

DARIA JÓZWIAK-NIEDŹWIEDZKA<sup>1)</sup>

MACIEJ SOBCZAK<sup>2)</sup>

KAROLINA GIBAS<sup>3)</sup>

## CARBONATION OF CONCRETES CONTAINING CALCAREOUS FLY ASHES

### KARBONATYZACJA BETONÓW Z DODATKIEM POPIOŁÓW LOTNYCH WAPIENNYCH

**STRESZCZENIE.** Celem badań było określenie głębokości karbonatyzacji betonów wykonanych z użyciem popiołu lotnego wapiennego. Wykonano łącznie 11 mieszanek o jednakowym współczynniku  $w/s$ , różniących się zawartością popiołu lotnego wapiennego. W pierwszej serii zastosowano pięć cementów wieloskładnikowych, wykonanych z różną zawartością pozaklinkierowych składników głównych: popiołu lotnego wapiennego, krzemionkowego oraz granulowanego żużla wielkopiecowego. W drugiej serii betonów stosowano popiół lotny wapienny frakcjonowany, stosowany jako zamiennik 30% masy spoiwa. Maksymalną głębokość karbonatyzacji w betonach oszacowano na podstawie testu fenolftaleinowego. Do określenia postępu frontu karbonatyzacji wykorzystano cienkie szlify z betonu analizowane w świetle przechodzącym w mikroskopie polaryzacyjnym. Najlepszą odporność na karbonatyzację stwierdzono w betonie z cementu, zawierającego wśród składników głównych, oprócz klinkieru, 14,3% popiołu lotnego wapiennego. Betony wykonane z dodatkiem popiołu lotnego  $W$  nie wykazały między sobą znaczących różnic w szybkości oraz głębokości karbonatyzacji, stwierdzono jednak szybszy postęp frontu karbonatyzacji w betonach z popiołem lotnym  $W$  niż w betonie bez dodatków.

**SŁOWA KLUCZOWE:** cemeny wieloskładnikowe, karbonatyzacja, popiół lotny wapienny, separacja ziarnowa popiołu.

**ABSTRACT.** The purpose of this research was to determine the carbonation depths in concrete containing calcareous fly ash. Eleven concrete mixes with the same  $w/b$  ratio and with different amounts of calcareous fly ash have been prepared in laboratory. In the test series I the mixes were produced with five blended cements containing different amounts of the following supplementary cementitious materials: calcareous fly ash, siliceous fly ash and granulated blast furnace slag. The second test series was produced with calcareous fly ash replacing 30% of the cement by weight. The maximum depth of carbonation in concrete was determined using the phenolphthalein method. The progress of the carbonation front was established by analysing polished thin sections of concrete under a polarizing microscope in transmitted light. The most resistant to carbonation was the concrete containing, beside clinker, 14.3% of calcareous fly ash as a cementitious material. The specimens of concrete containing different amounts of calcareous fly ash were compared and no significant variations were found both in the rate and depth of carbonation. On the other hand, the rate of advancement of carbonation front was higher in concrete containing calcareous fly ash as compared to the reference concrete without admixtures.

**KEYWORDS:** blended cements, calcareous fly ash, carbonation, particle size separation of fly ash.

DOI: 10.7409/rabdim.013.016

<sup>1)</sup> Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; djozwiak@ippt.pan.pl (✉)

<sup>2)</sup> Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; msobczak@ippt.pan.pl

<sup>3)</sup> Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; kgibas@ippt.pan.pl

## 1. WSTĘP

Uszkodzenia konstrukcji żelbetonowych następują wskutek korozji betonu albo zbrojenia lub korozji obu tych materiałów naraz. Stal zbrojeniowa jest podatna na korozyjne działanie wielu czynników atmosferycznych, które pozostają obojętne lub są nieszkodliwe w stosunku do betonu. Spadek wartości pH otuliny betonowej, a co za tym idzie utrata właściwości ochronnych stali, może nastąpić w wyniku oddziaływania  $\text{CO}_2$  na beton w wyniku karbonatyzacji, zjawiska zachodzącego w betonie zawsze, niezależnie od umiejscowienia danego elementu betonowego. Przebieg karbonatyzacji może mieć różną szybkość i zasięg wnikania w głąb struktury betonu. Coraz powszechniejsze jest wykonywanie konstrukcji o zmniejszonych przekrojach i ograniczanie grubości otulin betonowych, które przy jednoczesnym wykorzystaniu nowych materiałów (cementów wieloskładnikowych, dodatków mineralnych) mogą nie stanowić dostatecznej ochrony zbrojenia przed korozją. Popiół lotny wapienny W jest jednym z niestosowanych dotychczas materiałów, który przyczynia się znacznie do zwiększenia zakresu stosowania dodatków mineralnych do cementu oraz do betonu. Taki rodzaj popiołu powstaje ze spalania węgla brunatnego w energetyce. W Polsce jest produkowany w ilości około 4 mln ton rocznie.

Wyniki badań dotyczące wnikania  $\text{CO}_2$  w strukturę betonu wskazują, że głębokość karbonatyzacji zmniejsza się, gdy ilość kruszywa zastępowanego przez dodatek mineralny rośnie. Natomiast głębokość karbonatyzacji wzrasta, gdy ilość dodatku użytego zamiast cementu zwiększa się [1]. W przypadku zastąpienia cementu popiołem lotnym krzemionkowym V, całkowita ilość skarbonatyzowanych składników obniża się z powodu zmniejszenia ilości CaO, co wywołuje szybszą karbonatyzację [2]. Wpływ popiołów fluidalnych krzemionkowych na przebieg karbonatyzacji w betonie jest podobny do wpływu krzemionkowych popiołów lotnych, tj. powoduje wzrost szybkości i zasięgu karbonatyzacji [3, 4]. W betonach niższych klas lub w przypadku zastosowania wysokich poziomów stężenia  $\text{CO}_2$  proces karbonatyzacji w betonach zachodzi szybciej przy zastosowaniu popiołów lotnych [5]. Stosując 50% i więcej popiołu lotnego jako dodatku do betonu, karbonatyzuje on szybciej i osiąga większe głębokości skarbonatyzowania [5, 6]. Natomiast Swamy [7] stwierdził, że niezależnie od zastosowanego rodzaju popiołu lotnego (krzemionkowy lub wapienny) w betonie, lepszą odporność na karbonatyzację wykazują betony z popiołem niż bez dodatku popiołu. Atis także [8] zaobserwował, że

## 1. INTRODUCTION

Damage of reinforced concrete structures is caused by the deterioration of concrete and/or corrosion of rebars. The reinforcing steel is exposed to a number of external factors which, while promoting the corrosion of steel, have neutral if any at all effect on the condition of concrete. Carbonation of concrete is an unavoidable process affecting its every member at any location by reducing the pH value due to action of  $\text{CO}_2$  penetrating into the concrete and in this way impairing the protection of concrete cover to the reinforcing steel. The carbonation process advances at different rates and to different extents. There is a growing tendency to design smaller concrete cross section which entails reduced thickness of concrete cover and when, in addition, new materials are used in concrete technology (blended cements, mineral admixtures) the concrete cover may fail to provide sufficient protection of the reinforcing steel against corrosion. Calcareous fly ash W is one of such recently introduced materials which has largely contributed to the growing use of mineral admixtures to cement and concrete technology. This type of fly ash is produced from the burning of lignite in power stations. The total annual production of calcareous fly ash in Poland is ca. 4 million tons.

Results of the  $\text{CO}_2$  penetration into concrete show that the depth of carbonation decreases with the increasing amount of mineral admixture replacing the aggregate. The opposite relationship has been observed for the replacing of cement, where the growth of the substitution rate increases the depth of carbonation [1]. When siliceous fly ash V is used, the total amount of carbonates decreases due to smaller amount of CaO, which increases the rate of carbonation [2]. Similarly to the siliceous fly ash also fluidized siliceous ash increases the rate and extent of concrete carbonation [3, 4]. The rate of carbonation is also higher using fly ashes in concretes of a lower design class and at higher concentrations of  $\text{CO}_2$  [5]. Added at a replacing rate of 50% and more, fly ash increases the rate and depth of carbonation of hardened concrete [5, 6]. However, Swamy [7] concluded that both siliceous and calcareous fly ash improve carbonation resistance of concrete as compared to the reference concrete. Moreover, also Atis [8] observed that fly ash added at a 50% substitution rate increases the content of calcium carbonate as compared to the reference concrete.

Comparing the results obtained from the specimens in which 10% of cement or aggregate was replaced by mineral admixtures [9], it can be concluded that the level of

dodatek 50% popiołu lotnego do betonu powoduje powstanie większej ilości węgla wapnia w porównaniu do betonu bez popiołu.

Z porównania wyników zastąpienia 10% cementu lub kruszywa przez dodatki mineralne [9] wynika, że najmniejszą głębokość skarbonatyzowanej warstwy uzyskano w przypadku zaprawy zawierającej popiół lotny wapienny, większą w przypadku popiołu lotnego o niskiej zawartości wapnia, a największą przy zastosowaniu pyłu krzemionkowego. Negatywny wpływ popiołu lotnego wapiennego o niskiej zawartości CaO na szybkość karbonatyzacji jest więc mniejszy niż w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego [10]. Wyniki Cuijana i in. [5] pokazały, że karbonatyzacja betonów z popiołem lotnym wapiennym o dużej zawartości wapnia (CaO > 20%) była taka sama jak w betonach bez popiołu. Dodatkowo, spadek masy i stopień korozji zbrojenia w betonach z popiołem lotnym W były niższe niż w betonach z cementem portlandzkim.

Celem przeprowadzonych badań było określenie głębokości karbonatyzacji w betonach różniących się zawartością popiołu lotnego wapiennego wprowadzonego do mieszanki zarówno w postaci składnika cementu – seria I, jak i dodatku mineralnego do betonu – seria II.

## 2. MATERIAŁY I SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH

Mieszanki betonowe, zaprojektowane i wykonane w dwóch seriach, spełniały wymagania klasy ekspozycji XC3, tj. projektowaną 28-dniową wytrzymałość na ściskanie C30/37, przy współczynniku **wodno-cementowym  $w/c=0,55$**  oraz przy minimalnej zawartości cementu 280 kg/m<sup>3</sup>. W pierwszej serii zastosowano cemeny wieloskładnikowe z popiołem lotnym wapiennym, a w drugiej zastąpiono masowo 30% spoiwa przez popiół lotny wapienny.

Do wykonania cementów wieloskładnikowych użyto klinkieru portlandzkiego, który był wstępnie domielony w młynku kulowym do powierzchni około 2500 cm<sup>2</sup>/g według Blaine'a. Następnie klinkier mielono z gipsem do powierzchni około 3800 cm<sup>2</sup>/g. Popiół lotny wapienny charakteryzował się gęstością równą 2,60 g/cm<sup>3</sup>, powierzchnią właściwą według Blaine'a 2370 cm<sup>2</sup>/g oraz miążkością (pozostałość na sicie 45 μm) 46,3%. W Tablicy 1 przedstawiono skład cementów, ich właściwości fizyczne oraz zawartość SO<sub>3</sub>. Szczegółowe dane dotyczące składu cementów znajdują się m.in. w publikacjach [11, 12].

carbonation depth increases: slightly in case of calcareous fly ash, more when low-calcium fly ash is applied and most in case of siliceous fly ash. Therefore, calcareous fly ash with low content of CaO has less negative effect on the carbonation rate than siliceous fly ash [10]. According to Cuijana et al. [5] carbonation of concrete containing calcareous fly ash (CaO > 20%) was the same as in the reference concrete. Moreover, the loss of weight and degree of corrosion of rebars in concrete containing calcareous fly ash were both lower than in Portland cement concrete.

The purpose of conducted tests was to determine the depth of carbonation in concrete containing different amounts of calcareous fly ash introduced to the mix either as a constituent of blended cement – test series No. 1 or mineral admixture to the concrete mix – test series No. 2.

## 2. CONSTITUENTS AND DESIGN OF CONCRETE MIXES

The concrete mixes which were used to produce the two test series were designed to meet the requirements of XC3 exposure class, i.e. 28 day compressive strength of C30/37 at **water-cement ratio of  $w/c=0.55$**  and minimum cement content of 280 kg/m<sup>3</sup>. The first test series was produced using blended cements containing calcareous fly ash and in the second series calcareous fly ash was added to replace 30% of binder by weight.

Blended cements were produced with the use of Portland clinker, which was pre-ground in a laboratory ball mill to obtain Blaine specific surface of ca. 2500 cm<sup>2</sup>/g. As the next step clinker was mixed and ground together with gypsum to increase specific surface to ca. 3800 cm<sup>2</sup>/g. The calcareous fly ash had a density of 2.67 g/cm<sup>3</sup>, Blaine specific surface was 2370 cm<sup>2</sup>/g and fineness – 46.3% (sieve residue 45 μm). The composition, the physical properties and the content of SO<sub>3</sub> in the cements used in the testing are presented in Table 1. Further information concerning the composition of cements can be found for example in [11, 12].

The test series No. 2 included reference specimens without fly ash addition and produced with a 30% cement replacement, containing three kinds of fly ash: unprocessed (sampled from the lot used to produce blended cements), ground for 15 minutes and unprocessed but sieved through 45 μm and 125 μm sieves respectively (Fig. 1). The ground fly ash had a density of 2.67 g/cm<sup>3</sup>, Blain specific surface of 3520 cm<sup>2</sup>/g and a fineness of 20.8%.

Table 1. Composition of cements in series I and their selected physical and chemical properties  
 Tablica 1. Skład cementów w serii I oraz ich wybrane właściwości fizyko-chemiczne

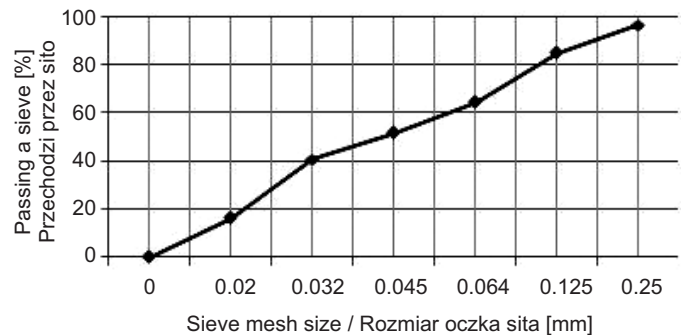
Type of cement Rodzaj cementu	Content / Zawartość [% (m/m)]			Density Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Blaine specific surface Powierzchnia właściwa według Blaine'a [cm <sup>2</sup> /g]	SO <sub>3</sub> content Zawartość SO <sub>3</sub> [% (m/m)]
	Clinker Klinkier	Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny	Other main constituents Inne składniki główne			
CEM I	94.5	–	–	3.10	3830	2.82
CEM II/A-W	80.9	14.3	–	3.05	3840	3.11
CEM II/B-W	67.4	28.9	–	2.98	3760	3.13
CEM II/B-M (V-W)	66.6	14.3	14.3 V <sup>**</sup> )	2.93	3750	3.13
CEM II/B-M (S-W)	66.6	14.3	14.3 S <sup>***</sup> )	3.03	3720	3.33
„CEM V/A (S-W) <sup>**</sup> )	47.9	23.9	23.9 S <sup>***</sup> )	2.97	3810	3.33
Remarks / Uwagi						
*) not defined in PN-EN 197-1 and for that reason it is put in question marks / niezdefiniowany w PN-EN 197-1 i z tego powodu oznaczony w cudzysłowie						
**) V – silicious fly ash / popiół lotny krzemionkowy						
***) S – ground granulated blast-furnance slag / granulowany żużel wielkopieczowy						

Fig. 1. Calcareous fly ash sieve curve  
 Rys 1. Krzywa przesiewu popiołu lotnego wapiennego

W serii II wykonano beton referencyjny bez dodatku popiołu oraz betony z 30% zastąpieniem masy spoiwa, przy czym popiół lotny wapienny zastosowano w formie nieprzetworzonej (z tej samej dostawy jak przy produkcji cementów wieloskładnikowych), mielony przez 15 minut albo przesiany przez sita 45 μm i 125 μm (Rys. 1). Popiół mielony charakteryzował się gęstością równą 2,67 g/cm<sup>3</sup>, powierzchnią właściwą według Blaine'a wynoszącą 3520 cm<sup>2</sup>/g oraz miąższością 20,8%.

Mielenie lub przesiewanie popiołu lotnego wapiennego wykonano w celu zwiększenia powierzchni właściwej ziaren oraz wyeliminowania dużych, niespalonych okruchów, zawierających niespalone części węgla. Badania morfologii popiołów lotnych wapiennych [13] potwierdziły obecność ziaren porowatych. W odróżnieniu od spieczonego koksiku w popiołach lotnych krzemionkowych, taka forma niespalonego węgla może wpływać na podwyższoną wodożądność cementów z dodatkiem popiołu wapiennego.

Na Rys. 2 i 3 zestawione jest porównanie zawartości tlenków krzemu, wapnia i siarki oraz niespalonych okruchów węgla z wielkością ziaren nieprzetworzonego popiołu. Wraz ze wzrostem wielkości tych ziaren stwierdzono



The purpose of grounding or sieving of calcareous fly ash was to increase the specific surface of its particles and, besides, to filter out large unburned particles containing pieces of unburned coal. Porous particles were found in calcareous fly ash according to the morphological test results presented in [13]. Contrary to fine coke particles (a.k.a. coke breeze) found in siliceous fly ash, porous particles present in calcareous fly ash may increase water demand of cements incorporating the addition of fly ash.

In Fig. 2 and 3 the amounts of silica, calcium and sulfur oxides as well as unburned coal particles are set against the particle size distribution of unprocessed fly ash. As it can be seen, the bigger is the size of particles the higher is the content of SiO<sub>2</sub> and chips of unburned coal. The amounts of CaO and SO<sub>3</sub> were found to decrease as the size of ash particles increased which concerned in particular the plus 32 μm fraction.

wzrost zawartości  $\text{SiO}_2$  oraz niespalonych okruchów węgla. Zaobserwowano spadek zawartości  $\text{CaO}$  i  $\text{SO}_3$  wraz ze zwiększeniem wielkości ziaren popiołu, szczególnie frakcji powyżej  $32 \mu\text{m}$ .

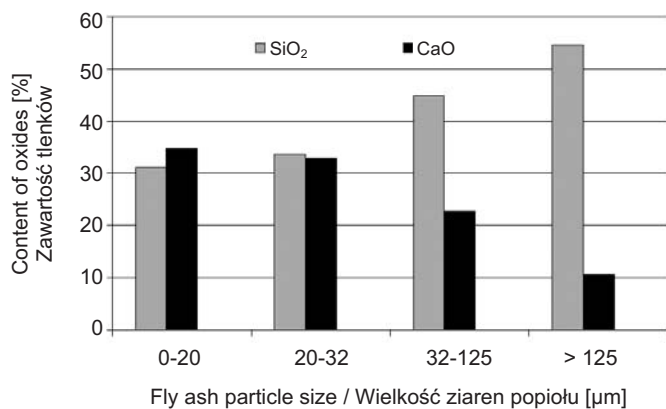


Fig. 2. The contents of silica oxide  $\text{SiO}_2$  and calcium oxide  $\text{CaO}$  depending on the particle size of unprocessed calcareous fly ash  
Rys. 2. Zawartość tlenków krzemu  $\text{SiO}_2$  i wapnia  $\text{CaO}$  w zależności od wielkości ziaren nieuzdatnionego popiołu lotnego wapiennego

Dwie serie mieszanek betonowych zostały zaprojektowane przy jednakowej zawartości wody, odpowiadającej ustalonym wskaźnikowi wodno-spoiwowemu  $w/s=0,55$ . Przyjęto również jednakową konsystencję mieszanek betonowych, regulowaną zawartością domieszki upłynniającej. Zastosowano superplastyfikator na bazie eterów polikarboksyłanowych. W serii II superplastyfikator zastosowano jedynie do betonów z popiołem mielonym oraz niemielonym. Zaobserwowano, że brak niektórych frakcji popiołu znacząco wpływa na urabialność mieszanki betonowej (im mniej aglomeratów ziaren zawierających niespalone cząstki węgla, tym lepsze wyniki urabialności mieszanki betonowej). Jako kruszywo drobne zastosowano piasek frakcji 0-2 mm, jako kruszywo grube frakcji 2-8 mm oraz 8-16 mm w serii I użyto granodiorytu, natomiast w serii II – grysu amfibolitowego. Skład mieszanek betonowych przedstawiono w Tablicach 2 i 3. Mieszanki wykonano w mieszarce laboratoryjnej i przygotowano próbki sześciennie o boku 150 mm oraz próbki pryzmatyczne o wymiarach  $100 \times 100 \times 500 \text{ mm}$ . Następnie zagęszczono je na stole wibracyjnym.

### 3. METODY BADAWCZE

Wytrzymałość na ściskanie została określona na trzech próbkach sześciennych o boku 150 mm z każdego betonu

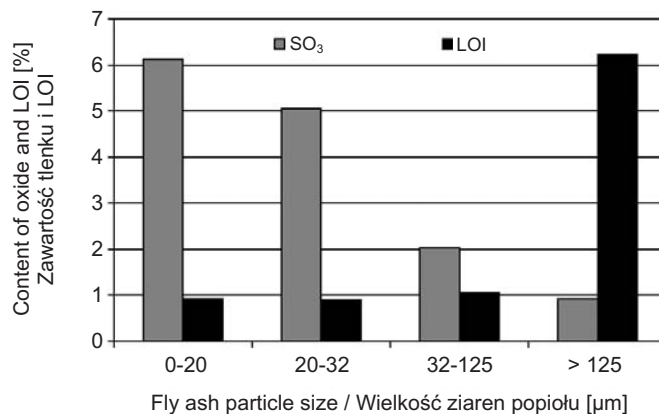


Fig. 3. Content of sulfur oxide  $\text{SO}_3$  and the content of carbon in unburned chips of coal tested with the loss on ignition LOI method depending on the particle size of unprocessed calcareous fly ash

Rys. 3. Zawartość tlenków siarki  $\text{SO}_3$  oraz węgla w niespalonych okruchach węgla LOI w zależności od wielkości ziaren surowego popiołu lotnego wapiennego

Two test series of concrete mixes were produced having the same content of water corresponding to the designed water-binder ratio of  $w/b = 0.55$ . In order to obtain the same consistency (workability), superplasticizer was added at controlled amounts. Polycarboxylate ether superplasticizer was used for this purpose. In the test series No. 2 superplasticizer was added only to the mixes incorporating ground and unground fly ash. It has been noted that by excluding some specific fractions of fly ash the concrete mix workability may be improved significantly (smaller amount of agglomerations containing unburned coal particles corresponds to better workability of the concrete mix). The remaining constituents were: 0-2 mm sand used as fine aggregate in both test series and crushed granodiorite and crushed amphibolite used as 2-8 mm and 8-16 mm coarse aggregate in test series No. 1 and No. 2 respectively. The concrete mixes composition is presented in Tables 2 and 3. The mixes were produced in a laboratory mixer and moulded into 150 mm cubes and  $100 \times 100 \times 500 \text{ mm}$  prisms. Then the specimens were compacted on a vibrating table.

### 3. TESTING PROCEDURES

The compressive strength was tested on three concrete cubes with 150 mm side produced from every tested mix and after 28 days of curing under standard conditions. Resistance to carbonation was tested on  $100 \times 100 \times 500 \text{ mm}$

po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. Belki o wymiarach  $100 \times 100 \times 500$  mm, przeznaczone do badania odporności na karbonatyzację, po 27 dniach przechowywania w wodzie w temperaturze około  $22^\circ\text{C}$  na kolejne 25 dni – seria I, 14 dni – seria II, zostały umieszczone w warunkach laboratoryjnych ( $20^\circ\text{C}$ , 60% R.H.) do osiągnięcia stałej masy. Badanie karbonatyzacji przeprowadzono w stałych warunkach stężenia  $\text{CO}_2$  (1%), w temperaturze  $22^\circ\text{C}$  oraz przy wilgotności względnej 60% R.H. Po 0, 28, 56 oraz 90 dniach ekspozycji głębokość frontu karbonatyzacji była badana na świeżych przełamach. Zastosowano 1% roztworu fenoloftaleiny w 70% roztworze alkoholu etylowego i określono średnią głębokość karbonatyzacji według PN-EN 13295. Cienkie szlify betonowe impregnowane żywicą fluorescencyjną były przygotowane zgodnie z procedurą opisaną wcześniej w [14]. Próbkę do cienkich szlifów wycięto w taki sposób, aby analizowany obszar obejmował zarówno beton skarbonatyzowany, jak i niesarbonatyzowany.

bars, which were stored in water at a temperature of ca.  $22^\circ\text{C}$  for 27 days and then removed from water and stored in laboratory conditions for 25 days (series No. 1) and 14 days (series No. 2) until they reached a constant weight. The carbonation was tested at constant concentration of  $\text{CO}_2$  (1%), at  $22^\circ\text{C}$  and 60% relative humidity. The depth of carbonation front was measured on freshly split surface after 0, 28, 56 and 90 days. The indicator used in the testing was 1% phenolphthalein solution diluted in 70% ethyl alcohol and the average carbonation depth was determined according to the procedure described in PN-EN 13295. The polished thin sections were impregnated with fluorescent resin and prepared according to the procedure described in [14]. The samples for producing polished thin sections were cut in such a way that they encompassed both carbonated and non-carbonated zone of concrete specimen.

Table 2. Concrete composition of series I  
Tablica 2. Skład betonów serii I

Constituents / Składniki	Cement type / Rodzaj cementu	
	CEM I 42.5R [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	Blended cement [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] Cement wieloskładnikowy
Cement	320	320
Fine aggregate, sand / Kruszywo drobne, piasek; 0-2 mm	630	630
Coarse aggregate, granodiorite / Kruszywo grube, granodioryt; 2-8 mm	675	675
Coarse aggregate, granodiorite / Kruszywo grube, granodioryt; 8-16 mm	650	650
Water / Woda	176	176

Table 3. Concrete composition in series II  
Tablica 3. Skład betonów serii II

Constituents / Składniki	Reference concrete [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] Beton referencyjny	Concrete with calcareous fly ash [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] Beton z dodatkiem popiołu W
Cement CEM I 42.5R	320	224
Calcareous fly ash / Popiół lotny wapienny	0	96
Fine aggregate, sand / Kruszywo drobne, piasek; 0-2 mm	650	644
Coarse aggregate, amphibolite grit Kruszywo grube, grys amfibolitowy; 2-8 mm	665	659
Coarse aggregate, amphibolite grit Kruszywo grube, grys amfibolitowy; 8-16 mm	655	649
Water / Woda	176	176

## 4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Z uwagi na różne gęstości kruszywa grubego, zastosowanego w badaniach (granodioryt  $2,68 \text{ g/cm}^3$ , amfibolit  $2,87 \text{ g/cm}^3$ ), uzyskano zróżnicowane wartości gęstości objętościowej mieszanek oraz wytrzymałości na ściskanie (Tabl. 4 i 5). W serii I betony z cementem CEM II/A-W oraz CEM II/B-M (S-W) wykazały po 28 dniach większą wytrzymałość na ściskanie (o 7,4% i 3%) niż beton referencyjny z CEM I. W serii II wszystkie betony z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego po 28 dniach osiągnęły niższą  $f_c$  od betonu bez dodatku popiołu. Jednakże w grupie betonów z popiołem wyraźnie widać korzystny wpływ mielenia oraz separacji popiołu na wytrzymałość na ściskanie (Tabl. 5). Ponadto w mieszankach betonowych, w których zastosowano wyselekcjonowane ziarna popiołu do  $45 \mu\text{m}$  oraz do  $125 \mu\text{m}$  bez stosowania domieszek plastyfikujących, uzyskano konsystencję mieszanki porównywalną lub równą konsystencji mieszanki betonowej referencyjnej. Zmniejszona zawartość aglomeratów ziaren zawierających niespalone cząstki węgla wpłynęła korzystnie na urabialność mieszanki.

## 4. TEST RESULTS AND ANALYSIS

Due to different densities of coarse aggregate used to produce the concrete specimens ( $2.68 \text{ g/cm}^3$  for granodiorite and  $2.87 \text{ g/cm}^3$  for amphibolite) different densities and compressive strength values were obtained in the tests (Tables 4 and 5). The specimens of the test series No. 1 incorporating CEM II/A-W and CEM II/B-M (S-W) cements had higher compressive strength after 28 days than the reference specimen made of CEM I by 7.4% and 3% respectively. All the specimens of series No. 2 which were produced with an addition of calcareous fly ash had a lower value of  $f_c$  after 28 days of curing as compared to reference concrete produced with no fly ash added to the mix. A favourable effect of grinding and separation of fly ash on the compressive strength was noted among the specimens made of fly ash concrete (Table 5). Moreover, concrete mixes produced with less than  $45 \mu\text{m}$  and  $125 \mu\text{m}$  fraction of fly ash and no superplasticizer added had the workability similar or even the same as the reference mix. Thus, a reduction in the amount of agglomerations containing unburned particles of coal had a beneficial effect on the mix workability.

Table 4. Properties of fresh mix and compressive strength results of series I after 28 days of curing  
Tablica 4. Właściwości mieszanki betonowej oraz wyniki wytrzymałości na ściskanie betonów serii I po 28 dniach dojrzewania

Cement	Properties of fresh mix Właściwości mieszanki betonowej			$f_{c28}$ [MPa]	Increase or decrease of $f_{c28}$ compared with reference specimen Wzrost lub spadek $f_{c28}$ w stosunku do wzorca [%]
	Density Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Slump Opad stożka [mm]	Temperature Temperatura [°C]		
CEM I	2426	100	22.0	48.5	100.0
CEM II/A-W	2423	40	22.5	52.1	107.4
CEM II/B-W	2430	50	21.0	47.1	97.1
CEM II/B-M (V-W)	2434	110	20.0	41.5	85.6
CEM II/B-M (S-W)	2435	30	21.0	50.0	103.1
„CEM V/A (S-W)”	2437	40	21.0	39.6	81.6

Głębokości wniknięcia  $\text{CO}_2$  w zależności od zastosowanego cementu oraz liczby dni ekspozycji przedstawiono na Rys. 4. Głębokość karbonatyzacji rosła wraz ze wzrostem zawartości pozaklinkierowych składników głównych, co potwierdza obserwacje w pracach autorstwa Papadakis [1], Jackiewicz-Rek [15] oraz Antiohos [16]. Natomiast w serii I jedynie beton zawierający 14,3% popiołu lotnego

The depths of penetration of  $\text{CO}_2$  into hardened concrete depending on the type of cement and the time of exposure are illustrated in Fig. 4. The depth of carbonation increased with the growth of the amount of supplementary cementitious materials, which confirmed the earlier observations of Papadakis [1], Jackiewicz-Rek [15] and Antiohos [16]. The situation was different in the test series

wapiennego osiągnął głębokość karbonatyzacji porównywalną do betonu wzorcowego z CEM I. Betony z cementów zawierających zarówno popioły wapienne, jak i żużel wielkopieczowy (w sumie 28,6%) wykazały nieznacznie większą głębokość karbonatyzacji. Jednak zawartość powyższych składników, wynosząca w cementach prawie 50%, spowodowała wzrost głębokości karbonatyzacji. Podobną tendencję zwiększenia głębokości karbonatyzacji zaobserwowano w betonach z cementów zawierających od 14,3% do 28,9% popiołu W. W cementach zawierających porównywalne ilości pozaklinkierowych składników głównych proces karbonatyzacji następował szybciej, natomiast zasięg wnikięcia był większy w betonach wykonanych z cementów zawierających dwa rodzaje popiołu lotnego. Powszechnie przytaczane stwierdzenie, że popiół lotny w betonie może powodować wzrost tempa karbonatyzacji poprzez zmniejszenie ilości wodorotlenku wapnia [1] okazało się prawdziwe tylko w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego oraz dla zawartości popiołu W powyżej 14,3%. Zauważono również, że przy porównywalnej zawartości popiołu lotnego W, wynoszącej około 29%, w cementach popiołowych CEM II/B-W oraz wieloskładnikowych CEM II/B-M (V-W) osiągnięto różne głębokości karbonatyzacji. Największą głębokością karbonatyzacji cechował się beton z cementem zawierającym zarówno popiół lotny krzemionkowy, jak i wapienny. Prawdopodobnie jest to spowodowane w pewnym stopniu niższą porowatością betonów zawierających popiół lotny wapienny niż betonów z popiołem lotnym krzemionkowym. Dodatkowo, w cemencie CEM II/B-W z wyższą zawartością CaO są wytwarzane dodatkowe ilości wodorotlenku wapnia, co skutkuje spowolnieniem przemieszczania się frontu karbonatyzacji [17].

No. 1 where carbonation depths comparable to reference concrete produced with CEM I cement were obtained only for the test specimens containing 14.3% of calcareous fly ash. A slightly greater depth of penetration was obtained on the specimens containing both calcareous fly ash and blast furnace slag (28.6% in total). However, when incorporated in cements at a rate of almost 50% these constituents caused a greater depth of carbonation. A similar tendency, i.e. increase of the carbonation depth, was observed on the concrete specimens produced with cements containing between 14.3% and 28.9% of calcareous fly ash. In cements containing similar amounts of supplementary cementitious materials the rate of advancement of carbonation increased, while the extent of carbonation was greater in the case of cements containing two types of fly ash. Thus the commonly accepted view that fly ash in concrete may increase the rate of advancement of the carbonation process by reducing the amount of calcium hydroxide [1] has been found true only for the mixes containing siliceous fly ash or more than 14.3% of calcareous fly ash. Moreover, different carbonation depths were obtained with comparable amounts of calcareous fly ash incorporated in fly ash cement CEM II/B-W and blended cement CEM II/B-M (V-W), added at a substitution rate of ca. 29%. The highest carbonation depth was obtained for concrete containing both siliceous and calcareous fly ash. This may be attributed to somewhat lower porosity of the concrete containing calcareous fly ash as compared to concrete containing siliceous fly ash. Besides, an additional amount of calcium hydroxide is produced in mixes made of CEM II/B-W containing a higher content of CaO, which has a retarding effect on the advancement of the carbonation front [17].

Table 5. Properties of fresh mix and compressive strength results of series II after 28 days of curing  
Tablica 5. Właściwości mieszanki betonowej oraz wyniki wytrzymałości na ściskanie betonu serii II po 28 dniach dojrzewania

Type of addition Rodzaj dodatku	Properties of fresh mix Właściwości mieszanki betonowej			$f_{c28}$ [MPa]	Relative change of $f_{c28}$ Względna zmiana $f_{c28}$ [%]
	Volume density Gęstość objętościowa [kg/m <sup>3</sup> ]	Slump Opad stożka [mm]	Temperature Temperatura [°C]		
Without addition / Bez dodatku	2465	150	23.0	40.9	100
Unprocessed calcareous fly ash Nieuzdatniony popiół W	2465	160	23.0	34.8	85.1
Ground calcareous fly ash / Mielony popiół W	2475	140	23.0	38.6	94.4
Sieved calcareous fly ash, grains < 125 μm Przesiany popiół W, ziarna < 125 μm	2477	120	23.0	37.3	91.2
Sieved calcareous fly ash, grains < 45 μm Przesiany popiół W, ziarna < 45 μm	2494	150	22.5	36.9	90.2



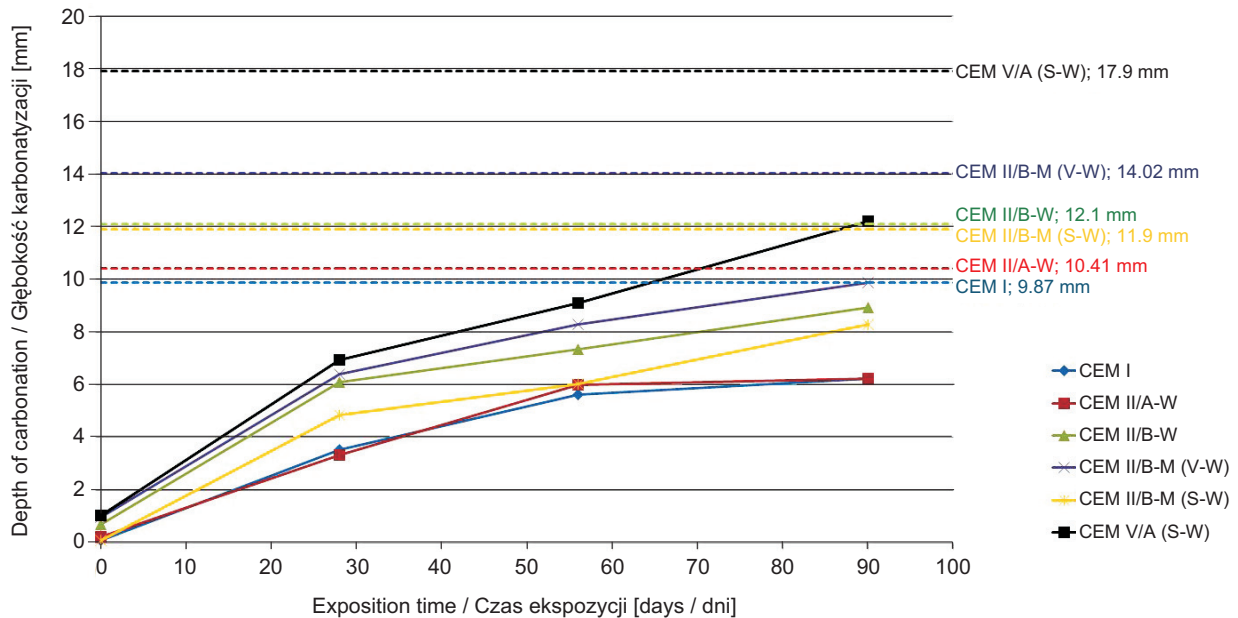


Fig. 4. Carbonation depth in concretes with blended cements after 0, 28, 56 and 90 days of exposition in 1% of CO<sub>2</sub> (horizontal lines – maximal predictable carbonation depth)

Rys. 4. Głębokość karbonatyzacji w betonach z cementami wieloskładnikowymi po 0, 28, 56 oraz 90 dniach ekspozycji w atmosferze 1% CO<sub>2</sub> (linie poziome – maksymalna przewidywana głębokość karbonatyzacji)

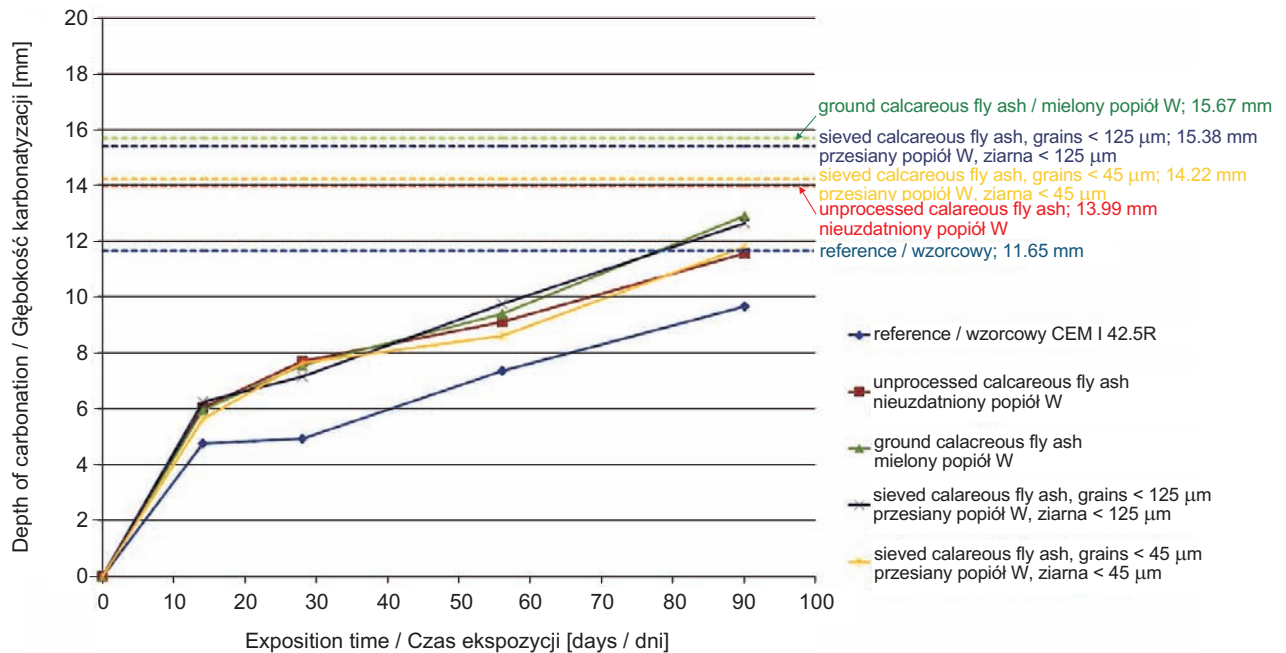


Fig. 5. Carbonation depth in concretes with addition of calcareous fly ash after 0, 28, 56 and 90 days of exposition in 1% of CO<sub>2</sub> (horizontal lines – maximal predictable carbonation depth)

Rys. 5. Głębokość karbonatyzacji w betonach z dodatkiem popiołu lotnego W po 0, 28, 56 oraz 90 dniach ekspozycji w atmosferze 1% CO<sub>2</sub> (linie poziome – maksymalna przewidywana głębokość karbonatyzacji)

Głębokość wniknięcia CO<sub>2</sub> w zależności od czasu ekspozycji w przypadku betonu z cementami wieloskładnikowymi przedstawiono na Rys. 5. W każdym terminie głębokość karbonatyzacji w betonach z cementów zawierających 30% popiołu lotnego wapiennego była większa niż w betonie z cementu CEM I. Nie stwierdzono wpływu zróżnicowania zawartości popiołu W w cemencie na szybkość i głębokość karbonatyzacji. Szybkość postępu frontu karbonatyzacji betonów z cementami zawierającymi popiół W była jednak większa w porównaniu z betonem z cementu CEM I.

W obu seriach betonów front karbonatyzacji był równomiernie rozmieszczony na czterech bokach badanych próbek, niezależnie od zastosowanej matrycy, co świadczy o poprawnym przeprowadzeniu badania głębokości wniknięcia CO<sub>2</sub> przy wykorzystaniu alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Na Rys. 4 i 5 zobrazowano maksymalną przewidywaną głębokość karbonatyzacji.

Betony serii I oraz serii II wykonano przy takiej samej wartości *w/s* oraz pielęgnowano w jednakowych warunkach cieplno-wilgotnościowych, dlatego też do określenia maksymalnej głębokości karbonatyzacji zastosowano jednaki model [18]:

$$h = A + B \cdot t^{-0,5}, \quad (1)$$

gdzie:

*h* – średnia głębokość karbonatyzacji [mm],

*t* – czas ekspozycji w komorze [dni],

*A, B* – parametry równania.

Przy założeniu, że proces karbonatyzacji jest skończony w czasie i głębokości, maksymalna głębokość karbonatyzacji odpowiada asymptocie funkcji z równania (2),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(t) = A. \quad (2)$$

Przyjmuje się, że nie ma zagrożenia trwałości betonu, wynikającego z braku odporności na karbonatyzację, jeśli grubość otuliny betonu będzie większa od wartości *A* [10, 18]. Na Rys. 4 i 5 linią przerywaną zaznaczono obliczoną maksymalną głębokość karbonatyzacji. Przykładowe wykresy obrazujące dokładność dopasowania funkcji pokazano na Rys. 6.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że betony serii I wykonane z cementów wieloskładnikowych osiągną głębokość karbonatyzacji bliską maksymalnej obliczonej wartości po około 4 latach, natomiast betony serii II – po około 2 latach. Betony z cementem CEM I w serii I i II

Figure 5 presents the depth of penetration of CO<sub>2</sub> into blended cement concrete depending on the time of exposure. At any point in time the carbonation depth in concretes made with cements containing 30% of calcareous fly ash was higher than in the concrete CEM I. Variation in the amount of calcareous fly ash incorporated in cement had no apparent effect on the rate and depth of carbonation. However, a greater rate of advancement of the carbonation front was determined for the specimens made with cement containing calcareous fly ash as compared to the reference concrete CEM I.

In both test series the carbonation front was evenly distributed among the four sides of the tested specimens, irrespective of the matrix which confirms the results of the CO<sub>2</sub> penetration depth obtained with the phenolphthalein method. The maximum predicted carbonation depths are presented in Fig. 4 and 5.

The test series No. 1 and No. 2 were produced with the same *w/b* ratio and were cured under the same temperature and humidity and, as such, the maximum carbonation depth was estimated with a single model [18]:

$$h = A + B \cdot t^{-0,5}, \quad (1)$$

where:

*h* – average carbonation depth [mm],

*t* – time of exposure in the test chamber [days],

*A, B* – equation coefficients.

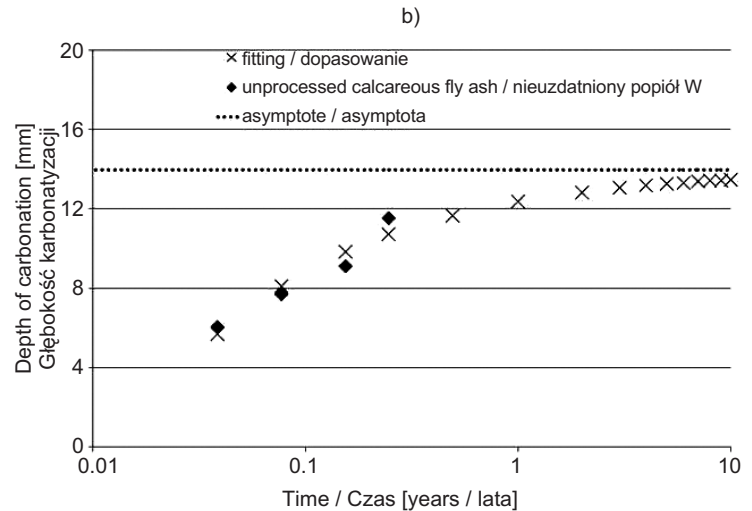
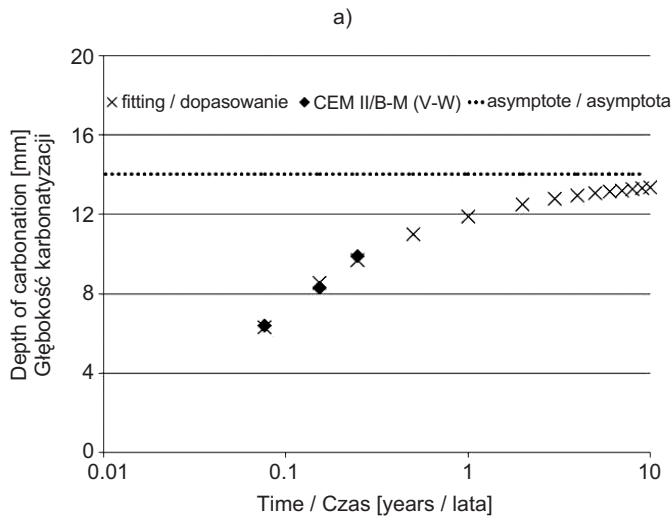
Assuming that the carbonation process is limited in time and depth, the maximum depth of carbonation is defined by the asymptote of equation (2),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(t) = A. \quad (2)$$

It is accepted that resistance to carbonation will not be impaired as long as the thickness of concrete cover is greater than the value of *A* [10, 18]. The maximum calculated depth of carbonation is shown in Fig. 4 and 5, marked with a dashed line. The examples of diagrams illustrating the strength of fit of the assumed functions are shown in Fig. 6.

The carbonation depths measured on specimens of the test series No. 1 and No. 2 were close to the calculated maximum carbonation depths after four and two years of exposure respectively. The carbonation depth of the CEM I specimens varied between the test series No. 1 and No. 2 and hence a different predicted degree of carbonation. This can be attributed to different conditioning times to

osiągnęły różną głębokość karbonatyzacji i w związku z tym inny przewidywany stopień karbonatyzacji. Wynika to prawdopodobnie z różnego czasu przechowywania próbek w warunkach laboratoryjnych do osiągnięcia stałej masy przed właściwym badaniem karbonatyzacji.



obtain a constant weight as a preparation to the actual carbonation tests.

Fig. 6. Example of diagrams representing function fitting,  $t = -0.5$ , a) series I, CEM II/B-M (V-W), b) series II, unprocessed calcareous fly ash

Rys. 6. Przykładowe wykresy pokazujące dopasowanie funkcji,  $t = -0,5$ ; a) seria I, CEM II/B-M (V-W), b) seria II, nieuzdatniony popiół W

Analiza cienkich szlifów betonowych wykonana na betonach poddanych ekspozycji w  $\text{CO}_2$ , zgodnie z normą przez 56 dni, potwierdziła głębokość karbonatyzacji wynikającą z badania roztworem fenoloftaleiny. W obu badanych seriach kruszywo grube – granodioryt i grys amfibolitowy – nie wpłynęło na powstanie widocznych różnic między strefą kontaktową a matrycą, co mogłoby wpłynąć na szybkość i głębokość wniknięcia  $\text{CO}_2$  (Rys. 7). Analiza cienkich szlifów betonowych w obu seriach pozwoliła na ocenę jakościową matrycy. W betonach z cementami wieloskładnikowymi widoczne są nieforemne cząstki niespalonych okruchów węgla, kuliste ziarna popiołu krzemionkowego czy też nieforemne cząstki żużla wielkopieczowego (Rys. 7). W serii drugiej widoczna jest różnica w matrycy, wynikająca z mniejszej zawartości niespalonych części węgla w betonach, w których zastosowano wyseparowany popiół lotny wapienny. Na Rys. 8 przedstawiono przykładowe fotografie badanego betonu (seria II, popiół W nieuzdatniony) wykonane w mikroskopie polaryzacyjnym. Na analizowanych fotografiach widoczne są ziarna kruszywa, pustki powietrzne oraz skarbonizowana matryca cementowa. Strzałkami zaznaczono kierunek wniknięcia  $\text{CO}_2$ .

The analysis of the polished thin concrete sections produced after exposure to  $\text{CO}_2$  for 56 days, according to standard procedure, confirmed the values of carbonation depth obtained with the phenolphthalein method. Coarse aggregates which were respectively used in the two test series, namely crushed granodiorite and crushed amphibolite, did not produce distinguishable differences between the contact zone and the matrix, which could influence the rate and depth of carbonation (Fig. 7). The analysis of the polished thin sections in both test series allowed for qualitative evaluation of the matrix. The blended cement concrete specimens included irregularly shaped particles of unburned coal or blast-furnace slag and spherical particles of siliceous fly ash (Fig. 7). However, a difference in the matrix can be seen in the second test series, attributed to a smaller amount of unburned coal in the specimens produced with the use of separated calcareous fly ash. Some pictures of the tested concrete specimens (test series No. 2, unprocessed calcareous fly ash) obtained in a polarizing microscope are presented in Fig. 8. The pictures show grains of aggregate, air voids and carbonated cement matrix. The arrows show the direction in which  $\text{CO}_2$  penetrated into the hardened concrete.

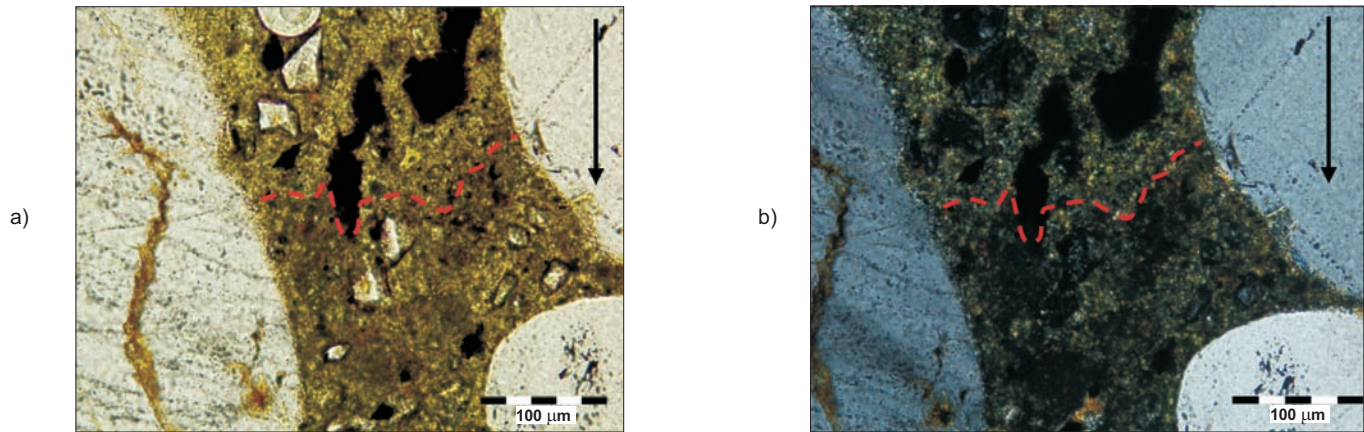


Fig. 7. Microstructure of concrete made with cement "CEM V/A (S-W)" after 56 days of exposure in 1% of CO<sub>2</sub>: a) thin section, polarized light, b) thin section, crossed polarized light

Rys. 7. Mikrostruktura betonu z cementem „CEM V/A (S-W)” po 56 dniach ekspozycji w 1% CO<sub>2</sub>: a) cienki szlif w świetle przechodzącym, równoległe nikole, b) cienki szlif w świetle przechodzącym, nikole x

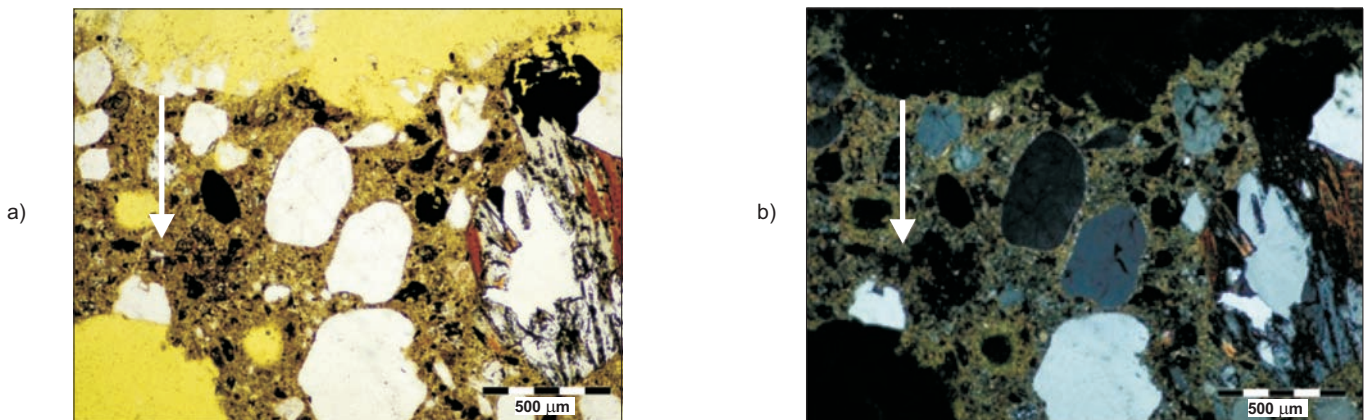


Fig. 8. Microstructure of concrete made with 30% of unprocessed calcareous fly ash after 56 days in 1% of CO<sub>2</sub>: a) thin section, polarized light, b) thin section, crossed polarized light

Rys. 8. Mikrostruktura betonu z 30% dodatkiem nieuzdatnionego popiołu W po 56 dniach ekspozycji w 1% CO<sub>2</sub>: a) cienki szlif w świetle przechodzącym, równoległe nikole, b) cienki szlif w świetle przechodzącym, nikole x

## 5. WNIOSKI

Przeprowadzone badania betonów wykonanych z cementów wieloskładnikowych zawierających popiół lotny wapienny oraz betonów z dodatkiem popiołu W pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Betony wykonane z cementów wieloskładnikowych CEM II/A-W oraz CEM II/B-M (S-W) wykazały większą o 7,4% i 3% wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach w stosunku do betonu referencyjnego z cementu portlandzkiego CEM I.

## 5. CONCLUSIONS

The results of testing concrete specimens incorporating calcareous fly ash introduced as a constituent of blended cement or added directly to the mix allow drawing the following conclusions:

1. Blended cements CEM II/A-W and CEM II/B-M (S-W) increased the 28-day compressive strength of concrete by 7.4% and 3% respectively in relation to the reference concrete made of Portland cement CEM I.

2. Stwierdzono korzystny wpływ mielenia oraz separacji ziarnowej popiołu lotnego wapiennego, stosowanego jako dodatek do betonu, na urabialność mieszanki betonowej i wytrzymałość betonu na ściskanie.
3. Stwierdzono większą głębokość karbonatyzacji betonów z cementami wieloskładnikowymi niż betonu z cementu portlandzkiego, z wyjątkiem betonu z cementem popiołowym zawierającym 14,3% popiołu lotnego wapiennego.
4. Zastosowanie nieuzdatnionego popiołu lotnego wapiennego jako dodatku do betonu zastępującego 30% spoiwa wywołało pogorszenie odporności na karbonatyzację – wzrost głębokości karbonatyzacji betonu o 24%.
5. Zastosowanie frakcji popiołu lotnego wapiennego poniżej 45  $\mu\text{m}$  jako dodatku do betonu spowodowało nieznaczny spadek szybkości karbonatyzacji w odniesieniu do betonu bez dodatków.
6. Długotrwałość przechowywania próbek z CEM I przed badaniem wniknięcia  $\text{CO}_2$  wpłynęła na przebieg procesu karbonatyzacji. Dwukrotnie dłuższy czas pielęgnacji próbek wpłynął na zmniejszenie głębokości karbonatyzacji oraz spowodował spowolnienie procesu karbonatyzacji aż do jego stabilizacji.
7. Mikroskopowa analiza cienkich szlifów betonowych potwierdziła głębokość wniknięcia  $\text{CO}_2$ , wynikającą z badania roztworem fenoloftaleiny.
8. W serii betonów z cementów wieloskładnikowych najkorzystniejsze rezultaty wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na karbonatyzację wykazał beton z cementem CEM II/A-W, zawierający wśród składników głównych 14,3% popiołu lotnego wapiennego.
2. Processing of calcareous fly ash by grinding and grain separation was found to improve the mix workability and compressive strength of concrete.
3. Use of blended cements increased the carbonation depth, as compared to the Portland cement concrete, the only exception being blended cement containing 14.3% of calcareous fly ash.
4. Unprocessed calcareous fly ash added to the mix at a 30% substitution rate decreased the carbonation resistance of hardened concrete as evidenced by the 24% increase of the measured carbonation depth.
5. When the admixture of calcareous fly ash as a concrete admixture was limited to less than 45  $\mu\text{m}$  fraction a slight decrease in the rate of carbonation was noted as compared to the reference concrete produced without any admixtures.
6. The durability of conditioning period of the specimens made with CEM I Portland cement before the exposure to  $\text{CO}_2$  influenced the process of carbonation. The twice as long time of conditioning resulted in a reduced depth of carbonation and slowed down its advancement up to stabilisation.
7. The carbonation depth measured with the phenolphthalein method was confirmed by the results of microscopic analysis of thin sections.
8. Among the specimens produced with blended cements the highest compressive strength and the best resistance to carbonation was obtained for the specimens produced with cement CEM II/A-W, incorporating calcareous fly ash added at a 14.3% substitution rate.

## INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr. projektu POIG .01.01.02-24-005/09.

## BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

[1] *Papadakis V.G.*: Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, **30**, 2, 2000, 291 - 299

[2] *Glinicki M.A., Józwiak-Niedźwiedzka D., Gibas K.*: Evaluation of permeability of concrete containing high-calcium fly ash – the research concept. *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*. J. Duda, K. Szamalek (red.), Wydawnictwo Instytut Śląski, Warszawa-Opole, 2010, 229 - 240

## ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ashes”.

- [3] Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych. A.M. Brandt (red.), *Studia z Zakresu Inżynierii*, 72, Polska Akademia Nauk, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Warszawa, 2010
- [4] *Sisomphon K., Franke L.*: Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials, *Cement and Concrete Research*, **37**, 12, 2007, 1647 - 1653
- [5] *Burden D.*: The durability of concrete containing high levels of fly ash. Thesis. Research and Development Information, Portland Cement Association, The University of New Brunswick, 2006
- [6] *Cuijuan S., Lousha G., Haimin W.*: Concrete made with calcium-enriched fly ash. Proceeding of the Second International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. V.M. Malhotra (ed.), **91**, 1986, 387 - 412
- [7] *Swamy R.N.*: Fly ash concrete-potential without misuse, *Materials and Structures*, **23**, 6, 1990, 397 - 411
- [8] *Atis C.D.*: Carbonation-porosity-strength model for fly ash concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **16**, 1, 2004, 91 - 94
- [9] *Józwiak-Niedźwiedzka D., Brandt A.M., Ranachowski Z.*: Zarastanie rys w zaprawach cementowych z popiołem wapiennym zbrojonych rozproszonymi włóknami. *Cement Wapno Beton*, **79**, 1, 2012, 38 - 49
- [10] *Józwiak-Niedźwiedzka D.*: Influence of the blended cements on the concrete resistance to carbonation, 10<sup>th</sup> International Symposium on Brittle Matrix Composites BMC-10, IFTR and Woodhead Publishing, Warsaw, 2012, 125 - 134
- [11] *Dziuk D., Giergiczyński Z., Garbacik A.*, Calcareous fly ash as a main constituent of common cements, *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 57 - 70
- [12] *Giergiczyński Z., Synowiec K., Żak K.*, Suitability evaluation of calcareous fly ash as an active mineral additive to concrete, *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 83 - 98
- [13] *Ostrowski M.*: Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 8, rok IV, Warszawa-Opole, 2011, 136 - 150
- [14] *Józwiak-Niedźwiedzka D., Tucholski Z.*: Reinforced concrete viaduct from beginning of the 20<sup>th</sup> century – microstructure analysis of 100 years old concrete. *Drogi i Mosty*, **9**, 3, 2010, 23 - 37
- [15] *Jackiewicz-Rek W., Woyciechowski P.*: Ocena podatności na karbonatyzację napowietrzonych betonów z dużą zawartością. *Cement Wapno Beton*, **78**, 5, 2011, 249 - 256
- [16] *Antiohos S., Maganari K., Tsimas S.*: Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials. *Cement and Concrete Composites*, **27**, 3, 2005, 349 - 356
- [17] *Khunthongkeaw J., Tangtermsirikul S., Leelawat T.*: A study on carbonation rates depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, **20**, 9, 2006, 744 - 753
- [18] *Czarnecki L., Woyciechowski P.*: Concrete carbonation as a limited process and its relevance to concrete cover thickness. *ACI Materials Journal*, **109**, 3, 2012, 275 - 282

## STANDARDS / NORMY

PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

PN-EN 13295:2005 Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Determination of resistance to carbonation.