

## Mikrostruktura i właściwości betonu zawierającego cement z dodatkiem 15% naturalnego zeolitu

### Structure – property study of concrete containing cement blend with 15 percent of natural zeolit

#### 1. Wstęp

Beton jest prawdopodobnie najczęściej stosowanym materiałem budowlanym. Jest to głównie spowodowane dostępnością surowców do produkcji cementu, stosunkowo niskimi kosztami i łatwością betonu do tworzenia różnych form konstrukcyjnych. Tradycyjny beton był początkowo wytwarzany tylko z trzech podstawowych składników, a mianowicie kruszywa, cementu i wody. Jednak ochrona środowiska obejmująca niekorzystny wpływ zarówno spowodowany eksploatacją surowców jak i emisją CO<sub>2</sub> w trakcie wytwarzania cementu wpłynęła na zmniejszenie zużycia cementu, w wyniku stosowania dodatkowych materiałów. Jest szereg powodów przyczyniających się do zmniejszenia zawartości cementu w betonie. Oprócz oszczędności naturalnych zasobów i zmniejszania kosztów materiałów i energii wpływają na to czynniki związane z trwałością po długim okresie, ponieważ nadmierna zawartość cementu w betonie powoduje większe pęcznienie i skurczenie oraz większe ryzyko powstawania rys. W związku z tym, obecnie stosuje się mieszaniny cementu portlandzkiego i pucolan do produkcji betonu (1, 2, 3).

Naturalne zeolity mają dużą zawartość reaktywnego SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz należą do grupy uwodnionych glinokrzemianów alkalicznych metali i metali ziem alkalicznych. Ich głównym minerałem jest klinoptilolit, o porowatości od 24 do 32% i średniej średnicy porów 0,4 nm oraz wykazujący pH od 6,8 do 7,2. Przestrzenne rozmieszczenie atomów w strukturze klinoptilolitu tworzy regularnie rozmieszczoną siatkę porów i kanałów. Zapewnia to dużą zdolność absorpcji różnych substancji, nawet jeżeli zeolit jest stosowany w układzie zawierającym cement (4). Ogólnie naturalny zeolit, podobnie jak inne pucolany, przyczynia się do wytrzymałości betonu w większym stopniu niż cement, a także zapobiega niekorzystnej ekspansji spowodowanej reakcją alkaliów z kruszywem (5). Naturalny zeolit jest zdefiniowany zgodnie z normą europejską EN 197 - 1 jako naturalna pucolana reagująca z Ca(OH)<sub>2</sub> z utworzeniem żelowych produktów hydratacji w rodzaju C-S-H i C-A-H. Zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> zmniejsza się znacznie w porównaniu z uwodnionym cementem portlandzkim. Jest to przyczyną zwiększonej

#### 1. Introduction

Concrete is probably the most extensively used construction material. This is largely due to the abundance of raw materials for cement manufacture, low relative cost and the adaptability of concrete in forming various structural shapes. The traditional concrete has been primarily made of only three fundamental ingredients, i.e., aggregates, cement and water. However, environmental concerns both in terms of damage caused by the extraction of raw material and CO<sub>2</sub> emission during cement manufacture have brought about pressures to reduce cement consumption by the use of supplementary materials. There are several reasons for reducing the amount of cement in concrete. Besides preserving the natural resources and saving the cost of materials and energy, there are long-term durability considerations, since an excessive amount of cement in concrete results in higher creep and shrinkage and higher risk of cracking. In addressing these concerns, mixtures of Portland cement (PC) and pozzolan are now used in concrete production (1, 2, 3).

Natural zeolite contains large quantities of reactive SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and belongs to the group of hydrated aluminosilicate of alkali metals and alkaline earth metals. Its main mineral is clinoptilolite, having at porosity between 24–32% average effective pore diameter 0.4 nm and pH values between 6.8 and 7.2. The spatial atom configuration of the clinoptilolite structure creates regularly developed net of pores and channels. This results in large absorbing capacity for various matters; even if zeolite is applied in a cement system (4). In general, natural zeolite, like other pozzolanic materials, contributes to the strength of concrete better than the strength of cement, and also prevents the undesirable expansion due to alkali-aggregate reaction [5]. Natural zeolite is designated in accordance with the European Standard EN 197-1, as a natural pozzolan reacting with Ca(OH)<sub>2</sub> giving in the final effect gel-like hydration products of C-S-H and C-A-H type. The Ca(OH)<sub>2</sub> content is significantly reduced compared to that formed in hydrated Portland cement. This is the reason of increased chemical resistance at lower porosity of cement - based systems with natural zeolite (6-9).

odporności chemicznej i niższej porowatości układów z cementem zawierającym naturalny zeolit (6-9). Naturalny zeolit był szeroko stosowany jako dodatek do cementu w Czechosłowacji, a od 1993 roku był stosowany w Czechach do przemysłowego wytwarzania zawieszin cementowych ZEOFIX® z bentonitem i zeolitem (10). Maty geosyntetyczne TATRABENT wytwarzane z wypełnieniem mineralnym bentonitowo - zeolitowym o współczynniku filtracji mniejszym od  $5 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  były wytwarzane w Słowacji do roku 1997 (11). Produkcja dwóch rodzajów cementów z dodatkiem zeolitów: cement portlandzki pucolanowy (CEM II/ B-P 32,5R) i cement pucolanowy (CEM IV/B 32,5) zgodnie z normą europejską 197 -1 została rozpoczęta w Słowacji w 2001 (12). Oprócz dużej odporności na siarczany (sodu, magnezu i amonu) i kwasy (solny) nie stwierdzono korozji stalowego zbrojenia w przypadku zastąpienia cementu zeolitem w układach cementowych – zeolitowych (13, 14).

Ten artykuł ma na celu wykazanie, że zastąpienie cementu naturalnym zeolitem pozwala na wytwarzanie betonu o właściwościach porównywalnych lub lepszych od betonu o typowej wytrzymałości, z cementu portlandzkiego.

## 2. Doświadczenia

Stosowano cement portlandzki klasy CEM I 42,5, cement zawierający 85% mas. portlandzkiego i 15% naturalnego zeolitu ze złoża Nižny Hrabovec w Słowacji oraz krzemionkowe kruszywo. Zeolit był dostarczany przez producenta w formie proszku, dodawany do cementu i ten zestaw uśredniano następnie 30 minut w mechanicznym mieszalniku. Skład i właściwości cementu portlandzkiego, naturalnego zeolitu i uzyskanego cementu podano w tablicach 1 i 2.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU PORTLANDZKIEGO  
COMPOSITION AND PROPERTIES OF THE STUDIED PORTLAND CEMENT

Zawartość składnika, % Content of component, wt. %		Zawartość głównych faz klinkierowych według Bogue'a, % Content of major clinker phases according to Bogue, %	
Nierozpuszczalna pozostałość Insoluble residue	1.63	C <sub>3</sub> S	49.45
SiO <sub>2</sub>	20.64	C <sub>2</sub> S	21.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.88	C <sub>3</sub> A	10.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.13	C <sub>4</sub> AF	9.53
CaO	61.49	Gęstość właściwa Specific gravity	3 140 kg.m <sup>-3</sup>
MgO	1.34	Powierzchnia właściwa Specific surface area	336.2 m <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup>
SO <sub>3</sub>	2.30	Początek wiązania, Initial set	3 hours 15 minutes
K <sub>2</sub> O	1.82	Koniec wiązania Final set	4 hours 20 minutes
Na <sub>2</sub> O	0.53	Wytrzymałość po 3 dniach: 3 day cement strength:	zginanie/ściskanie flexural / compressive 4.4 / 23.5 MPa
Strata prażenia Ignition loss	1.04		

Natural zeolite was used widely with cement in Czech and Slovak Republic, and since 1993 it has been used in the Czech Republic as the industrially made cement suspension with bentonite and zeolite, ZEOFIX® (10). The geosynthetic mat, TATRABENT, made with a bentonite-zeolite mineral filler having a filtration coefficient less than  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  has been manufactured in Slovakia since 1997 (11). The production of two types of zeolite-blended cements {Portland pozzolan cement (CEM II/ B-P 32.5 R) and pozzolan cement (CEM IV/B 32.5)} according to European Standard 197 - 1 began in Slovakia in 2001 (12). Besides high chemical resistance to sulphate (sodium, magnesium and ammonium) and acid (hydrochloric acid) attack, no steel reinforcement corrosion with the replacement of cement by zeolite was found in the cement-zeolite systems (13,14).

The purpose of this paper is to show that the replacement of cement by natural zeolite enables to manufacture the concrete with civil engineering properties comparable or better to that of normal-strength Portland cement concrete.

## 2. Experimental

Portland cement (PC) of CEM I 42.5 class, cement blend containing 85 wt. % of PC and 15 wt. % of natural zeolite from Nižny Hrabovec deposit (Slovakia) and siliceous aggregate were used. Zeolite was delivered from the producer in a powder state, then added to the cement and dry cement blend was subsequently homogenised for 30 minutes in a mechanical agitator. The composition and properties of Portland cement, natural zeolite and cement blend are listed in Table 1 and 2.

Two series of concrete specimens were additionally prepared. The series differ from each other in the concrete mixture, namely in 15 wt. % replacement of cement by zeolite. Portland cement and the cement blend were used in combination with superplasticizer and river aggregate. The ratio of cement (cement-zeolite, alternatively) to aggregate was 1: 4.7; water to cement (cement-zeolite) ratio was 0.4. From each concrete mixture 3 cubes (1503 mm), 24 prisms (100 100 400 mm) and 3 or 6 prisms (150 150 85 mm) were manufactured. The specimens were cast in steel specimens on a vibration table (50 Hz, 0.35 mm) with vibration time of 30 s. Afterwards the moulds were covered with wet burlap. Seven days after casting the moulds were removed and the specimens were stored in three moisture regimes - 60% R. H., 80% R. H. and water until testing. Curing in water is regarded for simplification as 100% R. H. The number of specimens and tests performed are reported in Table 3.

Przygotowano dwie serie próbek betonowych. Obie serie różniły się zastosowanym cementem, a mianowicie sporządzono je z dwóch opisanych cementów. Do betonów cementu portlandzkiego i cementu z dodatkiem zeolitu dodano superplastyfikator i kruszywo rzeczne. Stosunek cementów (bez i z dodatkiem zeolitu) do kruszywa wynosił 1:4,7, a stosunek w/c wynosił w obu przypadkach 0,4. Z każdej partii mieszanki betonowej sporządzono 3 kostki (150<sup>3</sup> mm), 24 beleczki (100 x 100 x 400 mm) i 3 lub 6 beleczek (150 x 150 x 85 mm). Próbkę zaformowano w stalowych formach na stoliku potrząsalnym (50 Hz, 0,35 mm), przy czym czas vibracji wynosił 30 s. Następnie formy przykryto mokrą, grubą tkaniną. Próbkę rozformowano po siedmiu dniach od wykonania i przechowywano w powietrzu o wilgotności względnej 60% i 80% oraz w wodzie. Przechowywanie w wodzie traktowano jako warunki o 100% WW. Ilość próbek i przeprowadzone badania przedstawiono w tabelcy 3.

Wyznaczono doświadczalnie krzywe naprężenie – odkształcenie próbek betonowych obu serii przechowywanych w powietrzu o wilgotności względnej 60% i 80%. Badania przeprowadzono zgodnie z normą STN 73 1319/1993 Beton. „Oznaczenie statycznego modułu sprężystości przy ściskaniu”. Ta norma zawiera wymagania ujęte w ISO 6784: 1982. Pomiary wykonano za

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I SKŁAD CHEMICZNY ZEOLITU I KOMPOZYCJI CEMENTU PORTLANDZKI-ZEOLIT  
PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL ANALYSIS OF ZEOLITE AND PORTLAND CEMENT-ZEOLITE BLEND

Właściwości fizyczne Physical tests	zeolit zeolite	kompozycja cementowa cement blend
Gęstość właściwa, Specific gravity, kg.m <sup>-3</sup>	2 283	2 710
Powierzchnia właściwa, Specific surface area, m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup>	1 150	445.4
Początek wiązania, h/min Initial set, hours / minutes	-	3 / 30
Koniec wiązania, h/min Final set, hours / minutes	-	4 / 20
Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa		
- 7 dni, days	-	27.5
- 28 dni, days	-	43.1
Skład chemiczny, % Chemical analysis, %		
Nierozpuszczalna pozostałość Insoluble residue	-	-
Silicon dioxide (SiO <sub>2</sub> )	66.72	26.44
Aluminium oxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14.97	7.14
Ferric oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.69	2.95
Calcium oxide (CaO)	5.25	51.87
Magnesium oxide (MgO)	0.10	1.76
Sodium oxide (Na <sub>2</sub> O)	-	0.47
Potassium oxide (K <sub>2</sub> O)	-	1.88
Sulphur trioxide (SO <sub>3</sub> )	0.19	2.78
Loss on ignition	10.99	4.56

Tablica 3 / Table 3

WARUNKI DOJRZEWANIA I PRZEPROWADZONE BADANIA  
STORING CONDITIONS AND TESTS PERFORMED

Rodzaj betonu Type of concrete	Rodzaj próbek Type of specimen	Ilość próbek Number of specimens	Warunki przechowywania Storing conditions	Wiek betonu, dni Age of concrete, days	Rodzaj badań Type of test
Beton kontrolny Control concrete (CC)	Kostki Cubes	3	60% R.H./20°C	28	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength
	Beleczki Prisms	3+3	60% R.H./20°C	28	Krzywa naprężenie- odkształcenie + cztero punktowe zginanie Stress-strain curve + four point bending
		3+3		90	
		3+3	80% R. H.	90	Wytrzymałość na ściskanie + cztero punktowe zginanie Compressive strength + four point bending
		3+3	woda water	90	
Beleczki + pręt stalowy Prisms +steel bar	3	60% R.H./20°C	28	Próba "pull-out" Pull-out tests	
Beton zawierający zeolit Zeolite concrete (ZC)	Kostki Cubes	3	60% R.H./20°C	28	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength
	Beleczki Prisms	3+3	60% R.H./20°C	28	Wytrzymałość na ściskanie + cztero punktowe zginanie Compressive strength + four point bending
		3+3		90	
		3+3	80% R. H.	90	Wytrzymałość na ściskanie + cztero punktowe zginanie Compressive strength + four point bending
		3+3	woda water	90	
	Beleczki + pręt stalowy Prisms +steel bar	3	60% R.H./20°C	28	Próba "pull-out" Pull-out tests
3		woda/water	90		

pomocą prasy hydraulicznej Schencka stosując obciążenie  $F_s = 1600$  kN, oznaczając moduł Younga  $E_c$ , wytrzymałość na ściskanie  $f_{cp}$  i rejestrując rosnącą gałąź krzywej naprężenie - odkształcenie. Pomiary obejmujące beleczki wykonano kontrolując szybkość odkształcenia podłużnego, przy czym podłużne odkształcenie  $E_{cp}$  było wartością kontrolną. Odkształcenie podłużne mierzono za pomocą indukcyjnych czujników odkształceń o podstawie 150 mm. Szybkość odkształcenia w trakcie pomiarów wynosiła  $v = 0,015$  mm/min. Stanowisko pomiarowe wyposażono w dwa komputery - komputer kontrolny dla śledzenia szybkości odkształcenia i komputer rejestrujący i przechowujący zmierzone wartości. Wyniki były odczytywane i rejestrowane co sekundę. Bezpośrednia wyjściowa wartość siły i przebieg jej zmian była rejestrowana podczas pomiarów. Podłużne i poprzeczne odkształcenia próbki betonu były mierzone za pomocą tensometrów z dokładnością do 0,5%.

Wytrzymałość na ściskanie betonu  $f_{cc}$  zmierzono na kostkach o wymiarze 150 mm. Pomiary wykonano za pomocą prasy hydraulicznej o nośności  $F_s = 3000$  kN. Pomiary wykonano zgodnie z normą STN 73 1317/1993 „Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie betonu”. Wytyczne te są zgodne z międzynarodowymi normami: ISO 1920-1978 „Badania betonu. Tolerancje wymiarowe i stosowalność próbek do badań” oraz ISO 4012 - 1978 „Beton. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie próbných elementów”.

Pojemność absorpcyjną określano ważąc próbki betonu całkowicie namoczone w wodzie i następnie wysuszone w 100°C i wyrażoną w procentach masy, jako różnicę pomiędzy nasyconą i wysuszoną próbką. Próbki betonowe z pomiarów wytrzymałości wysuszone w 60°C do stałej masy, pokruszono i zmielono w celu pomiaru porowatości metodą rtęciową, przeprowadzenia obserwacji mikroskopowych i rentgenowskich oraz termicznej analizy. Rentgenowskie badanie przeprowadzono za pomocą aparatu Philipsa z automatycznym zapisem wyników. Stosowano promieniowanie  $CuK_{\alpha}$  i filtr Ni. Do badań termicznych stosowano Derivatograph Q 1500, firmy MOM z Budapesztu. Stosowano próbki o masie 400 mg ogrzewane w zakresie 20°C do 1 000°C. Pomiary porowatości i struktury porów wykonano na porozymetrze rtęciowym wysokociśnieniowym, model 2000 i mikroporozymetrze model 120 firmy Carlo Erba. Na podstawie danych pomiarowych wyliczono współczynniki przepuszczalności próbek betonowych (15). Współczynnik przepuszczalności  $c_f$  obliczano z wyników pomiarów porowatości stosując następujący wzór:

$$c_f = 1.6 (VM_F)^{1,2634} \quad (m \cdot s^{-1}) \quad [1]$$

gdzie:  $VM_F$  jest kompleksowym parametrem struktury porów (nm), określony jako iloczyn efektywnej porowatości  $PE_F$  i średniego promienia mikroporów (mediana promienia porów)  $M_{MP}$ :

$$VM_F = PE_F \cdot M_{MP} \quad (nm) \quad [2]$$

$$PE_F = \frac{V_{MP}}{V_{TP}} \cdot F \cdot TP \cdot 10^{-4} \quad (\%) \quad [3]$$

gdzie:  $V_{MP}$  jest objętością mikroporów w zakresie 3,7–7500 nm ( $mm^3 \cdot g^{-1}$ ),  $V_{TP}$  jest całkowitą objętością porów otwartych w zakresie 3,7 nm – 0,06 mm ( $mm^3 \cdot g^{-1}$ ),  $F$  jest częścią objętości porów w zakresie promieni od 100 do 10 000 nm (%),  $MMP$  jest medianą

Stress-strain curves in compression were experimentally determined for specimens of both series stored at 60% and 80% R. H. The experiments were performed according the regulation STN 73 1319/1993 „Concrete. Determination of static modulus of elasticity in compression”. This standard includes the requirements of the ISO 6784:1982 regulation.

Tests were carried out on the servo-hydraulic machine SCHENCK, using load cell of the loading capacity  $F_s = 1600$  kN and were focused on the determination of the Young's modulus of elasticity  $E_c$ , the prism compressive strength  $f_{cp}$  and the registration of the ascending branch of the stress-strain curve. The tests on prisms were performed under deformation rate control, the longitudinal strain of concrete  $\epsilon_{cp}$  being the control value. The longitudinal strain was measured by means of the inductive strain gauge with the base of 150 mm. The deformation rate during the test was  $v = 0.015$  mm/min. Two computers were applied during the test - the control computer for checking the strain rate and registering computer for storing the measured values. The data were read and registered every second. The direct output of force and path from the loading machine was registered during the test and the longitudinal and lateral deformations of concrete by means of tensometers with accuracy of 0.5% were measured.

The compressive strength of concrete  $f_{cc}$  was obtained from the tests of cubes with the size of 150 mm. The tests were carried out on the servo-hydraulic loading machine with the capacity of  $F_s = 3000$  kN. The experiments were performed in compliance with the regulation STN 73 1317/1993 „Determination of compressive strength of concrete”. Congeneric international standards are: ISO 1920 - 1978 Concrete tests. Dimensions tolerances and applicability of test specimens and ISO 4012 - 1978 Concrete. Determination of compressive strength of test specimens.

Absorptive capacity was estimated by weighting of the concrete fully soaked by water and subsequently dried at 100°C and is expressed in weight percent as the difference between the soaked and dried specimen's weight.

After the above strength testing, the bulk mass of concrete was dried at 60°C to the constant weight, crushed and ground for mercury intrusion porosimetry tests (MIP), microscopy observation and X - ray diffraction and thermal analysis tests, respectively. Powder X-ray diffraction patterns were recorded on a Philips X-ray diffractometer coupled with an automatic data recording system.  $CuK_{\alpha}$  radiation and Ni-filter were used. The thermal curves were recorded on a Derivatograph Q 1500 (MOM Budapest). In general, 400 mg of the powder sample was heated from 20°C to 1000°C. The concrete pore structure was studied by mercury intrusion porosimetry (MIP) using the high-pressure porosimeter mod. 2000 and macroporosimeter mod. 120 (Carlo Erba Science, Milan). From the measured data, permeability coefficients of the concrete specimens were calculated (15). The calculation of water permeability coefficient ( $c_f$ ) was done from porosimetry data according to following equation:

$$c_f = 1.6 (VM_F)^{1,2634} \quad (m \cdot s^{-1}) \quad [1]$$

promienia mikroporów (nm), a TP całkowitą porowatością (% objętości).

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Meopta, z zewnętrznym oświetlaczem firmy Schott. Obrazy zarejestrowane przez czarno-białą kamerę CCD typu Oskar zostały przeniesione za pośrednictwem kamery video na monitor PC i zapisane na dysku za pomocą specjalnego oprogramowania. Do obserwacji próbek pod mikroskopem stosowano soczewki obiektywu z małą odległością ogniskową (rodzaj 2, całkowite powiększenie 40x).

### 3. Mechaniczne właściwości betonu

Wytrzymałość kostkowa po 28 dniach wynosiła odpowiednio 69,4 MPa i 63,3 MPa dla wzorca i betonu zawierającego zeolit. Wytrzymałość beleczek po 28 dniach wynosiła 50,8 MPa w przypadku próbki kontrolnej i 54,7 MPa w przypadku próbki zawierającej zeolit. Zgodnie z normą EN 1992-1-1 wartości te odpowiadają klasie betonu C50.

Jak podano w tabelicy 3 krzywe naprężenie-odkształcenie wyznaczono doświadczalnie w przypadku próbek obu serii przechowywanych w powietrzu o wilgotności względnej 60% i 80%. Typowe krzywe naprężenie-odkształcenie próbki kontrolnej i betonu z dodatkiem zeolitu pokazano na rysunku 1 a i 1 b. Nie wystąpiły znaczniejsze różnice pomiędzy próbką kontrolną i z dodatkiem zeolitu.

Różnice w wytrzymałości na ściskanie beleczek przechowywanych w trzech różnych warunkach pokazano na rysunku 2. Widać wyraźnie, że wytrzymałość próbek betonu z dodatkiem zeolitu jest zwykle nieco większa niż próbki kontrolnej betonu z cementu portlandzkiego, szczególnie przechowywanej w powietrzu o większej wilgotności i w wodzie. Przechowywanie w wodzie oznaczono jako 100% WW na następnych rysunkach. Wzrost wytrzymałości wynosił około 19,4% w przypadku próbek przechowywanych w powietrzu o wilgotności 80% RH i około 9,3% w przypadku próbek przechowywanych w wodzie. Przechowywanie w wilgoci i w wodzie jest korzystniejsze dla betonu zawierającego zeolit jeżeli ocenia się przyrost wytrzymałości, który jest większy niż w powietrzu o 60% WW, aczkolwiek wzrost wytrzymałości w dalszym ciągu jest o 2% większy niż próbek kontrolnych.

Wytrzymałość na zginanie próbek betonu zawierającego zeolit (rysunek 3) jest mniejsza niż betonu kontrolnego, a mianowicie o około 7,6% w przypadku wilgotności względnej 80% i o około 1% w wodzie. Jednak można stwierdzić, że beton zawierający zeolit jest porównywalny z betonem kontrolnym jeżeli bierze się pod uwagę wytrzymałość.

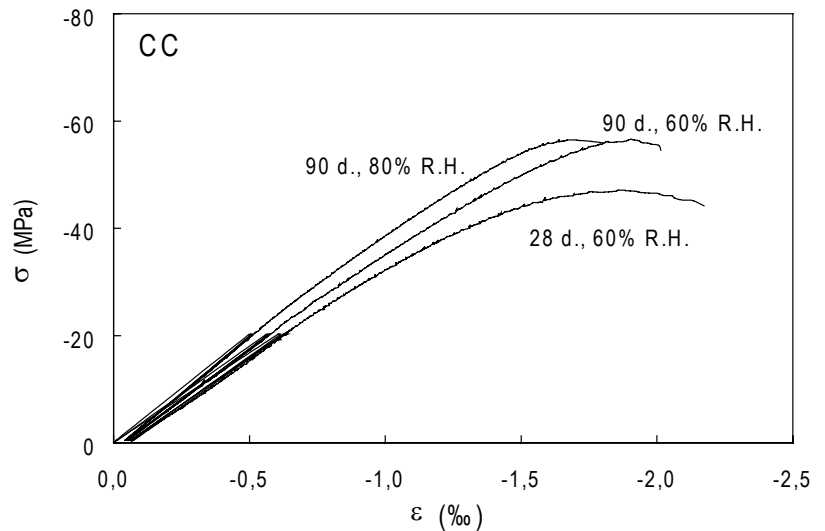
where  $VM_F$  is the complex pore structure parameter (nm), defined as product of effective porosity  $P_{EF}$  and mean radius of micropores (micropore radius median)  $M_{MP}$ :

$$VM_F = P_{EF} \cdot M_{MP} \quad (\text{nm}) \quad [2]$$

$$P_{EF} = \frac{V_{MP}}{V_{TP}} \cdot F \cdot TP \cdot 10^{-4} \quad (\%) \quad [3]$$

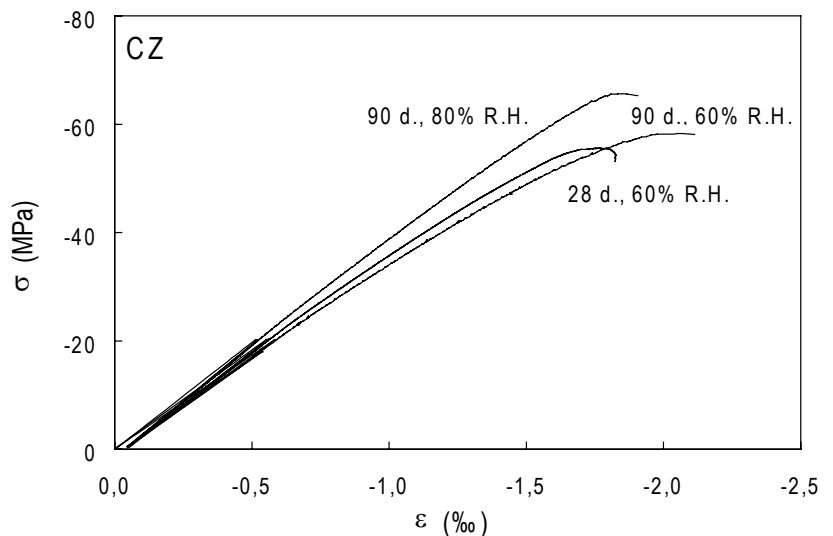
In these equations  $V_{MP}$  is volume of micropores in range of 3.7–7 500 nm ( $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $V_{TP}$  is total volume of open pores in range of 3.7 nm – 0.06 mm ( $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $F$  is fraction of pore volume in radius range between 100–10 000 nm (%),  $M_{MP}$  is micropore median radius (nm) and  $TP$  is total porosity (% vol.).

Microscopy observations of the microstructure were done by polarisation microscope Meopta with external illumination device from the Schott Company. Pictures picked-up by a black/white CCD camera of Oskar type were carried through video card on PC monitor and saved on the disc by special software. The object lens



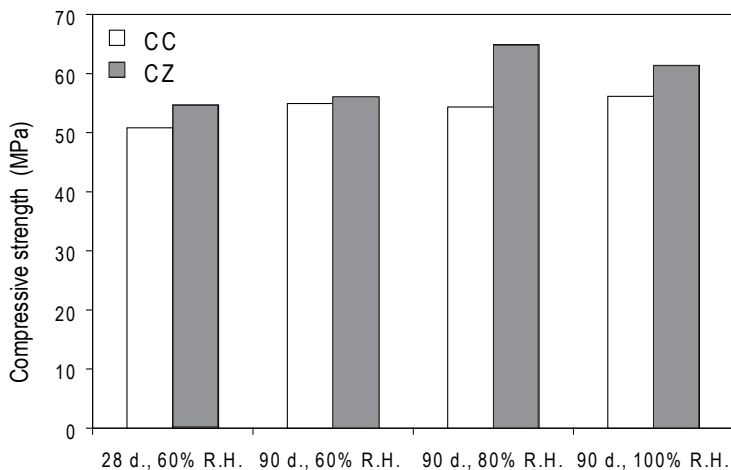
Rys. 1a. Krzywe naprężenie - odkształcenie betonu kontrolnego dojrzewającego w powietrzu o wilgotności 60% i 80% WW

Fig. 1a. Stress-strain curves of control concrete stored at 60% and 80% R. H

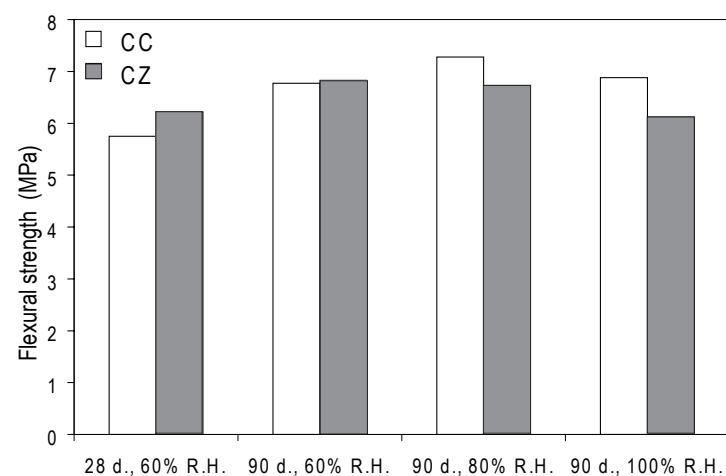


Rys. 1b. Krzywe naprężenie - odkształcenie betonu z zeolitem dojrzewającego w powietrzu o wilgotności 60% i 80% WW

Fig. 1b. Stress-strain curves of zeolite concrete stored at 60% and 80% R. H



Rys. 2. Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonu kontrolnego i z zeolitem  
Fig. 2. Comparison of the compressive strength of control and zeolite concrete



Rys. 3. Porównanie wytrzymałości na rozrywanie betonu kontrolnego i z zeolitem  
Fig. 3. Comparison of the flexural strength of control and zeolite concrete

Oprócz wytrzymałości absorpcja kapilarna jest jedną z ważnych właściwości z punktu widzenia trwałości betonu. Beton zawierający zeolit ma niższą absorpcję kapilarną w każdych warunkach dojrzewania niż próbka kontrolna (rysunek 4a i 4b). Niższy potencjał absorpcyjny koreluje z mniejszą wytrzymałością na ściskanie próbek betonu z zeolitem. Jednak, dalsze badania są potrzebne w celu szczegółowego wyjaśnienia:

- różnic pomiędzy parametrami wytrzymałości (ściskanie/zginanie) i absorpcją kapilarną, a także
- różnych wartości wytrzymałości betonu z zeolitem i betonu kontrolnego w trzech warunkach dojrzewania.

#### 4. Skład fazowy

Wyniki analizy termicznej są pokazane w tablicy 4 i na rysunku 5. Zawartość wody związanej w betonie zawierającym zeolit w każdych warunkach dojrzewania jest większa niż w betonie kontrolnym. W przeciwieństwie do tych wyników zawartość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jest większa w betonie kontrolnym. Potwierdza się do tych wyników zacho-

with small focal distance (type 2-total magnification 40 ) was used for microscopy observations of the specimens.

### 3. Mechanical properties of concrete

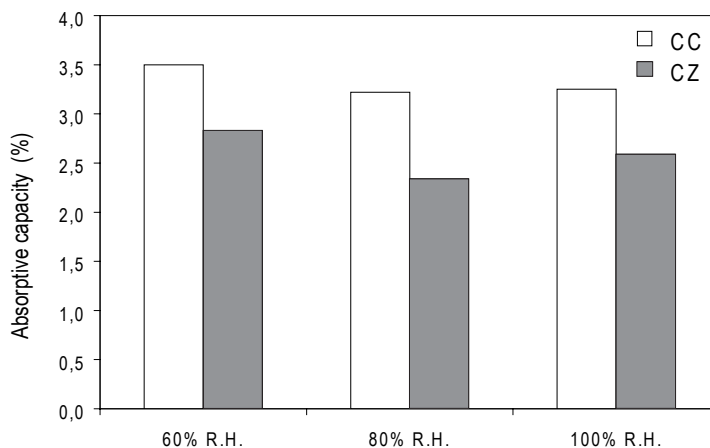
After 28 days the cube strength is 69.4 MPa and 63.3 MPa for control (reference) concrete and for zeolite concrete, respectively. The values of 28 - day prisms strength are 50.8 MPa for control concrete and 54.7 MPa for zeolite concrete. According to EN 1992-1-1 these values correspond to the concrete class of C50.

As shown in Table 3, the stress-strain curves in compression were experimentally determined for specimens of both series stored at 60% and 80% R. H. The typical stress-strain curves of control and zeolite concrete are depicted in Figs. 1a, 1b. No substantial differences between the control and zeolite concrete are noticed.

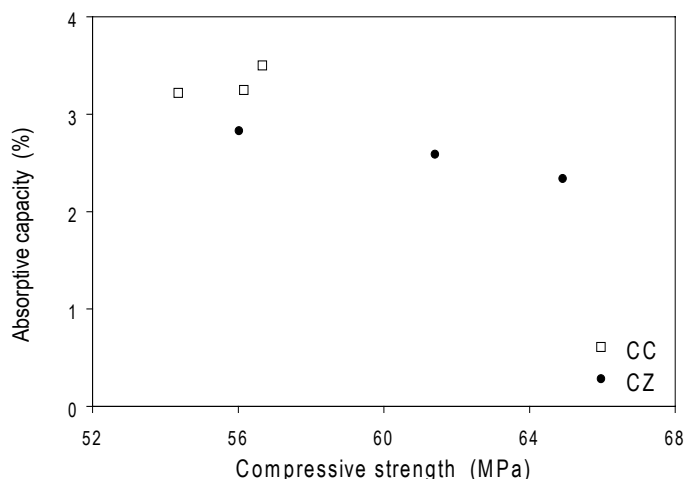
Changes in prism compressive strength of the specimens kept in three different curing regimes are illustrated in Fig. 2. It is clear that the strength of zeolite concrete is always slightly higher than that of control concrete made with Portland cement, especially in higher air humidity and water exposures. Water curing is marked as that with 100% R.H. humidity in the following figures. The strength increase is about 19.4% for concrete stored at 80% R. H. and about 9.3% for concrete kept in water. Wet and water curing is more advantageous for zeolite concrete from the point of strength increments than that at 60% R. H., though strength increase is still about 2% higher compared to the control concrete.

The flexural strength of zeolite concrete (Fig. 3) is lower as those of control concrete, namely about 7,6% at the relative humidity of 80% and about 11% in water. Nevertheless, it might be stated that the zeolite concrete is equivalent to the control concrete as far as strength properties are concerned.

Besides the strength, the absorptive capacity is one of the proper-



Rys. 4a. Absorpcja kapilarna betonu kontrolnego i z zeolitem  
Fig. 4a. Absorptive capacities of the control and zeolite concrete



Rys. 4b. Korelacja absorpcji kapilarnej betonu kontrolnego i z zeolitem z wytrzymałością na ściskanie

Fig. 4b. Relation of the absorptive capacities of the control and zeolite concrete to the compressive strength

reakcji pucolanowej hydratyzującego cementu z zeolitem. Beton sporządzony z cementu z dodatkiem zeolitu wykazuje zmniejszoną szybkość karbonatyzacji. Zawartość  $\text{CaCO}_3$  w betonie z zeolitem jest mniejsza w stosunku do stwierdzonej w betonie kontrolnym, niezależnie od warunków dojrzewania. Największą różnicę w zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  znaleziono w próbkach betonu dojrzewającego w powietrzu o 80% WW. Konkludując można stwierdzić, że wynika to z mniejszej zawartości wolnego  $\text{Ca(OH)}_2$ , który może ulegać karbonatyzacji w betonie z zeolitem. Wyniki te znajdują potwierdzenie w analizie rentgenograficznej. Uzyskane dyfraktogramy próbek pokazano na rysunku 6. Stwierdzono mniejszą zawartość  $\text{Ca(OH)}_2$  (CH) i  $\text{CaCO}_3$  (CC) w betonie z zeolitem, przeciwnie do próbki kontrolnej. W obu przypadkach kwarc (Q) jest głównym minerałem pochodzącym z kruszywa, natomiast zawartość dolomitu (D) i skalenia (F) występuje w mniejszej ilości.

Mikrostrukturę próbek betonu pokazano na rysunku 7. Ziarna kruszywa są rozmieszczone regularnie w mikrostrukturze betonu i są otoczone zwartą matrycą cementową. Nie stwierdzono różnic w mikrostrukturze stwardniałych próbek betonu z zeolitem i kontrolnego.

## 5. Struktura porów i przepuszczalność

Wyniki badań struktury porów zebrano w tablicy 5 i 6. Widać, że porowatość matrycy cementowej betonu kontrolnego spada gdy wilgotność rośnie. W porównaniu z betonem kontrolnym zastąpienie 15% cementu zeolitem powoduje zmniejszenie całkowitej porowatości tylko w przypadku dojrzewania próbek w powietrzu

ties important from the point of view of concrete durability. Zeolite concrete has lower absorptive capacity in each curing than the control (Figs. 4a, 4b). Lower absorptive capacities correspond to higher compressive strengths of the zeolite concrete specimens. However, further investigation is necessary for more detailed explanation of a) differences between strength parameters (compressive/flexural) and absorptive capacities as well as b) inverse values of strength parameters of zeolite concrete and control concrete in three different environments.

## 4. Phase composition

The results of thermal analysis are summarised in Table 4 and Fig. 5. Bound water contents of zeolite concrete at each curing regime are higher than those of control concrete. In contrast,  $\text{Ca(OH)}_2$  is formed to a larger extent in the control concrete. Pozzolanic reaction of hydrating cement with zeolite is thus confirmed. Concrete made with cement-zeolite blend has reduced carbonation rate.  $\text{CaCO}_3$  contents in zeolite concrete are lower relative to those observed in control concrete, independently on the curing regime. The most evident difference in the formed  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  amounts in concrete specimens is found in 80% R.H. - air. It is concluded that the reason of this fact is lower content of free  $\text{Ca(OH)}_2$  disposable for carbonation in the zeolite concrete. The above results are supported by XRD analysis. XRD patterns of the specimens are plotted in Fig. 6. Lower contents of  $\text{Ca(OH)}_2$  (CH) and  $\text{CaCO}_3$  (Cc) are observed in zeolite concrete opposite to the control. In both cases quartz (Q) is main mineral coming from the aggregate, and dolomite (D) and feldspar (F) are occurred in minor amounts only.

Microstructures of concrete specimens are seen in Fig. 7. Aggregate particles are regularly placed throughout the microstructure and are surrounded by the compact cement matrix. No differences between hardened microstructure of the zeolite and control concrete are found.

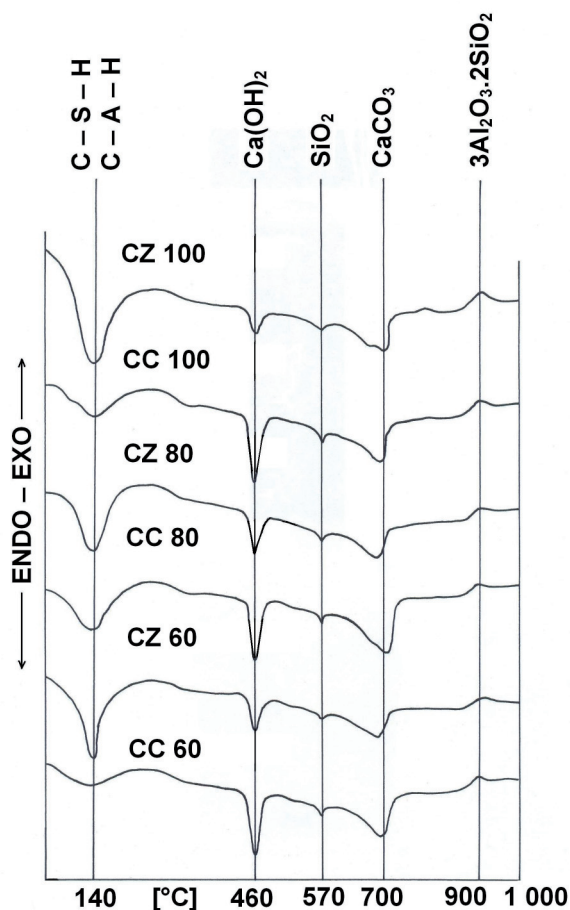
Tablica 4 / Table 4

WYNIKI ANALIZY TERMICZNEJ BETONU Z ZEOLITEM (CZ) I KONTROLNEGO (CC)  
RESULTS OF THERMAL ANALYSIS OF ZEOLITE CONCRETE (CZ) AND CONTROL CONCRETE (CC)

Rodzaj betonu Type of concrete	Wilgość w 100°C, % Moisture to 100°C, %	Zawartość wody związanej Bound water content	CaO jako CaO bound in		Całkowita strata prażenia, % Total ignition loss, %
			$\text{Ca(OH)}_2$ %	$\text{CaCO}_3$ %	
CC 60	1.69	2.68	1.44	2.23	10.28
CZ 60	3.20	3.12	1.12	1.78	10.98
CC 80	2.10	2.71	1.39	3.07	12.12
CZ 80	3.09	3.31	1.24	1.77	11.20
CC 100	2.17	3.34	1.72	2.14	11.56
CZ 100	3.09	3.91	1.06	2.08	12.11

Uwaga: Liczby 60, 80 odpowiadają wilgotności względnej powietrza, 100% WW oznacza dojrzewanie w wodzie

Notice: Numbers 60, 80 and 100 correspond to percentage levels of air humidity; that of 100 % R.H is related to water curing

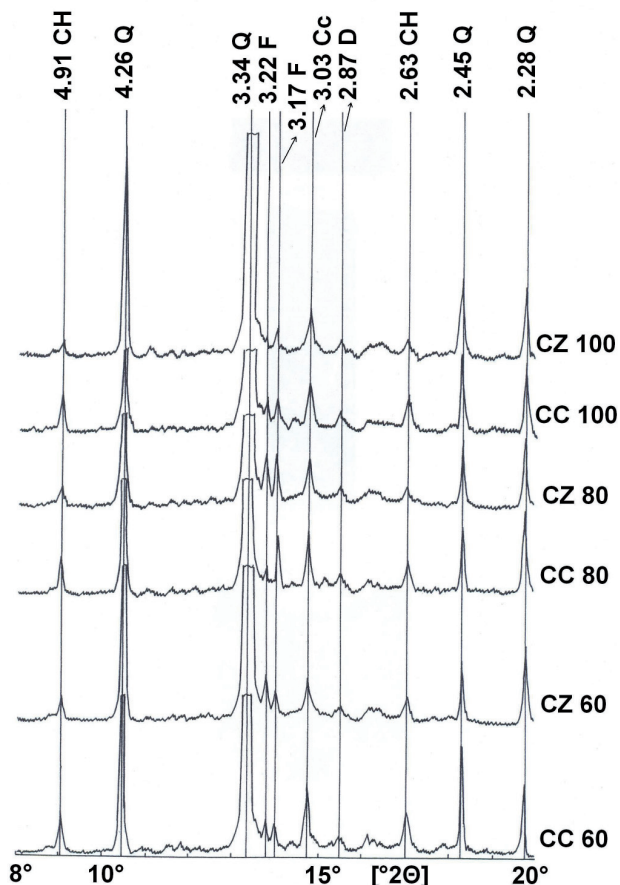


Rys. 5. Krzywe DTA betonu z zeolitem (CZ) i kontrolnego (CC), dojrzewającego w podanych warunkach

Fig. 5. DTA plots of zeolite concrete (CZ) and control concrete (CC) in given curing regimes

o 60% WW. Stwierdzono, że różnica porowatości betonu z zeolitem i kontrolnego rośnie ze wzrostem wilgotności środowiska, w którym dojrzewały próbki. Na przykład porowatość próbek betonu zawierającego zeolit, który dojrzewał w powietrzu o wilgotności względnej 60% jest o 6,5% mniejsza od kontrolnej lecz przeciwnie jest o 4% wyższa od tej ostatniej w przypadku 100% WW. Zastąpienie 15% cementu portlandzkiego naturalnym zeolitem zmienia rozkład wymiarowy porów z większych na mniejsze. Ta zmiana struktury porów prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności betonu zawierającego zeolit. Zmniejszenie przepuszczalności betonu jest związane z efektem wypełnienia przestrzeni wywołanym reakcją pucolanową zeolitu, która ulega zwiększeniu w przypadku dojrzewania próbek w większej wilgotności. Wyniki pokazują, że struktura porów betonu z zeolitem (oznaczonych na czarno) jest drobniejsza we wszystkich warunkach dojrzewania, w porównaniu betonem kontrolnym (rysunki 8–10). Okazuje się, że pory kapilarne o promieniu od 100 do 1000 nm ulegają największym zmianom w próbkach dojrzewających w wilgotności względnej 60%. W 80% WW pory o praktycznie wszystkich promieniach ulegają zmianom z wyjątkiem makroporów o promieniach większych od  $10^4$  nm. Struktura porów ulega znacznym zmianom w zakresie promieni od 3,7 do 100 nm, a w mniejszym stopniu o promieniach większych od 1000 nm przy 100% WW (woda).

Na rysunku 11 pokazano porowatości i względny współczynnik



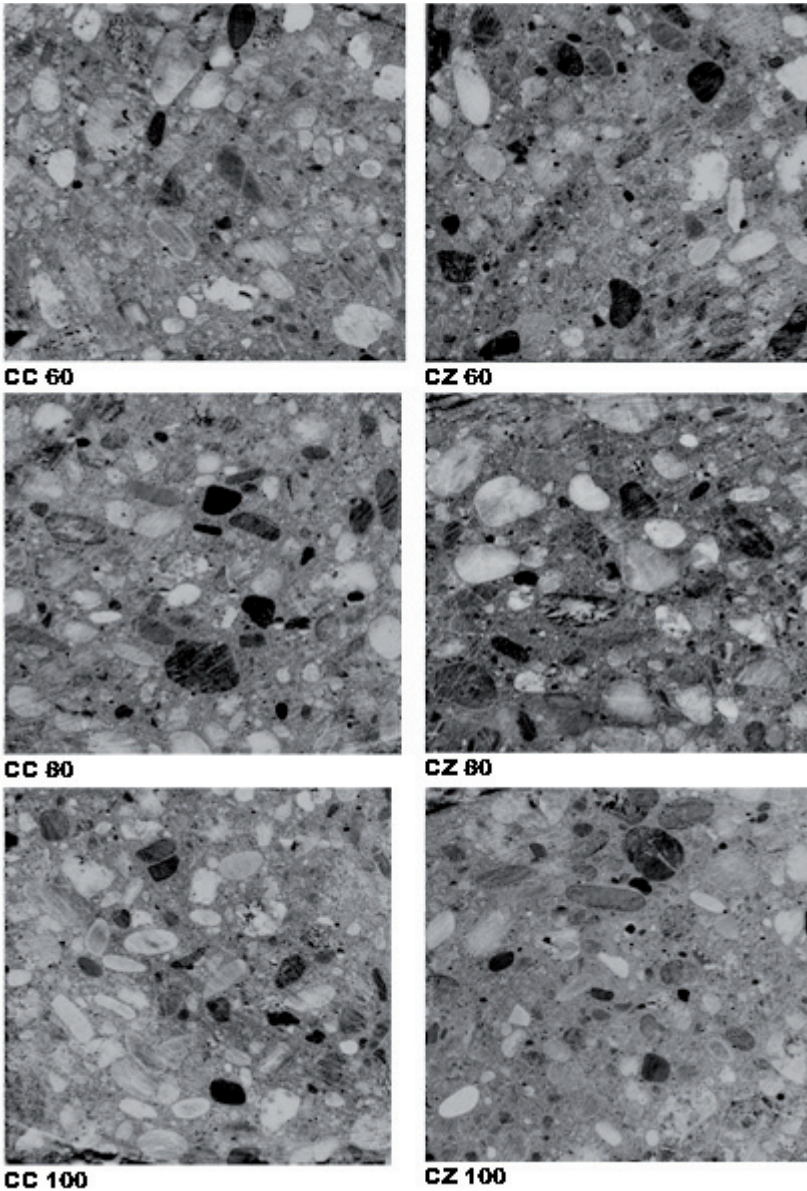
Rys. 6. Rentgenogramy próbek betonu dojrzewającego w podanych warunkach

Fig. 6. X - ray diffraction patterns of concrete specimens in given curing regimes

## 5. Pore structure and permeability

The results of pore structure study are reported in Tables 5 and 6. Clearly, total porosity of the cement matrix of control concrete decreases as the humidity (% RH) is increased. Compared to the control concrete, a 15 wt. % cement replacement by zeolite results in lower total porosity at 60% R.H. curing regime only. It is observed that the difference between the porosity of zeolite and control concrete is increased with increased humidity (60% – 80% - 100% R.H.). For example, the porosity of zeolite concrete at 60% R.H. is by 6.5 % lower than that of the control, but contrary is by 4 % higher than the latter at the 100% R.H. The 15 wt. % replacement of Portland cement by natural zeolite changes the pore size distribution from larger to finer pores. This modification of the pore structure leads to decreasing the permeability of zeolite concrete. Reduction in the concrete permeability is contributed to space-filling effect caused by zeolite pozzolanic reaction that becomes more significant at better wet curing conditions. The results reveal that the pore structure of zeolite concrete (illustrated in black) is finer in all curing regimes in comparison with the control concrete (Figs. 8–10). It appears that capillary pores with radius between 100 and 1000 nm are mainly influenced at 60% R.H. At 80% R.H pores of practically of all radii are influenced with the exception of macro - pores with radius  $>10^4$  nm. Pore structure is markedly influenced between pore radii of 3.7 and 100 nm, and





Rys. 7. Obserwacje mikroskopowe indywidualnych próbek betonu  
Fig. 7. Microscopy observation of the bulky concrete mass of individual specimens

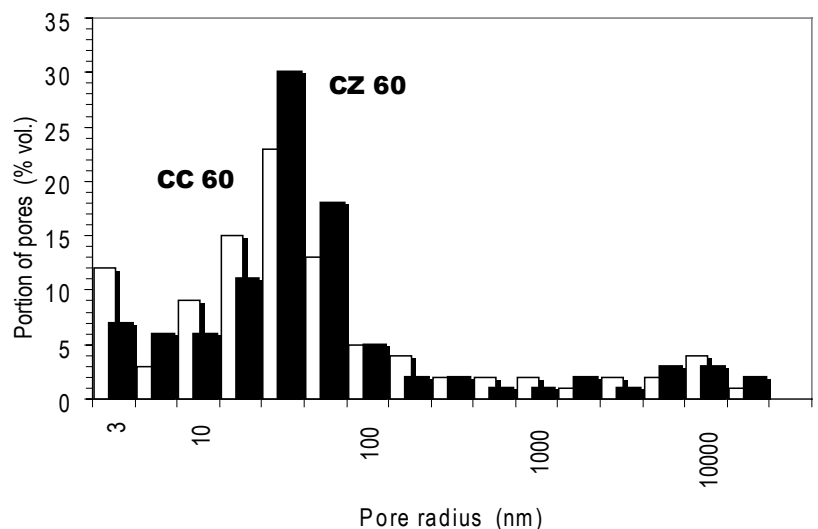
przepuszczalności jako stosunek tych parametrów betonu z zeolitem do próbek kontrolnych dojrzewających w tych samych warunkach. Przykładowo obliczenie dla całkowitej porowatości:  $10,98/16,48 = 0,67$  i (odpowiednio) dla współczynnika przepuszczalności:  $1,28/1,99 \times (10^{-10}) = 0,64$ . Wyniki zebrano w tablicy 5. Na rysunku 12 względny udział objętościowy porów jest określony jako stosunek parametrów betonu z zeolitem do betonu kontrolnego, dojrzewających w tych samych warunkach. Przykładem tego obliczenia jest  $13/15 = 0,87$  (dane w tablicy 6). Udoskonalenie struktury porów betonu z zeolitem w porównaniu do betonu kontrolnego jest zawsze większe w wilgotnym środowisku. Zastąpienie 15% cementu portlandzkiego naturalnym zeolitem daje, głównie w przypadku dojrzewania w 80% i 100% WW, większą powierzchnię właściwą porów, objętość mikroporów (w zakresie 3,7–7 500

less significantly in pores with radius  $>1000$  nm at 100% R.H. (water).

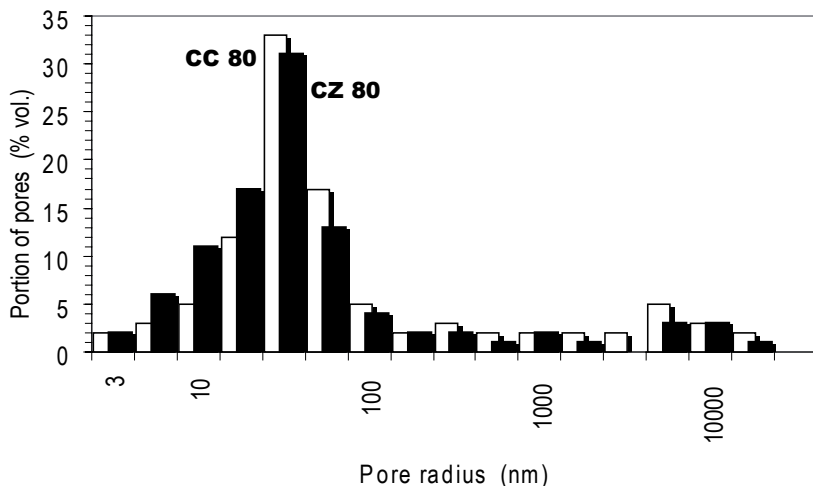
In Figure 11 relative porosity and relative permeability coefficient as the ratio of the parameters of zeolite to control concrete at the same curing are defined. Example of the calculations are for total porosity:  $10.98/16.48 = 0.67$ , and for permeability coefficient:  $1.28/1.99 (10^{-10}) = 0.64$ , respectively (data are listed in Table 5).

In Figure 12 relative portion of pore volume is defined as the ratio of the parameters of zeolite concrete to control concrete at the same curing are defined. Example of this calculation is  $13/15 = 0.87$  (data are listed in Table 6). Refinement of the pore structure of zeolite concrete compared to that formed in control concrete is always more intense in wetter environment. The replacement of 15 wt. % of Portland cement by natural zeolite gives, mainly at 80% R.H. and 100% R.H. curing higher values of specific surface area of pores, volume of micropores (in the range of 3.7–7500 nm), volume of total open pores (in the range of 3.7 nm – 0.06 mm), and bulk density on the one hand and lower values of macropore portion, micropore and pore median radius, total porosity and permeability.

Zeolite concrete is characterised by higher volume of gel-like hydration products (Table 4) and lower permeability (Table 5) at each curing regime. The mutual dependence between bound water contents and permeability coefficients after 90-day curing is illustrated in Fig. 13. The higher bound water content, the lower permeability coefficient is found. The better values of both significant parameters of the concretes are recognised in wetter environment. The above results indicate that zeolite concrete is advantageous



Rys. 8. Rozkład wymiarów porów betonu CC60 i CZ60  
Fig. 8. Pore size distribution of the concretes CC60 and CZ60



Rys. 9. Rozkład wymiarów porów betonu CC80 i CZ80  
Fig. 9. Pore size distribution of the concretes CC80 and CZ80

nm), całkowitą objętość otwartych porów (w zakresie od 3,7 nm do 0,06 mm) i gęstość nasypową z jednej strony i mniejszy udział makroporów, mikroporów i mediany średnicy porów, całkowitej porowatości oraz przepuszczalności z drugiej strony.

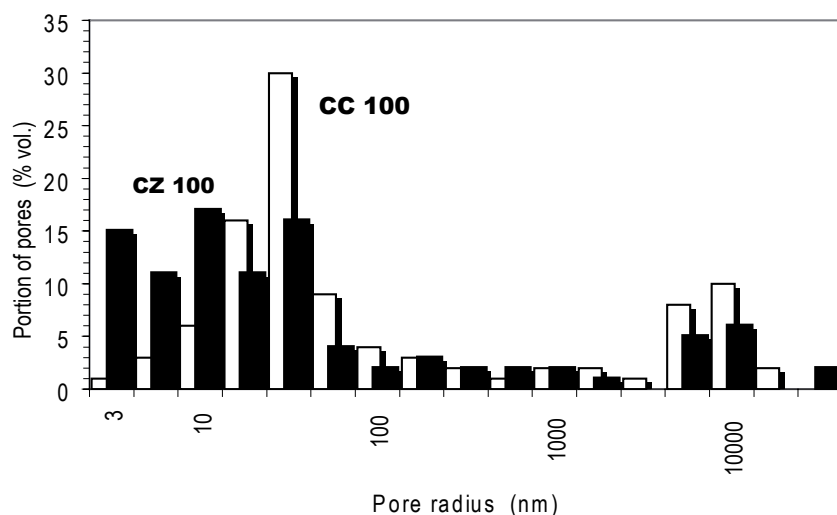
Beton zawierający zeolit wyróżnia się większą objętością żelowych produktów hydratacji (tablica 4) i mniejszą przepuszczalnością (tablica 5) próbek dojrzewających we wszystkich zastosowanych warunkach. Wzajemną zależność pomiędzy zawartością wody związanej i współczynnikiem przepuszczalności po 90 dniach dojrzewania pokazano na rysunku 13. Im wyższa zawartość wody związanej tym niższy jest współczynnik przepuszczalności. Lepsze wartości tych dwóch ważnych parametrów betonu stwierdzono w warunkach dojrzewania w wodzie. Te wyniki wykazują, że beton z zeolitem jest korzystniejszy

for application in the field when exposed to wet environments, mainly at foundation structures, collector channels, tunnels and the like.

## 6. Conclusions

Based on the studies it is concluded that:

1. Slightly higher values of compressive strength and lower absorptive capacities of the concrete are registered by the replacement of Portland cement by zeolite at 15 wt. %.
2. Zeolite concrete contains higher bound water, lower free  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$  contents at each curing regime than those of control concrete. Reduced carbonation rate in zeolite concrete is found.
3. Pore structure of zeolite concrete is finer in all curing regimes relative to that of the control.



Rys. 10. Rozkład wymiarów porów betonu CC100 i CZ100  
Fig. 10. Pore size distribution of the concretes CC100 and CZ100

Tablica 5 / Table 5

### PARAMETRY STRUKTURY POROWATOŚCI PARAMETERS OF PORE STRUCTURE

Próbka Sample	SSA $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{TP}}$ $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{MP}}$ $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Macro %	$M_{\text{TP}}$ nm	$M_{\text{MP}}$ nm	BD $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	TP % vol.	$c_f$ $\times 10^{-10}$
CC 60	6,81	71,99	66,02	8,29	44,41	39,38	2 290	16,48	1,99
CZ 60	3,90	47,55	44,10	7,25	51,85	48,34	2 310	10,98	1,28
CC 80	2,57	47,29	42,11	10,95	55,01	49,95	2 290	10,82	1,82
CZ 80	4,13	57,52	53,36	7,23	42,47	40,19	2 330	13,40	1,11
CC 100	1,67	35,10	28,00	20,23	53,44	43,84	2 340	8,21	0,95
CZ 100	6,95	51,92	45,63	12,11	22,97	18,40	2 420	12,56	0,42

SSA – powierzchnia właściwa porów,  $V_{\text{MP}}$  – objętość mikroporów (w zakresie 3,7-7500 nm),  $V_{\text{TP}}$  – objętość całkowita otwartych porów (w zakresie 3,7 nm – 0,06 mm), Macro – przeważająca część makroporów (większych od 7500 nm),  $M_{\text{MP}}$  – mediana promienia mikroporów,  $M_{\text{TP}}$  – mediana promienia porów, BD – gęstość nasypowa, TP – całkowita porowatość (w zakresie 3,7 nm – 0,06 mm),  $c_f$  – obliczony współczynnik przepuszczalności ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

SSA - specific surface area of pores,  $V_{\text{MP}}$  - volume of micropores (in the range of 3.7-7500 nm),  $V_{\text{TP}}$  - volume of total open pores (in the range of 3.7 nm - 0.06 mm), Macro - portion of macropores (above 7500 nm),  $M_{\text{MP}}$  - micropore radius median,  $M_{\text{TP}}$  - pore radius median, BD - bulk density, TP - total porosity (in the range of 3.7 nm - 0.06 mm),  $c_f$  - permeability coefficient - calculated ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Tablica 6 / Table 6

ROZKŁAD WYMIAROWY PORÓW  
PORE SIZE DISTRIBUTION DATA

Próbka Sample	< 10 nm	10 - 10 <sup>2</sup> nm	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup> nm	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup> nm	> 10 <sup>4</sup> nm
CC 60	15	60	13	7	5
CZ 60	13	65	10	7	5
CC 80	5	67	12	11	5
CZ 80	8	72	9	6	4
CC 100	4	61	10	13	12
CZ 100	26	48	9	8	8

w stosowaniu w warunkach polowych, gdy jest on narażony na działanie wilgotnego środowiska głównie w fundamentach, kanałach kolektorów, tunelach i innych podobnych konstrukcjach.

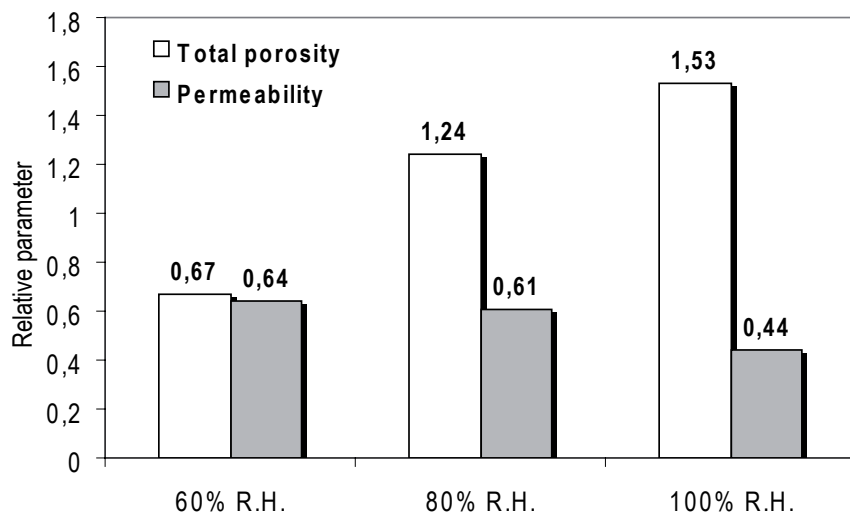
**6. Wnioski**

W oparciu o badania można stwierdzić co następuje:

1. Nieznacznie wyższą wytrzymałość na ściskanie i mniejszą absorpcję kapilarną ma beton, w którym 15% cementu portlandzkiego zastąpiono zeolitem.
2. Dojrzewający w tych samych warunkach co beton kontrolny beton z zeolitem ma większą zawartość wody związanej, mniejszą Ca(OH)<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub>.
3. Beton z zeolitem dojrzewający w każdych warunkach ma drobniejszą strukturę porowatości niż beton kontrolny. Prowadzi to do zmniejszenia przepuszczalności. Jest ona spowodowana wypełnieniem przestrzeni w wyniku reakcji pułcolanowej zeolitu, która osiąga większe wartości w wilgotnym środowisku.
4. Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie absorpcji kapilarnej betonu z zeolitem w stosunku do kontrolnej jest spowodowane większą zawartością wody związanej, drobniejszą strukturą porowatości i mniejszą przepuszczalnością we wszystkich warunkach dojrzewania.
5. Wytrzymałość na ściskanie nie jest jedynym ważnym parametrem pokazującym zwartość betonu. Obliczony współczynnik przepuszczalności w oparciu o zmierzone wymiary porów pokazuje, że wytrzymałość i współczynnik przepuszczalności są równoważnymi zmiennymi związanymi ze strukturalną jakością betonu.

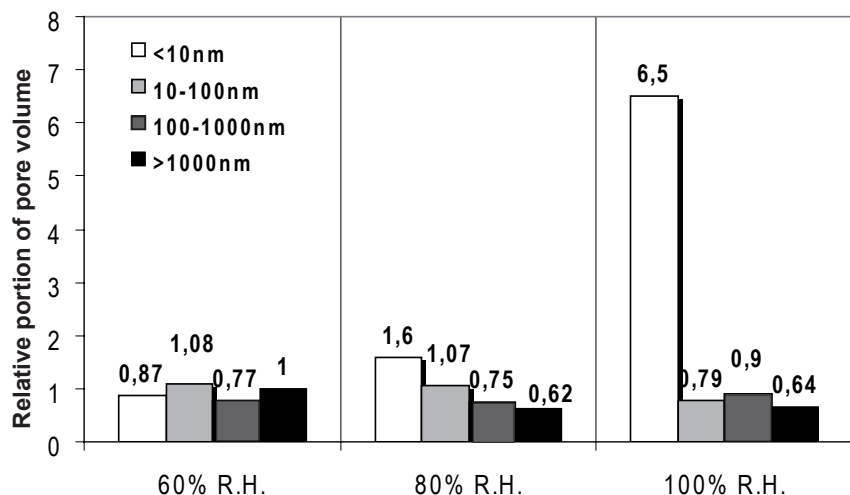
This change leads to decreasing the permeability. Reduction in the concrete permeability is contributed to space-filling effect caused by zeolite pozzolanic reaction that becomes clearer in higher humidity environments.

4. Increase in compressive strength and decrease in absorptive capacity of zeolite concrete relative to the control are caused by higher bound water contents, finer pore structures and lower permeabilities in all curing regimes.



Rys. 11. Zmiany całkowitej porowatości (TP) i przepuszczalności (cf) betonu z zeolitem

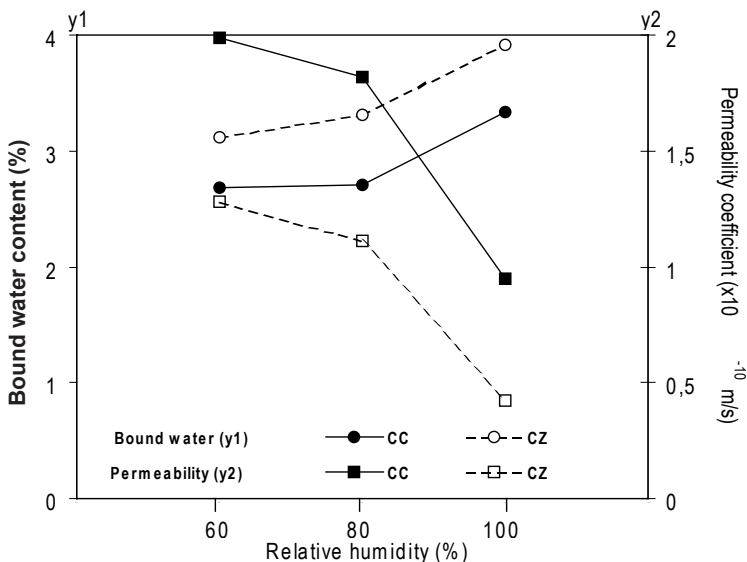
Fig. 11. Changes in total porosity (TP) and permeability (cf) of zeolite concretes due to curing regime used



Rys. 12. Względny rozkład porów betonu z zeolitem

Fig. 12. Relative pore size distribution of zeolite concretes

5. Compressive strength is not the only significant parameter showing structural integrity of concrete. Calculated permeability coefficients based on the measured pore sizes show that strengths and permeability coefficients of the concrete are equivalent structural quality variables.



Rys. 13. Korelacja zawartości wody związanej i współczynnika przepuszczalności w obu rodzajach betonu w zależności od wilgotności środowiska

Fig. 13. Relation between bound water content and permeability coefficient in both concrete types dependent on the environmental humidity

## Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować Słowackiej Agencji Grantowej (Grant Nr 2/6107/26) za sfinansowanie tej pracy.

## Erratum

### Erratum to „Future of concrete” [Cement-Wapno-Beton, 2, 2006, 102]

Arnon Bentur, Amnon Katz, Sidney Mindess

Appeared in Concrete Technology. Materials Science of Concrete Special Volume: Proceedings of the Anna Maria Workshops 2002, 2003 and 2004.

Edited by Jan Skalný, Sidney Mindess and Andrew Boyd  
Publish with the permission of The American Ceramic Society

The publisher regrets that in the above article the first and second authors names Arnon Bentur and Amnon Katz were spelt incorrectly. This is now correctly reproduced above.

Also the article was published with the permission of The American Ceramic Society.

The publisher would like to apologize sincerely for any inconvenience caused.

## Acknowledgement

The authors wish to thank the Slovak Grant Agency (Grant No. 2/6107/26) for support of this work.

## Literatura / References

1. B.B. Sabir, S.Wild and J. Bai „Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review”, *Cem. Concr. Comp.*, 23, 441-54, 2001.
2. P. Gao, D. Min and F. Naiqian „The influence of superplasticizer and superfine mineral powder on the flexibility, strength and durability of HPC”, *Cem. Concr. Res.* 31, 703-06, 2001.
3. J. Jerga „Physico-mechanical properties of carbonated concrete”, *Constr. Build. Mater.*, 18, 645-52, 2004.
4. Y.N.Chan, and J. Xihuang „Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes”, *Cem. Concr. Comp.*, 21, 293-300, 1999.
5. F. Canpolat, K. Yılmaz, M. M. Köse, M. Sümer and M. A. Yurdusev „Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production”, *Cem. Concr. Res.*, 34, 731-35, 2004.
6. I. Janotka, L. Krajčí, and M. Dzivák „Properties and utilisation of zeolite - blended Portland cements”, *Clays and Clay Miner.*, 51, 616-24, 2003.
7. I. Janotka „The influence of zeolitic cement and sand on resistance of mortar subjected to hydrochloric acid solution attack”, *Ceramics -Silikaty*, 43, 61-6, 1999.
8. I. Janotka and L. Krajčí „Utilization of natural zeolite in Portland pozzolan cement of increased sulfate resistance”, 5th CANMET/ACI International Conference. on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, 223-38, 2000.
9. I. Janotka, A. Ray, and S.C. Mojumdar „Acid and sulfate resistance of Portland cement - natural zeolite mortar”, 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Las Vegas, USA, 639-52, 2004.
10. I. Janotka, and A. Špaček „Cement suspensions of increased chemical resistance”. *Beton TKS*, 2, 47-51, 2002. (in Slovak).
11. I. Janotka, Š. Kišš, and R. Baslik „Geosynthetic mat Tatrabent - development, production and application”, *Appl. Clay Sci.*, 21, 21-31, 2002.
12. I. Janotka, L. Krajčí, M. Dzivák and Š. Kišš „Properties and utilization of zeolite - blended Portland cements and geosynthetic clay liners with bentonite - zeolite mineral filler”. 6th International Conference on Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, 153 -4, 2002.
13. L. Krajčí „Corrosion of steel reinforcement in mortars subjected to aggressive attack of environment” 3rd International Conference on Quality and Reliability in Building Industry, Levoča, Slovakia, 327-32, 2003.
14. L. Krajčí „Mortars with zeolite - blended Portland cements and their significance” International Conference on Life Cycle Assessment, Behaviour and Properties of Concrete and Concrete Structures, Brno, Czech Republic, 247-53, 2004.
15. L. Bágel and V. Živica. „Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars. On the choice of effective pore structure parameter”. *Cem. Concr. Res.*, 27, 1225-35, 1997.