



Dr hab. inż. MAREK GAWLICKI, [gawlic@agh.edu.pl](mailto:gawlic@agh.edu.pl)  
Dr inż. RADOSŁAW MRÓZ, [rmroz@agh.edu.pl](mailto:rmroz@agh.edu.pl)  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

## USZKODZENIA KONSTRUKCJI BETONOWYCH JAKO REZULTAT TWORZENIA THAUMASYTU

### THE CONCRETE CONSTRUCTION DAMAGE AS RESULT OF THAUMASITE FORMATION

**Streszczenie** Zagrożenia betonów w wyniku tworzenia się w nich thaumasytu są mało znanym typem korozji, której konsekwencje są trudne do przewidzenia i w określonych warunkach mogą doprowadzić do zniszczenia całej konstrukcji. W pracy opisano mechanizmy powstawania thaumasytu w zaprawach i betonach cementowych oraz przedstawiono wyniki badań wpływu, jaki na tworzenie się thaumasytu wywierają zmiany zawartości w cementach powszechnego użytku glinianu trójwapniowego –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz węgla wapnia. Zaprezentowano również przykłady uszkodzeń konstrukcji budowlanych, będących rezultatem „korozji thaumasytowej”.

**Abstract** The hazards for concretes as a results of thaumasite formation are no well know corrosion type. The consequences are difficult to predict, and in specified conditions they can provide to total construction destruction. In this work the thaumasite formation mechanisms in cement mortars and concretes are described. There are presented the results of influence of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  and calcium carbonate content changing in common cements on thaumasite formation. Also there are showed the examples of constructions damages, which were results of “thaumasite corrosion”.

### 1. Wprowadzenie

Jednym z zagrożeń, na jakie narażone są konstrukcje betonowe jest utrata projektowych właściwości użytkowych betonów spowodowana oddziaływaniem agresywnych czynników zewnętrznych lub niepożądanych przemian i reakcji chemicznych następujących wewnątrz betonów. W początkowej fazie procesy te przebiegają z niewielką szybkością, lecz ich konsekwencje, zwłaszcza, gdy zmiany właściwości użytkowych betonów nie zostaną zauważone dostatecznie wcześnie, mogą doprowadzić do uszkodzenia, a nawet zniszczenia konstrukcji narażonej na takie działania. Sytuacja jest groźna szczególnie wtedy, gdy przyczyny i mechanizm zaistniałych zagrożeń są mało znane lub, co gorsza, powodujące je czynniki zostały źle zidentyfikowane.

Czy jednak, niemal 200-letnia historia cementu portlandzkiego i wytwarzanych z jego udziałem betonów, nie stanowi gwarancji, że wszystkie tego typu niebezpieczeństwa, realnie zagrażające konstrukcjom betonowym zostały poznane w sposób co najmniej dostateczny?

Otóż, odpowiedź na to pytanie nie jest ani prosta, ani jednoznaczna, gdyż na przestrzeni lat, jakie minęły od daty zgłoszenia historycznego patentu przez Josepha Aspdina [1], wielora-

kim przeobrażeniom ulegał zarówno cement portlandzki, jak też zmieniły się warunki eksploatacji konstrukcji betonowych.

W okresie ostatnich kilku lat obserwuje się znaczne przyspieszenie tempa zmian cementów powszechnego użytku. Restrykcyjne ustawodawstwo Unii Europejskiej zmusza producentów cementu do coraz większego ograniczania emisji dwutlenku węgla. Konsekwencją takich działań jest między innymi postępujące zmniejszanie się udziału cementu portlandzkiego CEM I w całkowitej masie produkowanych cementów oraz wzrost ilości cementów mieszanych zawierających obok klinkieru portlandzkiego inne składniki główne (dodatki mineralne) – popioły lotne, granulowany żużel wielkopiecowy oraz wapień. Nie można wykluczyć, że do cementów zostaną wprowadzone również wapienne popioły lotne, które nie były dotychczas stosowane w Polsce, mimo, że norma PN-EN 197-1 [2] zezwalała na ich wykorzystywanie jako składnika głównego cementów powszechnego użytku (cementy CEM II W). Wzrośnie zapewne również produkcja cementów wieloskładnikowych oraz portlandzkich cementów wapiennych CEM II LL i CEM II L. Cementy te na rynkach państw trzecich nie budzą zastrzeżeń, jednak wykonane z nich betony eksploatowane są w odmiennych warunkach klimatycznych niż warunki panujące w Polsce. Nie można wykluczyć, że dokonujące się zmiany składu cementów mogą zwiększyć prawdopodobieństwo wystąpienia w betonach zjawisk, które dotychczas w Polsce nie były identyfikowane. Jednym z takich zjawisk jest „korozja thaumasytowa”, stanowiąca mało dotychczas znaną formę korozji siarczanowej betonów.

Destrukcja betonów w wyniku tworzenia się thaumasytu [3] ma inny charakter niż niszczenie betonu na skutek powstania w nim wtórnego ettringitu i gipsu – „typowych” produktów zaawansowanej korozji siarczanowej betonów cementowych. Dobrze wykształcone krystaliczne formy ettringitu i gipsu zajmują znacznie większe objętości niż substraty reakcji chemicznych prowadzących do ich powstania. W wyniku tych różnic następuje generowanie naprężeń rozciągających, które obniżając wytrzymałość betonu, mogą doprowadzić do zniszczenia konstrukcji. W przypadku tworzenia się thaumasytu nie obserwuje się znaczących naprężeń w betonie, następuje natomiast przekształcanie się stwardniałego zaczynu cementowego w niespójną masę, co jest równoznaczne z zanikiem podstawowych funkcji, jakie w betonie spełnia stwardniały zaczyn cementowy. Początkowo wzrasta porowatość betonu, następnie beton traci spójność, łatwo się wykrusza, odsłaniając swe głębsze warstwy i zbrojenie, co dodatkowo przyspiesza procesy destrukcyjne. O tym, że obecność thaumasytu w betonie stanowi ważny problem, a zagrożenia wynikających z korozji thaumasytowej nie należy lekceważyć świadczą między innymi raporty powołanej w Wielkiej Brytanii specjalnej grupy badawczej – *Thaumasite Expert Group* (TEG) [4, 5].

W Polsce nie udokumentowano dotychczas przykładów zniszczeń konstrukcji betonowych w wyniku utworzenia się w nich znaczących ilości thaumasytu. Wydaje się jednak, że warunki klimatyczne w naszym kraju na tyle sprzyjają korozji tego typu, że pozostaje to kwestią czasu i odpowiednio rozbudowanego systemu monitoringu.

Celem referatu jest prezentacja mechanizmów powstawania thaumasytu oraz omówienie wpływu, jaki na jego tworzenie wywierają węglan wapnia –  $\text{CaCO}_3$  oraz glinian trójwapniowy –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) zawarte w zaczynach cementowych. W pracy przedstawiono również szereg przykładów korozji thaumasytowej.

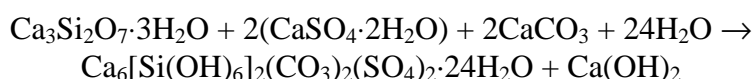
## 2. Mechanizm tworzenia się thaumasytu w betonach cementowych

Większość autorów określa thaumasyt jako złożoną sól wapniową – uwodniony siarczano-węglano-krzemian wapnia, przypisując mu wzór:  $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6]\cdot\text{CO}_3\cdot\text{SO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [3]. W warunkach naturalnych thaumasyt występuje

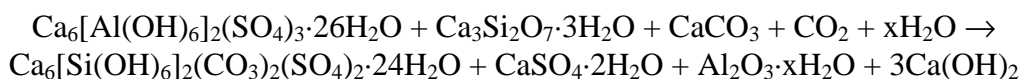
bardzo rzadko. Tworzy drobnokrystaliczne żyłki zbudowane ze „spilśnionej masy thaumasytowej” lub formy igłowe. Jako produkt korozji betonów thaumasyt opisany został po raz pierwszy w roku 1965. Występuje zazwyczaj obok innych produktów korozji – ettringitu, kalcytu, brucytu i gipsu. Pierwszy przypadek „korozji thaumasytowej” w Europie odnotowano w Anglii w roku 1969 w zaprawach cementowych zawierających znaczne ilości węglanu wapnia i pozostających w kontakcie z tynkiem gipsowym w warunkach niskich temperatur i dużej wilgotności [5].

Thaumasyt może powstać w wyniku bezpośredniej reakcji produktów hydratacji cementu, głównie uwodnionych krzemianów wapnia –  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (C-S-H), z węglanami i siarczanami wapnia lub drogą pośrednią poprzez sukcesywne przekształcanie się w thaumasyt woodfordytu stanowiącego roztwór stały ettringitu i thaumasytu. Proces tworzenia się thaumasytu przebiega w zawilgoconych betonach i zaprawach cementowych w temperaturze poniżej  $15^\circ\text{C}$ , przy pH wyższym niż 10,5 [3]. W zależności od warunków, thaumasyt może powstać w betonie w ilościach identyfikowalnych rentgenograficznie, już po kilku tygodniach, lub dopiero po kilku latach. Z największą intensywnością procesy tworzenia się thaumasytu przebiegają w zakresie temperatur  $0 \div 5^\circ\text{C}$  [6].

Utworzenie thaumasytu w wyniku bezpośredniej reakcji chemicznej uwodnionych krzemianów wapnia z siarczanem i węglanem wapnia można zapisać następująco:



Substratami reakcji chemicznej prowadzącej do powstania thaumasytu na „drodze woodfordytowej” są: „ettringitowy składnik” woodfordytu –  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , uwodnione krzemiany wapnia –  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , oraz węglan wapnia, dwutlenek węgla i woda. Przebieg procesu opisuje równanie:



Tworzenie się thaumasytu w betonach zachodzi zazwyczaj obydwoma drogami, w wyniku reakcji bezpośredniej oraz poprzez przekształcanie się woodfordytu. O przewadze jednego lub drugiego sposobu powstawania thaumasytu, decyduje w dużej mierze skład fazowy i chemiczny zaczynu cementowego [4]. Szybkość tworzenia się thaumasytu uzależniona jest od wielkości stosunku molowego  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  w uwodnionych krzemianach wapnia – C-S-H [7]. Przekształcaniu się woodfordytu w thaumasyt sprzyja wzrost zawartości w zaczynie wodorotlenku wapnia oraz uwodnionych glinianów, uwodnionych glinożelazianów wapnia oraz ettringitu [6]. Ograniczenie w środowisku reakcji zawartości ettringitu powoduje, że thaumasyt powstaje głównie w sposób bezpośredni.

Przeprowadzone badania wykazały, że thaumasyt może się tworzyć również w wyniku przebudowy struktury ettringitu pozostającego w kontakcie z roztworami zawierającymi znaczne ilości jonów wapnia i jonów węglanowych. Proces tworzenia się thaumasytu w takich warunkach zachodzi jednak bardzo wolno.

### 3. Wpływ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CaCO}_3$ na powstawanie thaumasytu

Odporność betonów na działanie siarczanów jest w znacznej mierze kształtowana przez porowatość zaczynów cementowych oraz skład fazowy produktów hydratacji cementów,

a zwłaszcza udział w zaczynie uwodnionych glinianów wapnia, które w opinii szeregu autorów kontrolują postęp korozji siarczanowej betonów. Wprowadzenie do układu cement – woda węglanu wapnia może w znacznym stopniu zmienić przebieg tworzenia się produktów korozji siarczanowej [8].

Chcąc dokonać oceny wpływu zawartości  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaCO}_3$  w cementach na tworzenie się thaumasytu w zaczynach cementowych przygotowano dwie serie próbek. Serię I stanowiły cementy, do przygotowania których użyto klinkieru portlandzkiego zawierającego 3%  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Natomiast cementy serii II uzyskano z klinkieru portlandzkiego o zawartości 10%  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Węglan wapnia wprowadzono do cementów w ilości 20% i 40%. Składy cementów podano w tablicy 1.

Tablica 1. Skład cementów użytych do badań

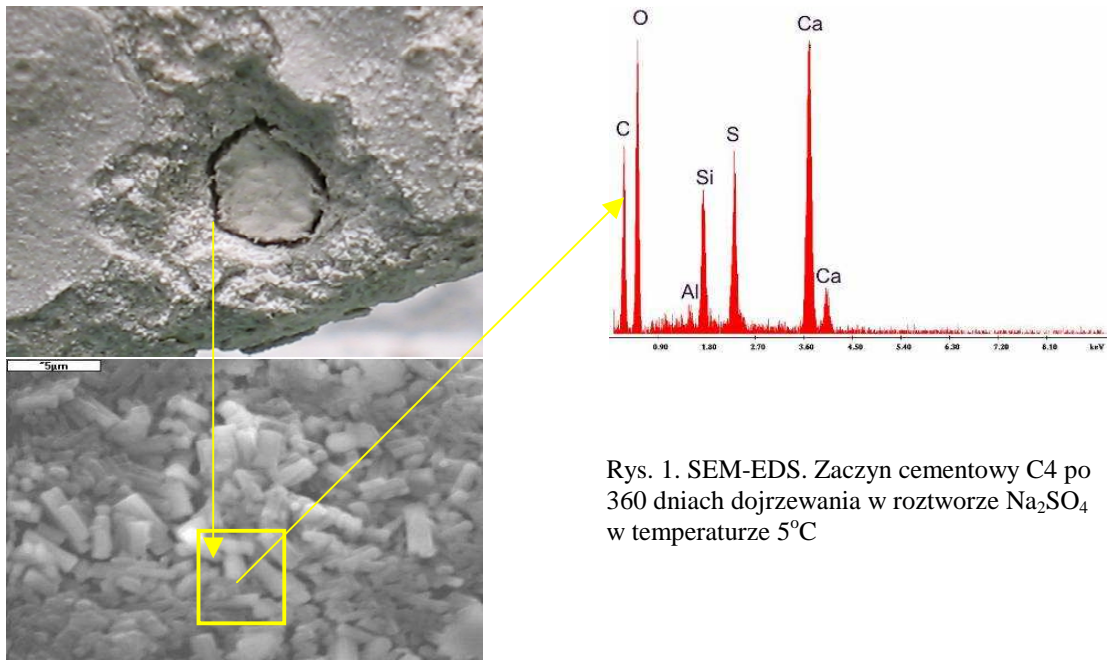
Seria	Oznaczenie próbki cementu	Skład cementu [% mas.]				Stosunek w/c
		klinkier portlandzki $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$	klinkier portlandzki $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10\%$	$\text{CaCO}_3$ o pow. właściwej wg Blaine'a $S = 3500 \text{ cm}^2/\text{g}$	gips	
I	C1	75	–	20	5	0,5
	C2	55	–	40	5	0,5
II	C3	–	75	20	5	0,5
	C4	–	55	40	5	0,5

Przedmiot badań stanowiły zaczyny i zaprawy przygotowane z cementów opisanych w tablicy 1. Próbkę przechowywano w 5% roztworze siarczanu sodu oraz w wodzie w temperaturze  $5^\circ\text{C}$  i  $20^\circ\text{C}$ . Badania obejmowały analizy fazowe wykonane metodą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD oraz obserwacje mikroskopowe SEM i analizę chemiczną w mikroobszarach EDS.

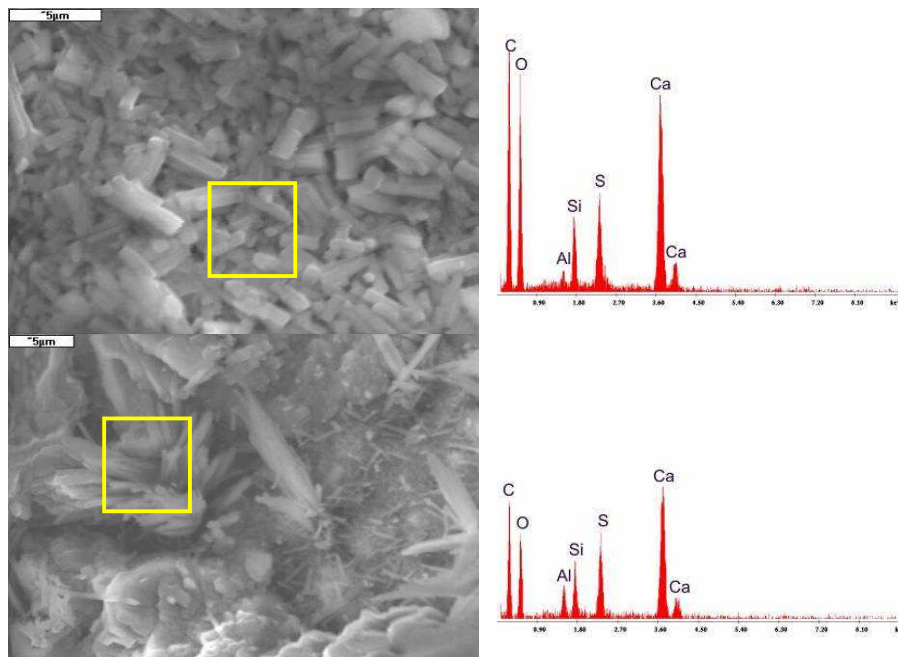
Po roku przechowywania w temperaturze  $5^\circ\text{C}$  zaczyny cementowe o niskiej zawartości  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (3%), niezależnie od ilości wprowadzonego do nich węglanu wapnia (próbki C1, C2), zarówno te dojrzewające w wodzie, jak i przechowywane w roztworze siarczanu sodu nie wykazywały obecności produktów korozji siarczanowej.

Produkty zaawansowanej korozji obserwowano natomiast w zaczynach cementowych uzyskanych z klinkierów zawierających około 10%  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , przetrzymywanych w 5% roztworze siarczanu sodu. Najwyraźniej zniszczenia zaznaczały się w zaczynach przygotowanych z cementu C4. Na odspojonych, przypowierzchniowych warstwach zaczynów i zapraw produkty korozji, tworzyły gniazdowe skupienia białej, spilśnionej masy. Analizy produktów korozji wykonane metodami XRD oraz SEM-EDS potwierdziły występowanie w nich, znacznych ilości thaumasytu przemieszanego z ettringitem.

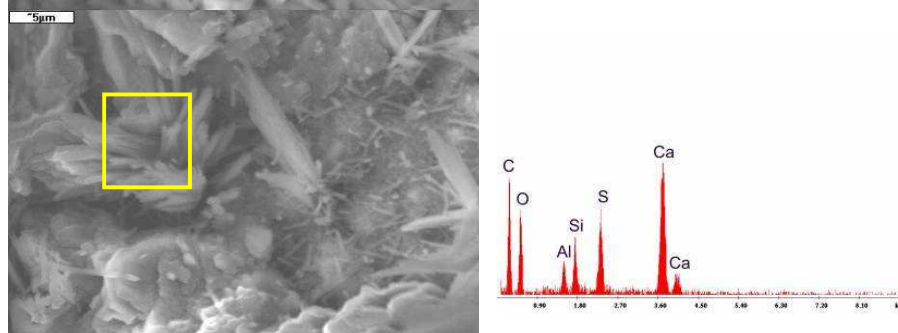
Gniazdowe skupienia ettringitowo-thaumasytowe występujące w zaczynach serii C3 i C4 charakteryzowały się różną wielkością ziaren, osiagających wymiary od kilkunastu do kilkadziesiąt  $\mu\text{m}$ . Wyniki analizy EDS sugerują, że w badanych konglomeratach ziarnowych dominuje thaumasyt. Rentgenowska analiza dyfraktometryczna XRD wykazała natomiast istnienie roztworów stałych, których skrajnymi członami są ettringit i thaumasyt. W próbkach przechowywanych w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , niezależnie od ilości wprowadzonego do nich węglanu wapnia, nie stwierdzono obecności thaumasytu. Produktami korozji tych próbek były ettringit i gips. Przykłady zdjęć omawianych produktów korozji (SEM) oraz wyniki badań EDS przedstawiono na rys.1–3.



Rys. 1. SEM-EDS. Zaczyn cementowy C4 po 360 dniach dojrzewania w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w temperaturze  $5^\circ\text{C}$



Rys. 2. SEM-EDS. Zaczyn C4 po 360 dniach dojrzewania w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w temperaturze  $5^\circ\text{C}$



Rys. 3. SEM-EDS. Zaczyn C3 po 360 dniach dojrzewania w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w temperaturze  $5^\circ\text{C}$

#### 4. Przykłady zniszczeń betonu w wyniku korozji thaumasytowej

W literaturze opisane są stosunkowo liczne przykłady zaawansowanej korozji thaumasytowej betonów wykonanych na kruszywach węglanowych oraz korozji fundamentów budynków posadowionych na gruntach wapiennych, poddanych penetracji wód gruntowych. Znaczna liczba informacji dotyczy również obecności thaumasytu w materiałach stosowanych w budownictwie drogowym oraz stabilizacji gruntów [9].

Bickley [10] podał szereg przypadków korozji thaumasytowej fundamentów budynków na północy Kanady, których część miała zaledwie 2 lata. Fundamenty tych budynków, wykonane z betonów na kruszywie węglanowym, były narażone na kontakt z wodą gruntową w okresie arktycznego lata i długotrwałe okresy oddziaływania niskich temperatur.

Utworzenie się thaumasytu stanowiło przyczynę zniszczenia fundamentów wielu wiaduktów drogowych, które posadowiono na podłożu zbudowanym ze skał węglanowych, bądź też te, do wykonania których użyto betonów zawierający kruszywo węglanowe. Przykłady takich zniszczeń podano na rys. 4.



Rys. 4. Przykłady zniszczeń spowodowanych korozją thaumasytową: odsłonięte filary wiaduktu drogowego [4]

Zniszczenia wynikające z obecności thaumasytu obserwowano również w tunelach, gdzie widoczne były białe wykwity i nacieki. Jeden z przypadków takiej korozji w tunelu kolejowym we Francji opisał szczegółowo Deloye [11]. Podobne przykłady korozji stwierdzono również w trakcie renowacji starych odcinków metra londyńskiego oraz naprawy tunelu kolejowego w Szwajcarii. Znane są również opracowania informujące o obecności thaumasytu w uszkodzonych konstrukcjach betonowych zapór wodnych.

Spektakularnym przykładem korozji thaumasytowej są zniszczenia betonowych konstrukcji Stadionu Puskasa w Budapeszcie (rys. 5).



Rys. 5. Skorodowane elementy posadowienia trybun stadionu Puskasa w Budapeszcie [12]

Utworzenie się znacznych ilości thaumasytu stanowi prawdopodobnie również przyczynę zniszczeń szeregu budynków Starego Miasta w Wieliczce (rys.6).



Rys. 6. Zniszczone fundamenty kamienicy w Starym Mieście w Wieliczce

## 5. Podsumowanie

Tworzenie się thaumasytu w betonach jest zjawiskiem niebezpiecznym, prowadzącym do przekształcenia się stwardniałego zaczynu cementowego, spajającego wszystkie elementy składowe betonu w niespójną, porowatą masę o bardzo małej wytrzymałości mechanicznej. Stanowi duże zagrożenie dla konstrukcji betonowych, gdyż mogą mu ulegać niewidoczne części budowli znajdujące się pod ziemią, co może doprowadzić do katastrofy budowlanej.

Powstawaniu thaumasytu sprzyjają wszystkie te czynniki, które są przyczyną szeroko rozumianej korozji siarczanowej betonów, między innymi: kontakt betonów z wodami bogatymi w siarczany, znaczna porowatość betonów oraz zbyt duża zawartość siarczanów w cemencie użytym do produkcji betonu. Nie są to jednak warunki wystarczające, aby powstał thaumasyt, konieczna jest obecność w środowisku reakcji znacznych ilości węglanów lub dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie, niska temperatura ( $0\div 15^{\circ}\text{C}$ ) oraz odpowiednio wysokie pH w obszarze reakcji, nie mniejsze niż 10,5. Jeżeli brak jest któregośkolwiek z wymienionych czynników, wówczas thaumasyt nie powstaje.

Tworzeniu się thaumasytu można zapobiec lub znacznie ograniczyć prawdopodobieństwo jego powstania poprzez:

- Ograniczenie do niezbędnego minimum stosunku wodno-cementowego (w/c) w mieszankach betonowych, z których wykonywane są betony narażone na działanie czynników agresywnych. Niski w/c oznacza małą porowatość ograniczając tym samym możliwości przemieszczania się cieczy w betonie i zwiększa mrozoodporność betonów, ograniczając w ten sposób prawdopodobieństwo tworzenia się rys i spękań.
- Wprowadzenie do betonu odpowiednich ilości materiałów pucolanowych lub zmielnego żużla wielkopiecowego, które to materiały spowodują powstanie dodatkowych ilości uwodnionych krzemianów wapnia o relatywnie niskim stosunku  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , uszczelniających mikrostrukturę betonów i ograniczających penetrację agresywnych roztworów w betonie.
- Stosowanie do wytwarzania betonów narażonych na korozję thaumasytową cementów zawierających ograniczone ilości alitu i glinianu trójwapniowego.

Należy podkreślić, że obserwowane uszkodzenia betonów cementowych, pomimo obecności w nich thaumasytu, nie zawsze muszą być konsekwencją korozji thaumasytowej, gdyż thaumasyt może być również produktem wtórnym, powstałym w zniszczonym już wcześniej materiale, np. w wyniku wcześniejszego utworzenia się i ekspansji ettringitu.

Praca została sfinansowana z funduszy przeznaczonych na realizację projektu badawczego R04 016 03.

### **Literatura**

1. Aspdin J.: Artificial Stone. Patent No. 5,002, 1824, w Davis A.C.: A Hundred Years of Portland Cement 1824–1924. Concrete Publications Limited, London, 1924.
2. PN-EN 197-1:2002. Cement. Część 1: Skład wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
3. Skalny J., Marchand J.M., Odler I.: Sulfate attack on concrete. Spon Press. London and New York. 2002
4. Thaumasite Expert Group: The thaumasite from of sulfate attack. Report of the Thaumasite Expert Group. DETR, Londyn, 1999
5. Bensted J. Korozja siarczanowa betonu z utworzeniem thaumazytu – stan wiedzy. Mat. Konf. Dni betonu. Tradycja i nowoczesność. Wisła 9–11 października 2006.
6. Van Aardt J.H.P., Visser S. Thaumasite formation. Cement and Concrete Research. 5. 1975.
7. Mróz R.: warunki tworzenia thaumasytu ( $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) w stwardniałym zaczynie cementowym. Praca doktorska. AGH. Kraków.
8. Torres S.M., Lynsdale C.J., Swamy R.N., Sharp J.H.: Microstructure of 5-year-old mortars containing limestone filler damaged by thaumasite. Cement and Concrete Research. 36. 2006.
9. Gouda G.R., Roy D.M., Sarkar A. Thaumasite in deteriorated soil cements. Cement and Concrete Research. 5, 1975.
10. Bickley J.A., Hemmings R.T., Hooton R.D., Balinsky J. Thaumasite related deterioration of concrete structures. Proc. of the Concrete Technology: Past, Present and Future ACI SP. 8, 1995.
11. Deloye F.X., Louarn N., Loos G. Examples of masonry analysis. The case of the Puberg Tunnel. Bull. Liaison des Ponts et Chaussees. 163, 1988.
12. Révay M., Gável V., Thaumasite sulfate attack at the concrete structures of the Ferenc Puskás Stadium in Budapest. Proceedings of the First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materiale, BRE, Garson, Wielka Brytania, 2002