

Barbara SŁOMKA-SŁUPIK\*

Politechnika Śląska

## ANALIZA ZMIAN SKŁADU FAZ SIARCZANOWYCH W ZHYDRATYZOWANYM ZACZYNIIE CEMENTU HUTNICZEGO

**Streszczenie.** Zbadano skład fazowy wybranych warstw próbki z cementu hutniczego, poddanej 25-dobowej immersji w nasyconym roztworze wodnym chlorku amonu. Dość zadziwiające okazało się stwierdzenie obecności thaumasytu. Dyfraktogramy wskazują, że występuje on w mieszaninie z ettringitem. Potwierdzono, że  $C_3S\bar{S}CH_{15}$  powstaje na matrycy  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ , czemu towarzyszy ubytek CH. Wykryto również gips i bassanit. Analizy XRD uwiarygodniono obserwacją pod SEM.

## THE ANALYSIS OF SULPHATE PHASES IN HYDRATED SLAG CEMENT PASTE

**Summary.** Phase composition of selected layers of slag cement specimen after 25 days immersion in saturated solution of  $NH_4Cl$  was examined. A detection of thaumasite was a little bit astonishing. But it can be observed, also as a mixture with ettringite on diffractograms. It was confirmed that  $C_3S\bar{S}CH_{15}$  forms on the  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  matrix, which is accompanied with CH loss. Gypsum and anhydrite was also detected. The XRD analyses are authenticated by SEM observations.

### 1. Wstęp

Duże zagrożenie korozyjne żelbetowych kanałów i zbiorników oczyszczalni ścieków stanowią jony  $NH_4^+$  i  $Cl^-$ . Występują one w wysokich stężeniach w wodach odciekowych ze składowisk odpadów oraz w wodach odpadowych z zakładów azotowych i z zakładów koksochemicznych [1]. Pomimo to, jest mało prac doświadczalnych zajmujących się oddziaływaniem chlorku amonu na matrycę cementową. Stwierdzono między innymi słabo widoczne złuszczenia krawędzi kształtek próbnych, co jest typowe w przypadku korozji ługującej [2]. W związku z tym przeprowadzono badania zmian składu fazowego w kolejnych warstwach

\* Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Adam Zybur.

zaczynu, położonych w coraz większych odległościach od powierzchni próbki. Próbkę zaczynu z cementu hutniczego, dojrzewającą przez trzy miesiące w wodzie wapiennej, umieszczono w nasyconym roztworze chlorku amonu.

Na dyfraktogramach rentgenowskich zauważono, że zachodzi spadek zawartości ettringitu. Jest to spowodowane wnikaniem roztworu agresywnego do zaczynu. Celowe wydaje się więc zbadanie, jakie fazy powstają jego kosztem.

W literaturze spotkać można prace mówiące o przemianie ettringitu w thaumasyt. Bensted [3, 4] uważa, że jednym ze sposobów powstawania thaumasytu jest „droga woodfordytowa”, czyli z ettringitu przez roztwór stały ettringitu z thaumasystem. Thaumasyt często występuje w roztworach stałych z ettringitem [3, 5÷7]. Wiadomo również, że fazy te wykazują znaczne analogie strukturalne [4÷8], dlatego w ich identyfikacji pomocna okazuje się rentgenografia [9]. Na dyfraktogramach rentgenowskich dość łatwo można odróżnić wartości odległości  $d$  i położenia kąтового głównych refleksów tych dwóch faz. Przedstawiono je w poniższej tabelicy (tabl.1). Roztwory stałe widoczne są zazwyczaj w postaci refleksów przesuniętych wobec refleksów głównych.

Tablica 1

Porównanie odległości  $d$ , wartości położenia kąowego i intensywności w rentgenogramach ettringitu (ICDD: 00-041-1451) i thaumasytu (ICDD: 04-009-2400), wg [10, 11]

Ettringit			Thaumasyt		
Odległość $d$ , Å	Kąt, °2 $\theta$ K $\alpha$ (Cu)	Intensywność, %	Odległość $d$ , Å	Kąt, °2 $\theta$ K $\alpha$ (Cu)	Intensywność, %
9,72	9,091	100	9,56	9,242	100
5,61	15,784	76,0	5,52	16,043	28,0
3,87	22,944	31,0	3,78	23,497	32,0

Ettringit  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  i thaumasyt  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  są produktami siarczanowej korozji betonu [3, 5, 6, 8, 12]. Związki te mogą występować w pewnym zakresie w roztworach stałych. Powodują poważne uszkodzenia matrycy cementowej, dlatego analiza warunków ich powstawania i trwałości jest tym bardziej uzasadniona. Co więcej, zauważono różnorodność w stopniu zniszczenia betonu wskutek samodzielnego tworzenia się każdego z nich [3, 5, 6, 8, 13]. Powstawanie ettringitu powoduje ekspansję betonu, przyczyniając się do powstawania mikrospekkań. Thaumasyt, nie posiadając właściwości wiążących,

powoduje rozpad matrycy cementowej i spadek wytrzymałości w wyniku powstawania kosztem fazy C-S-H. Inne prace dotyczące mechanizmów niszczenia betonu w wyniku thaumasytowej korozji siarczanowej (TKS) mówią o rozpadzie matrycy cementowej w proszek, w ekstremalnych warunkach [3, 5, 7].

Wysuwane są także hipotezy stwierdzające, że thaumasyt może powstać ze składników samego cementu, bez zewnętrznego źródła siarczanów [3, 14]. Jallad i inni [14] uważają, że w zależności od pH roztworu w porach betonu thaumasyt może powstać w wyniku korozji siarczanowej, przy czym jonom siarczanowym mogą towarzyszyć np. jony amonowe lub fosforanowe. Jednakże oddziaływanie soli amonowych na próbki betonowe z równoczesnym powstawaniem thaumasytu nie zostało potwierdzone eksperymentalnie.

## 2. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowano cement hutniczy CEM III 32,5 N-LH/HSR/NA, spełniający wymagania normy PN-EN 197-1. Jego skład podano w tablicy 2. Wykonano kształtkę z zaczynu o w/c = 0,4 i wymiarach 25×25×6 cm. Okres jej hydratacji w formie wynosił 2 tygodnie, po czym została zanurzona na 3 miesiące w wodzie wapiennej. Po okresie pielęgnacji kształtkę poddano 25-dobowej immersji w nasyconym wodnym roztworze chlorku amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Jego pH wynosiło około 5. Temperatura otoczenia, w którym odbywała się immersja agresywna, nie przekraczała 10°C.

Tablica 2

Skład chemiczny cementu CEM III 32,5 N-LH/HSR/NA

Składnik	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Zawartość, %	51,95	27,87	5,55	1,63	2,56	0,71	0,33
Zawartość żużla: 54,5 %							

Do analizy zmian składu fazowego skorodowanego zaczynu cementowego przeprowadzono badania makroskopowe, mikroskopowe i dyfraktometrii rentgenowskiej.

Preparaty do badań rentgenograficznych uzyskano, ścierając powierzchnię próbek specjalnym urządzeniem, za pomocą głowicy diamentowej.

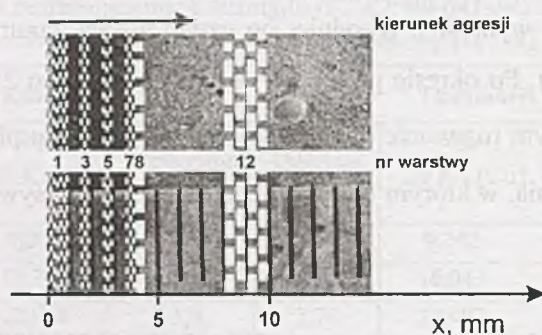
Sprawdzono wielkości uziarnienia startego zaczynu cementowego pod optycznym mikroskopem polaryzacyjnym do światła przechodzącego. Stwierdzone rozdrobnienie mieściło się we właściwym przedziale ( $2 \pm 10 \mu\text{m}$ ) do badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej.

Zastosowano dyfraktometr firmy PANalytical X'PERT PRO MPD z anodą miedzianą (45 kV, 35 mA). Do identyfikacji refleksów wykorzystano oprogramowanie HighScore firmy PANalytical i bazę danych PDF-2 ICDD.

Ponadto, zgład szlifowany napyłony platyną obserwowano pod skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM), wykonano również analizę EDS.

### 3. Wyniki badań

Na przełamach wykonanych od razu po wyjęciu próbki z roztworu zauważono, że strefa powierzchniowa cechuje się dużo ciemniejszym kolorem niż rdzeń (rys. 1).

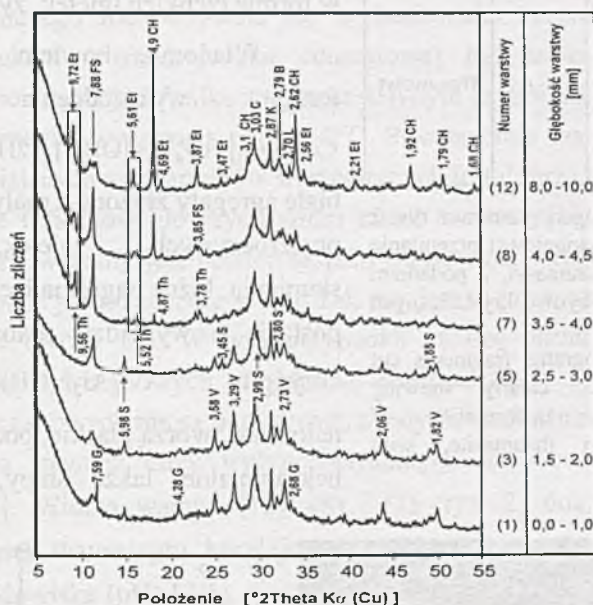


Rys. 1. Zdjęcie przełamu zhydratyzowanego zaczynu z cementu hutniczego wykonane po 25 dobach immersji w roztworze  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Umieszczenie badanych warstw na głębokości  $x$   
 Fig. 1. The picture of hydrated slag cement fracture after 25 days of immersion in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution. Presentation of examined layers

Makroskopowo stwierdzono więc wyraźnie zaznaczoną granicę frontu wnikania roztworu agresywnego ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) na głębokości ok. 3,8 mm (rys. 1). Po naturalnym wyschnięciu próbki strefa brzegowa stała się dużo jaśniejsza od rdzenia, który pozostał niezmienny. Strefa brzegowa jest strefą zniszczoną, świadczy o tym między innymi brak portlandytu (wg rys. 2). Na podstawie tych obserwacji przyjęto grubości kolejno

po sobie ścieranych warstw skorodowanego zaczynu. Do badań składu fazowego wybrano jedynie 6 warstw, w których spodziewano się wystąpienia różnic. Ich umieszczenie i grubości podano na rys. 1 i na rys. 2. Każdą warstwę zebrano z obszaru ok. 385 cm<sup>2</sup>.

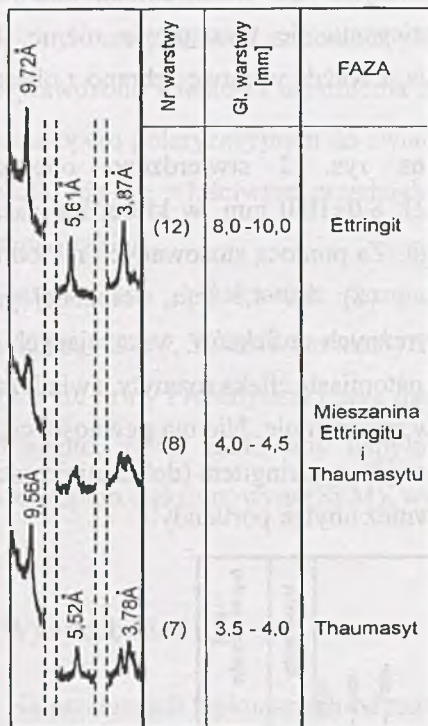
Na rentgenogramach przedstawionych na rys. 2 stwierdzono obecność następujących faz. W warstwie najgłębszej (12): 8,0÷10,0 mm, w której nie zaszły widoczne zmiany korozyjne, jest obecny ettringit. Za pomocą stosowanych metod nie wykryto nawet śladów thaumasytu. W warstwie (8): 4,0÷4,5 mm, położonej przy granicy frontu od strony rdzenia, nie ma wyraźnych refleksów wskazujących na obecność ettringitu i thaumasytu, widoczny jest natomiast refleks rozmyty, świadczący najprawdopodobniej o współistnieniu tych faz w mieszaninie. Nie ma pewności co do wykrycia w tej warstwie roztworu stałego thaumasytu z ettringitem (dokładniej zostało to przedstawione na rys. 3). Zauważalny jest również ubytek portlandytu.



Rys. 2. Porównanie widm XRD stref z wybranych głębokości próbki. Oznaczenia: Et – ettringit, Th – thaumasyt, G – gips, S – bassanit (półwodny gips), FS – Friedela sól, CH – portlandyt, V – wateryt, C – kalcyt, K – akermanit, L – celit, B – belit

Fig. 2. The XRD patterns of layers from selected paste specimen depths

W warstwie (7): 3,5÷4,0 mm, położonej przy granicy frontu od strony strefy brzegowej, wykryto thaumasyt. Stwierdzono, że w warstwie (5): 2,5÷3,0 mm i w warstwie (3): 1,5÷2,0 mm, dominującą fazą siarczanową jest bassanit. Siarczany generalnie są dobrze rozpuszczalne, więc prawdopodobnie pozostała ich część



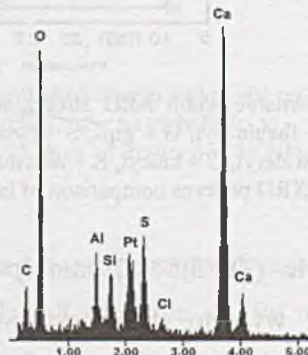
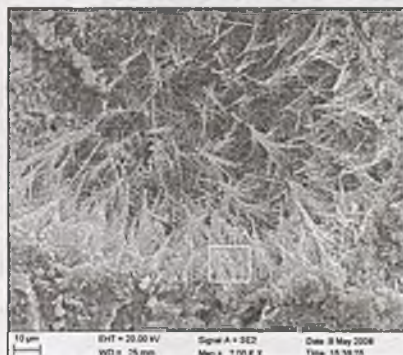
Rys. 3. Fragmenty rentgenogramów z rys. 2 świadczące o stopniowej przemianie ettringitu w thaumasyt, z podaniem odległości  $d$  obydwu krystalicznych faz

Fig. 3. X-ray diffractograms fragments cut from Fig. 2. clearly showing progressively transformation of ettringite into thaumasite, with  $d$ -spacings

znajduje się w fazie amorficznej. W przypowierzchniowej warstwie (1):  $0,0 \div 1,0$  mm obok kalcytu, waterytu i aragonitu występuje nadal bassanit. Potwierdzono obecność gipsu.

Posługując się wynikami z badań XRD na danej głębokości, starano się wyszukać pod SEM i potwierdzić analizą EDS roztwór stały lub mieszaninę ettringitu z thaumasystem. Prawdopodobnie wykryły one w porze powietrznej w formie cienkich igiełek, żyłek (rys. 4).

Wiadomo, bowiem że najczęstsze formy wykształcenia thaumasytu  $\text{Ca}_3[\text{CO}_3|\text{SO}_4|\text{Si}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  to śnieżno-białe agregaty złożone z małych, delikatnych, przezroczystych igiełek, krzaczaste skupienia, luźne nagromadzenia igiełek, zbite postaci o wyglądzie alabastru. Kryształy ettringitu  $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4|\text{SO}_4]_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  natomiast tworzą płaskie, podwójne piramidy heksagonalne, także słupy, promieniście



Rys. 4. Mieszana ettringitu i thaumasytu. Analiza z mikroobszaru zglądu

Fig. 4. Mixture of ettringite and thaumasite. Analysis of micro-region of flat-section

zebrane włókna, bardzo drobne igiełki o jedwabistym połysku, mlecznobiałe lub bezbarwne [7, 15]. Nie wykryto thaumasytu w formie ziarnistych skupisk, wg [12].

#### 4. Analiza wyników badań

Dyfraktogramy (rys. 2, rys. 3), przedstawiające składy fazowe wybranych warstw badanej próbki, zdecydowanie różnią się od siebie. Dość nieoczekiwane okazało się wykrycie thaumasytu w mieszaninie z ettringitem. Wydaje się jednak, że warunki sprzyjające powstawaniu thaumasytu są ciągle przedmiotem wielu dyskusji. Generalnie wiadomo, że jest on produktem korozji siarczanowej w obecności jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  i dostępności jonów krzemianowych. Najczęściej powstaje w temperaturze niższej od  $15^\circ\text{C}$ , z fazy C-S-H, w warunkach normalnego ciśnienia [3, 4, 6, 12, 14, 16]. W opisywanym badaniu immersja próbki ze zhydratyzowanego zaczynu z cementu hutniczego nie odbywała się w środowisku roztworu siarczanowego, a dodatkowo układ (roztwór-próbka cementowa) był izolowany na wypadek wystąpienia karbonatyzacji. Wynika z tego, że jedynym czynnikiem sprzyjającym była temperatura otoczenia, wynosząca około  $10^\circ\text{C}$ . Powstawanie thaumasytu z ettringitu na skutek zmieniających się warunków wewnętrznych jest dobrze widoczne. Świadczy o tym położenie refleksów głównych widm trzech warstw: (12), (8) i (7) (rys. 3). Na widmie (8) zauważalny jest pewien stopień transformacji ettringitu w thaumasyt. Niestety, nie można jednoznacznie stwierdzić, czy jest to już roztwór stały czy raczej mieszanina tych dwóch faz. W tym przypadku analizę utrudnia fakt niewielkiej zawartości jonów siarczanowych w składzie cementu (tabl. 2). To powoduje, że refleksy faz siarczanowych nie są intensywne, a jedynie zauważalne.

Potwierdzono również duży wpływ portlandytu na obecność i powstawanie thaumasytu [11]. Widma warstw (12), (8) i (7) (rys. 2) dokładnie pokazują, że zwiększenie ilości thaumasytu koreluje z ubytkiem portlandytu. Im wyższa jest alkaliczność środowiska ( $\text{pH} \geq 12,5$ ), tym większe jest prawdopodobieństwo powstania i trwałości thaumasytu [16]. Natomiast staje się on nietrwały przy  $\text{pH} < 8$  [17]. Fakt sukcesywnego spadku odczynu na głębokości zaczynu wskutek wnikania roztworu agresywnego potwierdzono również ubytkiem ettringitu, który staje się niestabilny już przy  $\text{pH} < 10,7$  [18]. Wiadomo, że thaumasyt jest trwalszy od ettringitu w środowisku o niższym odczynie [5], co również wyjaśniałoby kształt przedstawionych widm XRD (rys. 2). W warunkach niskiego pH ekspansywny, wtórny gips staje się dominującą i ostatnią fazą siarczanową w tym układzie [16]. Krystalizacja gipsu przy braku CH ma miejsce wskutek dekalcyfikacji fazy C-S-H, ale również przy  $\text{pH} \leq 8,0$  na koszt gipsu rozpuszcza się thaumasyt [16]. Możliwe jest, że etap przygotowywania

preparatów do badań XRD przyczynił się do pewnych zmian składu fazowego. Ścieranie generuje chwilowy wzrost temperatury, więc mogło dojść do dehydratacji gipsu, o czym świadczy wykrycie bassanitu w warstwach strefy brzegowej. Dodatkowo na tym etapie badań nieizolowanych od powietrza atmosferycznego najprawdopodobniej zaszła karbonatyzacja wolnego wapna pochodzącego z procesów dekalcyfikacji głębszych warstw zaczynu i w efekcie dyfuzji jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w kierunku warstw zewnętrznych. CaO jest związkiem wysoce reaktywnym, nie został stwierdzony na dyfraktogramach. Za Benstedem [9] można również stwierdzić, że duża ilość węglanu wapnia w warstwach strefy brzegowej może w jakimś stopniu być efektem tego, że przy pH około 7 thaumasyt jest nietrwały i ulega rozpadowi z utworzeniem wtórnego kalcytu.

O częściowym przekształcaniu ettringitu w thaumasyt świadczy również zauważalna krystalizacja soli Friedela  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . W strefie nienaruszonej (12) istniał już jej roztwór stały. Przyrost fazy FS (widma (7) i (8)) można wytłumaczyć budową struktur thaumasytu i ettringitu oraz sposobem zarodkowania thaumasytu z ettringitu. Otóż struktura ettringitu zbudowana jest z kolumn cylindrycznych  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ , a cząstki  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{O}$  rozmieszczone są w sposób uporządkowany w kanałach pomiędzy kolumnami. Thaumasyt zaś cechuje się tym, że krzem ( $\text{Si}^{4+}$ ) zastępuje glin ( $\text{Al}^{3+}$ ) w kolumnach, a  $2\text{SO}_4^{2-}$  i  $2\text{CO}_3^{2-}$  podstawiają  $3\text{SO}_4^{2-}$  i  $2\text{H}_2\text{O}$  w kanałach [12, 13]. Topochemiczna wymiana glinu na krzem i jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  zachodzi na najbardziej zewnętrznych warstwach molekularnych pojedynczych kryształów ettringitu. Ettringit stanowi więc źródło heterozarodków thaumasytu [6, 8]. W związku z tym do powstawania thaumasytu przyczynia się również obecność reaktywnego glinu w ettringicie, któremu przypisuje się duże znaczenie w tej przemianie [12]. Jednak  $\text{Al}^{3+}$  nie wchodzi w skład thaumasytu i jako wolny jon zaczyna budować FS. Ubytek ettringitu przyczynia się więc do przyrostu krystalicznej fazy FS.

## 5. Podsumowanie i wnioski

Głównym celem pracy jest wykazanie, że w środowisku nasyconego roztworu chlorku amonu siarczan – thaumasyt, może powstać ze składników samego cementu, bez udziału zewnętrznego źródła siarczanowego. Istotnym jej elementem jest również



potwierdzenie sposobu powstawania thaumasytu na zasadzie epitaksjalnego wzrostu w wyniku heterogenicznego zarodkowania na powierzchni ettringitu.

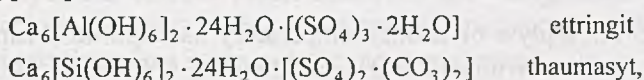
Rentgenowska identyfikacja faz krystalicznych w analizowanym przypadku jest utrudniona ze względu na bardzo duży udział fazy amorficznej. Jest ona główną fazą w badanym materiale (ok. 60%). Znacznie podniesione tło widm XRD może maskować większość kryształów, zestawiono jednak najważniejsze wnioski:

1. Wodorotlenek wapnia zostaje rozpuszczony na koszt powstającego thaumasytu.
2. Thaumasyt powstaje wskutek stopniowej transformacji ettringitu.

Skoro badania potwierdziły, że thaumasyt powstaje kosztem portlandytu, to wynika stąd, że zjawisko dekalcyfikacji betonu jest nieodzowne w procesie tworzenia thaumasytu – w odpowiednich warunkach środowiskowych.

Na widmach XRD warstw ułożonych według głębokości ich położenia można zauważyć postęp różnych frontów reakcyjnych degradacyjnych, frontów przekształcania faz krystalicznych. Możliwe, że w przypadku krótszego trwania immersji związki wykryte głębszych warstwach opisanego badania zostałyby zidentyfikowane w warstwach bliższych brzegowi próbki. Na tej podstawie można przedstawić hipotezę, że wskutek wnikania roztworu wodnego chlorku amonu hydraty siarczanowe cementu hutniczego przeobrażają się według kolejności: ettringit → mieszanina lub roztwór stały Et-Th → thaumasyt → (bassanit → bassanit +) gips, a głównym decydującym czynnikiem jest odczyn. Jednak, żeby to potwierdzić, należałoby wykonać dodatkowe badania w innym czasie immersji tej samej soli.

Interesujący jest fakt, że choć obydwa związki mają bardzo podobną strukturę krystalograficzną [3÷9]:



to jednak efekty korozji powodowane ich niesymultanicznym działaniem różnią się znacznie. Dlatego ważne jest badanie warunków powstawania tych dwóch związków, a w szczególności ich mieszanin i roztworów stałych. Głównie chodzi o stwierdzenie, do której fazy mieszanina lub roztwór stały jest bardziej zbliżony składem. Wniosek ten może stać się bardzo istotny podczas szacowania skali przewidywanego zniszczenia. Okazuje się bowiem, że w ocenach stanu korozyjnego budowli thaumasyt jest często pomijany.

## BIBLIOGRAFIA

1. Janosz-Rajczyk M.: Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych. Seria: Monografie, nr 102, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.

2. Lea F.M.: The action of ammonium salts on concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 17, No. 52, 1965, p. 115-116.
3. Bensted J.: Thaumasyt. Część 1: Droga do powszechnie przyjętego zrozumienia. Cement Wapno Beton, nr 4, 2007, s. 165-178.
4. Bensted J.: Thaumosite – direct, woodfordite and other possible formation routes. Cement and Concrete Composites, Vol. 25, 2003, p. 873-877.
5. Macphee D.E., Barnett S.J.: Solution properties of solids in the ettringite-thaumosite solid solution series. Cement and Concrete Research, Vol. 34, 2004, p. 1591-1598.
6. Köhler S. et al.: Effect of ettringite on thaumasite formation. Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, p. 697-706.
7. Barnett S.J. et al.: XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. Cement and Concrete Research, Vol. 32, 2002, p. 719-730.
8. Collepardi M.: Thaumasite formation and deterioration in historic buildings. Cement and Concrete Composites, Vol. 21, 1999, p. 147-154.
9. Bensted J.: Thaumasyt. Część 2: Pochodzenie, aktualizacja i dyskusja związana z Raportem Grupy Ekspertów dotyczącej thaumasytu. Cement Wapno Beton, nr 5, 2007, s. 248-260.
10. Edge R.A., Taylor H.F.W.: Crystal Structure of Thaumasite,  $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ . Acta Crystallographica, Sect. B 27, 1971, p. 594-601.
11. Moore A.E., Taylor H.F.W.: Crystal Structure of Ettringite,  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)_3$ . Acta Crystallographica, Sect. B 26, 1970, p. 386-393.
12. Chądzyński S.: Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową. CWB, nr 4, 2005, s. 204-214.
13. Yang R., Buenfeld: N. R.: Microstructural identification of thaumasite in concrete by bse imaging at low vacuum. Cem. & Con. Res., vol. 30, 2000, p.775-779.
14. Jallad K. N. et al.: Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels. Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, p. 433-437.
15. Modenbach O., Sussieck-Fornefeld C.: Minerale. Świat Książki, Warszawa 1995.
16. Schmidt T. et al.: A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. Cement and Concrete Research, Vol. 38, 2008, p. 337-349.
17. Zhou Q. et al.: The role of pH in thaumasite sulfate attack. Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, p. 160-170.
18. Kurdowski W.: Chloride corrosion in cementitious system. Structure and Performance of Cements, Spon Press, London & New York, 2002, p. 295-309.