. Natomiast na rysunku 5b pokazano dyfraktogram próbki betonu pobranej z takiej samej głębokości otuliny innego słupa 2 w składzie gipsu. W matrycy cementowej znaleziono kalcyt, gips, ettringit oraz bardzo małą zawartość portlandytu. Wyniki badań obu próbek betonu (rys. 5a i 5b) wyraźnie wskazują na występowanie tych samych faz – ettringitu i kalcytu, które są produktami korozji związanymi ze szkodliwym oddziaływaniem wodnego roztworu gipsu, wprowadzającymi do betonu jony siarczanowe oraz dwutlenku węgla. Natomiast zasadnicza różnica w składzie fazowym próbek polega na bardzo zróżnicowanej ilości portlandytu w obu próbkach (rys. 5a i 5b). Gips należy także zaliczyć do produktów korozji gdyż, jak to wykazali Gollob i Taylor (13), w zewnętrznej warstwie betonu narażonego na korozję siarczanową występuje gips, a dopiero w głębszych warstwach ettringit. Trzeba także przypomnieć, że krystalizacja gipsu jest związana z ekspansją i wywołuje mikropęknięcia betonu.



Rys. 4. Uszkodzenia otuliny betonowej słupa w składzie węgla

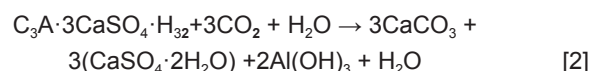
Fig. 4. Destruction of pillar concrete cover in the coal store

gypsum store is presented in Figure 5a. In the sample the presence of gypsum, calcite and portlandite has been proved as well as a lower content of ettringite. However, on Fig. 5b the X-ray pattern of a concrete sample taken from the same depth of the cover of the pillar 2 also in the gypsum store is presented. In cement matrix of this sample calcite, gypsum, ettringite and very low content of portlandite has been found. The test results of both samples (Fig. 5a and 5b) indicate clearly occurrence of the same phases – ettringite and calcite, which are the products of the gypsum water solution attack, with simultaneous action of carbon dioxide. Gypsum must be also included to corrosion products, because, as Gollob and Taylor (13) have shown, the external layer of concrete exposed to sulphate attack, this phase is predominating, and only in deeper layers ettringite is present. It should be also remind that gypsum crystallization is also expansive.

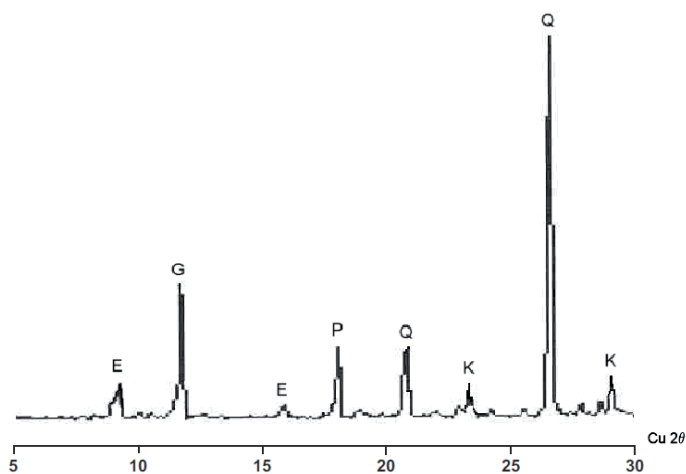
In order to establish the level of advancement of long-term corrosion attack, the semi quantitative phase content of two concrete samples taken from the outer layer of the pillars 1 and 2 at 2÷3 cm depth were examined. The X-ray pattern of these samples are presented in the Fig. 6a and 6b.

The dominating phases, formed under the influence of external environment, are gypsum and calcite. The long carbonization process caused the total lack of portlandite in both examined samples, taken from the outer layers of concrete. Simultaneously the lack of ettringite and secondary gypsum crystallization proofs that the pH of pore solution was very low, near 7, as Lea (9) is stated. The low pH value was confirmed by phenolphthalein test.

It should be remind that the carbon dioxide reacts quickly with ettringite, and this process can be described with the simplified equation:

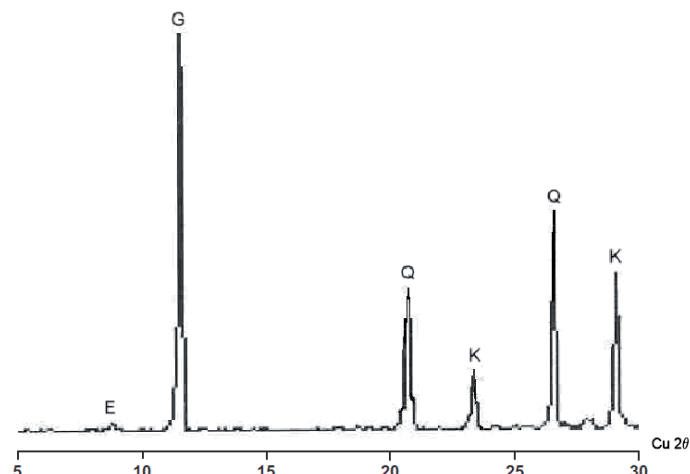


Concrete in the gypsum store lost its cohesion is easily loosened from the reinforcement, showing its significantly corroded surface



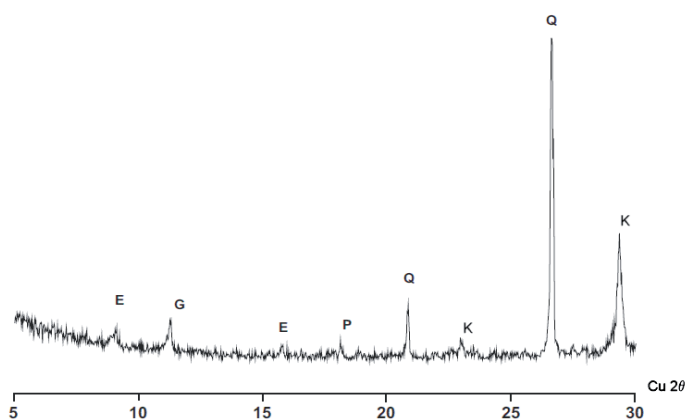
Rys. 5a. Dyfraktogram próbki betonu z otuliny słupa 1 w składzie gipsu na głębokości 6 cm (K - kalcyt, G - gips, E - ettringit, P - portlandyt, Q - kwarc)

Fig. 5a. X-ray pattern of the concrete sample from the concrete cover of the pillar 1 in the gypsum store at the depth of 6cm (K - calcite, G - gypsum, E - ettringite, P - portlandite, Q - quartz)



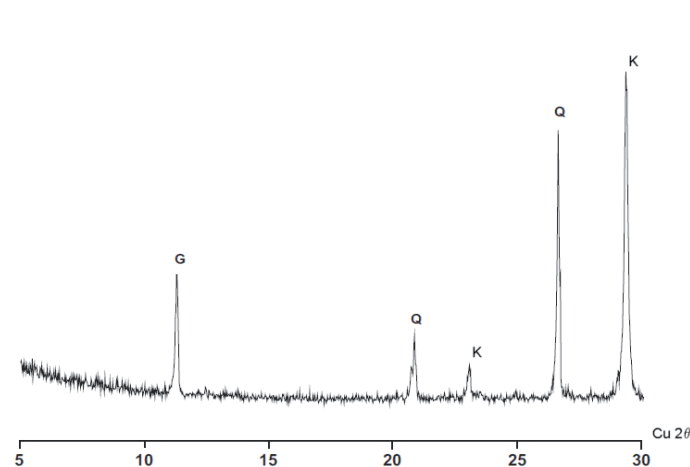
Rys. 6a. Dyfraktogram próbki betonu z otuliny zbrojenia słupa 1 w składzie gipsu na głębokości 2+3 cm (K - kalcyt, G - gips, E - ettringit, P - portlandyt, Q - kwarc)

Fig. 6a. X-ray pattern of the concrete sample from the concrete cover of the pillar 1 in gypsum store at the depth of 2+3 cm (K - calcite, G - gypsum, Q - quartz)



Rys. 5b. Dyfraktogram próbki betonu z otuliny zbrojenia słupa 2 w składzie gipsu na głębokości 6 cm (C - kalcyt, G - gips, E - ettringit, P - portlandyt, Q - kwarc)

Fig. 5b. X-ray pattern of the concrete sample from the concrete cover of the pillar 2 in the gypsum store at the depth of 6 cm (K - calcite, G - gypsum, E - ettringite, P - portlandite, Q - quartz)



Rys. 6b. Dyfraktogram próbki betonu z otuliny zbrojenia słupa 2 w składzie gipsu na głębokości 2+3 cm (TK - kalcyt, G - gips, Q - kwarc)

Fig. 6b. X-ray pattern of the concrete sample from the pillar 2 concrete cover in the gypsum store at the depth of 2+3 cm (TK - calcite, G - gypsum, Q - quartz)

W celu ustalenia stopnia zaawansowania długotrwałych procesów korozyjnych, oznaczono jakościowy skład fazowy dwóch próbek betonu, pobranych z zewnętrznej warstwy dwóch słupów 1 i 2, z głębokości 2÷3 cm. Dyfraktogramy tych próbek pokazano na rysunkach 6a i 6b.

Dominującymi fazami, powstałymi pod wpływem środowiska zewnętrznego, są gips i kalcyt. Długotrwały proces karbonatyzacji doprowadził do całkowitego braku portlandytu w obu badanych próbkach, pochodzących z zewnętrznych warstw betonu. Równocześnie brak ettringitu i wtórna krystalizacja gipsu wskazuje na znaczny spadek pH, prawdopodobnie do poziomu bliskiego 7, jak to podaje dla gipsu Lea (9). Obniżoną wartość pH betonu potwierdzono także za pomocą fenoloftaleiny. Trzeba jeszcze przypomnieć, że dwutlenek węgla powoduje rozpad ettringitu, a prze-

(Fig. 7 and 8). It can be presumed that high degree of carbonisation caused the decomposition of C-S-H phase, which gave in turn the decrease of strength and of concrete compactness.

On the basis of the test results, it can be concluded that the concrete pillars on coal store were under strong attack of carbon dioxide, but in the gypsum store also under intensive sulphate corrosion. The simultaneous attack of carbon dioxide and sulphate ions caused a very deep carbonisation of concrete in pillars, which is proved by the presence of calcite in concrete, even on the depth over 6 cm. The range of this forms of corrosion were increased by the frost.

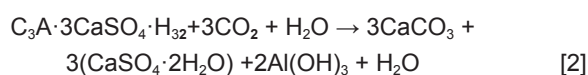
High concrete damage, increase of porosity and permeability and chiefly the decrease of pH in pore solution, caused the steel corro-



Rys. 8. Zaawansowana korozja zbrojenia w słupie 2 na składowisku gipsu

Fig. 8. Advanced reinforcement corrosion of pillar 2 in the gypsum store

bieg tego procesu można opisać uproszczonym równaniem:



Beton w składzie gipsu utracił spistość, łatwo odpajał się, a nawet odpadał od zbrojenia, odsłaniając jego mocno skorodowaną powierzchnię (rys. 7 i 8). Można przypuszczać, że zaawansowany proces karbonatyzacji spowodował częściowy rozpad fazy C-S-H, co pociągnęło za sobą spadek wytrzymałości i zwartości betonu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że konstrukcje betonowe składowiska węgla znajdowały się pod silnym działaniem dwutlenku węgla, natomiast na składowisku gipsu były narażone również na intensywną korozję siarczanową. Połączenie tych dwóch form korozji doprowadziło do bardzo głębokiej karbonatyzacji betonu w słupach, na co wskazuje występowanie w betonie kalcytu, nawet na głębokości przekraczającej 6cm. Zakres tych form korozji został spotęgowany działaniem mrozu.

Znaczne zniszczenie betonu, wzrost jego porowatości i przepuszczalności, a przede wszystkim spadek pH roztworu w porach, doprowadziło do korozji stali, a w związku z większą objętością rdzy do odpadania betonu od prętów zbrojeniowych. Nasuwa się równocześnie uwaga, że spełnienie przez beton funkcji wyznaczonej projektem sprzed ponad pięćdziesięciu lat pozwala nawet dzisiaj ocenić korzystnie jego trwałość.



Rys. 7. Uszkodzenia słupa 1 w składzie gipsu. Z prawej strony słupa widoczna hałda gipsu

Fig. 7. Damaged pillar 1 in the gypsum store. On the right side the heap of gypsum is visible



Rys. 9. Słupy zasypane hałdą gipsu

Fig. 9. Pillars covered by gypsum heap

sion, and due to the rust higher volume, to concrete falling off. The remark can be done that the fulfilling by concrete its function by fifty years of exploitation means good durability of this construction.

4. Conclusions

1. The influence of environment during long exploitation of concrete construction of unroofed hall caused the high damage of concrete due to carbonisation.
2. In the gypsum store additionally the strong sulphate corrosion take place, which caused deeper concrete damage. The increase of concrete permeability linked with these two forms of corrosion caused much deeper concrete carbonization in pillars, which, depth in some cases exceeded 6 cm.

4. Wnioski

1. Wpływ środowiska w warunkach długotrwałej eksploatacji konstrukcji betonowej niezadaszonej hali doprowadził do znacznego zniszczenia betonu w wyniku karbonatyzacji.
 2. Natomiast na składowisku gipsu wystąpiła dodatkowo znaczna korozja siarczanowa co pogłębiło zniszczenie betonu. Wzrost przepuszczalności betonu spowodowany tymi dwoma rodzajami korozji doprowadził do znacznie głębszej karbonatyzacji słupów, która przekroczyła w szeregu przypadków 6 cm.
 3. Spadek pH roztworu w porach betonu zniszczył warstwę pasywną na stali, co spowodowało utworzenie rdzy i odpadanie betonu od prętów zbrojeniowych.
 4. Na tle uzyskanych wyników występuje celowość zewnętrznej ochrony betonu na otwartych składowiskach gipsu w celu wyeliminowania korozji siarczanowej.
3. The decrease of pH of pore solution caused the destruction of the steel passive layer which was linked with rust formation and concrete falling off from reinforcement.
 4. On the background of the experimental results it is evident that in the case of gypsum unroofed stores the surface of concrete must have anticorrosion protection.

Literatura / References

1. A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN 2002.
2. G. Collett, N. J. Crammond, R. N. Swamy, J. H. Sharp, The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite, *Cem. Concr. Res.* **34**, 1599 (2004).
3. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, Polski Cement 2010.
4. PN-EN 206-1 :2003: Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
5. PN-88/B-01807 Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie, Konstrukcje betonowe i żelbetowe, Zasady diagnostyki konstrukcji.
6. R. Sersale, R. Cioffi, B. Vito, G. Frigione, F. Zenone, Sulfate attack of carbonated and uncarbonated Portland and blended cement mortars, 10th ICCO, **4**, 7, Gothenburg (Sweden) June 1997.
7. S. Pagliolico, L. Cussino, F. Curcio, R. Ferrari, Effect of the carbonation on 54-years old concrete road pavement, 10th ICCO, **4**, 6 Gothenburg (Sweden) June 1997.
8. J. I. Drever, The Geochemistry of Natural Waters, Surface and Groundwater Environments, 3rd ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1997.
9. F. M. Lea, Chemistry of Cement and Concrete, Chemical Publishing Company, New York 1971.
10. P. K. Mehta, Mechanism of sulphate attack on Portland cement concrete – Another look, *Cem. Concr. Res.*, **13**, 401 (1983).
11. D. Damidot, F. P. Gasser, Thermodynamic investigation of the Ca-O-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O, *Cem. Concr. Res.*, **22**, 221 (1992).
12. J. Cowie, F. P. Glasser, The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide, *Adv. Cem. Res.*, **15**, 4 (1991/2).
13. R. S. Gollop, H. F. W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack III, Sulfate-resisting Portland cement: Reactions with sodium and magnesium sulfate solutions, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 7, 1581, (1995).