

Eva Vejmelková¹, Milena Pavlíková¹, Martin Keppert¹, Zbyněk Keršner², Pavla Rovnaníková³, Michal Ondráček⁴, Martin Sedlmajer⁴, and Robert Černý¹

¹Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic

²Institute of Structural Mechanics, Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic

³Institute of Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic

⁴Institute of Technology of Building Materials and Components, Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic

Wpływ popiołu lotnego na właściwości BWW

Fly ash influence on the properties of high performance concrete

1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich dziesięcioleci dodatki mineralne, a mianowicie popioły lotne, mielony żużel wielkopiecowy, pył krzemionkowy lub metakaolinit stały się powszechnie stosowanymi materiałami częściowo zastępującymi cement portlandzki w betonie. Przepisy dotyczące ochrony środowiska, a w szczególności emisji CO₂ w Unii Europejskiej i niektórych innych krajach uczyniły je atrakcyjnymi dla producentów materiałów budowlanych, zwłaszcza wobec ich właściwości pucolanowych.

Pośród odpadowych materiałów pucolanowych, które poza zagadnieniami środowiskowymi są interesujące także z uwagi na czysto ekonomiczne względy, popiół lotny jest prawdopodobnie najczęściej stosowany na świecie do produkcji betonu, przede wszystkim ponieważ jest on dostępny w dużych ilościach po niskich cenach, jako produkt uboczny spalania węgla w elektrociepłowniach. Był on z tego powodu przedmiotem licznych badań od lat siedemdziesiątych. Pierwszy krytyczny przegląd stosowania popiołu lotnego w betonie został opublikowany w roku 1980 (1) i wiele tysięcy artykułów opisujących badania dotyczące tego zagadnienia ukazało się w powszechnej bazie danych do dnia dzisiejszego.

Przeważały w tych badaniach od samego początku zagadnienia wytrzymałości związanej ze stosowaniem popiołów lotnych jako uzupełniających spoiw. Zagadnienia trwałości zaczęły zyskiwać na znaczeniu po 1980 roku gdy Malhotra i inni (2) zwrócili uwagę na korzystny wpływ popiołu lotnego w tym zakresie. Od tego czasu wytrzymałość i trwałość betonu z popiołami były często badane. W celu przytoczenia jedynie kilku przykładów ostatnich badań można podać, że Yazici (3) śledził właściwości mechaniczne, wnikanie chlorków i odporność na zamrażanie i rozmrażanie, a Schwarz i inni (4) wytrzymałość na ściskanie, reakcje kruszyw z alkaliami, sorpcję wody i przepuszczalność chlorków. Kou i inni (5) właściwości mechaniczne i wnikanie jonu chlorkowego, Chindapasirt i inni (6) wytrzymałość na ściskanie i wnikanie jonów chlorkowych.

1. Introduction

During the last several decades, alternative silicate binders such as silica fume, ground granulated blastfurnace slag, fly ash or metakaolin became common materials for partial replacement of Portland cement in concrete. The environmental regulations as for CO₂ production in EU and some other countries, together with their pozzolanic properties made them attractive for producers active in building industry.

Among the pozzolanic waste materials, which besides environmental considerations are beneficial for purely economical reasons as well, fly ash is probably the most frequently used in concrete production worldwide; mainly because it is available in large amounts for low price as byproduct of coal-burning thermal power stations. Therefore, it was subject of intensive research since 1970s. The first critical review of using fly ash in concrete was published already in 1980 (1), and several thousands of papers describing the studies relevant to this topic appeared in common scientific databases to date.

Strength considerations related to the use of fly ash as supplementary cementitious material dominated the investigations from the very beginning. Durability issues began to gain importance after 1980 when Malhotra et al. (2) indicated the positive effect of using fly ash in that respect. Since that time strength and durability of fly ash concrete were often studied together. To give only couple of examples of recent investigations, Yazici (3) measured mechanical properties, chloride penetration and freeze-thaw resistance, Schwarz et al. (4) compressive strength, alkali-silica reactivity, water sorptivity and chloride permeability, Kou et al. (5) mechanical properties and chloride ion penetration, Chindapasirt et al. (6) compressive strength and chloride ion penetration.

Many studies were devoted to the maximization of the amount of fly ash which could be safely used as Portland cement replace-

Wiele badań poświęconych było określeniu maksymalnej ilości popiołu lotnego, który może bez ryzyka zastępować cement portlandzki, w celu zmniejszenia ogólnych kosztów produkcji betonu [na przykład (7-10)]. Wpływ stopnia rozdrobnienia popiołu lotnego był innym często badanym czynnikiem [na przykład (11-12)]. Bardzo szczegółowe badania betonu o dużej zawartości objętościowej popiołów w porównaniu do betonów z cementu portlandzkiego przeprowadzili Malhotra i Mehta (13). Stosowalność popiołów lotnych w zależności od ich składu była badana szeroko przez Bensteda i Smith (14). Zmniejszenie wczesnych wytrzymałości aż do 28 dni w funkcji rosnącej zawartości popiołu lotnego było jednak zawsze problemem. Z tego względu Felekoglu (9) zaproponował porównywanie kosztu na jednostkę wytrzymałości, co prawdopodobnie byłoby lepszym wskaźnikiem niż jedynie koszty produkcji.

Pomimo dużej ilości opublikowanych wyników, niektóre właściwości betonu z popiołem lotnym były badane bardzo rzadko. Na przykład Bharatkumar i inni (15) oraz Tang i inni (16) należą do bardzo nielicznych autorów, którzy badali mechanikę pęknięcia, Demirboga i inni (17, 18), a także Mňahončáková i inni (19) należą do autorów, którzy badali właściwości cieplne, Boel i inni (20), Lammertijn i De Belie (21) oraz Shi i inni (22) badali przepuszczalność gazów. Dyfuzję pary wodnej badano jedynie w pracy (19).

W przypadku stosowania betonów niższych klas kompleksowe badanie właściwości materiału nie jest niewątpliwie konieczne; podstawowe parametry, do których należą wytrzymałość na ściskanie i odporność na zamrażanie i rozmrażanie mogą dostarczyć wystarczającą ilość informacji do stosowania w praktyce. Z drugiej jednak strony w przypadku betonów o wysokich właściwościach, wymagania są większe poczynając od wysokich wytrzymałości i biorąc pod uwagę na przykład odporność na zamrażanie i na kruche pęknięcie, odporność ogniową i zmęczeniową, a kończąc na odporności na korozję oraz zagwarantowaniu długiego okresu eksploatacyjnego, jak to już dziesięć lat temu podkreślił Aitcin (23).

W artykule omówiono badania BWW z popiołem lotnym. Założono mniejszą zawartość popiołu lotnego. Oczekiwany znaczny spadek wytrzymałości na ściskanie ze wzrostem zawartości popiołu lotnego [patrz na przykład (3, 7, 8)] może obniżyć wysoką klasę właściwości mechanicznych badanego betonu, a utrzymywanie dużej wytrzymałości jest uważane za imperatyw dla betonu o wysokich właściwościach. Przeprowadzono obszerne badania właściwości betonu obejmujące podstawową charakterystykę fizyczną, właściwości mechaniczne i mechanikę pęknięcia, odporność na zamrażanie, także w obecności soli odladzającej, oraz odporność korozyjną, parametry transportu wody i pary wodnej, charakterystykę mechaniczno-wilgotnościową, właściwości cieplne i zdolność do wiązania chlorków w celu sprawdzenia jakości analizowanego betonu w sposób przekonujący.

ment, aiming at the lower overall cost of concrete production [e.g., (7-10)]. The effect of fly ash fineness was another often studied factor [e.g., (11-12)]. In a very detailed way, the properties of high-volume fly ash concrete as compared to Portland cement concrete were analyzed by Malhotra and Mehta (13). The applicability of fly ash depending on its composition was discussed extensively by Bensted and Smith (14). The decrease of early strength up to 28 days with the increasing amount of fly ash was, however, always a problem. So, as it was proposed by Felekoglu (9), the material cost per unit strength was probably a better parameter to compare the cost effectivity than just the production cost.

Despite the vast amount of published results, some of the parameters of fly ash concrete were studied very rarely. For instance, Bharatkumar et al. (15) and Tang et al. (16) belonged to the very few researchers who analyzed fracture mechanical parameters, Demirboga et al. (17, 18) and Mňahončáková et al. (19) to those who studied thermal properties, Boel et al. (20), Lammertijn and De Belie (21) and Shi et al. (22) investigated gas permeability. Water vapor diffusion properties were studied only in (19).

For the application of lower-grade concretes, a complexity of studying material properties is certainly not necessary; the most fundamental parameters such as compressive strength and freeze-thaw resistance can give enough information for their practical use. On the other hand, for high performance concretes the requirements are higher, beginning with the high strength and taking into account for instance frost resistance, toughness, fire resistance or fatigue, and ending with high corrosion resistance and long service life, as it was pointed out already a decade ago by Aitcin (23).

In this paper, properties of high-performance fly-ash concrete are studied. Lower dosage of fly ash is assumed. The expected substantial compressive-strength decrease with increasing fly ash amount [see, e.g., (3, 7, 8)] could impair the high-grade mechanical properties of the studied concrete, and the preservation of high strength is to be considered as imperative for high performance concrete. A complex set of material properties including basic physical characteristics, mechanical and fracture-mechanical properties, frost-, de-icing-salt- and corrosion resistance, water- and water vapor transport parameters, hygro-mechanical characteristic, thermal parameters and chloride binding capacity is investigated, in order to verify the high-performance qualities of the analyzed concrete in a convincing way.

2. Experimental methods

2.1. Choice of the amount of fly ash

The amount of fly ash in the HPC mixes was chosen using the compressive strength values. The measurement of compressive strength was done by the hydraulic testing device VEB WPM Leipzig having a stiff loading frame with the capacity of 3000 kN. The tests were performed according to ČSN EN 12390-3 (24) after 28 days of standard curing.

2. Metody i materiały

2.1. Wybór ilości popiołu lotnego

Ilość popiołu w mieszankach BWW wybrano w oparciu o wyniki wytrzymałości na ściskanie. Do pomiarów wytrzymałości stosowano maszynę VEB WPM z Lipska wyposażoną w sztywną ramę obciążającą o sile wynoszącej 3000 kN. W pomiarach opierano się na normie ČSN EN 12390-3, a wykonywano je po 28 dniach dojrzewania próbek (24).

2.2. Charakterystyka materiałów

Oznaczano podstawowe właściwości fizyczne materiału, a mianowicie gęstość nasypową ρ_b (kgm^{-3}), porowatość otwartą (% objętościowe) i gęstość matrycy ρ_{mat} (kgm^{-3}) stosując próżniową metodę nasycania wodą (25). Każdą próbkę suszono w suszarce w celu usunięcia większości związanej fizycznie wody. Następnie próbki umieszczano w ekssykatorze nad pozbawioną powietrza wodą. W ciągu trzech godzin usuwano powietrze z ekssykatora za pomocą pompy. Próbki umieszczano pod wodą na nie mniej niż 24 godziny.

Porowatość mierzono za pomocą porozymetru rtęciowego, stosując aparaty PASCAL 140 i 440 (Thermo Scientific). Zakres zastosowanego ciśnienia odpowiadał promieniowi porów od 1,7 nm do 2000 μm . W związku z tym, że wymiar preparatu jest ograniczony do objętości około 1 cm^3 , a badane materiały zawierały kruszywo o mniej więcej tych samych wymiarach, pomiary porowatości przeprowadzono na próbkach nie zawierających grubego kruszywa.

Gęstość matrycy oznaczono także za pomocą piknometru helowego, w celach porównawczych. Metoda opiera się na pomiarach rzeczywistej objętości próbki za pomocą helu, który wnika łatwo do układu porów. Stosowano aparat Pycnomatic ATC, firmy Porotec z Niemiec.

2.3. Właściwości mechaniczne i parametry mechaniki pęknięcia

Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu określono stosując metodę opisaną w ČSN EN 12390-5 (26). Badania przeprowadzono po 28. dniach dojrzewania w warunkach normowych. Wytrzymałość na ściskanie oznaczono na próbkach, pozostałych z beleczek badanych na ściskanie. Powierzchnia obciążona miała rozmiary 100 x 100 mm. Szczegółowe dane dotyczące badań, w których wykorzystano właściwości mechaniczne jako kryteria do określenia trwałości, są podane w dalszej części pracy.

Efektywną odporność na pęknięcie i efektywną odporność określono stosując Effective Crack Model (27), w którym łącznie wykorzystuje się liniową sprężystą mechanikę pęknięcia (LFEM) oraz modele związane z długością rysy. Obliczenie efektywnej krytycznej wartości długości rysy a_c^e na modelu siecznej krzywej, odpowiadającej maksymalnemu obciążeniu próbki po zarysowaniu. Sztywność odpowiadająca siecznej próbki pod największym obciążeniem może być uważana jako sztywność początkowa próbki o dłuższej rysie

2.2. Basic material characteristics

As fundamental physical material characteristics, bulk density ρ_b (kgm^{-3}), open porosity (Vol.-%) and matrix density ρ_{mat} (kgm^{-3}) were determined using the water vacuum saturation method (25). Each sample was dried in a drier to remove majority of the physically bound water. After that the samples were placed into the desiccator with deaired water. During three hours air was evacuated with vacuum pump from the desiccator. The sample was then kept under water not less than 24 hours.

Characterization of pore structure was performed by mercury intrusion porosimetry. The experiments were carried out using the instruments PASCAL 140 and 440 (Thermo Scientific). The range of applied pressure corresponds to pore radius from 1.7 nm to 2000 μm . Since the size of the specimens is restricted to the volume of approximately 1 cm^3 and the studied materials contained some aggregates about the same size, the porosimetry measurements were performed on samples without coarse aggregates.

The matrix density was determined by helium pycnometry as well, for the sake of comparison. The method is based on measurement of the real volume of a sample by means of helium which has very small atoms easily penetrating into a porous system. The measurements were performed by Pycnomatic ATC equipment (Porotec, Germany).

2.3. Mechanical and fracture-mechanical properties

The bending strength was determined using the procedure described in ČSN EN 12390-5 (26). The basic tests were performed after 28 days of standard curing. The compressive strength was measured on the portions from prisms broken in flexure; the loading area was 100 x 100 mm. The details of specific tests where mechanical properties were used as criteria for durability assessment are given later.

The effective fracture toughness and the effective toughness were measured using the Effective Crack Model (27) which combines the linear elastic fracture mechanics (LEFM) and crack length approaches. The calculation of the critical effective crack length a_c^e is based on the model of the secant compliance of the cracked specimen at the maximal load: The secant stiffness of the specimen at the peak load can be viewed as the initial stiffness of a specimen with a longer initial crack a . The effective fracture toughness K_{Ic}^e is then calculated from LEFM relations for the maximal load and the effective crack length a_c^e . Crack propagation in a real structure, according to this model, begins when the stress intensity factor K_I at the effective crack tip reaches the value of fracture toughness, i.e. when $K_I = K_{Ic}^e$ at $a = a_c^e$. For the calculation of a_c^e and K_{Ic}^e only two points from the load–deflection ($F-d$) diagram are needed: the first is from the initial linear-elastic part, the second from the peak. The technique for the calculation of a_c^e employs the formula for the mid-span deflection of a beam loaded by the central force F and the self weight. The Young's modulus E is evaluated by using the formula by constituting the first pair of values $F-d$ and the initial crack length a_0 within it. An iterative procedure using the reverse

początkowej a . Wartość efektywnej odporności na pękanie K_{Ic}^e jest więc obliczona z zależności LFEM przy największym obciążeniu i efektywnej długości rysy a_c^e . Propagacja rysy w rzeczywistej konstrukcji, zaczyna się zgodnie z tym modelem gdy współczynnik intensywności naprężenia K_I w rzeczywistym wierzchołku rysy osiągnie wartość odporności na pękanie, t.zn. gdy $K_I = K_{Ic}^e$ oraz gdy $a = a_c^e$. Do obliczenia a_c^e oraz K_{Ic}^e tylko dwa punkty wykresu obciążenie-ugięcie ($F-d$) są potrzebne: pierwszy punkt z początkowej części liniowo-sprężystej, zaś drugi z wierzchołka wykresu. Technika obliczania wartości a_c^e polega na zastosowaniu wzoru do ugięcia środka rozpiętości belki, obciążonej w środku siłą F oraz ciężarem własnym. Wartość modułu Younga jest szacowana stosując wzór i podstawiając pierwszą parę wartości $F-d$ oraz początkową długość rysy a_0 . Zastosowanie postępowania iteracyjnego używając odwrotnego wzoru pozwala na obliczenie wartości efektywnej krytycznej długości rysy a_c^e znając wartości E i drugą ze wspomnianych par wartości $F-d$ (największe obciążenie). Efektywna odporność G_c^e ($N\ m^{-1}$) została wyznaczona jako $G_c^e = (K_{Ic}^e)^2/E$.

W badaniu zastosowano schemat zginania jedną siłą skupioną próbki z nacięciem długości a_0 w środku rozpiętości o długości około 1/3 grubości próbki. Nominalne rozmiary próbki to 100x100x400 mm, a rozpiętość wynosiła 300 mm.

Ciągłą rejestrację wykresu $F-d$ wykorzystano do oceny wartości energii pęknięcia G_F ($J\ m^{-2}$). Było to zgodne z metodą RILEM; jest to średnia wartość energii pęknięcia w procesie zniszczenia zachodzącym w całym odcinku grubości belki ponad nacięciem A_{lig} : $G_F = W_F/A_{lig}$, tutaj oznaczono przez W_F wartość energii zniszczenia, t.zn. wartość pola pod wykresem $F-d$ od początku obciążenia do zniszczenia badanej próbki.

2.4. Badanie trwałości

Badania odporności na zamrażanie prowadzono zgodnie z normą ČSN 73 1322/Z1:1968 (28). Próbki badano po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. Badanie obejmowało 100 cykli zamrażania i rozmrażania. Jeden cykl składał się z czterogodzinnego zamrażania w $-20^{\circ}C$ i 2 godzinnego rozmrażania w $20^{\circ}C$, w wodzie. Współczynnik odporności na mróz K określano jako stosunek wytrzymałości na zginanie lub ściskanie próbki poddanej 100 cyklom zamrażania i rozmrażania do wytrzymałości próbki referencyjnej, która nie była poddana zamrażaniu.

Odporność betonu na zamrażanie w obecności soli odladzającej badano zgodnie z normą ČSN 731326/Z1:1984 (29). Próbki po nasyceniu wodą umieszczano w kąpeli w 3% roztworze NaCl i poddawano cyklowi zamrażania i rozmrażania. W trakcie jednego cyklu próbka najpierw była chłodzona w automatycznym aparacie z $20^{\circ}C$ do $-15^{\circ}C$ w ciągu 45 minut i pozostawiona na 15 minut w tej temperaturze. Po każdym z 25 cykli próbki wyjmowano z kąpeli, oznaczano ich ubytek masy spowodowany odpryskami na powierzchni, wymieniano roztwór NaCl i próbkę umieszczano w nim powtórnie. Próba kończy się albo po założonej liczbie cykli lub po utracie masy przez próbkę przekraczającej $1000\ g/cm^2$.

expression of the formula provides the value of the critical effective crack length a_c^e from the known values of E and second mentioned pair of values $F-d$ (peak load). The effective toughness G_c^e ($N\ m^{-1}$) was also determined: $G_c^e = (K_{Ic}^e)^2/E$.

A three-point bending test of a specimen having a central edge notch length a_0 of about 1/3 of the depth of the specimen was used in the experiment. Nominal size of the specimen was $100 \times 100 \times 400$ mm. The loaded span was equal to 300 mm.

A continuous record of the $F-d$ diagram was used for estimation of value of fracture energy G_F ($J\ m^{-2}$). It was obtained according to the RILEM method; it is the averaged fracture energy of the fracture process through the entire specimen ligament A_{lig} : $G_F = W_F/A_{lig}$, where W_F is value of work of fracture, i.e. the integral under $F-d$ diagram from the beginning of loading to the rupture of tested specimen.

2.4. Durability tests

Frost resistance tests were carried out according to ČSN 73 1322/Z1:1968 (28). The samples were tested after 28 days of standard curing. The total test required 100 freezing and thawing cycles. One cycle consisted of 4 hours freezing at $-20^{\circ}C$ and 2 hours thawing in $20^{\circ}C$ warm water. Frost resistance coefficient K was determined as the ratio of bending or compressive strength of specimens subjected to 100 freezing and thawing cycles to the strength of reference specimens which did not undergo the frost resistance test.

The resistance of studied concrete against de-icing salts was measured according to ČSN 731326/Z1:1984 (29). The tested specimens were saturated with water and put into a bath with 3% NaCl solution. Then, freeze/thaw cycles were applied. In one cycle the tested specimen was cooled at first in an automatic conditioning device from $20^{\circ}C$ to $-15^{\circ}C$ during 45 minutes, then it was left at $-15^{\circ}C$ for 15 minutes, subsequently heated to $20^{\circ}C$ during 45 minutes and left 15 minutes at that temperature. After every 25 cycles the specimens were removed from the bath, their mass loss due to spalling of particles on the surface was determined, the NaCl solution replaced and specimens put into the bath again. The test was finished either after the prescribed number of cycles or after the mass loss exceeding $1000\ g/m^2$.

The corrosion resistance in various environments was tested according to the procedure developed at the Brno University of Technology. The specimens were prepared in $100 \times 100 \times 400$ mm molds and placed into a climatic chamber with 100% relative humidity environment. After 24 hours they were de-molded and stored in the same environment for another 27 days. Then, the specimens were cut to $100 \times 100 \times 50$ mm blocks and put in groups of three into the corrosion environments specified in Table 1. One set of specimens was just after the 28-days curing subjected to the compressive-strength test to obtain reference strength value. Test of concrete carbonation was performed in a desiccator where the CO_2 concentration was kept at 65 ± 5 vol.-% (the concentration was measured by an IR probe). The carbonation took place in

Tablica 1 / Table 1

KOROZYJNE ŚRODOWISKA STOSOWANE W BADANIACH
CORROSION ENVIRONMENTS USED IN THE TESTS

Environment	Concentration
Air	-
Distilled water	-
MgCl ₂ , g·L ⁻¹	17.76
NH ₄ Cl, g·L ⁻¹	2.97
Na ₂ SO ₄ , g·L ⁻¹	14.79
HCl, mol/L	10 ⁻³
CO ₂ , vol. %	65±5

Odporność na korozję w różnych środowiskach badano metodą opracowaną w Uniwersytecie Technologicznym w Brnie. Próbki w formach o wymiarach 100 x 100 x 400 mm umieszczono w komorze klimatycznej, w powietrzu o wilgotności względnej 100%. Po 24 godzinach rozformowywano je i pozostawiano w komorze na 27 dni. Następnie próbki cięto na płytki o grubości 50 mm i umieszczano w środowiskach korozyjnych podanych w tablicy 1. Wytrzymałość na ściskanie pierwszej serii próbek oznaczano po 28 dniach dojrzewania i stanowiły one wielkość odniesienia dla pomiarów wytrzymałości. Przebieg karbonatyzacji badano w eksykatorze, w powietrzu o stężeniu CO₂ wynoszącym 65 ± 5% objętościowych (sprawdzanych miernikiem). Karbonatyzacja zachodziła w powietrzu o wilgotności 85 ± 5%, w eksykatorze nad nasyconym roztworem KNO₃. Środowisko oznaczone w tablicy 1 jako „powietrze” odnosiło się do warunków laboratoryjnych, w których utrzymywano temperaturę 21 ± 2°C i 45 ± 5% wW natomiast oznaczone jako „woda destylowana”, stanowiło kąpiel w wodzie destylowanej, która była wymieniana co 10 dni. Badania korozji trwały 60 dni. Następnie oznaczono wytrzymałość próbek na ściskanie. Współczynnik odporności na korozję K_{cr} wyznaczono jako stosunek wytrzymałości na ściskanie po 60 dniach przetrzymywania próbek w środowisku korozyjnym i wytrzymałości po 60 dniach dojrzewania próbek w laboratorium. Wszystkie próbki po oznaczeniu wytrzymałości ługowano wodą i oznaczano pH potencjometrycznie. Przeprowadzono także analizę rentgenowską (Aparat Bruker D8) w zakresie kątów 2θ 5-80° w celu wykrycia ewentualnych nowych faz. W próbkach poddanych działaniu CO₂, po oznaczeniu wytrzymałości na ściskanie, natryskiwano powierzchnie pęknięć 1% roztworem fenolfaleiny w 70% etanolu. Zabarwienie fioletowe było dowodem, że pH roztworu w porach matrycy cementowej było większe od 9,5.

2.5. Właściwości wilgotnościowe

Do pomiarów parametrów transportu pary wodnej wykorzystywano metodę grawimetryczną. Wszystkie boczne ściany próbek pokryto warstwą izolacyjną złożoną z żywicy epoksydowej, po czym umieszczano próbkę w naczyniu uszczelnionym techniczną plasteliną. Nieprzepuszczalność uszczelnienia z plasteliny uzyskano ogrzewając ją uprzednio w celu poprawy urabialności, a następnie chłodząc, co spowodowało jej stwardnienie. Uszczelnione naczynie zawierające nasycony roztwór K₂SO₄ (równowagowa wilgotność

an environment above saturated KNO₃ solution (85 ± 5% relative humidity). The specimens denoted as “air” in Table 1 were stored in common laboratory conditions at 21 ± 2°C and 45 ± 5% relative humidity; those marked “distilled water” were in distilled-water bath which was replaced every 10 days. The duration of the corrosion test was 60 days. Then, the specimens were subjected to the compressive-strength test. The coefficient of corrosion resistance K_{cr} was then determined as the ratio of the compressive strength after 60 days in a corrosion environment and compressive strength after 60 days in laboratory conditions. All the specimens were water-leached after the compressive-strength test and the pH value was determined by potentiometry. X-ray diffraction analysis (Bruker D8 Advance device) in the range of Θ -angle of 5-80° was done as well to test the possible appearance of new phases. The specimens exposed to the CO₂ action were after the compressive-strength test subjected to the phenolphthalein test where 1% solution of phenolphthalein in 70% ethanol was spread on the fracture area. The violet coloring gave evidence that the pH value of the pore solution in the cement gel was higher than 9.5.

2.5. Hydric properties

The wet-cup and dry cup methods were employed in the measurements of water vapor transport parameters. The specimens were water and vapor proof insulated by epoxy resin on all lateral sides, put into the cup and sealed by technical plasticine. The impermeability of the plasticine sealing was achieved by heating it first for better workability and subsequent cooling that resulted in its hardening. In the wet-cup method the sealed cup containing saturated K₂SO₄ solution (the equilibrium relative humidity above the solution was 97.8%) was placed into an air-conditioned room with 30% relative humidity and weighed periodically. The measurements were done at 25±1°C in a period of four weeks. The steady state values of mass loss determined by linear regression for the last five readings were used for the determination of water vapor diffusion coefficient (25). In the dry-cup method the sealed cup containing dried CaCl₂ (the equilibrium relative humidity above the desiccant was 5%) was placed in an air-conditioned room with 30% relative humidity. Otherwise, the measurement was done in the same way as in the wet-cup method. The water vapor diffusion coefficient D (m²s⁻¹) and water vapor diffusion resistance factor μ (-) were calculated from the measured data [see (25) for details].

The liquid water transport was characterized by the water absorption coefficient and apparent moisture diffusivity. The specimen was water- and vapor-proof insulated on four lateral sides and the face side was immersed 1-2 mm in the water. Constant water level in the tank was achieved by a Mariotte bottle with two capillary tubes. One of them, inside diameter 2 mm, was ducked under the water level. The second one, inside diameter 5 mm, was above water level. The automatic balance allowed recording the increase of mass. The water absorption coefficient A (kgm⁻²s^{-1/2}) was calculated from the sorptivity plot [see e.g. (30)] and then used for the calculation of apparent moisture diffusivity in the form (31).

względna nad roztworem wynosi 97,8%) umieszczano w klimatyzowanym pomieszczeniu o wilgotności względnej wynoszącej 30% i okresowo ważono. Pomiary wykonywano w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$ w okresie 4 tygodni. Stały ubytek masy wyznaczony z liniowej regresji dla czterech ostatnich odczytów wykorzystywano do określenia współczynnika dyfuzji pary wodnej (25). W metodzie suchej uszczelnione naczynie zawierające wysuszony CaCl_2 (równowagowa wilgotność względna nad osuszaczem wynosiła 5%) umieszczano w klimatyzowanym pomieszczeniu o wilgotności względnej równej 30%. Pomiary wykonywano w ten sam sposób jak w metodzie mokrej. Współczynnik dyfuzji pary wodnej D , $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i współczynnik oporu dyfuzyjnego pary wodnej μ , - obliczano z danych pomiarowych [zobacz w (25) szczegóły].

Transport ciekłej wody charakteryzowano w oparciu o współczynnik absorpcji wody i względną dyfuzyjność wilgoci. Próbkę miała uszczelnione cztery boczne ściany, a czołową ścianę zanurzono w wodzie na głębokość 1-2 mm. Stały poziom wody w zbiorniku był zapewniony przez kolbę Mariotte'a z dwoma rurkami kapilarnymi. Jedna z nich o średnicy wewnętrznej 2 mm była umieszczona poniżej poziomu wody. Druga o średnicy wewnętrznej 5 mm znajdowała się powyżej poziomu wody. Automatyczna waga rejestrowała wzrost masy. Współczynnik absorpcji wody A , $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$ obliczano z krzywej sorpcji [patrz (30)], a następnie wykorzystano do obliczenia względnej dyfuzyjności wilgoci z zależności (31):

$$\kappa_{app} \approx \left(\frac{A}{w_c - w_0} \right)^2 \quad [1]$$

gdzie:

w_c , kgm^{-3} to zawartość wilgoci w przypadku próbki nasyconej,

w_0 , kgm^{-3} to wyjściowa zawartość wilgoci.

Odształcenie spowodowane wilgotnością ϵ_u , - oznaczono stosując metodę porównawczą określoną równaniem:

$$\epsilon_u = \frac{\Delta l}{l_{0,u}} \quad [2]$$

gdzie: $l_{0,u}$ jest długością próbki w przypadku wilgotności odniesienia, Δl jest różnicą długości przy danej zawartości wilgoci i długości próbki o wilgotności odniesienia. Długość mierzono za pomocą czujnika kontaktowego o dokładności 0,001 mm

2.6. Właściwości cieplne

Przewodność cieplna i ciepło właściwe mierzono stosując handlowy przyrząd ISOMET 2104 (Applied Precision Ltd). ISOMET 2104 jest wyposażony w dodatkowe sondy różnego rodzaju; sondy igłowe mają zastosowanie do porowatych, włóknistych lub miękkich materiałów, a sondy powierzchniowe nadają się do twardych materiałów, takich jak beton, który jest przedmiotem tego artykułu. Pomiar opiera się na analizie zmian temperatury (odpowiedzi) materiału badanego pod wpływem impulsów cieplnych. Impulsy cieplne są wywoływane elektrycznym podgrzewaniem za pomocą grzejnika oporowego, posiadającego bezpośredni kontakt cieplny z powierzchnią próbki.

$$\kappa_{app} \approx \left(\frac{A}{w_c - w_0} \right)^2 \quad [1]$$

where w_c (kgm^{-3}) is the saturated moisture content and w_0 [kgm^{-3}] the initial moisture content.

The hygric strain ϵ_u (-) was determined using a comparative technique according to the equation

$$\epsilon_u = \frac{\Delta l}{l_{0,u}} \quad [2]$$

where $l_{0,u}$ is the length at the reference moisture content, Δl the difference between the length at actual moisture content and length at reference moisture content. The lengths were measured using a contact comparator having the resolution of 0.001 mm.

2.6. Thermal properties

Thermal conductivity and specific heat capacity were measured using the commercial device ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd.). ISOMET 2104 is equipped with various types of optional probes, needle probes are for porous, fibrous or soft materials, and surface probes are suitable for hard materials such as concrete in this paper. The measurement is based on the analysis of the temperature response of the analyzed material to heat flow impulses. The heat flow is induced by electrical heating using a resistor heater having a direct thermal contact with the surface of the sample.

2.7. Chloride binding isotherms

Chloride adsorption isotherms were measured by a modification of the method by Tang and Nilsson (32) based on the adsorption from solution. In the original version of the method a crushed sample of cement mortar or cement paste dried at 11% relative humidity was put into a cup, then the cup was vacuumed in a desiccator for 2 hours, before being filled with a specific concentration NaCl solution saturated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The volume of the solution inside the cup was calculated from the increment of the mass of the cup and the density of the solution. The cup was covered and stored at 20°C to reach equilibrium. Adsorption equilibrium was typically achieved after 7 days for 25 g samples. Then the inside solution was pipetted to determine the chloride concentration by potentiometric titration using 0.01N AgNO_3 and a chloride selective electrode. The amount of bound chlorides was calculated using the difference in initial and final concentration. By performing the experiment with different values for the initial salt concentration, the ion binding isotherm was obtained as a point-wise function.

The modification of the adsorption method from (32) which was used in this paper consisted in using the specimens of more realistic dimensions instead of crushed specimens because the result obtained by the Tang and Nilsson method (32) can be considered as a certain upper limit to the real chloride binding capacity [see the detailed analysis in (33)].

2.7. Izotermy adsorpcji chlorków

Izotermy adsorpcji chlorków otrzymywano zmodyfikowaną metodą Tanga i Nilssona (32) opierającą się na adsorpcji z roztworu. W oryginalnej metodzie pokruszoną próbkę zaprawy cementowej lub zaczynu wysuszoną w powietrzu o wilgotności względnej 11% umieszczono w zlewce, w której następnie wytwarzano próżnię w eksykatorze przez 2 godziny przed wypełnieniem roztworem NaCl o specjalnie dobranym stężeniu nasyconym w stosunku do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Objętość roztworu w zlewce jest obliczona w oparciu o przyrost masy zlewki i gęstość roztworu. Zlewka jest przykryta i przechowywana w 20°C w celu osiągnięcia równowagi. Równowagowa adsorpcja jest zwykle osiągnięta po 7 dniach w przypadku próbek o masie 25 g. Następnie pobiera się pipetą roztwór ze zlewki w celu oznaczenia stężenia chlorków za pomocą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą 0,01 N AgNO_3 przy użyciu selektywnej elektrody chlorkowej. Ilość związanych chlorków oblicza się z różnicy początkowego i końcowego stężenia. Stosując różne stężenia wyjściowej soli otrzymuje się izotermy związanych chlorków jako funkcję punktową.

Modyfikacja metody absorpcyjnej (32) która była stosowana w tej pracy polega na stosowaniu próbek o wymiarach bardziej zbliżonych do rzeczywistych zamiast pokruszonych próbek ponieważ wyniki otrzymane przez Tanga i Nilssona (32) można traktować jako pewną górną granicę rzeczywistej zdolności do wiązania chlorków [patrz szczegółowa analiza w (33)].

3. Materiały i próbki

Mieszanekę BWW badaną w tej pracy przygotowano z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, którego skład chemiczny podano w tablicy 2, a powierzchnia właściwa wynosiła 341 m²/kg. Część cementu zastąpiono popiołem lotnym ze spalania węgla kamiennego w elektrociepłowni Dětmarovice, w Czechach. Skład chemiczny popiołu lotnego pokazano w tablicy 3, a skład ziarnowy w tablicy 4. Analiza fazowa wykazała obecność kwarcu, mullitu, hematytu, anhydrytu, anatazu i albitu.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU LOTNEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH

Component	Amount, %
SiO ₂	49.82
Al ₂ O ₃	24.67
Fe ₂ O ₃	7.05
CaO	3.91
MgO	2.68
K ₂ O	2.78
Na ₂ O	0.70
Sulfur – total as SO ₃	0.91
Sulfates as SO ₃	0.34

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT

Component	Amount, %
SiO ₂	21.89
Al ₂ O ₃	5.60
Fe ₂ O ₃	3.75
CaO	62.33
MgO	1.04
K ₂ O	0.92
Na ₂ O	0.11
TiO ₂	0.30
P ₂ O ₅	0.17
SO ₃	2.88

3. Materials and samples

The high performance concrete mix studied in the paper was prepared with Portland cement CEM I 42.5 R (the chemical composition is shown in Table 2, the specific surface area was 341 m²/kg) as the main binder. A part of cement was replaced by fly ash produced by burning bituminous coal in thermal power station Dětmarovice, CZ. The chemical composition of fly ash is shown in Table 3, its grain size distribution in Table 4. The phase analysis showed the presence of quartz, mullite 3Al₂O₃·2SiO₂, hematite Fe₂O₃, CaSO₄ anhydrite, anatase TiO₂, and albite NaAlSi₃O₈.

The composition of the studied HPC (denoted as BP, BP2) which was used in experimental work in this paper is shown in Table 5. For the sake of comparison, also a reference mix BR with only Portland cement as the binder but all other components the same as in BP, BP2 was studied. The total mass of binder in the reference mix was the same as in BP, BP2 (Table 5). The amount of water in

Tablica 4 / Table. 4

UZIARNIENIE POPIOŁU LOTNEGO
FLY ASH GRAIN-SIZE DISTRIBUTION

Grain size, mm	Amount, %
under 0.005	11.1
0.005-0.006	3.4
0.006-0.008	6.3
0.008-0.011	8.5
0.011-0.015	11.3
0.015-0.030	27.7
0.030-0.040	8.1
0.040-0.050	8.8
0.050-0.063	7.2
0.063-0.090	1.4
0.090-0.160	5.5
0.160-0.250	0.3
0.250-0.400	0.2
above 0.400	0.2

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD BADANYCH BETONÓW, kg m⁻³COMPOSITION OF STUDIED CONCRETES, kg m⁻³

Component	BR	BP	BP2
CEM I 42.5 R Mokrą	484	440	290
aggregates 0-4 mm	812	812	812
aggregates 8-16 mm	910	910	910
plasticizer Mapei Dynamon SX	5.3	5.3	5.3
fly ash	-	44	194
water	142	137	182

Skład badanych BWW (oznaczonych jako BP, BP2), które stosowano w eksperymentach opisanych w pracy, podano w tablicy 5. W celach porównawczych badano także beton BR z cementu portlandzkiego, a przy pozostałych składnikach takich samych jak w przypadku BP i BP2. Całkowita zawartość spoiwa w tej mieszance odniesienia była taka sama jak w BP i BP2 (tablica 5). Zawartość wody w mieszankach została w ten sposób dobrana, aby konsystencja świeżych mieszanek była taka sama. Konsystencję tę badano za pomocą pomiaru rozplywu według normy ČSN EN 12350-2 (34) stosując stożkową formę (górna średnica 100 mm, dolna średnica 200 mm, wysokość 300 mm). Wyniki badań rozplywu (w mm) stanowiły różnicę pomiędzy wysokością stożka i najwyższym punktem mieszanki po pomiarze. Dla podanej w tablicy 5 ilości wody opad stożka wynosił dla wszystkich mieszanek 130 mm.

Pomiary wszystkich właściwości podanych w punkcie 2 zostały wykonane w laboratorium, w stałej temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$ i wilgotności 25 – 30% wW. Następujące próbki były stosowane w doświadczeniach: podstawowe właściwości fizyczne – 6 próbek 50 x 50 x 25 mm, odporność na zamrażanie, zamrażanie w obecności soli odladzającej – 3 próbki 100 x 100 x 400 mm, odporność na korozję – 3 próbki 100 x 100 x 50 mm, wytrzymałość na zginanie – 3 próbki 100 x 100 x 400 mm, na ściskanie – 3 próbki 150 x 150 x 150 i 6 próbek 100 x 100 x 100 mm (pozostałych po badaniu wytrzymałości na zginanie), odporność na kruche pęknięcie – 3 próbki 100 x 100 x 400 mm, transport pary wodnej – 6 próbek 50 x 50 x 25 mm, transport wody – 5 próbek 50 x 50 x 20 mm, właściwości cieplne 3 próbki 70 x 70 x 70 mm, izotermy wiązania chlorków – 2 próbki 40 x 40 x 10 mm.

4. Wyniki doświadczeń i dyskusja

4.1. Wybór ilości popiołu lotnego

Wytrzymałość na ściskanie mierzona na kostkach malała ze wzrostem dodatku popiołu w znacznym stopniu (tablica 6). Z tego względu w celu zachowania właściwości BWW zawartość popiołu zastępującego cement ograniczono do 10%; spadek wytrzymałości na ściskanie wynoszący 10% w stosunku do BR – próbki odniesienia można było uznać za możliwy do zaakceptowania. Wszystkie inne właściwości były więc mierzone tylko dla próbki BP.

the mixes was chosen in such a way that the consistence of fresh mixes would be the same. The consistence was analyzed by the slump test according to ČSN EN 12350-2 (34), using a conical mould (upper diameter 100 mm, lower diameter 200 mm, height 300 mm). The result of the slump test (in mm) was the difference between the height of the mould and the uppermost point of the specimen after the test. For the amounts of water in Table 5, the slump was for all mixes 130 mm.

The measurement of all parameters described in Section 2 took place in a conditioned laboratory at the temperature of $22 \pm 1^\circ\text{C}$ and 25-30% relative humidity. The following specimens were used in the experiments: basic physical properties - 6 specimens 50 x 50 x 25 mm, freeze/thaw resistance, de-icing salts resistance - 3 specimens 100 x 100 x 400 mm, corrosion resistance - 3 specimens 100 x 100 x 50 mm, bending strength - 3 specimens 100 x 100 x 400 mm, compressive strength - 3 specimens 150 x 150 x 150 mm and 6 specimens 100 x 100 x 100 mm (portions from prisms broken in flexure), fracture-mechanical properties - 3 specimens 100 x 100 x 400 mm, water vapor transport properties - 6 specimens 50 x 50 x 25 mm, water transport properties - 5 specimens 50 x 50 x 20 mm, thermal properties - 3 specimens 70 x 70 x 70 mm, chloride binding isotherms - 2 specimens 40 x 40 x 10 mm.

4. Experimental results and discussion

4.1. Choice of the amount of fly ash

The compressive strength measured for cubic specimens decreased with the increasing amount of fly ash in rather significant way (Table 6). Therefore, for the sake of preserving the high-performance character of concrete, the fly ash quantity of 10% of the mass of cement (BP mix) was chosen for further analysis; the $\approx 10\%$ lower compressive strength values as compared with the reference sample BR could still be considered acceptable. All other parameters were then measured for the BP samples only.

4.2. Basic material characteristics

The XRD analysis of composition of the fly-ash concrete BP showed that after 28 days a substantial part of the pozzolanic reaction was already completed; the amount of portlandite was in BP several times lower than in the reference sample BR (Figs. 1, 2, the lowest curves).

Tablica 6 / Table 6

WPLYW ZAWARTOŚCI POPIOŁU LOTNEGO NA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

EFFECT OF THE AMOUNT OF FLY ASH ON COMPRESSIVE STRENGTH

Material	Compressive strength 150 x 150 x 150 mm, MPa
BR	77.4
BP	69.0
BP2	54.0

4.2. Podstawowe właściwości próbek

Badania rentgenowskie wykazały, że w próbkach betonu BP po 28 dniach zasadnicza część reakcji pucolanowej dobiegła prawie do końca; zawartość portlandytu była kilkakrotnie mniejsza niż w próbce odniesienia BR (rysunki 1, 2, najniższe dyfraktogramy).

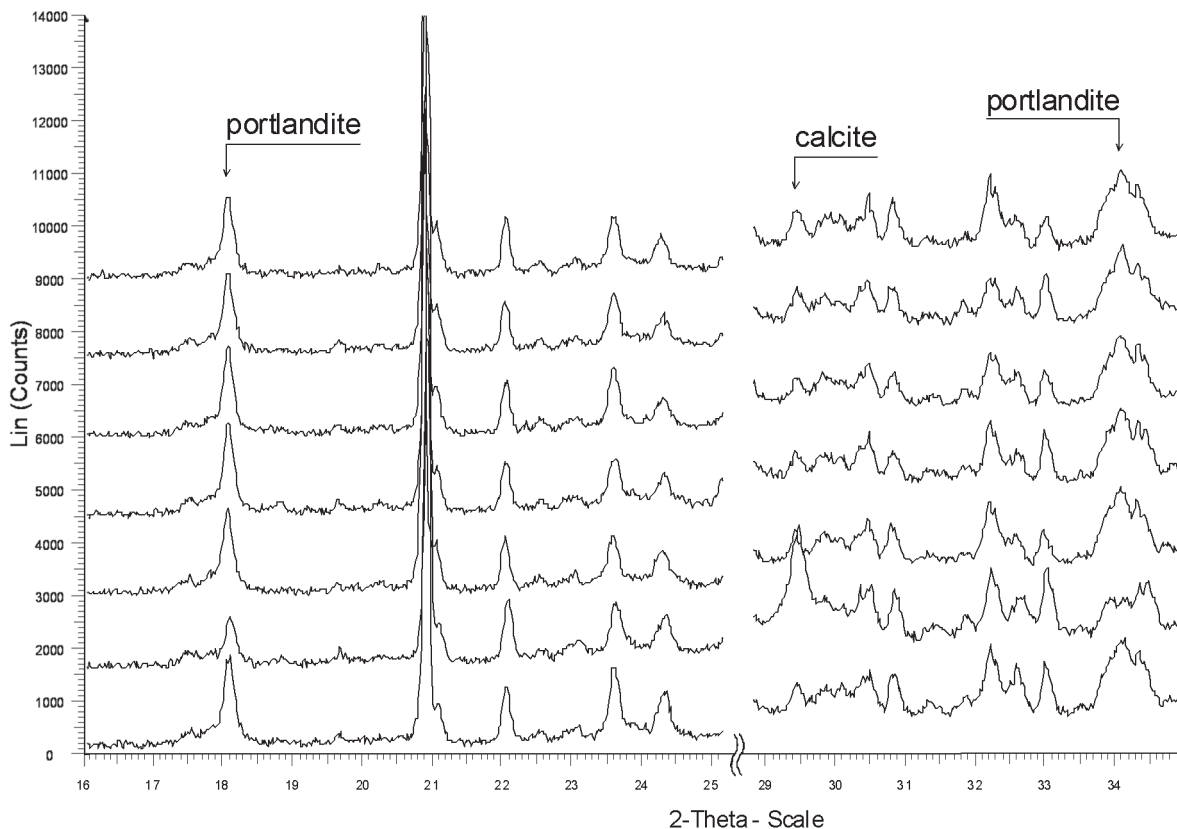
Gęstość nasypowa, gęstość matrycy i porowatość otwarta próbek BP zmierzona za pomocą nasycania wodą pod próżnią (tablica 7) była praktycznie taka sama jak referencyjnej mieszanki BR, a różnice leżały w zakresie błędów metody. Pomiary porowatości

Tablica 7 / Table 7

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE MIERZONE ZA POMOCĄ PRÓŻNIOWEGO NASYCENIA WODĄ

BASIC PHYSICAL PROPERTIES MEASURED BY WATER VACUUM SATURATION METHOD

Material	Bulk density, kg m ⁻³	Matrix density, kg m ⁻³	Open porosity, % m ³ m ⁻³
BR	2380	2715	12.3
BP	2356	2717	12.5



Rys. 1. Dyfraktogram próbki BR

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of BR specimen

From down to up the following environments: air, CO₂, H₂O, HCl, MgCl₂, Na₂SO₄, NH₄Cl.

Tablica 8 / Table 8

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE OZNACZONE ZA POMOCĄ PIKNOMETRU HELOWEGO

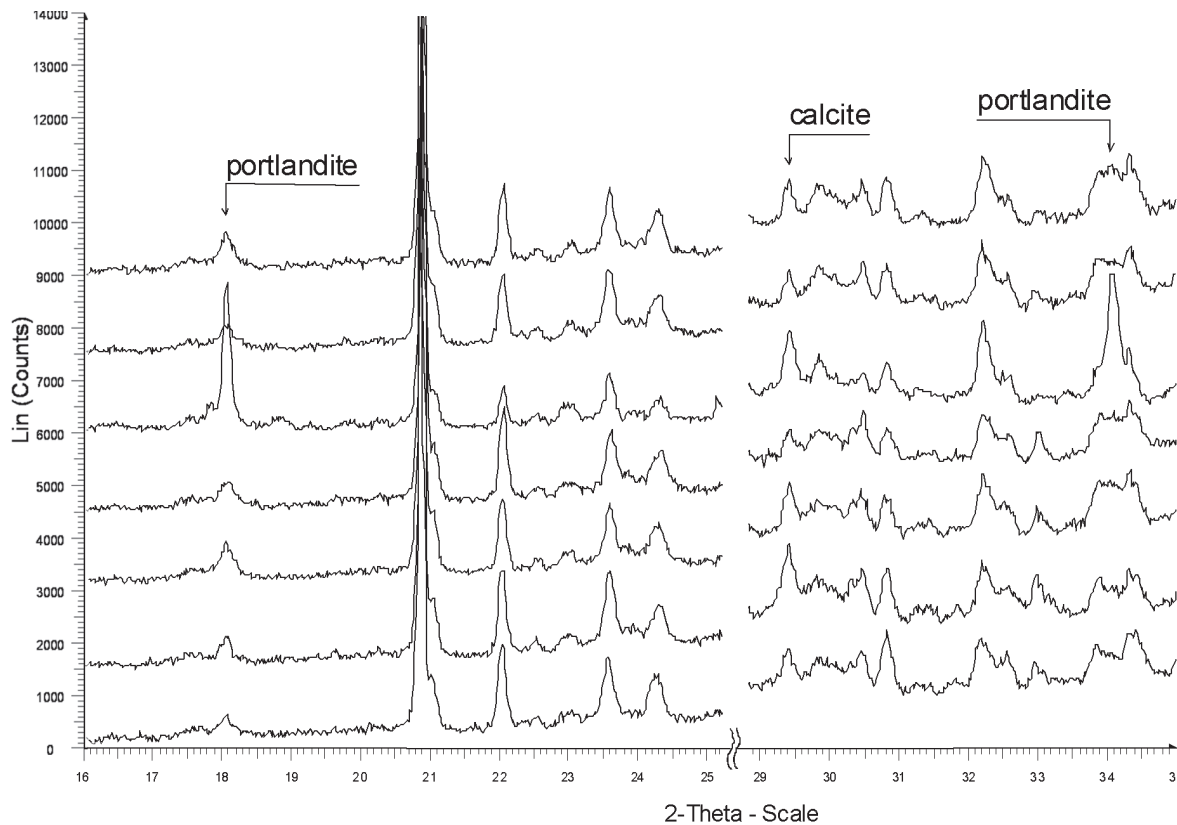
BASIC PHYSICAL PROPERTIES MEASURED BY HELIUM PYCNOMETRY (MATRIX DENSITY) AND MERCURY POROSIMETRY (ALL OTHER PARAMETERS)

Material	Matrix density, kg m ⁻³	Pore volume, mm ³ g ⁻¹	Pore surface, m ² g ⁻¹	Bulk density, kg m ⁻³	Open porosity, % m ³ m ⁻³
BR	2651	59.4	3.0	2060	12.2
BP	2577	59.9	2.6	2110	12.6

zaczynu (grube kruszywo usunięto z próbek) dały podobne wyniki (tablica 8). Objętości porów w próbkach BP i BR były prawie takie same, tylko powierzchnia porów w próbce BP była o około 10% niższa niż w przypadku BR, co było spowodowane większym udziałem porów w zakresie od 100 nm do 1 μm kosztem porów 10 nm do 100 nm w próbce BP (rysunek 3). Są to bardzo dobre wyniki w przypadku próbek betonu z popiołem lotnym. Kompozyt

The bulk density, matrix density and open porosity of BP measured by water vacuum saturation method (Table 7) were virtually the same as for the reference concrete BR, the differences being within the error range of the method. The results obtained for the paste by mercury intrusion porosimetry

(coarse aggregates were removed from the specimens) led to similar outcome (Table 8). The pore volumes of BP and BR were almost identical, only the pore surface of BP was ≈ 10% lower than BR which was caused by the higher volume of pores in the range of 100 nm – 1 μm on the account of 10 nm – 100 nm pores in BP (Fig. 3). These are very good results for a fly-ash concrete. The material BP had significantly lower porosity than for instance the



Rys. 2. Dyfraktogram próbki BP

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of BP specimen

From down to up the following environments: air, CO₂, H₂O, HCl, MgCl₂, Na₂SO₄, NH₄Cl.

BP ma znacznie mniejszą porowatość niż na przykład beton o wytrzymałości 50–60 MPa badany w pracach (35, 36) i wykazywał dobrą zwartość, co jest konieczne w przypadku BWW.

50-60 MPa mixes studied in (35, 36) and clearly retained good compactness which is indispensable for HPC.

4.3. Właściwości mechaniczne i parametry mechaniki pękania

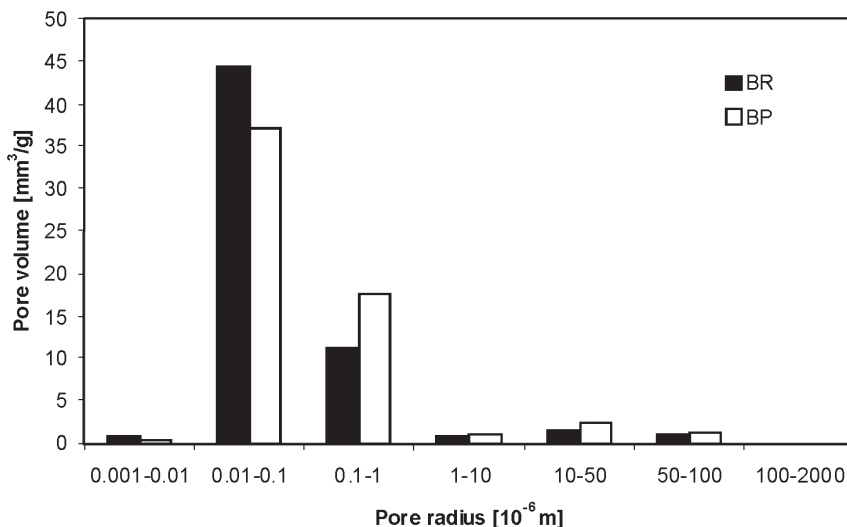
Wytrzymałość na zginanie próbek BP była o 11% niższa od próbek BR (tablica 9), lecz wytrzymałość na ściskanie była tylko o 3% mniejsza, co można oceniać jako dobry wynik. Badania wytrzymałości na ściskanie próbek pozostałych po badaniu wytrzymałości

4.3. Mechanical and fracture-mechanical properties

The bending strength of BP was \approx 11% lower as compared with BR (Table 9) but the compressive strength was only 3% lower which can be considered a good result. The compression test on portions of prism broken in flexure provided about 10% higher values than for BR on cubic specimens (Table 6). The size effect was probably responsible for this increase in measured strength;

the area of specimens was larger (approximately 200 x 100 mm) than the actual loading area of 100 x 100 mm.

The 28-days values of all three investigated fracture-mechanical parameters, i.e., effective fracture toughness, effective toughness and specific fracture energy were for the fly-ash concrete BP significantly worse than for the reference concrete BR (Table 10). Similar results were observed for instance for 25% fly ash content in (15). However, quite an opposite situation occurred after 90 days. While up to 30% decrease from the 28-days values was observed for the reference concrete, the fly ash concrete BP the 30-50% increase of effective fracture toughness and specific fracture energy was found. Its effective toughness increased even 3 times. In addition, the effective fracture toughness



Rys. 3. Rozkład porów

Fig. 3. Pore distribution

na zginanie dały wyniki około 10% wyższe od próbek kostkowych betonu BR (tablica 6). Było to prawdopodobnie spowodowane efektem skali; powierzchnia obciążania próbki była większa (około 200 x 100 mm) niż w przypadku kostek, kiedy wynosiła 100 x 100 mm.

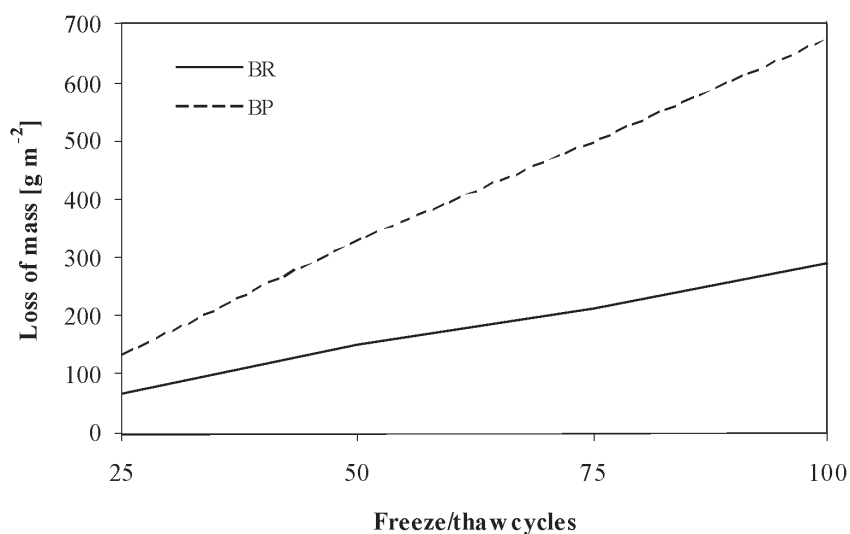
Wyniki po 28 dniach wszystkich badanych właściwości mechanicznych, a mianowicie efektywnej odporności na pękanie; efektywnej odporności i energii kruchego pęknięcia były w przypadku próbek betonu z popiołem lotnym BP znacznie gorsze niż dla próbek odniesienia z betonu BR (tablica 10). Podobne wyniki uzyskano na przykład w przypadku betonu zawierającego 25% popiołu w pracy (15). Jednak zupełnie inne wyniki otrzymano po 90 dniach twardnienia. Podczas gdy w przypadku próbki odniesienia nastąpił spadek wytrzymałości o 30% w porównaniu do wyników po 28 dniach, to próbki betonu z popiołem lotnym BP wykazały wzrost o 30-50%, a efektywna odporność wzrosła nawet trzykrotnie. Ponadto efektywna odporność na pękanie próbek BP po 90 dniach była o 10% wyższa niż próbek BR, a efektywna odporność nawet 60% większa. Jest to bardzo dobry wynik wskazujący na znaczenie reakcji pucolanowej w betonie z popiołem lotnym przy wzrastających właściwościach mechaniki pęknięcia, po dłuższym okresie czasu, o czym nie było dotychczas doniesień.

Tablica 9 / Table 9

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

MECHANICAL PROPERTIES

Material	Compressive strength - portions of prism broken in flexure, loading area 100 x 100 mm, MPa	Bending strength, MPa
BR	85.2	12.9
BP	82.5	11.5



Rys. 4. Ubytek masy spowodowany wpływem soli odladzającej

Fig. 4. Loss of mass due to the de-icing salt effect

was for BP after 90 days 10% higher than for BR, the effective toughness even 60% higher. This is a very good result indicating the significance of the pozzolanic reaction in fly-ash concrete for increasing long-term fracture-mechanical parameters which was not reported yet.

4.4. Durability tests

The frost resistance of fly ash concrete BP was worse than BR considering both compressive and bending strength (Table 11) but it was still sufficient for the material to be classified as frost resistant (the limiting value of the frost resistance coefficient K according to (28) is 0.75). Similarly, the resistance of BP against de-icing salts (Fig. 4) was about two times worse than for BR but the loss of mass did not exceed the limit of 1000 g/m² after 100 cycles so that according to (29) it could be assessed as satisfactory.

The corrosion resistance of BP was for most studied environments (except for NH₄Cl where it was virtually the same and CO₂ where it was worse) better than for BR (Table 12). In particular, the resistance of BP against HCl was superior which can be attributed to the low amount of reactive compounds like portlandite (Fig. 2). For sulfuric acid a positive effect of fly ash on acid resistance was observed for instance in (8, 37) but it was far less pronounced.

Adopting for corrosion resistance a similar criterion for satisfactory performance as for frost resistance, i.e., $K_{cr} > 0.75$, it can be concluded that both materials exhibited good corrosion resistance in all chosen environments. The results of XRD analysis in Figs. 1, 2 did not show any corrosion products for both BP and BR and all environments listed in Table 1. This means that both materials were compact; the corrosive substances could react just on the surface and could not penetrate deeper into the porous structure.

The analysis of water leaches of specimens submerged for 60 days in the environments from Table 1 showed that for BP the alkalinity of all leaches (except for CO₂) decreased as compared

to the reference mix BR; the pH values were 0.2-0.4 lower (Table 13). This may mean a decreased risk of expansive alkali-silica reaction which is in accordance with direct measurements of ASR-induced expansion of fly ash concrete (4). On the other hand, the decrease of pH values was not so high that it could harm the required steel passivation; these were still safely above the generally recognized limiting values (38, 39). The carbonation extent manifested by the decrease of pH after 60 days in CO₂-rich environment was in BP substantially lower than in the reference sample BR, with pH reduction of only ≈ 0.2 against ≈ 0.5 in BR. This finding is in a general agreement with the lower portlandite content in BP (Figs. 1, 2).

4.5. Hydric properties

The water vapor diffusion coefficient of BP was in both wet-cup and dry-cup arrangements about 3

Tablica 10 / Table 10

WŁAŚCIWOŚCI DOTYCZĄCE MECHANIKI PĘKANIA
FRACTURE MECHANICAL PROPERTIES

Material	Effective fracture toughness, MPa m ^{1/2}	Effective toughness, N m ⁻¹	Specific fracture energy, J m ⁻²
BR – 28 days	1.97	85	381
BP – 28 days	1.11	30	244
BR – 90 days	1.49	58	311
BP – 90 days	1.67	95	310

4.4. Badanie trwałości

Odporność na zamrażanie betonu BP z popiołem lotnym była gorsza niż betonu BR jeżeli weźmie się pod uwagę wytrzymałość na ściskanie i zginanie (tablica 11), była ona jednak wystarczająca dla kompozytu zaliczonego do odpornego na zamrażanie [graniczna wartość współczynnika K określającego odporność na zamrażanie wynosi 0,75 (28)]. Podobnie odporność próbek BP na zamrażanie w obecności soli odladzającej (rysunek 4) była około dwukrotnie niższa niż próbek BR, jednak ubytek masy nie przekraczał granicy 1000 g/m² po 100 cyklach, a więc zgodnie z normą (29) można było ją uznać za zadowalającą.

Odporność na korozję betonu BP była w przypadku większości badanych środowisk lepsza niż próbek BR (z wyjątkiem NH₄Cl, w którym była ona praktycznie taka sama i w środowisku CO₂, w którym była gorsza). (tablica 12). W szczególności odporność BP na działanie HCl była lepsza, co można przypisać mniejszej zawartości faz o dużej reaktywności, na przykład portlandytu (rysunek 2). Korzystny wpływ popiołu lotnego w betonie na odporność na działanie kwasu siarkowego stwierdzono w pracach (8, 37), jednak był on znacznie słabiej zaznaczony.

Tablica 11 / Table 11

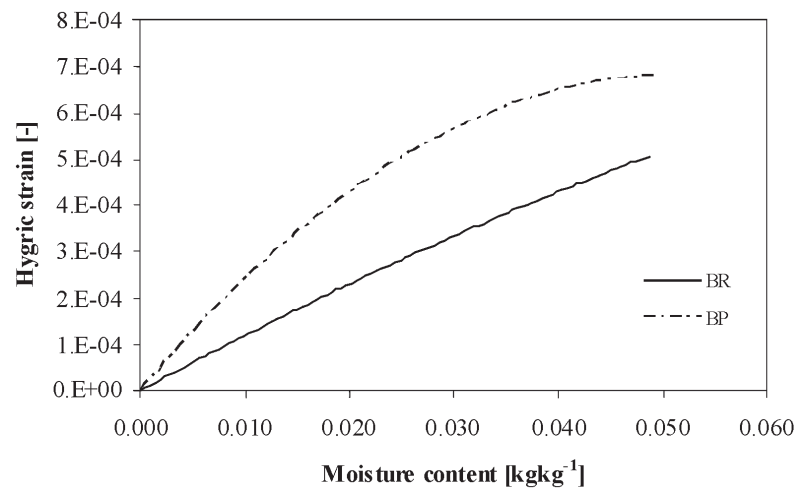
ODPORNOŚĆ NA MRÓŻ
FROST RESISTANCE

Material	Frost resistance coefficient K	
	as the ratio of compressive strengths, -	as the ratio of bending strengths, -
BR	1	0.8
BP	0.95	0.85

Przyjmując taki sam miernik odporności na korozję jak w przypadku odporności na zamrażanie to jest $k < 0,75$ można podsumować, że oba betony wykazują dobrą odporność we wszystkich stosowanych środowiskach. Badania rentgenowskie pokazane na rysunkach 1 i 2 nie wykazują obecności wykrywalnych produktów korozji w próbkach obu betonów BP i BR, przechowywanych we wszystkich środowiskach wymienionych w tablicy 1. Oznacza to, że oba betony były zwarte; substancje korozyjne mogły reagować jedynie na ich powierzchni, a nie wniknęły do wewnętrznej porowatej mikrostruktury, w badanym okresie.

times lower than for the reference concrete BR (Table 14). This is in contradiction with both open porosity (Table 7) and pore distribution (Fig. 3) results. The explanation of this disagreement remains unclear; possibly the more complex topology of the pore structure in BP seems to have an effect.

Water transport properties of BP (Table 15) were found to be almost



Rys. 5. Naprężenia wywołane wzrostem wilgoci

Fig. 5. Hygric strain

the same as BR; the differences in both water absorption coefficient and apparent moisture diffusivity were somewhere on the edge of the error range of the experimental method. The 2-6% higher liquid water transport parameters of BP may be attributed to its slightly higher porosity and higher amount of pores in the 100 nm – 1 μm range. In general, it was once again a very good result for a fly ash concrete. The values of water absorption coefficient were significantly lower than, e.g., for 40-60 MPa concretes investigated in (4, 36), thus revealing quite satisfactory compactness of BP.

The hygric strain of BP (Fig. 5) was ≈ 20-30% higher than for BR but its maximum values of about $7 \cdot 10^{-4}$ were still relatively low so

Tablica 12 / Table 12

WSPÓŁCZYNNIK ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

COEFFICIENT OF CORROSION RESISTANCE K_{cr} IN VARIOUS ENVIRONMENTS

Environment	BR	BP
Air	1.00	1.00
Distilled water	0.85	0.94
MgCl ₂	0.84	0.92
NH ₄ Cl	0.87	0.86
Na ₂ SO ₄	0.88	0.91
HCl	0.83	1.24
CO ₂	1.21	0.89

Tablica 13 / Table 13

ZMIERZONE WARTOŚCI pH WYCIĄGÓW WODNYCH PRÓBEK ZANURZONYCH PRZEZ 60 DNI W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH
 MEASURED pH VALUES OF WATER LEACHES FOR SPECIMENS SUBMERGED FOR 60 DAYS IN VARIOUS ENVIRONMENTS

Environment	BR	BP
Air	12.33	12.15
Distilled water	12.40	12.07
MgCl ₂	12.44	12.10
NH ₄ Cl	12.27	12.01
Na ₂ SO ₄	12.40	12.08
HCl	12.40	11.99
CO ₂	11.82	11.94

Tablica 14 / Table 14

WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZANE Z TRANSPORTEM PARY WODNEJ
 WATER VAPOR TRANSPORT PROPERTIES

Material	97/30 %		5/30 %	
	Water vapor diffusion coefficient, m ² s ⁻¹	Water vapor diffusion resistance factor, -	Water vapor diffusion coefficient, m ² s ⁻¹	Water vapor diffusion resistance factor, -
BR	3.63E-06	6.60	1.50E-06	15.8
BP	1.34E-06	17.2	5.23E-07	44.6

Analizy wody po ługowaniu próbek zanurzonych 60 dni w środowiskach wymienionych w tablicy 1 wykazały, że alkaliczność wszystkich wyciągów dotyczących próbek BP (z wyjątkiem CO₂) jest mniejsza niż próbek BR o wartość pH od 0,2 do 0,4 (tablica 13). Może to oznaczać zmniejszoną możliwość zachodzenia reakcji krzemionki z alkalicznymi, która jest zgodna z bezpośrednimi badaniami rozszerzalności spowodowanej tą reakcją w przypadku betonu z popiołem lotnym (4). Z drugiej jednak strony spadek pH nie był tak duży, aby mógł zakłócić wymaganą pasywację stali; przypadał on jeszcze powyżej ogólnie przyjmowanych wartości granicznych (38, 39). Wpływ karbonatyzacji na spadek pH po 60 dniach przechowywania próbek w atmosferze bogatej w CO₂ był niższy w przypadku BP niż próbek BR i wynosił tylko około 0,2 wobec około 0,5 w przypadku tych ostatnich. Znajduje to potwierdzenie w mniejszej zawartości portlandytu w próbkach BP (rysunki 1 i 2).

4.5. Właściwości związane z wilgotnością

Współczynnik dyfuzji pary wodnej w próbkach BP był w pomiarach grawimetrycznych około trzy razy mniejszy niż w próbkach

Tablica 15 / Table 15

WŁAŚCIWOŚCI DOTYCZĄCE TRANSPORTU WODY
 WATER TRANSPORT PROPERTIES

Material	Water absorption coefficient, kg m ⁻² s ^{-1/2}	Apparent moisture diffusivity, m ² s ⁻¹
BR	0.0099	7.15E-09
BP	0.0105	7.29E-09

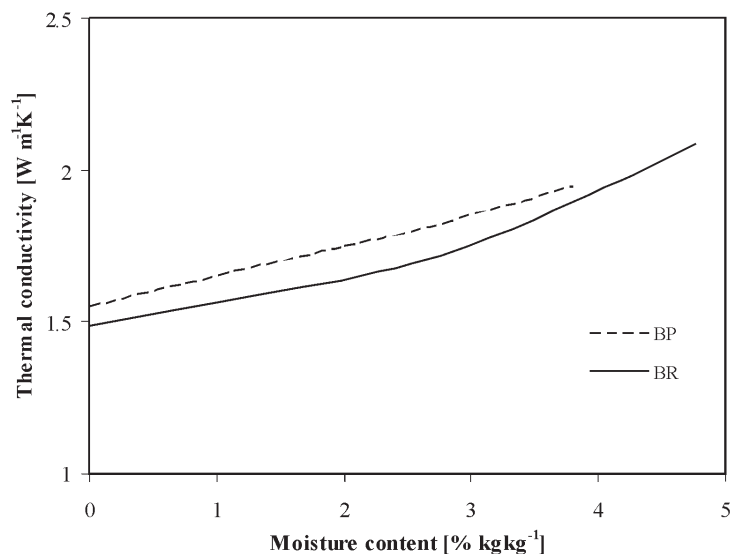
that they should not present any problem in a construction. The concave character of $\epsilon_u(u)$ curves indicated the higher importance of hygric expansion for lower moisture content, i.e., in the hygroscopic moisture range. Similar behavior was observed for Portland cement mortar (40).

4.6. Thermal properties

The thermal conductivity of BP (Fig. 6) was in the whole moisture range slightly higher as compared with BR but the difference was not significant, taking into account the measuring uncertainty of the method of $\pm 5\%$. Similar results were obtained for the specific heat capacity (Fig. 7) where the error range of the experimental method was $\pm 10\%$. The differences in thermal diffusivity (Fig. 8) were also very low, up to 10%, and reflected the differences in thermal conductivity and specific heat capacity. The obtained data are in basic agreement with previous measurements of thermal properties of HPC (41, 42).

4.7. Chloride binding

The fly ash concrete BP exhibited up to 10% higher chloride binding capacity than the reference HPC BR (Fig. 9). Although this increase was not very high, it could be definitely considered as positive factor. The higher chloride binding capacity is advantageous for reinforced concrete because the overall amount of chlorides in solution can be decreased by bonding chloride ions on pore walls, thus the risk of embedded steel corrosion can be reduced.

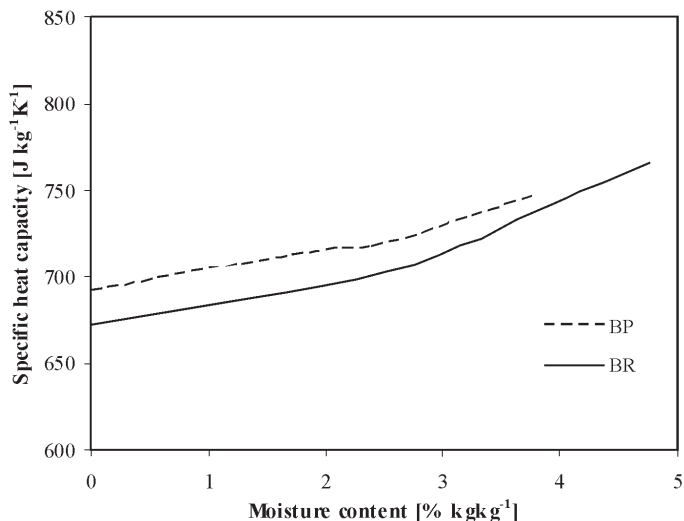


Rys. 6. Przewodność cieplna

Fig. 6. Thermal conductivity

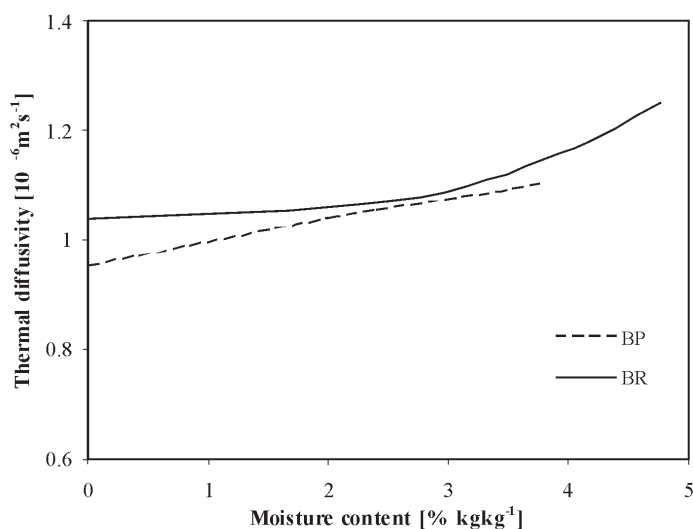
5. Conclusions

Experimental results presented in this paper have shown that fly ash in lower dosage can be successfully used as partial Portland cement



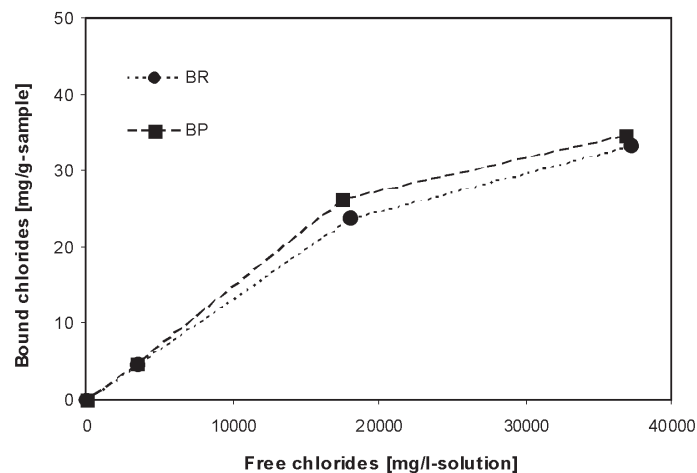
Rys. 7. Właściwa pojemność ciepła

Fig. 7. Specific heat capacity



Rys. 8. Dyfuzyjność ciepła

Fig. 8. Thermal diffusivity



Rys. 9. Izolinie związanego chloru

Fig. 9. Chloride bound isolines

replacement in producing high performance concrete. The main findings can be summarized as follows:

- 10% of fly ash as Portland cement replacement was identified as a suitable amount from the point of view of preserving the high-performance character of the mix.
- The bulk density, matrix density and open porosity of fly-ash concrete with 10% of fly ash as Portland cement replacement (FC) were virtually the same as for the reference Portland-cement concrete (PC).
- The compressive and bending strength of FC after 28 days were slightly worse as compared with PC but the secondary pozzolanic reaction might lead to improvements in long-term view.
- The effective fracture toughness, effective toughness and specific fracture energy were after 28 days for FC worse than for PC. However, after 90 days the situation was reversed. The effective fracture toughness was for FC after 90 days 10% higher than for PC, the effective toughness even 60% higher. The tests of fracture-mechanical parameters which were omitted in most previous investigations of FC clearly demonstrated their usefulness in this paper.
- The durability properties of FC were even for the low fly ash dosage of 10% quite satisfactory. Its frost resistance and resistance against de-icing salts were worse than for PC but still safely met the required criteria. The corrosion resistance of FC was for most studied environments (except for NH₄Cl where it was virtually the same and CO₂ where it was worse) better than for PC. In particular, the resistance of FC against HCl was superior. The carbonation extent as manifested by the decrease of pH after 60 days in CO₂-rich environment was in FC much lower than in PC.
- Water transport properties of FC were similar to PC but water vapor transport properties were significantly reduced which may be related to a more complex topology of the pore structure.
- Heat transport and storage parameters of FC remained in the whole moisture range from dry state to water saturation virtually unchanged, taking PC as a reference.
- Chloride binding capacity of FC was in a comparison with PC up to 10% higher. This can partially reduce the risk of embedded steel corrosion which otherwise would be increased by the decrease of alkalinity of pore solution.

Acknowledgment

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No 103/07/0034.

Literatura / References

1. E.E. Berry, V.M. Malhotra, Fly-ash for use in concrete - a critical-review. Journal of the American Concrete Institute 77, 59-73 (1980).
2. V.M. Malhotra, G.G. Carette, T.W. Bremner, Durability of concrete in marine-environment containing granulated blast-furnace slag, fly-ash, or both. Journal of the American Concrete Institute 77, 380 (1980).

odniesienia BR (tablica 14). Jest to w sprzeczności tak z otwartą porowatością (tablica 7) jak i z rozkładem porów (rysunek 3). Wyników tych nie można wyjaśnić; być może złożone kształty porów w przypadku BP mają na to wpływ.

Transport wody w próbkach BP (tablica 15) jest prawie taki sam jak w próbkach BR; różnice tak współczynnika absorpcji wody jak i względnej dyfuzyjności wilgoci znajdowały się w zakresie błędu pomiarowego stosowanej metody. 2-6% wyższą dyfuzyjność w przypadku BP można przypisać nieco większej porowatości tych próbek i wyższej zawartości porów w zakresie 100 nm – 1 μ m. Ogólnie można stwierdzić, że są to bardzo dobre wyniki w przypadku betonu z popiołem lotnym. Pomiar współczynnika absorpcji wody dały znacznie mniejsze wyniki niż w przypadku próbek o wytrzymałości 40 – 60 MPa badanych w pracach (4, 36), a więc potwierdzające zupełnie dobrą zwartość betonu BP.

Zmiany wymiarów liniowych próbek BP (rysunek 5) wywołanych różnicą wilgotności były 20 – 30% większe niż w przypadku próbek BR, jednak ich wartości wynoszące maksymalnie około $7 \cdot 10^{-4}$ są stosunkowo niskie i w związku z tym nie powinny stanowić problemów w budownictwie. Wklęsły kształt krzywych $\epsilon_v(u)$ świadczy o większym wpływie rozszerzalności spowodowanej wzrostem wilgotności w przypadku jej mniejszej zawartości, to znaczy w zakresie wilgotności higroskopijnej. Podobne zachowanie stwierdzono w przypadku zapraw z cementu portlandzkiego (40).

4.6. Właściwości cieplne

Przewodność cieplna próbek BP (rysunek 6) była w całym zakresie wilgotności nieco większa niż próbek BR. Jednak różnice były nieistotne, biorąc pod uwagę dokładność metody wynoszącą $\pm 5\%$. Podobne wyniki dały pomiary cieplnej pojemności właściwej (rysunek 7), w których błąd metody wynosił $\pm 10\%$. Różnice dyfuzyjności cieplnej (rysunek 8) były także bardzo małe, poniżej 10% i oddawały różnice w przewodności i właściwej pojemności cieplnej. Otrzymane wyniki były zgodne z wcześniejszymi pomiarami właściwości cieplnych BWW (41, 42).

4.7. Wiązanie chlorków

Beton z dodatkiem popiołu lotnego BP wykazał o 10% wyższą zdolność wiązania chlorków niż próbki BWW to jest BR (rysunek 9). Pomimo, że wzrost ten nie jest duży może on być jednak rozpatrywany jako dodatni czynnik. Większa zdolność do wiązania chlorków jest korzystna w przypadku żelbetu, ponieważ ogólna ilość chlorków w roztworze może ulec zmniejszeniu, w związku z tym ryzyko korozji stali jest także mniejsze.

5. Wnioski

Wyniki doświadczalne uzyskane w pracy wykazały, że mniejszy dodatek popiołu lotnego może być stosowany w celu częściowego zastępowania cementu portlandzkiego w produkcji betonu o wysokich właściwościach. Główne wnioski mogą być podsumowane następująco:

3. H. Yazici, The effect of silica fume and high-volume Class C fly ash on mechanical properties, chloride penetration and freeze-thaw resistance of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials* 22, 456-462 (2008).
4. N. Schwarz, H. Cam, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash. *Cement & Concrete Composites* 30, 486-496 (2008).
5. S.C. Kou, C.S. Poon, D. Chan, Influence of fly ash as a cement addition on the hardened properties of recycled aggregate concrete. *Materials and Structures* 41, 1191-1201 (2008).
6. P. Chindaprasirt, C. Chotithanorn, H.T. Cao, V. Sirivivatnanon, Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete. *Construction and Building Materials* 21, 356-361 (2007).
7. J.M. Khatib, Performance of self-compacting concrete containing fly ash. *Construction and Building Materials* 22, 1963-1971 (2008).
8. P. Dinakar, K.G. Babu, M. Santhanam, Durability properties of high volume fly ash self compacting concretes. *Cement & Concrete Composites* 30, 880-886 (2008).
9. B. Felekoglu, Utilisation of Turkish fly ashes in cost effective HVFA concrete production. *Fuel* 85, 1944-1949 (2006).
10. B. Kumar, G.K. Tike, P.K. Nanda, Evaluation of properties of high-volume fly-ash concrete for pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering* 19, 906-911 (2007).
11. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, Effect of fly ash fineness on the fly ash cement hydration and properties. *Cement Wapno Beton* 12/74, 297-302 (2007).
12. E. Tkaczewska, J. Małolepszy, Effect of the fly ash fineness on the sulphate resistance off fly ash cement. *Cement Wapno Beton* 14/76, 26-33 (2009).
13. V.M. Malhotra, P.K. Mehta, High-performance, high-volume fly ash concrete. Supplementary cementing materials for sustainable development. Marquardt Printing, Ottawa 2002.
14. J. Bensted, J. R. Smith, Oilwell cements part 5: applications of fly ash in well cementing. *Cement Wapno Beton* 13/75, 17-30 (2008).
15. B.H. Bharatkumar, B.K. Raghuprasad, D.S. Ramachandramurthy, R. Narayanan, S. Gopalakrishnan, Effect of fly ash and slag on the fracture characteristics of high performance concrete. *Materials and Structures* 38, 63-72 (2005).
16. W.C. Tang, T.Y. Lo, W.K. Chan, Fracture properties of normal and lightweight high-strength concrete. *Magazine of Concrete Research* 60, 237-244 (2008).
17. R. Demirboga, I. Turkmen, M. B. Karakoc, Thermo-mechanical properties of concrete containing high-volume mineral admixtures. *Building and Environment* 42, 349-354 (2007).
18. R. Demirboga, Thermal conductivity and compressive strength of concrete incorporation with mineral admixtures. *Building and Environment* 42, 2467-2471 (2007).
19. E. Mňahončáková, M. Pavlíková, S. Grzeszczyk, P. Rovnaníková, R. Černý, Hydric, thermal and mechanical properties of self-compacting concrete containing different fillers. *Construction and Building Materials* 22, 1594-1600 (2008).
20. V. Boel, K. Audenaert, G. De Schutter, G. Heirman, L. Vandewalle, B. Desmet, J. Vantomme, Transport properties of self compacting concrete with limestone filler or fly ash. *Materials and Structures* 40, 507-516 (2007).
21. S. Lammertijn, N. De Belie, Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash concrete. *Magazine of Concrete Research* 60, 535-545 (2008).

- Zastępowanie 10% cementu popiołem lotnym okazało się korzystną ilością z punktu widzenia zachowania wysokich właściwości betonu.
 - Gęstość nasypowa, gęstość matrycy i otwarta porowatość betonu z dodatkiem 10% popiołu lotnego zastępującego cement portlandzki są takie same jak porównawczy beton z cementu portlandzkiego.
 - Wytrzymałość na ściskanie i zginanie betonu z dodatkiem popiołu lotnego były nieznacznie niższe niż betonu z popiołem lotnym po 28 dniach, jednak reakcja pucolanowa powinna spowodować ich poprawę po dłuższym okresie czasu.
 - Efektywna odporność na pękanie, efektywna odporność i właściwa energia pęknięcia betonu z dodatkiem popiołu lotnego były po 28 dniach gorsze niż w przypadku betonu porównawczego. Jednak, po 90 dniach efektywna odporność na pękanie betonu z popiołem lotnym była o 10% wyższa niż próbek PC, a efektywna odporność o 60% wyższa. Pomiar odporności na kruche pękanie, których nie obejmowały wcześniejsze badania betonu z popiołem lotnym, wykazały ich przydatność w tej pracy.
 - Trwałość betonu z popiołem lotnym była nawet w przypadku małego, 10% jego dodatku, zupełnie dobra. Odporność na zamrażanie, także w obecności soli odladzającej była niższa niż betonu z cementu portlandzkiego, jednak spełniała wymagane kryteria. Odporność na korozję betonu z popiołem lotnym dla większości badanych środowisk była lepsza niż betonu z cementu portlandzkiego, z wyjątkiem NH_4Cl , w którym była praktycznie taka sama oraz CO_2 , w którym była gorsza. Odporność betonu z popiołem lotnym na działanie HCl była wyraźnie lepsza. Natomiast karbonatyzacja, wyrażona spadkiem pH po 60 dniach działania środowiska bogatego w CO_2 , była niższa niż betonu z cementu portlandzkiego.
 - Transport wilgoci betonu z popiołem lotnym był podobny do betonu z cementu portlandzkiego, natomiast transport pary wodnej był znacznie zmniejszony, co może wiązać się z bardziej złożoną strukturą porów.
 - Przewodność ciepła i zachowanie betonu z popiołem lotnym pozostały w całym badanym zakresie wilgotności praktycznie takie same jak betonu z cementu portlandzkiego.
 - Zdolność wiązania chlorków betonu z popiołem lotnym była o 10% wyższa niż w przypadku betonu z cementu portlandzkiego. Może to częściowo zmniejszać ryzyko korozji stali w betonie, która będzie wzrastać w miarę spadku zasadowości roztworu w porach.
22. H. S. Shi, B. W. Xu, T. Shi, X. C. Zhou, Determination of gas permeability of high performance concrete containing fly ash. *Materials and Structures* 41, 1051-1056 (2008).
 23. P. C. Aitcin, *High-Performance Concrete*. E&FN Spon, London, 1998.
 24. ČSN EN 12390-3, Testing of hardened concrete – Part 3: Compressive strength. Czech Standardization Institute, Prague, 2002.
 25. S. Roels, J. Carmeliet, H. Hens, O. Adan, H. Brocken, R. Černý, Z. Pavlík, C. Hall, K. Kumaran, L. Pel, R. Plagge, Interlaboratory Comparison of Hygric Properties of Porous Building Materials. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 27, 307-325 (2004).
 26. ČSN EN 12390-5, Testing of hardened concrete – Part 5: Bending strength. Czech Standardization Institute, Prague, 2007.
 27. B. L. Karihaloo, *Fracture Mechanics of Concrete*. Longman Scientific & Technical, New York, 1995.
 28. ČSN 73 1322/Z1:1968, Concrete testing – Hardened concrete – Frost resistance. Czech Standardization Institute, Prague, 2003.
 29. ČSN 731326/Z1:1984, Determination of the resistance of the surface of concrete against water and de-icing salts. Czech Standardization Institute, Prague, 2003.
 30. R. Černý, P. Rovnaníková, *Transport Processes in Concrete*. Spon Press, London, 2002.
 31. M.K. Kumaran, Moisture Diffusivity of Building Materials from Water Absorption Measurements. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 22, 349-355 (1999).
 32. L. Tang, L.O. Nilsson, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 23, 247-253 (1993).
 33. M. Jiříčková, R. Černý, Chloride Binding in Building Materials. *Journal of Building Physics* 29, 189-200 (2006).
 34. ČSN EN 12350-2, Testing of fresh concrete – Part 2: Slump test. Czech Standardization Institute, Prague, 2000.
 35. G.F. Peng, Q. Ma, H.M. Hu, R. Gao, Q.F. Yao, Y.F. Liu, The effects of air entrainment and pozzolans on frost resistance of 50–60 MPa grade concrete. *Construction and Building Materials* 21, 1034–1039 (2007).
 36. T. Gonen, S. Yazicioglu, The influence of mineral admixtures on the short and long-term performance of concrete. *Building and Environment* 42, 3080–3085 (2007).
 37. K. Torii, M. Kawamura, Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 24, 361-370 (1994).
 38. I. Biczok, *Concrete Corrosion and Concrete Protection*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964.
 39. A. Bentur, S. Diamond, N. S. Berke, *Steel Corrosion in Concrete: Fundamentals and Civil Engineering Practice*. E&FN Spon, London, 1997.
 40. R. Černý, J. Maděra, J. Poděbradská, J. Toman, J. Drchalová, T. Klečka, K. Jurek, P. Rovnaníková, The Effect of Compressive Stress on Thermal and Hygric Properties of Portland Cement Mortar in Wide Temperature and Moisture Ranges. *Cement and Concrete Research* 30, 1267-1276 (2000).
 41. J. Toman, R. Černý, Thermal Conductivity of High Performance Concrete in Wide Temperature and Moisture Ranges. *Acta Polytechnica* 41, 8-10 (2001).
 42. J. Toman, R. Černý, Temperature and Moisture Dependence of the Specific Heat of High Performance Concrete. *Acta Polytechnica* 41, 5-7 (2001).

Podziękowanie

Przedstawione badania były finansowane przez Czeską Fundację Naukową w ramach Grantu nr 103/07/0034.