

EWELINA TKACZEWSKA¹⁾

POSSIBILITY OF USE OF MIXTURE OF SILICEOUS AND CALCAREOUS FLY ASH FOR PRODUCTION OF PORTLAND-COMPOSITE CEMENT CEM II/B-M (V-W) 52.5

MOŻLIWOŚĆ ZASTOSOWANIA MIESZANINY POPIOŁU LOTNEGO KRZEMIONKOWEGO I WAPIENNEGO DO PRODUKCJI CEMENTU PORTLANDZKIEGO WIELOSKŁADNIKOWEGO CEM II/B-M (V-W) 52,5

STRESZCZENIE. Przedmiotem artykułu jest analiza właściwości cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W) otrzymanego przez dodanie do cementu portlandzkiego CEM I 42,5R mieszaniny popiołów lotnych – krzemionkowego i wapiennego – zmieszanych w proporcji 20:0, 10:10, 20:10 lub 15:15. Powierzchnia właściwa badanych cementów według metody Blaine'a wynosiła $4000 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$. W artykule przeprowadzono analizę ciepła hydratacji, konsystencji normowej, początku czasu wiązania, stałości objętości i wytrzymałości na ściskanie. Częściowe zastąpienie popiołu krzemionkowego popiołem wapiennym w cemencie wieloskładnikowym CEM II/B-M (V-W) pozwoliło uzyskać cement o klasie wytrzymałości 52,5N lub nawet 52,5R w przypadku zmieszania popiołu krzemionkowego i wapiennego w proporcji 20:10.

SŁOWA KLUCZOWE: cement portlandzki wieloskładnikowy, ciepło hydratacji, konsystencja normowa, początek czasu wiązania, popiół lotny, stałość objętości, wytrzymałość na ściskanie.

ABSTRACT. The paper analyses the properties of Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) prepared by addition of mixture of siliceous and calcareous fly ashes – in percentage proportion of 20:0, 10:10, 20:10 or 15:15 – to Portland cement CEM I 42.5R. Blaine's surface area of cements equalled $4000 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$. Hydration heat, standard consistency, initial setting time, soundness and compressive strength were analysed in the paper. Partial replacement of siliceous fly ash with calcareous fly ash in cement gives a Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) of strength class 52.5N or even 52.5R, if the percentage proportion of siliceous to calcareous fly ash is 20:10.

KEYWORDS: compressive strength, fly ash, hydration heat, initial setting time, Portland-composite cement, soundness, standard consistency.

DOI: 10.7409/rabdim.020.017

¹⁾ Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tkaczews@agh.edu.pl

1. WPROWADZENIE

Norma PN-EN 197-1 dzieli popioły lotne na krzemionkowe i wapienne. Popioły krzemionkowe powinny zawierać co najmniej 25% reaktywnej krzemionki (SiO_2) przy zawartości reaktywnego tlenku wapnia (CaO) na poziomie poniżej 10% i zawartości wolnego CaO poniżej 1%. Popioły wapienne charakteryzują się wyższą zawartością reaktywnego CaO , która powinna wynosić co najmniej 10%. Popioły wapienne zawierające od 10% do 15% reaktywnego CaO powinny zawierać nie mniej niż 25% reaktywnego SiO_2 . Oba rodzaje popiołów lotnych powinny spełniać wymagania dotyczące straty prażenia, która musi przypadać na poziomie poniżej 5%.

W składzie fazowym popiołów lotnych dominuje szkło, którego udział w większości przypadków wynosi 50-60%, choć może stanowić nawet 90% materiału [1-15]. Szkło w popiołach krzemionkowych to szkło z układu SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O , natomiast wyodrębnione w popiołach wapiennych pochodzi z układu CaO - Fe_2O_3 - SiO_2 [2, 4, 6]. Skład chemiczny oraz struktura szkła decyduje o reaktywności popiołów lotnych [7-11].

Podstawowymi składnikami krystalicznymi popiołów lotnych krzemionkowych są mullit i kwarc, którym towarzyszą niewielkie ilości magnetytu, hematytu i peryklazu [1, 12, 13]. W popiołach lotnych wapiennych główne fazy krystaliczne to kwarc, gehlenit, anhydryt, anortyt, glinian trójwapienowy i wolne wapno [1, 12, 14]. Wraz ze wzrostem zawartości CaO mogą występować również fazy typowe dla klinkieru portlandzkiego: C_2S , C_3A , C_{12}A_7 , C_4AF i $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ [15-17]. Skład fazowy popiołów wapiennych jest zmienny i dotyczy zarówno rodzaju, jak i zawartości faz krystalicznych [18]. O składzie fazowym popiołów wapiennych decyduje również ich skład ziarnowy [19].

Dzięki wysokiej zawartości reaktywnych tlenków SiO_2 i Al_2O_3 (część SiO_2 i Al_2O_3 , która zawarta jest w szkłe) popioły krzemionkowe mają z natury właściwości pucolanowe. W obecności wody reaktywne tlenki SiO_2 i Al_2O_3 reagują z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tworząc uwodnione krzemiany wapnia (żel C-S-H) oraz uwodnione glinokrzemiany wapnia (żel C-S-A-H) [20]. Popioły wapienne posiadają właściwości pucolanowe podobnie jak popioły krzemionkowe, a dodatkowo charakteryzują się właściwościami hydraulicznymi, które należy wiązać z obecnością następujących faz: C_2S , C_3A , C_{12}A_7 , C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ oraz wolnego wapna i anhydrytu [14, 15]. Popioły wapienne wiążą szybciej niż popioły krzemionkowe [17, 21].

Spośród popiołów lotnych najszersze zastosowanie w technologii cementu i betonu mają popioły krzemionkowe. Wynika to z dość wysokiej stabilności ich właściwości fizycznych

1. INTRODUCTION

According to the standard PN-EN 197-1, fly ashes are classified as siliceous or calcareous. Siliceous fly ashes should have at least 25% reactive SiO_2 , whereas the reactive CaO content should be less than 10% and the free CaO content should be below 1%. Calcareous fly ashes represent higher reactive CaO content, at least the required minimum of 10%. When calcareous ashes contain reactive CaO between 10% and 15%, the reactive SiO_2 content has to be at least 25%. Both types of fly ashes should meet the requirements for loss on ignition, which has to be lower than 5%.

The main phase component in fly ashes is glass, which most often comprises 50-60%, but in some cases may constitute up to 90% of the material [1-15]. Glass in siliceous ashes is composed of the system of SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O and that in calcareous ashes – of CaO - Fe_2O_3 - SiO_2 [2, 4, 6]. Chemical composition and structure of glass have influence on the reactivity of fly ashes [7-11].

The main crystalline components in siliceous ashes are mullite and quartz; small amounts of magnetite, hematite and periclase are also present [1,12,13]. In calcareous ashes the main crystalline phases are quartz, gehlenite, anhydrite, anorthite, tricalcium aluminate and free lime [1,12,14]. With an increase in CaO content, the minerals typical of Portland cement clinker may also become present: C_2S , C_3A , C_{12}A_7 , C_4AF and $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ [15-17]. However, the phase composition of calcareous fly ashes is variable both in terms of the types and content of crystalline phases [18]. Phase composition is also related to grain size distribution of a calcareous fly ash [19].

Due to high content of reactive oxides of SiO_2 and Al_2O_3 (part of the silica and alumina present in the glass), the siliceous ashes are pozzolanic in nature. In the presence of water, the reactive SiO_2 and Al_2O_3 react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, giving calcium silicate hydrates (C-S-H gel) and calcium aluminosilicate hydrates (C-S-A-H gel) [20]. Calcareous fly ashes, similarly to siliceous fly ashes, have pozzolanic properties, but additionally show hydraulic properties, which should be associated with the presence of phases: C_2S , C_3A , C_{12}A_7 , C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ and free lime and anhydrite [14, 15]. Calcareous fly ashes bind faster and with greater intensity than siliceous fly ashes [17, 21].

High consumption of fly ashes in cement production is primarily related to the use of siliceous fly ashes. This is due to the fact that siliceous ashes present relatively stable physical and chemical properties [1, 19, 20, 22]. Properties of calcareous fly ashes differ significantly

i chemicznych [1, 19, 20, 22]. Z kolei popioły wapienne charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem właściwości [3, 17, 18, 23-26], co dotyczy w szczególności zawartości SiO_2 , Al_2O_3 , CaO oraz strat prażenia [26]. Ograniczenia dotyczące wykorzystania popiołów wapiennych wynikają z wysokiej zawartości wolnego CaO oraz w wielu przypadkach wysokiej zawartości związków siarczanowych [27, 28].

Popioły wapienne zwiększają ilość wody potrzebnej do uzyskania normowej konsystencji oraz opóźniają początek wiązania zaczynu cementowego [29]. Zmniejsza to atrakcyjność popiołów wapiennych jako dodatku do cementu i betonu [29, 30]. Negatywny wpływ popiołów wapiennych na urabialność mieszanki można ograniczyć wykorzystując je jako składnik cementów wieloskładnikowych, które oprócz popiołów wapiennych zawierają również popioły krzemionkowe [31, 32].

Właściwości cementów zawierających w składzie mieszaninę popiołów krzemionkowych i wapiennych stanowiły przedmiot szeregu publikacji [30-35]. Częściowe zastąpienie klinieru portlandzkiego przez popioły lotne w cemencie („efekt rozcieńczenia”) prowadzi do zmniejszenia ilości żelu C-S-H, który powstaje w trakcie hydratacji cementu, co z kolei skutkuje mniejszą wczesną wytrzymałością cementu z dodatkiem popiołów lotnych w porównaniu do wytrzymałości cementu portlandzkiego. Ponieważ reakcja pucolanowa przebiega z małą szybkością, popioły krzemionkowe wydatnie poprawiają wytrzymałość cementu po około 90 dniach lub później [5, 15, 30, 33]. Wyniki badań [28, 33] pokazują, że aktywacja mechaniczna (mielenie) powoduje wyraźny wzrost reaktywności popiołów lotnych wapiennych i w rezultacie poprawia właściwości cementu.

Zakres badań obejmował przygotowanie cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/A-V oraz cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W), wykorzystując dostępne na rynku popioły lotne krzemionkowe i wapienne. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości normowych cementów: ciepła hydratacji, konsystencji normowej, początku czasu wiązania, stałości objętości i wytrzymałości na ściskanie. Celem badań było sprawdzenie, czy istnieje możliwość otrzymania cementu CEM II/B-M (V-W) o klasie wytrzymałości 52,5.

2. PROCEDURA BADAWCZA

W badaniach wykorzystano jedną próbkę popiołu krzemionkowego (oznaczoną V) oraz trzy próbki popiołu wapiennego (oznaczone odpowiednio: W, W' i W''). Cementy popiołowe otrzymano przez zmielenie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R z samym popiołem V lub z mieszaniną popiołu V

[3, 17, 18, 23-26], especially the content of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , free CaO and loss on ignition [26]. Use of calcareous ashes is limited due to high free lime content and frequent high sulphate compounds content [27, 28].

Calcareous ashes increase the quantity of water needed for obtaining the standard consistence and extend initial setting time of cement paste [29]. This reduces the attractiveness of calcareous ashes for potential use in cement and concrete [29, 30]. Negative influence of calcareous ashes on workability may be reduced by production of composite cements containing a mixture of both calcareous and siliceous ashes [31, 32].

Properties of cements containing mixtures of siliceous and calcareous fly ashes were analysed in papers [30-35]. Partial replacement of clinker with ashes in the cement (“dilution effect”) results in formation of less C-S-H gel during cement hydration, which in turn reduces the early strength of cement with ashes compared to Portland cement. Due to slow development of pozzolanic reaction over time, the siliceous ashes contribute to improvement in cement strength only after approximately 90 days or even later [5, 15, 30, 33]. Results of tests [28, 33] show that mechanical activation (milling) significantly increases the reactivity of calcareous fly ashes and, as a result, improves the properties of cement.

Scope of the study includes preparation of Portland-fly ash cement CEM II/A-V and Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) containing mixtures of commercial siliceous and calcareous fly ashes. Results of standard properties of cements, including hydration heat, standard consistency, initial setting time, soundness and compressive strength are presented in the paper. The objective of this paper is to evaluate the possibility of obtaining CEM II/B-M (V-W) cement of strength class 52.5.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

One siliceous fly ash sample (labelled as V) and three calcareous fly ash samples (labelled as W, W' and W'') were used in the study. Fly ash cements were produced by milling Portland cement CEM I 42.5 R with the V ash only or with a mixture of ashes V and W (or W' or W'') until Blaine's surface area of $4000 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ was obtained.

3. MEASUREMENT TECHNIQUES

Surface area was determined using the Blaine method according to the standard PN-EN 196-6, and chemical compositions – according to the standard PN-EN 196-2. Phase composition was identified using X-ray diffraction (XRD)

i jednego z pozostałych popiołów: W, W' lub W". Badane cementy miały powierzchnię właściwą według metody Blaine'a na poziomie $4000 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$.

3. METODY POMIARU

Powierzchnię właściwą wyznaczono metodą Blaine'a zgodnie z normą PN-EN 196-6, natomiast skład chemiczny ustalono zgodnie z normą PN-EN 196-2. Skład fazowy oznaczono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Pomiary wykonano metodą krokową przy użyciu lampy rentgenowskiej z anodą miedzianą (promieniowanie $\text{Cu}_{K\alpha}$). Wykorzystano standardową geometrię pomiarową Bragg-Brentano w układzie θ - 2θ (rozdzielczość kątowa $0,008^\circ$ i zakres kątowy 5 - $65^\circ 2\theta$).

Badania właściwości pucolanowych przeprowadzono z wykorzystaniem metod według następujących norm:

- PN-EN 196-2 – zawartość reaktywnego SiO_2 obliczona jako różnica między całkowitą zawartością SiO_2 w materiale a częścią SiO_2 zawartą w pozostałości nierozpuszczalnej w HCl i NaOH,
- ASTM C379-65T – zawartość reaktywnych tlenków Al_2O_3 i SiO_2 , które przeszły z próbki materiału do roztworu 1M NaOH podczas ogrzewania tego roztworu przez 1,5 godz. w temp. 80°C ,
- PN-EN 450-1 – wartość wskaźników aktywności definiowanych jako stosunek wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej wykonanej ze spoiwa zawierającego 75% cementu CEM I 42,5R i 25% popiołu do wytrzymałości zaprawy normowej, będącej w tym samym wieku, ale przygotowanej z użyciem 100% cementu CEM I 42,5R.

Szybkość wydzielania ciepła hydratacji określono metodą mikrokalorymetryczną (zaczyny cementowe o stosunku w/c równym 0,5). Badania konsystencji normowej, początku czasu wiązania oraz stałości objętości przeprowadzono zgodnie z procedurami opisanymi w normie PN-EN 196-3. Wytrzymałość na ściskanie oznaczono na próbkach zapraw normowych o wymiarach $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ zgodnie z normą PN-EN 196-1. Zaprawa cementowa składała się z 450 g cementu, 1350 g piasku normowego i 225 g wody.

4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

4.1. CHARAKTERYSTYKA POPIOŁÓW LOTNYCH

Zgodnie z Tabl. 1 najważniejszymi pod względem udziału procentowego składnikami chemicznymi popiołu V są kolejno SiO_2 i Al_2O_3 . Trzecim w kolejności składnikiem jest Fe_2O_3 . Zawartości tych składników wynoszą odpowiednio 55,54%, 25,08% i 6,40%. W popiołach W, W' i W", podobnie jak w popiele V, podstawowym składnikiem chemicznym jest

analysis. Measurements were made with the step method using an X-ray tube with a copper anode ($\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation). Standard Bragg-Brentano geometry with a θ - 2θ setup was applied (0.008° step size and 5 - $65^\circ 2\theta$ range).

Pozzolanic properties were determined using the following tests, pursuant to the standards:

- PN-EN 196-2 – reactive SiO_2 constituting a difference between total SiO_2 content and the part of SiO_2 contained in HCl and NaOH insoluble residue,
- ASTM C379-65T – reactive Al_2O_3 and SiO_2 that penetrated from material sample into the 1M NaOH solution during warming of the solution for 1.5 hours at the temperature of 80°C ,
- PN-EN 450-1 – activity indexes defined as a ratio of compressive strength of a standard mortar made from binder containing 75% CEM I 42.5R and 25% fly ash to compressive strength of a standard mortar of the same age, but prepared using 100% of CEM I 42.5R.

The hydration heat release rate was documented using a differential microcalorimeter (cement paste with water-cement ratio of 0.5). Standard consistency, initial setting time and soundness measurements were performed using procedures described in the standard PN-EN 196-3. Compressive strength was measured on mortar prisms ($40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$) in accordance with the standard PN-EN 196-1. Cement mortar consisted of 450 g of cement, 1350 g of standard sand and 225 g of water.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. CHARACTERIZATION OF FLY ASHES

As shown in Table 1, the main chemical components in ash V, in terms of their percentage, are SiO_2 and Al_2O_3 . The third component is Fe_2O_3 . Their content equals 55.54%, 25.08% and 6.40%, respectively. In the case of ashes W, W' and W" the dominant chemical component is also SiO_2 . Its content in these three ashes equals 52.21%, 48.19% and 49.41%, respectively. However, in contrast to ash V, ashes W, W' and W" contain much less Al_2O_3 – 9.63%, 10.95% and 11.85%, respectively. The Fe_2O_3 content is similar to that noted in ash V.

Calcareous ashes have high CaO content, even up to 24.15% in ash W', whereas ash V contains about 8 times less CaO (Table 1). High concentration of reactive CaO in calcareous ashes exceeds the required minimum value of 10% given in the standard PN-EN 197-1 – in ash W' it is even as high as 19.40%. Amount of free CaO, determined by Franke method in accordance with the standard PN-EN 451-1, equals only 0.17% in ash V, whereas content of free

także SiO_2 . Zawartość tego związku w tych popiołach wynosi odpowiednio 52,21%, 48,19% i 49,41%. Natomiast popioły W, W' i W'' zawierają znacznie mniej Al_2O_3 – odpowiednio 9,63%, 10,95% i 11,85%. Zawartość Fe_2O_3 jest zbliżona do zawartości stwierdzonej w popiele V.

CaO in ash W increases to 1.98%, and in ashes W' and W'' – to 1.59% and 2.23%, respectively.

Table 1. Chemical composition of fly ashes
Tablica 1. Skład chemiczny popiołów lotnych

Parameter / Parametr		Ash / Popiół				
		V	W	W'	W''	
Loss on ignition/ Straty prażenia		3.28	3.54	3.36	2.65	
SiO_2		55.54	52.21	48.19	49.41	
Al_2O_3		25.08	9.63	10.95	11.85	
Fe_2O_3		6.40	6.65	6.31	6.11	
$\text{CaO}_{\text{total}} / \text{CaO}_{\text{całkowite}}$		3.51	22.76	24.15	23.58	
MgO	[%]	1.07	1.09	2.19	1.49	
SO_3		0.42	6.30	5.21	4.46	
Na_2O		1.36	0.18	0.35	0.14	
K_2O		3.34	0.42	0.29	0.31	
Na_2O_e		3.56	0.46	0.54	0.34	
$\text{CaO}_{\text{free}} / \text{CaO}_{\text{wolne}}$		0.17	1.98	1.59	2.23	
$\text{CaO}_{\text{reactive}} / \text{CaO}_{\text{reaktywne}}$		2.16	14.87	19.40	11.61	
Blaine's surface area Powierzchnia właściwa wg Blaine'a		[cm^2/g]	4100	2900	3000	2800
Grain size fraction Zawartość frakcji		[%]				
< 10 μm			38	4	10	17
< 45 μm	79		22	34	46	
> 1000 μm		0	0	0	5	

Popioły wapienne charakteryzują się wysoką zawartością CaO, która wynosi nawet 24,15% w popiele W', podczas gdy popiół V zawiera około 8 razy mniej tego składnika (Tabl. 1). Udział reaktywnego CaO w popiołach wapiennych jest wyższy niż wymagana wartość minimalna, która zgodnie z normą PN-EN 197-1 wynosi 10%. W przypadku popiołu W'' wyniosła ona aż 19,40%. Ilość wolnego CaO oznaczona metodą Frankego zgodnie z normą PN-EN 451-1 wynosi zaledwie 0,17% w przypadku popiołu V, 1,98% w przypadku popiołu W oraz 1,59% i 2,23% odpowiednio w przypadku popiołów W' i W''.

Badane popioły lotne mają zróżnicowaną zawartość alkaliów, która wyrażona za pomocą równoważnika sodowego Na_2O_e wynosi 3,56% w przypadku popiołu V oraz zaledwie 0,46%, 0,54% i 0,34% w przypadku odpowiednio popiołów W, W' and W'' (Tabl. 1). Strata prażenia nie przekracza 5% w przypadku wszystkich popiołów.

Popioły W, W' i W'' mają powierzchnię właściwą według Blaine'a niższą o 30% w porównaniu do popiołu V (Tabl. 1),

The tested fly ashes contain varying amounts of alkalis, which, expressed as Na_2O_e equivalent, are equal to 3.56% in ash V and only 0.46%, 0.54% and 0.34% in ashes W, W' and W'', respectively (Table 1). Loss on ignition does not exceed 5% for all the ashes.

Blaine's surface area of ashes W, W' and W'' is lower by 30% compared to ash V (Table 1), which results from the lower proportion of grains below 10 μm in these ashes. Content of 0-10 μm fraction in ash V equals 38%, whereas in ashes W, W' and W'' – 4%, 10% and 17%, respectively. Fraction above 1000 μm occurs only in ash W''; it does not exceed 5%.

In the case of ashes V and W, the phase composition analysis was performed using the X-ray diffraction method. The XRD patterns are presented in Figs 1 and 2, respectively.

Ash V contains two crystalline phases: quartz and mullite (Fig. 1), which is compatible with findings reported in the [1, 2]. The following crystalline phases were detected in

co wynika z mniejszej zawartości ziaren poniżej 10 μm w tych popiołach. Zawartość frakcji do 10 μm w popiele V wynosi 38%, a w popiołach W, W' i W'' odpowiednio 4%, 10% i 17%. Frakcja powyżej 1000 μm występuje jedynie w popiele W'', a jej zawartość nie przekracza 5%.

W przypadku popiołów V i W przeprowadzono analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymane dyfraktogramy przedstawiono odpowiednio na Rys. 1 i 2. Popiół V zawiera dwie fazy krystaliczne: kwarc i mullit (Rys. 1), co jest zgodne z wynikami znanymi z [1, 2]. Natomiast w popiele W stwierdzono następujące fazy krystaliczne: kwarc, gehlenit, anhydryt oraz wolne wapno (Rys. 2), co również jest zgodne z wynikami badań innych autorów [14, 36, 37]. Zawartość szkła, oznaczona przy wykorzystaniu dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej w połączeniu z metodą Rietvelda [38], wynosi 70% w przypadku popiołu V oraz 50% w przypadku popiołu W.

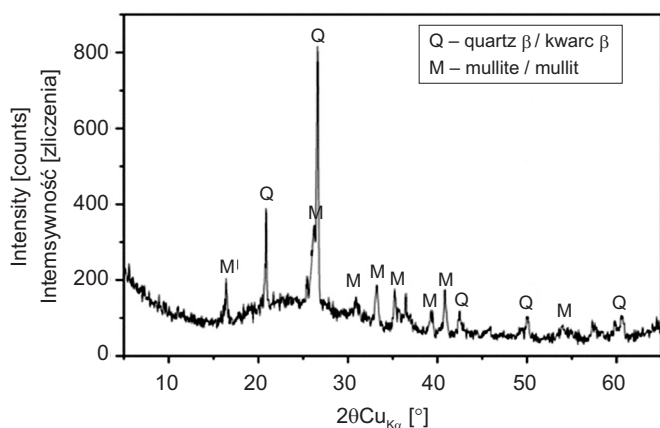


Fig. 1. XRD pattern of siliceous fly ash V
Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego krzemionkowego V

Wyniki oznaczeń właściwości pucolanowych popiołów lotnych zestawiono w Tabl. 2. Wyniki badań wykonane zgodnie z normą PN-EN 196-2 wskazują, że zawartość reaktywnego SiO_2 w popiele V wynosi 27,03%, czyli przekracza wymaganą wartość minimalną, która według wymagań normy PN-EN 197-1 wynosi 25%. W popiołach W, W' i W'' zawartość reaktywnego SiO_2 spada wyraźnie, do odpowiednio: 14,89%, 17,14% i 19,16%. Udział reaktywnego SiO_2 , oznaczony przy wykorzystaniu metody opisanej w normie ASTM 379-65T, wynosi 27,03% w popiele V, natomiast w popiołach W, W' i W'' odpowiednio: 12,30%, 14,12% i 12,95%. Po szczególne popioły wykazują nieznaczne różnice w ilości reaktywnego Al_2O_3 : popiół V – 5,88%, popiół W – 3,77%, popiół W' – 4,01% i popiół W'' – 3,66%. Zgodnie z normą ASTM C379-65T, całkowita zawartość reaktywnego SiO_2

ash W: quartz, gehlenite, anhydrite and free lime (Fig. 2), which has been also reported by other authors [14, 36, 37]. Glass content, determined by X-ray diffraction analysis in combination with Rietveld method [38], is 70% in ash V and 50% in ash W.

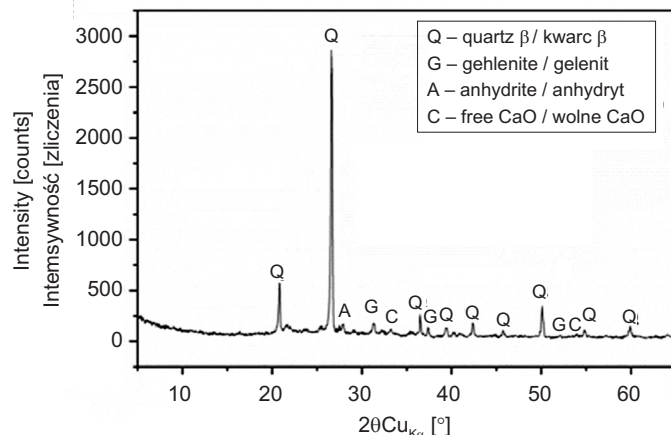


Fig. 2. XRD pattern of fly ash W
Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego wapiennego W

Results of pozzolanic properties of fly ashes are presented in Table 2. Tests carried out pursuant to the standard PN-EN 196-2 indicate that ash V contains 27.03% reactive SiO_2 ; that is higher than the threshold value of 25% in accordance with the standard PN-EN 197-1. In ashes W, W' and W'' the reactive SiO_2 content clearly decreases, to 14.89%, 17.14% and 19.16%, respectively. Value of the reactive SiO_2 content determined according to the method described in the standard ASTM 379-65T is 27.03% in ash V, whereas in ashes W, W' and W'' – 12.30%, 14.12% and 12.95%, respectively. Reactive Al_2O_3 content differs subtly among the ashes; 5.88% in ash V, 3.77% in ash W, 4.01% in ash W' and 3.66% in ash W''. According to standard ASTM C379-65T, the total content of reactive SiO_2 and Al_2O_3 in ashes W, W' and W'' is below 20%, which indicates weak pozzolanic character of the tested calcareous ashes [15, 39].

As shown in Table 2, the activity indexes of ash V are: 79% after 28 days and 102% after 90 days; they meet the requirements of the standard PN-EN 450-1 – 75% after 28 days and 85% after 90 days. Activity indexes for ashes W, W' and W'' show higher values after 28 days, up to 86% for ash W'. This is due to beneficial hydraulic properties of calcareous ashes determined by: a) the presence of reactive calcium ingredients such as free lime (CaO) and anhydrite (CaSO_4); b) the difference in chemical composition of glass (calcium-alumino-silicate glass) [14, 15].

i Al_2O_3 w popiołach W, W' i W'' nie przekracza 20%, co wskazuje na słaby charakter pucolanowy tych popiołów wapiennych [15, 39].

Zgodnie z Tabl. 2, wskaźniki aktywności popiołu V wynoszą: 79% po 28 dniach oraz 102% po 90 dniach, spełniając w ten sposób wymagania normy PN-EN 450-1, tj. 75% po 28 dniach i 85% po 90 dniach. Wskaźniki aktywności dla popiołów W, W' and W'' mają wyższe wartości po 28 dniach, nawet do 86% w przypadku popiołu W'. Jest to związane z korzystnymi właściwościami hydraulicznymi popiołów wapiennych, wynikającymi z: a) obecności aktywnych związków wapnia, takich jak wolne wapno (CaO) i anhydryt ($CaSO_4$), b) różnego składu chemicznego szkła (szkło wapienno-glinowo-krzemianowe) [14, 15]. Wysoka zawartość wolnego wapnia i anhydrytu w popiołach wapiennych powoduje powstanie ettringitu na powierzchni cząstek popiołu. Siarczan wapnia aktywuje obecne w popiołach związki glinianowe i żelazianowe, prowadząc do utworzenia uwodnionych siarczanoglinianów i siarczanożelazianów wapnia $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, co korzystnie kształtuje wytrzymałość cementu z popiołem lotnym, zwłaszcza wytrzymałość cementu w początkowym etapie twardnienia. Jednak po 90 dniach wyższe wartości wskaźnika aktywności posiadają popioły krzemionkowe, co jest wynikiem wysokiej reaktywności pucolanowej tego typu popiołów. Większa intensywność reakcji pucolanowej popiołu V prowadzi do większego przyrostu dodatkowych produktów: uwodnionych krzemianów wapnia (żel C-S-H) oraz uwodnionych glinokrzemianów wapnia (żel C-S-A-H) [2].

High content of free lime and anhydrite in calcareous ashes leads to formation of ettringite on the surface of fly ash grains. Calcium sulphate activates the aluminate and ferrite compounds present in the ashes with the formation of hydrated calcium aluminium sulphate and hydrated calcium ferrite sulphate $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, which improves the strength of cement with fly ash, especially the strength at the early stage of cement hardening. However, after 90 days the higher value of activity index is exhibited by siliceous ashes, due to improved pozzolanic reactivity of this type of ashes. The higher intensity of pozzolanic reaction of ash V gives high increase in additional products: calcium silicate hydrates (C-S-H gel) and calcium aluminosilicate hydrates (C-S-A-H gel) [2].

According to [3, 36], the calcareous ashes may show advantageous pozzolanic properties, but this is not only related to the content of glass in the ash, but also to the properties of glass [8, 10, 40]. High reactivity of calcareous ashes is ensured by aluminosilicate glass with a high content of calcium oxide [15, 17]. For ash V as well as ashes W, W' and W'' used in the research, the chemical composition of the glass was not determined.

Table 2. Pozzolanic properties of fly ashes
Tablica 2. Właściwości pucolanowe popiołów lotnych

Parameter / Parametr	Fly ash / Popioły lotne			
	V	W	W'	W''
Reactive silica - standard PN-EN 196-2 / Krzemionka reaktywna wg normy PN-EN 196-2 [%]				
SiO ₂	35.12	14.89	17.14	19.16
Reactive compounds - standard ASTM C379-65T / Składniki reaktywne wg normy ASTM C379-65T [%]				
SiO ₂	27.03	12.30	14.12	12.95
Al ₂ O ₃	5.88	3.77	4.01	3.66
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	32.91	16.07	18.13	17.61
Activity indexes - standard PN-EN 450-1 / Wskaźniki aktywności wg normy PN-EN 450-1 [%]				
after 28 days / po 28 dniach	79	84	86	83
after 90 days / po 90 dniach	102	91	96	89

Zgodnie z [3, 36] popioły wapienne mogą wykazywać korzystniejsze właściwości pucolanowe, a decyduje o tym nie tylko udział szkła w popiele, ale również jego właściwości [8, 10, 40]. Wysoką reaktywność popiołów wapiennych zapewnia szkło glinokrzemianowe o dużej zawartości tlenu wapnia [15, 17]. W ramach przeprowadzonych badań nie

Table 3 presents chemical and phase composition of Portland cement CEM I 42.5R. Compositions of cement-fly ash blends are given in Table 4.

określono składu chemicznego szkła zarówno w popiele V, jak i w pozostałych popiołach W, W' i W''.

Skład chemiczny i fazowy cementu portlandzkiego CEM I 42,5R podano w Tabl. 3. Składy mieszanek cementowo-popiołowych do badań zestawiono natomiast w Tabl. 4.

Table 4. Composition of cement blends
Tablica 4. Skład mieszanek cementowych

Cement blend Mieszanka cementowa	Content / Udział składników [%]					Symbol acc. / wg PN-EN 197-1
	Cement CEM I 42.5R	Fly ash / Popioły lotne				
		V	W	W'	W''	
C0	100	–	–	–	–	CEM I
C1	80	20	–	–	–	CEM II/A-V
C2	80	10	10	–	–	CEM II/A-M (V-W)
C3	70	20	10	–	–	CEM II/B-M (V-W)
C4	70	15	15	–	–	
C5	70	20	–	10	–	
C6	70	20	–	–	10	

4.2. CIEPŁO HYDRATAcji

Pomiary mikrokalorymetryczne przeprowadzono dla zaczynu cementowego C0 i zaczynów cementowo-popiołowych C1-C4. Krzywe mikrokalorymetryczne przedstawiono na Rys. 3.

Na krzywych mikrokalorymetrycznych zaczynów cementowych można wyróżnić pięć charakterystycznych etapów hydratacji opisanych w [13], tj. • początkowe intensywne wydzielanie ciepła (adsorpcja wody i powierzchniowe rozpuszczanie ziaren cementu), • okres indukcji (nie zachodzi wydzielanie ciepła, a woda będąca w kontakcie z hydratującym materiałem staje się roztworem przesyconym produktów hydratacji), • okres przyspieszenia reakcji (znaczne wydzielanie ciepła w związku z szybką krystalizacją produktów hydratacji), • okres spowolnienia (transport materiału poprzez warstwy hydratów do wody zarobowej) i • okres powolnej kontynuacji reakcji (powolny wzrost produktów hydratacji i stopniowe zanikanie składników cementu).

Jak wynika z Rys. 3, popioły lotne wydłużają okres indukcji oraz zmniejszają maksymalne ciepło hydratacji w okresie przyspieszenia reakcji (odpowiadającym hydratacji C_3S). W przypadku zaczynu C0 okres indukcji wynosi 1 godz. Natomiast w przypadku zaczynu C1 wynosi on 1 godz. i 30 minut. Efekt cieplny na krzywej mikrokalorymetrycznej zaczynu C0 osiąga maksimum po około 11 godz., a w przypadku zaczynu C1 – po około 15 godz. Można to wytłumaczyć

Table 3. Properties of Portland cement CEM I 42.5R
Tablica 3. Właściwości cementu portlandzkiego CEM I 42,5R

Chemical composition [%] Skład chemiczny		Phase composition (Bogue method) [%] Skład fazowy (metoda Bogue'a)	
Loss on ignition Straty prażenia	1.09	C_3S	74.16
SiO_2	20.45	C_2S	11.67
Al_2O_3	4.64	C_3A	8.39
Fe_2O_3	2.31	C_4AF	7.03
$CaO_{total} / CaO_{całkowite}$	64.88		
MgO	2.25		
SO_3	3.04		
Na_2O	0.21		
K_2O	1.13		
Na_2O_e	0.95		
CaO_{free} / CaO_{wolne}	2.47		

4.2. HYDRATION HEAT

Calorimetric measurements were carried out for cement paste C0 and cement-fly ash pastes C1-C4. Calorimetric curves are presented in Fig. 3.

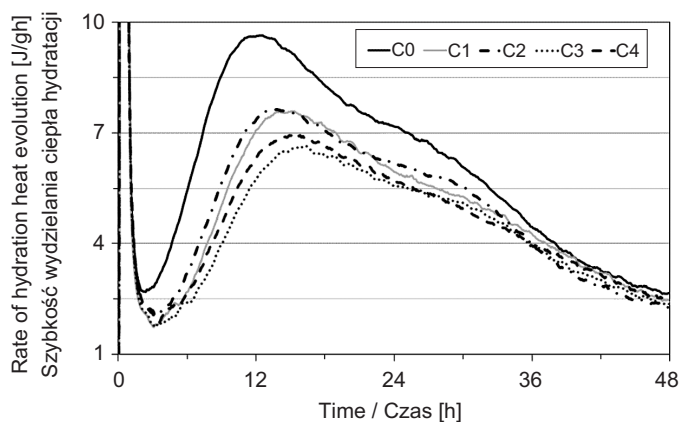


Fig. 3. Calorimetric curves of pastes C0-C4
Rys. 3. Krzywe kalorymetryczne zaczynów C0-C4

Microcalorimetric curves of cement pastes clearly demonstrate the typical five stages of hydration as described in the literature [13], that is: • the initial intense heat release (water adsorption and surface dissolution of cement grains), • the induction period (no heat is released, and the water being in contact with the hydrating material becomes a supersaturated solution of hydration products), • the acceleration period (significant heat release due to the

zmniejszeniem udziału składnika cementowego w mieszance C1 na skutek wprowadzenia popiołów krzemionkowych, co w rezultacie zmniejsza ilość C_3S w cemencie („efekt rozcieńczenia”) [41].

Dodatek popiołów W, W' i W'' do zaczynów cementowych nie ma wpływu na kształt krzywej mikrokalorymetrycznej (Rys. 3). Natomiast w przypadku zaczynów C2-C4 okres indukcji zaczyna się nieznacznie później w porównaniu do zaczynu C1 – trwa odpowiednio 1 godz. 10 minut, 55 minut oraz 50 minut. W przypadku zaczynu C2 efekt cieplny na krzywej mikrokalorymetrycznej osiąga maksimum po około 13 godz., a w przypadku zaczynów C3 i C4 po około 17 godz.

Wartości ciepła hydratacji zaczynów cementowych podano w Tabl. 5. Całkowite ciepło hydratacji zaczynów popiołowo-cementowych jest niższe od ciepła hydratacji zaczynu C0. W porównaniu z zaczynem C0 ciepło hydratacji zaczynu C1 maleje o 23% po 24 godz., o 19% po 48 godz. i o 18% po 72 godz. Ponieważ popiół V jest materiałem niewykorzystującym właściwości hydraulicznych, spadek ciepła hydratacji w przypadku zaczynu C1 jest wyłącznie wynikiem zmniejszenia udziału składnika cementowego w mieszance C1 (spadek ciepła odpowiada udziałowi popiołu V w mieszance C1). W przypadku zaczynu C2 spadek ciepła hydratacji jest mniejszy i wynosi 16%, 12% i 10% odpowiednio po 24, 48 i 72 godz., co należy wiązać z aktywnością hydrauliczną popiołu W. Popioły W' i W'' powodują znaczne zmniejszenie ciepła hydratacji, szczególnie po 24 godz. Ciepło hydratacji zaczynu C3 maleje o 33% po 24 godz., o 26% po 48 godz. i o 9% po 72 godz. Natomiast ciepło hydratacji zaczynu C4 maleje w tym samym czasie odpowiednio o 20%, 16% i 9%. Wyższe ciepło hydratacji zaczynu C4 w porównaniu do zaczynu C3 można wytłumaczyć dużą ilością wolnego CaO wprowadzoną do tego zaczynu przez popiół W. Wysoka emisja ciepła w trakcie hydratacji cementu związana jest z reakcją wolnego CaO z wodą [21, 41].

4.3. POCZĄTEK CZASU WIĄZANIA ORAZ STAŁOŚĆ OBJĘTOŚCI

Konsystencję normową (wyrażoną procentowym udziałem wody w zaczynie) oraz początek czasu wiązania zaczynów cementowych zestawiono w Tabl. 5. Dodatek popiołów lotnych wpływa na ilość wody potrzebnej do uzyskania konsystencji normowej zaczynu cementowego. W przypadku zaczynu C1 wartość stosunku w/c wzrasta o 1,4% w stosunku do zaczynu C0. W przypadku zaczynów C2-C4 wzrost stosunku w/c w porównaniu do zaczynu C0 wynosi odpowiednio 2,0%, 4,8% i 5,3%. Popioły W, W' i W'' zwiększają ilość wody koniecznej do uzyskania zaczynu o konsystencji normowej, dlatego nie mogą być stosowane jako składnik zaczynów

rapid crystallization of hydration products), •the deceleration period (transport of material through the hydrate layers to the water) and • the period of slow continued reaction (slow growth of hydration products with gradual disappearance of cement components).

Fig. 3 shows that fly ashes prolong the induction period and reduce the maximum hydration heat during the acceleration period (corresponding to C_3S hydration). For paste C0 the induction period is reported as 1 hour. For paste C1 the induction period is 1 hour and 30 minutes. Maximum hydration heat of paste C0 occurs approximately after 11 hours and that of paste C1 – after 15 hours. One possible explanation is that introduction of siliceous ashes reduces the content of Portland cement component in blend C1 and consequently reduces the amount of C_3S (“dilution effect”) [41].

Dosage of ashes W, W' and W'' in cement pastes does not affect the heat evolution curve versus time of hydration (Fig. 3). However, for pastes C2-C4 the induction period starts slightly later compared to that of paste C1 and lasts about 1 hour 10 minutes, 55 minutes and 50 minutes, respectively. For paste C2 the maximum hydration heat occurs after approximately 13 hours, whereas for pastes C3 and C4 – after about 17 hours.

Values of hydration heat of cement pastes are given in Table 5. Total hydration heat of pastes C1-C4 is lower than that of paste C0. In relation to paste C0, the hydration heat of paste C1 decreases by 23% after 24 hours, 19% after 48 hours and 18% after 72 hours. Since ash V is a material that does not exhibit hydraulic properties, the decrease in hydration heat of paste C1 is merely the result of reduction of Portland cement compound in blend C1 (the decrease reflects the content of ash V in blend C1). For paste C2 the decrease in hydration heat is smaller – 16%, 12% and 10% after 24, 48 and 72 hours, respectively; this is connected with hydraulic activity of ash W. Ashes W' and W'' cause a significant reduction in hydration heat, especially after 24 hours. Hydration heat of pastes C3 decreases by 33% after 24 hours, 26% after 48 hours and 9% after 72 hours. At the same time, the hydration heat of paste C4 decreases by 20%, 16% and 9%, respectively. High hydration heat of paste C4 in relation to paste C3 may be explained by high amount of free lime introduced to blend C4 by ash W. High heat emission during cement hydration is related to reaction of free CaO with water [21, 41].

cementowych o niższej zawartości wody w porównaniu do zaczynów z cementu portlandzkiego o takiej samej urabialności. Tak znaczący wzrost stosunku w/c zaczynów C2-C4 można wytłumaczyć wysoką zawartością procentową aktywnych związków wapnia: wolnego CaO i anhydrytu CaSO_4 , które uczestniczą w procesie hydratacji krótko po zmieszaniu z wodą, negatywnie wpływając na urabialność zaczynu. Jest to zgodne z wynikami badań przedstawionymi w publikacjach [17, 25, 31, 33, 43]. W obecności popiołów wapiennych szybciej następuje przesylenie roztworu produktami hydratacji, dlatego niezbędne jest użycie większej ilości wody dla zachowania urabialności [17].

Jak wynika z Tabl. 5, wszystkie popioły lotne opóźniają początek czasu wiązania zaczynu. Zaczyn C0 zaczyna wiązać po upływie 140 minut. W przypadku zaczynu C1 początek czasu wiązania ulega wydłużeniu do 205 minut. Zaczyn C4 zaczyna wiązać szybciej niż zaczyn C1, już po 180 minutach. Wyraźne przyspieszenie początku wiązania zaczynu C4 wynika z wyższej aktywności hydraulicznej, która z kolei wynika z wysokiej zawartości reaktywnych związków wapnia w popiele W, a także, czego nie można pominąć, z większego udziału popiołu W w mieszance C4 [42].

Table 5. Properties of cement blends
Tablica 5. Właściwości mieszanek cementowych

Parameter / Parametr	Cement blend / Mieszanka cementowa						
	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Hydration heat after given time / Ciepło hydratacji po upływie określonego czasu [J/g]:							
24 h	184	140	155	124	148	not tested nie badano	
48 h	294	239	258	219	248		
72 h	345	284	311	261	315		
Standard consistency given by w/c ratio [%] Konsystencja normowa wyrażona stosunkiem w/c [%]	27.1	28.5	29.1	31.9	32.4	not tested nie badano	
Initial setting time [min] Początek czasu wiązania [min]	140	205	195	185	180		
Soundness, Le Chatelier test [mm] Stalność objętości metodą Le Chateliera [mm]	0.5	0.5	1.5	1.0	1.5		
Compressive strength after given time / Wytrzymałość na ściskanie po upływie określonego czasu [MPa]:							
2 days / po 2 dniach	30.5	25.5	26.5	26.7	27.2	32.5	28.8
7 days / po 7 dniach	45.1	42.5	45.6	46.8	48.1	49.1	47.0
28 days / po 28 dniach	59.3	55.4	60.3	63.9	65.6	62.1	61.8
90 days / po 90 dniach	70.9	73.6	74.9	77.9	79.3	79.6	78.0

Zmiana objętości zaczynu C1, mierzona jako zmiana odległości pomiędzy igłami pierścienia Le Chateliera przed i po gotowaniu zaczynu, wynosi 0,5 mm i jest taka sama jak dla zaczynu C0 (Tabl. 5). Dodatek popiołu wapiennego powoduje większe zmiany objętości zaczynu cementowego – rozsze-

4.3. INITIAL SETTING TIME AND SOUNDNESS

Standard consistency (expressed as the percentage of water in the paste) and the initial setting time of cement pastes are presented in Table 5. Fly ashes affect the quantity of water needed to obtain the standard consistency of cement paste. For paste C1 the w/c ratio increases by 1.4% as compared to that of paste C0. For pastes C2-C4 the increase in w/c ratio is respectively 2.0%, 4.8% and 5.3%, compared to C0. Ashes W, W' and W'' increase the water demand of cement paste and, consequently, their use does not enable production of cement paste at lower water content when compared to Portland cement paste of the same workability. Such a significant increase in w/c ratio for pastes C2-C4 may be explained by high percentage of reactive calcium compounds: free CaO and anhydrite CaSO_4 , which participate in hydration process in a short time after mixing with water and negatively affect the workability of cement paste. It is consistent with findings of other studies [17, 25, 31, 33, 43]. In the presence of water, pore solution becomes supersaturated with hydration products faster, and the use of higher amount of water is required to form a paste of standard consistency [17].

As shown in Table 5, all the fly ashes used retard the initial setting time of cement paste. Paste C0 starts to set after 140 minutes. Initial setting time of paste C1 was prolonged to 205 minutes. Paste C4 starts to set earlier compared to paste C1 – after 180 minutes. Clear acceleration

rzalność zaczynów C2, C3 i C4 wynosi odpowiednio 1,5 mm, 1,0 mm i 1,5 mm (jest odpowiednio 3-, 2- i 3-krotnie większa względem zaczynu C0). Jednak wszystkie zaczyny zachowują stałość objętości zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1 – zmiana odległości pomiędzy igłami pierścienia Le Chateliera nie przekracza 10 mm.

4.4. WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z procedurą normy PN-EN 196-1. Pomiary wykonano dla zapraw cementowych C0-C4, jak również dla zapraw cementowych C5 i C6. Wyniki oznaczeń przedstawiono w Tabl. 5.

Wytrzymałość na ściskanie zaprawy C0 wynosi 30,5 MPa, 45,1 MPa, 59,3 MPa i 70,9 MPa odpowiednio po 2, 7, 28 i 90 dniach twardnienia (Tabl. 5). W początkowym okresie, do 28 dnia twardnienia, wytrzymałość zaprawy C1 jest niższa niż zaprawy C0 i wynosi: 25,5 MPa po 2 dniach, 42,5 MPa po 7 dniach i 55,4 MPa po 28 dniach. Należy zauważyć, że po 2 dniach spadek wytrzymałości zaprawy C1 wynosi 15% względem zaprawy C0 (różnica jest mniejsza niż to wynika z tzw. efektu rozcieńczenia składnika cementowego w mieszance C1). Dzięki dużej mialkości (Tabl. 1) popiół V wypełnia puste przestrzenie pomiędzy ziarnami cementu podobnie jak ziarna cementu, które uszczelniają pustki pomiędzy ziarnami piasku. Natomiast wysoki udział reaktywnych tlenków SiO_2 i Al_2O_3 w popiele V (Tabl. 2) zapewnia większy przyrost C-S-H i C-S-A-H w reakcji puzolanowej [43]. Po 90 dniach twardnienia wytrzymałość zaprawy C1 wynosi 73,6 MPa, czyli jest o 4% większa od wytrzymałości zaprawy C0.

Zastąpienie 20% cementu przez 10% popiołu V i 10% popiołu W daje większy przyrost wytrzymałości zaprawy C2 w porównaniu z zaprawą C1 (Tabl. 5). Wytrzymałość zaprawy C2 wzrasta do: 26,5 MPa po 2 dniach, 45,6 MPa po 7 dniach, 60,3 MPa po 28 dniach i 74,9 MPa po 90 dniach. Po 2 dniach wytrzymałość zaprawy C2 jest o około 5% większa niż wytrzymałość zaprawy C1, co należy wiązać z aktywnością hydrauliczną popiołu W, która uzależniona jest od wysokiego udziału reaktywnego CaO wynoszącego 14,87% (Tabl. 1), po 7 i 28 dniach wzrost wytrzymałości zaprawy C2 względem zaprawy C1 wynosi odpowiednio 7% i 9%, natomiast po 90 dniach – wytrzymałości obu zapraw są porównywalne (różnica wynosi tylko 3%).

Wytrzymałość zapraw C3 i C4 jest większa względem wytrzymałości zaprawy C1 w badanym okresie twardnienia, mimo że mieszanki C3 i C4 charakteryzują się większym udziałem popiołów w składzie: udział procentowy popiołu V oraz popiołu W wynosi odpowiednio 20% i 10% w mieszance C3 oraz 15% i 15% w mieszance C4. Większe wartości

of initial setting time of paste C4 is due to good hydraulic activity resulting from higher content of reactive calcium constituents in ash W and also, which cannot be ignored, from the higher content of ash W in blend C4 [42].

Soundness of paste C1, measured as the change in the distance between the needles of Le Chatelier mould ring before and after cooking of the paste, is 0.5 mm and is the same as for paste C0 (Table 5). Addition of calcareous fly ash causes the decrease in soundness of cement paste – the expansion of pastes C2, C3 and C4 is 1.5 mm, 1.0 mm and 1.5 mm, respectively, which means that soundness is 3, 2 and 3 times lower than that for paste C0. However, all the pastes keep volume stability according to the requirements of the standard PN-EN 197-1 – the change in the distance between the needles of Le Chatelier mould does not exceed the acceptable value of 10 mm.

4.4. COMPRESSIVE STRENGTH

Compressive strength tests were performed in accordance with the standard PN-EN 196-1. The measurements were carried out for blends C0-C4, as well as for blends C5 and C6. Results are given in Table 5.

Compressive strength of mortar C0 is 30.5 MPa, 45.1 MPa, 59.3 MPa and 70.9 MPa after 2, 7, 28 and 90 days, respectively (Table 5). For mortar C1 the strength within the first 28-day period of hardening is lower than that of C0. Strength of C1 is 25.5 MPa after 2 days, 42.5 MPa after 7 days and 55.4 MPa after 28 days. It should be noted that after 2 days the decrease in strength of mortar C1 compared to mortar C0 equals 15% (the difference is smaller than that resulting from dilution effect of Portland cement component in the blend C1). Due to high fineness (Table 1) the ash V fills the voids between the cement grains, just like the cement grains seal the voids between the sand grains. High proportion of reactive SiO_2 and Al_2O_3 oxides in ash V (Table 2) ensures the greater increase in C-S-H and C-S-A-H during pozzolanic reaction [43]. After 90 days the strength of mortar C1 is 73.6 MPa, which is 4% higher than that of mortar C0.

Replacement of 20% Portland cement by mixture of ashes V and W (10% ash V and 10% ash W) gives a higher increase in the strength of mortar C2 as compared to mortar C0 (Table 5). Strength of mortar C2 increases to 26.5 MPa after 2 days, 45.6 MPa after 7 days, 60.3 MPa after 28 days and 74.9 MPa after 90 days. On day 2 the strength of mortar C2 increases by almost 5% compared to the strength of mortar C1, which is due to hydraulic activity of ash resulting from high content of reactive CaO (equal to 14.87% – Table 1). After 7 and 28 days, the strength of mortar C2 is

wytrzymałości osiąga zaprawa C4: 27,2 MPa po 2 dniach, 48,1 MPa po 7 dniach, 65,6 MPa po 28 dniach i 79,3 MPa po 90 dniach. Po 2 i 7 dniach wytrzymałość zaprawy C4 jest odpowiednio tylko o 11% i 6% mniejsza w porównaniu do zaprawy C0, pomimo że udział składnika cementowego w mieszance C4 wynosi tylko 70%. Duży przyrost wytrzymałości początkowej mieszanki C4 jest spowodowany większym udziałem popiołu W oraz znacznym udziałem reaktywnego CaO w tym popiele (Tabl. 1). Po 28 i 90 dniach wytrzymałość zaprawy C4 wzrasta średnio o 10% w stosunku do zaprawy C0 i jest to efekt reaktywności pucolanowej popiołu V (Tabl. 5). Po tym samym czasie wytrzymałość zaprawy C3 jest średnio o 7% wyższa niż zaprawy C0.

Zaprawy C5 i C6 (łącznie udział popiołów V i W' lub W'' wynosi 30%; procentowy stosunek popiołu V do popiołu W' lub W'' wynosi 20:10) osiągają jeszcze wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie (Tabl. 5). Wytrzymałość zaprawy C5 wynosi 32,5 MPa po 2 dniach, 49,1 MPa po 7 dniach, 62,1 MPa po 28 dniach i 79,6 MPa po 90 dniach. W porównaniu z zaprawą C0 wytrzymałość zaprawy C5 jest o 9% wyższa po 2 i 7 dniach i nawet o 12% po 90 dniach.

Wysoka wytrzymałość zaprawy C5 po 2 i 7 dniach, odpowiednio 32,5 MPa i 49,1 MPa, wynika z wyższej aktywności hydraulicznej popiołu W' względem popiołów W i W'', spowodowanej wyższą zawartością reaktywnego CaO wynoszącą 19,40% (Tabl. 1). Wzrost wytrzymałości 2- i 7-dniowej zaprawy C5 wynosi średnio 20% względem zapraw C3 i C6. Wytrzymałość zaprawy C5 po 90 dniach jest również najwyższa, ale różnica względem zapraw C3 i C6 wynosi tylko 2%. Wytrzymałość 2-dniowa zaprawy C6 wynosi 28,8 MPa i jest o 11% niższa od wytrzymałości zaprawy C5, chociaż udział procentowy składnika cementowego oraz popiołu krzemionkowego i wapiennego w zaprawach C5 i C6 jest taki sam. Niższą wytrzymałość zaprawy C6 po 2 dniach twardnienia można wytłumaczyć niższą zawartością reaktywnego CaO w popiele W'', na poziomie 11,61% (Tabl. 1) i wynikającą z niej niższą aktywnością hydrauliczną cementu C6.

Jednoczesne wprowadzenie do cementu badanych popiołów krzemionkowych i wapiennych pozwala otrzymać cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do cementu portlandzkiego, nawet wtedy, gdy udział popiołu krzemionkowego wynosi 20%, natomiast udział popiołu wapiennego – 10%. Pozytywny wpływ dodatku popiołów wapiennych na wytrzymałość mieszanki cementowo-popiołowej wynika z wyższej zawartości reaktywnych związków wapnia. Wyższe stężenie jonów wapnia w fazie ciekłej zaczynu prowadzi do powstania większej ilości Ca(OH)_2 , C-S-H i C-S-A-H.

higher than that of mortar C0 by 7% and 9%, respectively. After 90 days the strength of both mortars is comparable (the difference is only 3%).

Strength of mortars C3 and C4 is higher in relation to that of mortar C1 during the studied period, although blends C3 and C4 are characterized by a greater content of ashes. The percentage of ashes V and W is respectively: 20% and 10% in blend C3 and 15% and 15% in blend C4. Higher strength is shown by mortar C4: 27.2 MPa after 2 days, 48.1 MPa after 7 days, 65.6 MPa after 28 days and 79.3 MPa after 90 days. In comparison to C0, the 2-day and 7-day strength of mortar C4 decreases only by 11% and 6%, respectively, although the content of Portland cement in blend C4 is only 70%. The higher increase in strength of mortar C4 results from high concentration of ash W and, consequently, the higher total content of reactive CaO in blend C4. The 28-day and 90-day strength of mortar C4 increases on average by 10% compared to that of mortar C0 – pozzolanic effect from ash V (Table 5). At the same time the strength of mortar C3 is approximately 7% higher than that of mortar C0.

Mortars C5 and C6 (the total share of ashes V and W' or W'' is 30%; the percentage ratio of ash V to ash W' or W'' is 20:10) reach higher values of compressive strength (Table 5). For C5 the strength is 32.5 MPa after 2 days, 49.1 MPa after 7 days, 62.1 MPa after 28 days and 79.6 MPa after 90 days. The rate of strength development of C5 is up to 9% higher after 2 and 7 days and even 12% higher after 90 days, as compared to C0.

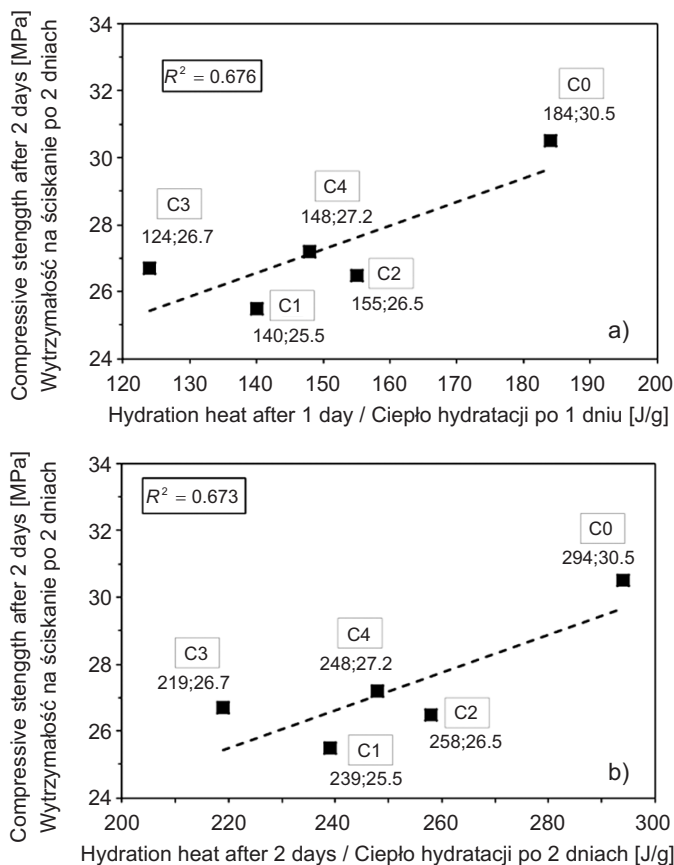
High strength of mortar C5 after 2 and 7 days (32.5 MPa and 49.1 MPa, respectively) results from higher hydraulic activity of ash W' in relation to ashes W and W'', connected with higher content of reactive CaO (equal to 19.40% – Table 1). The increase in 2-day and 7-day strength of mortar C5 is 20% on average, as compared to mortars C3 and C6. The 90-day strength of mortar C5 is also the highest, but the difference is only 2%. The 2-day strength of mortar C6 is 28.8 MPa and is lower by 11% than that of mortar C5, although the percentage proportion between components in blend C6 is the same as in blend C5. The lower 2-day strength of C6 may be explained by lower content of reactive CaO in ash W'', equal to 11.61% (Table 1) and the resulting lower hydraulic activity of blend C6.

Combination of the tested siliceous and calcareous fly ashes gives the Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) with better compressive strength development compared to Portland cement, even if the content of siliceous ash is 20%, and the content of calcareous ash – 10%.

Wysoka zawartość wolnego CaO i anhydrytu w popiołach wapiennych powoduje powstanie ettringitu na powierzchni cząstek popiołu. Siarczan wapnia aktywuje obecne w popiołach związki glinianowe i żelazianowe, prowadząc do utworzenia uwodnionych siarczanoglinianów i siarczanożelazianów wapnia, które pozytywnie kształtują wytrzymałość wczesnej zaprawy, tj. w ciągu pierwszych kilku godzin od momentu zmieszania cementu z wodą.

Mieszanki cementowe C3, C4 i C6 spełniają wymagania normy PN-EN 197-1 względem cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (V-W) o klasie wytrzymałości 52,5N. Mieszaną C5 można zaklasyfikować do grupy cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (V-W) o klasie wytrzymałości 52,5R. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw potwierdzają konkluzje uzyskane z wcześniejszych badań [21, 30, 43] dotyczące możliwości uzyskania cementów CEM II/A-M (V-W) i CEM II/B-M (V-W) o klasie wytrzymałości 52,5N lub 52,5R, nawet wtedy, gdy łączna zawartość popiołów lotnych jest na poziomie 30%.

Korelację pomiędzy wytrzymałością 2-dniową mieszanek cementowych C0-C4 a wartością ciepła wydzielonego przez te mieszanki po 1, 2 i 3 dniach przedstawiono w postaci wykresów odpowiednio na Rys. 4a, 4b i 4c.



This positive influence of calcareous fly ashes on the strength of cement-fly ash blend is connected with higher content of active calcium ingredients. High concentration of calcium ions in liquid phase in paste leads to formation of higher amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H and C-S-A-H. Due to high content of free CaO and anhydrite in ashes, more ettringite is formed on the surface of fly ash grains. Calcium sulphate activates the aluminate and ferrite compounds present in the ashes and the hydrated calcium aluminium sulphate and hydrated calcium ferrite sulphate are formed. These phases have positive influence on the early age strength of cement mortar, within the first few hours after mixing with water.

Cement blends C3, C4 and C6 meet the requirements of the standard PN-EN 197-1 specified for Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) of strength class 52.5N. Blend C5 may be classified as Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) of strength class 52.5R. Compressive strength test results confirm the previous findings [21, 30, 43] that it is possible to obtain cements CEM II/A-M (V-W) and CEM II/B-M (V-W) of strength class 52.5N or 52.5R, even if the total content of fly ashes is as high as 30%.

Relationship between the 2-day strength of cement blends C0-C4 and hydration heat released by these blends after 1, 2 and 3 days is shown in the form of graphs in Figs 4a, 4b and 4c, respectively.

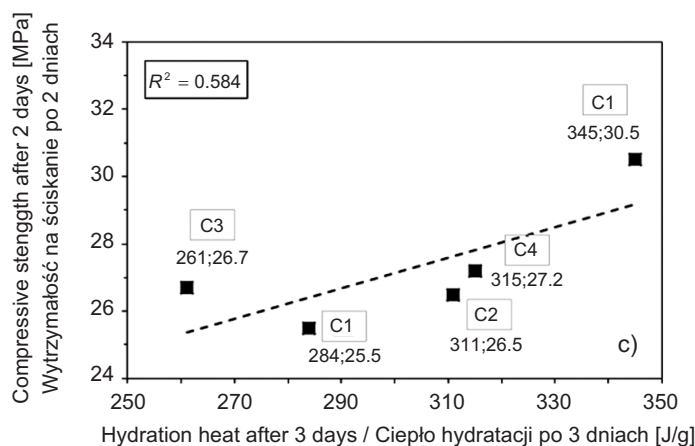


Fig. 4. Correlation graph between 2-day strength of mortars C0-C4 and hydration heat measured after: a) 1 day, b) 2 days, c) 3 days
Rys. 4. Wykres zależności pomiędzy wytrzymałością 2-dniową zapraw C0-C4 a ciepłem hydratacji zmierzonym po: a) 1 dniu, b) 2 dniach, c) 3 dniach

Wartości współczynników determinacji R^2 na ww. wykresach wynoszą: 0,676 – mieszanka po 1 dniu, 0,673 – po 2 dniach i 0,584 – po 3 dniach, co wskazuje na istnienie zależności liniowej między tymi zmiennymi przy uwzględnieniu średniego poziomu istotności statystycznej.

5. WNIOSKI

Przedstawione powyżej wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Badane popioły wapienne charakteryzują się istotnie niższą zawartością reaktywnych pucolanowo tlenków SiO_2 i Al_2O_3 w porównaniu do popiołu krzemionkowego.
2. Po 28 dniach twardnienia wskaźniki aktywności popiołów wapiennych osiągają wyższe wartości względem popiołu krzemionkowego, co wynika ze znacznego udziału wolnego CaO oraz anhydrytu w popiele wapiennym. Wysoka zawartość wolnego CaO i anhydrytu powoduje powstanie ettringitu na powierzchni cząstek popiołu wapiennego. Powstające podczas wiązania i twardnienia uwodnione siarczanogliniany i siarczanożelaziany wapnia zmniejszają porowatość zaczynu cementowego, co przekłada się na większy przyrost wytrzymałości. Po 90 dniach wyższą wartość wskaźnika aktywności osiąga popiół krzemionkowy.
3. Częściowe zastąpienie popiołu krzemionkowego popiołem wapiennym w mieszance cementowej skutkuje większą wartością ciepła hydratacji oraz przyspieszeniem początku czasu wiązania zaczynu cementowego. Badane zaczyny zachowują stałość objętości – próba Le Chateliera ≤ 10 mm.
4. Zastosowanie popiołów lotnych krzemionkowych i wapiennych w ilości odpowiednio 20% i 10% pozwala uzyskać cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) o klasie wytrzymałości 52,5N lub nawet 52,5R.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Kurdowski W.*: Chemia cementu i betonu. Springer, Warszawa, 2010
- [2] *Watt J.D., Thorne D.J.*: Composition and pozzolanic properties of pulverised fuel ashes. I. Composition of fly ashes from some British power stations and properties of their component particles. *Journal of Applied Chemistry*, **15**, 12, 1965, 585-594, DOI: 10.1002/jctb.5010151207
- [3] *Garbacik A.*: Właściwości fizyczne i chemiczne popiołów W oraz ocena ich zmienności. Seminarium naukowe „Popioły lotne wapienne w technologii cementu”, Kraków, 2011
- [4] *Giergiczny Z.*: Popiół lotny w składzie cementu i betonu. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013

Coefficients of determination R^2 on mentioned above graphs are: 0.676 – in the case of 1-day blend, 0.673 – in the case of 2-days blend and 0.584 – in the case of 3-days blend; this implies moderate statistically significant linear relationship between these variables.

5. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn based on the test results presented above:

1. The studied calcareous fly ashes present significantly lower content of pozzolanic reactive SiO_2 and Al_2O_3 compared to siliceous fly ash.
2. Calcareous ashes represent higher activity indexes after 28 days in relation to siliceous ash, due to significant amount of free CaO and anhydrite in calcareous ash. High content of free CaO and anhydrite in ashes causes the formation of ettringite on the surface of fly ash grains. Hydrated calcium aluminium sulphate and hydrated calcium ferrite sulphate decrease the porosity of cement paste, which gives higher strength development. On day 90, higher activity index is shown by siliceous ash.
3. Partial replacement of siliceous ash by calcareous ash in cement blend gives higher hydration heat and shorter initial setting time of cement paste. The studied cement pastes retained the required soundness – the Le Chatelier expansion ≤ 10 mm.
4. Use of siliceous and calcareous fly ash in amount of 20% and 10%, respectively, enables obtaining of Portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) of strength class 52.5N or even 52.5R.

- [5] *Dziuk D., Giergiczny Z., Garbacik A.*: Calcareous fly ash as a main constituent of common cements. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 57-69, DOI: 10.7409/rabd.013.005
- [6] *Hubbard F.H., Dhir R.K., Ellis M.S.*: Pulverized-fuel ash for concrete: Compositional characterisation of United Kingdom PFA. *Cement and Concrete Research*, **15**, 1, 1985, 185-198, DOI: 10.1016/0008-8846(85)90025-0
- [7] *Tkaczewska E., Malolepszy J.*: Właściwości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych. *Cement Wapno Beton*, **14/76**, 3, 2009, 148-153
- [8] *Bumrongjaroen W., Swetakititham S., Livingston R.A., Schweitzer J.*: Synthetic glass models for investigating fly ash reactivity. 9th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Warsaw, 2007, 227-242

- [9] *Alahrache S., Lothenbach B., Accardo G., Champenois J.B., Hesselbarth F., Winnefeld F.*: Dissolution of aluminosilicate glasses in alkaline environment. 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Abstract Book, **Vol. 1**, Beijing, 2015, 225, CD
- [10] *Tkaczewska E.*: Wpływ stosunku $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ na reaktywność syntetycznego szkła popiołowego i właściwości mechaniczne zaprawy z dodatkiem tego popiołu lotnego. *Cement Wapno Beton*, **24/86**, 6, 2019, 494-505, DOI: 10.32047/CWB.2019.24.6.8
- [11] *Hemmings R.T., Berry E.E.*: On the glass in coal fly ashes: Recent advance. Symposium Q - Fly Ash and Coal Conversion By-Products IV, Materials Research Society, **113**, 1988, 3-38
- [12] *Berry E.E., Malhotra V.M.*: Fly ash in concrete. Minister of Supplies and Services, Detroit, 1987
- [13] *Taylor H.F.W.*: Cement chemistry. Published by Thomas Telford, London, 1997
- [14] *Giergiczny Z.*: Popioły lotne z dużą zawartością wapnia. *Cement Wapno Beton*, **10/72**, 5, 2005, 271-282
- [15] *Giergiczny Z., Garbacik A., Ostrowski M.*: Pozzolanic and hydraulic activity of calcareous fly ash. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 71-81, DOI: 10.7409/rabdim.013.006
- [16] *Giergiczny E., Giergiczny Z., Michniewicz E.*: The properties and use of fly ashes from the brown coal combustion. 4th International Symposium on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes, Krakow, 1993, 609-616
- [17] *Giergiczny Z.*: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Monografia 325, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2006
- [18] *Giergiczny Z., Garbacik A., Baran T.*: Calcareous fly ashes as a pozzolanic-hydraulic constituent of cements and an active addition for concrete. 5th International Scientific Conference "Energy and Environment in Technology of Building Materials, Ceramics, Glass and Refractories", Warsaw-Opole, 2010, chapter 14, 186-200
- [19] *Giergiczny Z.*: The hydraulic activity of high calcium fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **83**, 1, 2006, 227-232, DOI: 10.1007/s10973-005-6970-7
- [20] *Massazza F.*: Pozzolana and pozzolanic cements, in: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Published by Elsevier Ltd., London, 2003, 471-635
- [21] *Giergiczny Z., Garbacik A.*: Właściwości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Cement Wapno Beton*, **17/79**, 4, 2012, 217-224
- [22] *Papadakis V.G.*: Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, **29**, 11, 1999, 1727-1736, DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00153-2
- [23] *Baran T., Drożdż W., Pichniarczyk P.*: The use of calcareous fly ash in cement and concrete manufacture. *Cement Wapno Beton*, **17/79**, 1, 2012, 50-56
- [24] *Papadakis V.G.*: Effect of fly ash on Portland cement systems: Part II. High-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, **30**, 10, 2000, 1647-1654, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00388-4
- [25] *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 Composite*, **27**, 3, 2005, 349-356, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.05.001
- [26] *Nowoświat A., Gołaszewski J.*: Influence of the variability of calcareous fly ash properties on rheological properties of fresh mortar with its addition. *Materials (Basel)*, **12**, 12, 2019, 1942
- [27] *Tsimas S., Antiohos S., Papayianni I.*: Standardization aspects concerning high calcium fly ashes. *Cement and Concrete World*, **9**, 1, 2005, 66-85
- [28] *Giergiczny Z.*: Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*, **124**, 2019, 105826, DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105826
- [29] *Giergiczny Z., Synowiec K., Żak A.*: Suitability evaluation of calcareous fly ash as an active mineral additive to concrete. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 83-97, DOI: 10.7409/rabdim.013.007
- [30] *Czopowski E., Łażniewska-Piekarczyk B., Rubińska-Jończy B., Szwabowski J.*: Properties of concretes based on cements containing calcareous fly ash. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 31-40, DOI: 10.7409/rabdim.013.003
- [31] *Gołaszewski J., Ponikiewski T., Kostrzanowska-Siedlarz A., Miera P., Deszcz J.*: Influence of cements containing calcareous fly ash as a main component on properties of fresh cement mixtures. *WMCAUS - IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **245**, 2017, 022099
- [32] *Amarnath Y., RamaChandurdu C., Bhaskar Desai V.*: Influence of fly ash replacement on strength properties of cement mortar. *International Journal of Engineering Science and Technology*, **4**, 8, 2012, 3657-3665

- [33] *Golaszewski J., Kostrzanowska A., Ponikiewski T., Antonowicz G.*: Influence of calcareous fly ash on rheological properties of cement pastes and mortars. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 1, 2013, 99-112, DOI: 10.7409/rabdim.013.008
- [34] *Giergiczny Z., Dziuk D., Pużak T., Batog M.*: Practical Use of Calcareous fly ash in portland-composite cement CEM II/B-M (V-W) 32,5R industrial production. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, **3**, 13, 2014, 195-202
- [35] *Dziuk D., Giergiczny Z., Adamski G., Garbacik A.*: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) 32,5R - skład, właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie. *Materiały Budowlane*, **5**, 2012, 37-39
- [36] *Giergiczny Z., Weryńska A.*: Influence of fineness of fly ashes on their hydraulic activity. 3rd CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, 1989, 97-115
- [37] *Ramachandran V.S.*: Mineral admixture, in: *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*. Noyes Publications, Westwood, 1984, 657-739
- [38] *Xu G., Shi X.*: Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation and Recycling*, **136**, 2018, 95-109, DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010
- [39] *Tkaczewska E.*: Effect of size fraction and glass structure of siliceous fly ashes on fly ash cement hydration. *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*, **20/81**, 1, 2014, 315-321, DOI: 10.1016/j.jiec.2013.03.032
- [40] *Tkaczewska E.*: Wpływ składu chemicznego i wiązby szkła popiołowego na właściwości cementu. *Cement Wapno Beton*, **22/84**, 4, 2017, 328-336
- [41] *Chiu A.*: Hydration of tricalcium silicate. Project No. PHASM201, University College London, London, 2016
- [42] *Ponikiewski T., Golaszewski J.*: Kształtowanie samozaęszczalności mieszanek betonowych na bazie cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Cement Wapno Beton*, **17/79**, 4, 2012, 233-242
- [43] *Malolepszy J., Tkaczewska E.*: Wpływ frakcji ziarnowej popiołów lotnych na ich właściwości pucolanowe. *Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny*, **91**, 2, 2005, 1143-1150