

ANETA NOWAK-MICHTA*

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BETONÓW
Z DODATKIEM POPIOŁU LOTNEGO KRZEMIONKOWEGOCOMPRESSIVE STRENGTH OF SILICEOUS FLY ASH
CONCRETES

Streszczenie

W artykule przeanalizowano wpływ właściwości popiołów lotnych krzemionkowych oraz warunków dojrzewania na rozwój wytrzymałości betonów z ich dodatkiem, a także zweryfikowano istniejące modele wytrzymałościowe oraz zaproponowano własny model wytrzymałościowy betonu z dodatkiem popiołów lotnych z krajowych elektrowni i elektrociepłowni. Niniejszy model uwzględnia wpływ istotnych cech tego dodatku na wytrzymałość betonu w różnych stadiach jego rozwoju. Model ten opracowano na podstawie wyników wytrzymałości uzyskanych w zrealizowanym programie badawczym, w którym przyjęto zmienny poziom dozowania popiołu lotnego (0, 20, 35, 50% masy cementu), współczynnik $w/s = 0,55; 0,45; 0,38$ oraz rodzaj popiołu lotnego krzemionkowego w trzech kategoriach strat prażenia A, B i C.

Słowa kluczowe: wytrzymałość na ściskanie, popiół lotny, model wytrzymałościowy

Abstract

The influence of siliceous fly ash properties and conditions of maturation on compressive strength of fly ash concretes was studied in the paper. Moreover, a lot of strength models of fly ash concretes were analyzed in the paper. The analyses made on the basis research program. The partial replacement of cement by fly ash (0, 20, 35, 50% mass of cement), the coefficient $w/s = 0,55; 0,45; 0,38$, and kind of siliceous fly ash in three categories of losses of ignition A, B and C were variable in concrete mixes. A new model of compressive strength for fly ash concretes, build on the basis of research program is presented in the paper.

Keywords: compressive strength, fly ash, model of compressive strength

* Dr inż. Aneta Nowak-Michta, Instytut Materiałów i Konstrukcji Budowlanych, Wydział Inżynierii Ładowej, Politechnika Krakowska.

1. Wytrzymałość betonów z dodatkiem popiołu lotnego

1.1. Analiza czynników kształtujących wytrzymałość betonów z dodatkiem popiołu lotnego

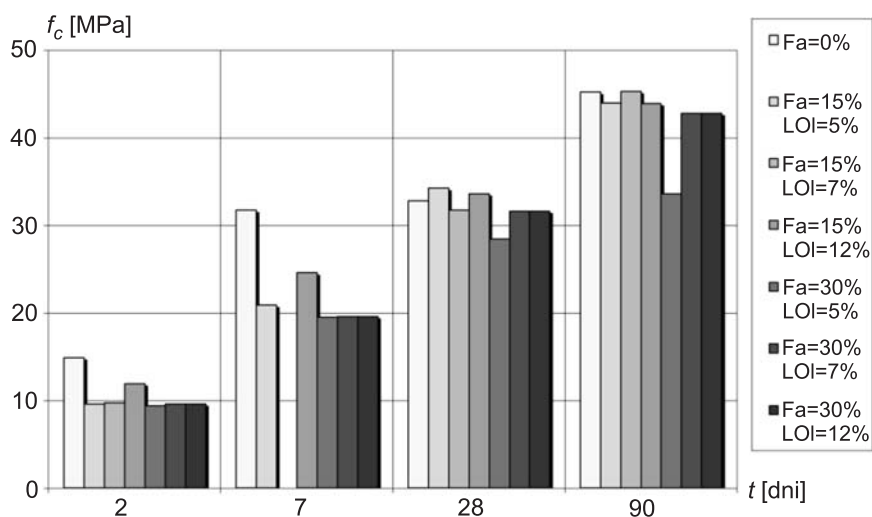
Aktywność popiołów jest bardzo zróżnicowana i wpływ popiołu na cechy betonu zależy przede wszystkim od składu fazowego i miałości popiołu oraz temperatury i sposobu pielęgnacji betonu [3, 6, 10, 11, 19].

1.1.1. Wpływ składu fazowego

Głównym składnikiem popiołu lotnego, wpływającym na jego aktywność pucolanową jest reaktywny krzem i glin (zawarte w fazie szklistej), podczas gdy mulit i kwarc są niereaktywne [3, 6, 11, 19].

Stopień hydratacji cementu z dodatkiem popiołu lotnego wzrasta w późniejszym okresie w stosunku do samego cementu, a ponadto produkty hydratacji pod wpływem popiołu lotnego zmieniają się ilościowo oraz jakościowo [6, 11, 15, 18]. Zmiana fazy CSH w zaczynach z dodatkiem popiołu związana jest z postępem reakcji wodorotlenku wapnia z aktywną krzemionką i tworzeniem uwodnionych krzemianów wapniowych oraz karbonatyzacją. W zaczynach po 28 dniach wyraźnie maleje zawartość wodorotlenku wapnia i znacznie większy jest stopień shydratyzowania minerałów klinkierowych. Po 90 dniach zaobserwowano występowanie C-S-H I, który powstaje z wodorotlenku wapnia i krzemionki z popiołu lotnego [15, 18].

Wzrost zawartości strat prażenia w popiołach wpływa odwrotnie proporcjonalnie na wytrzymałość betonów z ich dodatkiem oraz zwiększa wodożądność mieszanki betonowej i zapotrzebowanie na środek napowietrzający [4, 6, 10, 11, 19].



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie betonów z 15 i 30% dodatkiem popiołów o zmiennej wielkości strat prażenia w czasie 2–90 dni [8]

Fig. 1. Concrete with 15 i 30% additive of fly ash with different loss of ignition strength development between 2–90 day of maturation [8]

Zagadnieniem wpływu zawartości strat prażenia w popiele na wytrzymałość na ściskanie zapraw i betonów zajmowali się Łagosz et al. [4] oraz Hornain et al. [8]. Hornain [8] w badaniach zastosował trzy popioły lotne o zbliżonym składzie chemicznym, różniące się jedynie zawartością węgla na poziomie 5, 7 i 12% oraz miążkością. Popioły o większej zawartości węgla posiadały odpowiednio coraz większą powierzchnię właściwą wg Blaine’a (1680, 2055, 2280 cm²/g). Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw i betonów z dodatkiem 15 i 30% popiołu lotnego, przedstawione na rys. 1, nie wykazują istotnego wpływu zawartości strat prażenia na wytrzymałość na ściskanie, co zapewne ma związek z dominującym wpływem miążkości popiołu nad wielkością strat prażenia na wytrzymałość. Badania Łagosza et al. [4] potwierdzają wyniki uzyskane przez Hornaina et al. [8] w zakresie nieznacznego wpływu zawartości strat prażenia, w przypadku ich kontrolowania, na wytrzymałość na ściskanie betonów i równocześnie zwracają uwagę na ich negatywny wpływ w przypadku braku kontroli.

1.1.2. Wpływ uziarnienia

W determinacji reaktywności i wpływie na wzrost wytrzymałości zapraw i betonów miążkość popiołów, uważana jest za ważniejszą niż skład chemiczny. Drobniejsze cząstki, zawierające więcej fazy szklistej szybciej rozpuszczają się i reagują w płynnej fazie produktów hydratacji [3, 6, 11, 18, 19]. W przypadku popiołów lotnych tej samej frakcji ziarnowej o ich aktywności puculanowej decyduje struktura fazy szklistej [18].

Istotny wpływ na narastanie wytrzymałości mają ziarna popiołu o wymiarach poniżej 45 µm. Istnieją sprzeczne tezy w zakresie ścisłości korelacji pomiędzy miążkością popiołu (mierzoną zgodnie z PN-EN 450-1 jako pozostałość na sicie o oczku 0,045 mm) a rozwojem wytrzymałości oraz pomiędzy uziarnieniem (którego miarę stanowi powierzchnia właściwa) a przyrostem wytrzymałości [19]. Tkaczewska [18] podaje, iż w miarę wzrostu miążkości popiołów lotnych wzrasta ich puculanowość. Mielenie popiołów zwiększa ich miążkość i redukuje porowatość ziaren, co wywiera pozytywny efekt na zwiększenie reaktywności popiołu i rozwój wytrzymałości betonu. Jednakże istnieje również negatywny efekt mielenia popiołów w postaci zwiększonej wodożądności mieszanki betonowej, co pociąga za sobą przeciwny efekt w rozwoju wytrzymałości. Wzrost zapotrzebowania na wodę spowodowany jest destrukcją kulistych cząstek popiołu, które pogarszają urabialność mieszanki betonowej [3, 10, 19].

Hwang w [9] zaproponował model betonu (1, 2) uwzględniający współczynnik aktywności popiołu jako spoiwa k w funkcji wieku, zawartości popiołu lotnego, oraz powierzchni właściwej wg Blaine’a:

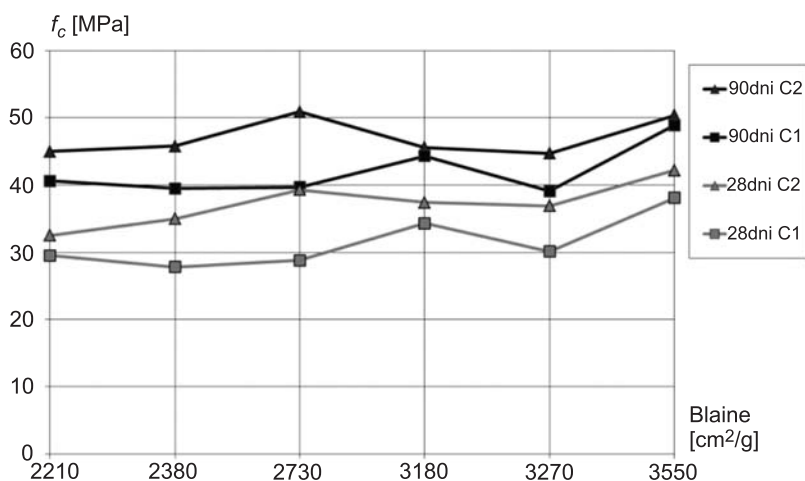
$$f_c(t) = \left(\frac{t}{b_1 + b_2 \cdot t} \right) \left(\frac{k \cdot fa + c}{w} \right) + b_3 \quad (1)$$

$$k = \alpha_1 \cdot (1,14 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{Blaine} - 2500) + 1) \quad (2)$$

gdzie:

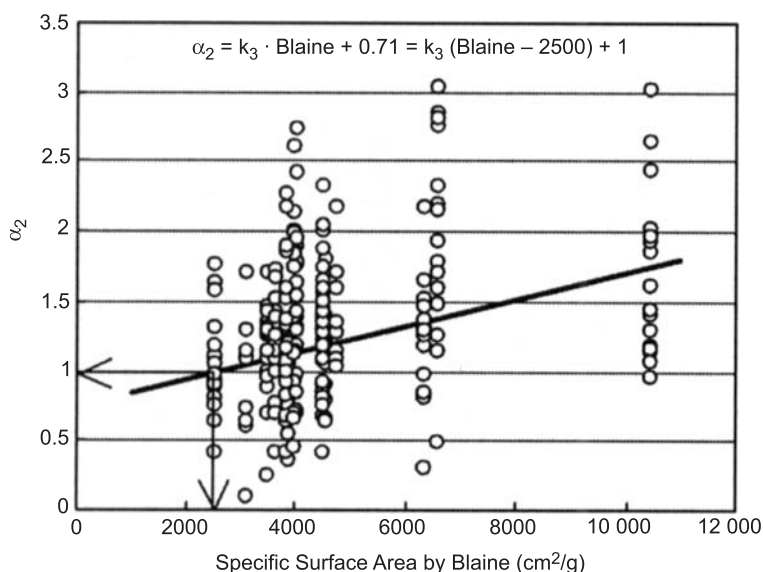
- b_i – stałe zależne od rodzaju cementu, metod pielęgnacji, natomiast niezależne od właściwości popiołu lotnego,
- α_1 – współczynnik zależny od stosunku popiół lotny/cement,
- Blaine – powierzchnia właściwa popiołu lotnego wg Blaine’a.

Wg Blaine'a powierzchnia właściwa niemielonych krajowych popiołów krzemionkowych, waha się w granicach właściwa 2000–4500 cm²/g. Z obliczeń (2) wynika, iż składowa współczynnik k zależna od powierzchni właściwej popiołu waha się dla przedziału powierzchni krajowych popiołów w granicach $k = 0,94$ – $1,23$.



Rys. 2. Zależność 28 i 90 dniowej wytrzymałości betonów z dwoma rodzajami cementu C1 i C2 i powierzchni właściwej Blaine popiołu [5]

Fig. 2. Variation of 28 and 90-day compressive strength of concretes with two types of cements C1 and C2 and specific surface of fly ashes by Blaine [5]



Rys. 3. Zależność współczynnika aktywności i powierzchni właściwej wg Blaine'a popiołu [9]

Fig. 3. Relationship between activity coefficient of fly ash and Blaine specific surface area [9]

Podobny trend zaobserwowali Malhotra et al. [5], którzy zajmowali się między innymi wpływem wielkości powierzchni właściwej popiołu oraz rodzaju cementu na 28- i 90-dniową wytrzymałość. W programie badawczym zastosowano sześć popiołów lotnych krzemionkowych o zbliżonym składzie chemicznym, natomiast różniące się powierzchnią właściwą w zakresie 2210 do 3550 cm²/g i dwa cementy portlandzkie o podobnej mąłkości i znacznie różniące się głównie zawartością C₃A i szybkością narastania wytrzymałości. Z przedstawionej na rys. 2 zależności 28- i 90-dniowej wytrzymałości i mąłkości popiołu dla dwóch rodzajów cementów wynika, iż w obu terminach dużo większy wpływ na wytrzymałość ma szybkość narastania wytrzymałości cementu, co związane jest z wcześniej dostępną większą ilością wodorotlenku wapnia niż mąłkość popiołu w zakresie 2210 do 3550 cm²/g.

Istotny wpływ powierzchni właściwej na aktywność popiołu zaznacza się w przypadku, kiedy wielkość powierzchni zmienia się z 2000 na 10000 cm²/g (rys. 3).

1.1.3. Wpływ temperatury i innych warunków dojrzewania

Pielęgnacja wilgotnościowa i warunki temperaturowe odgrywają istotną rolę w rozwoju wytrzymałości zarówno betonów zwykłych, jak i betonów popiołowych. Zmiana temperatury dojrzewania wpływa na postępowanie procesu hydratacji. Problem ten dotyczy zarówno betonów bez popiołu, jak i betonów z dodatkiem popiołu, jednakże betony z dodatkiem popiołu są bardziej czułe na zmiany termiczne. Obniżenie temperatury w zakresie +10 do -5 powoduje opóźnienie współreagowania popiołu z cementem, a przez to pewne opóźnienie w wyrównaniu niedoborów wytrzymałości [3].

W Polsce badania wpływu podwyższonej temperatury na przyrost wytrzymałości przeprowadził Bastian [3], który dla betonu z dodatkiem popiołu lotnego ilości 10 do 50%, twardej w temperaturze 20–40°C zaproponował zależność (3).

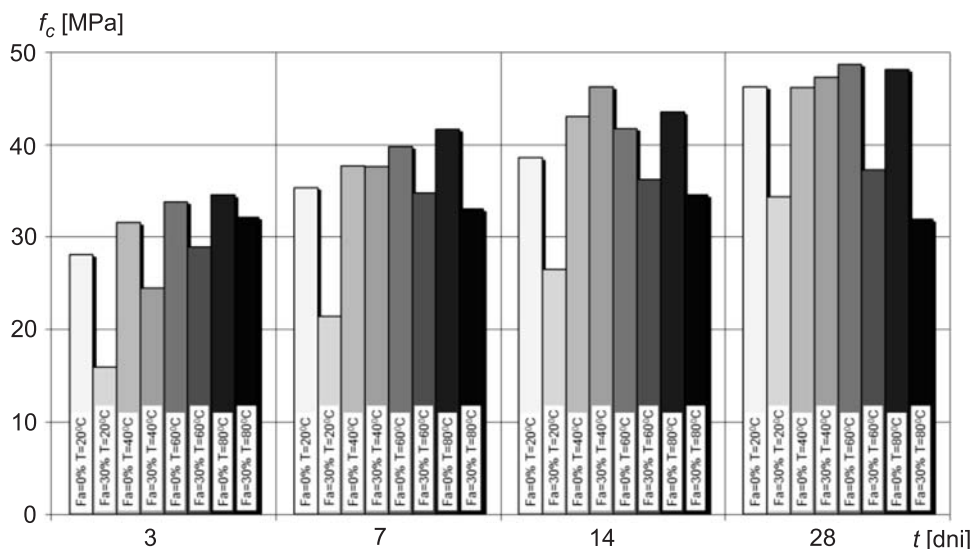
$$f_c(T) = (1 + \varphi \cdot b_4) \cdot f_c \quad (3)$$

gdzie:

- f_c – wytrzymałość betonu dojrzewającego w temperaturze 20°C [MPa],
- $f_c(T)$ – wytrzymałość betonu dojrzewającego w zakresie temperatur 20–40°C [MPa],
- φ – procent zastąpienia cementu popiołem [%],
- T – temperatura dojrzewania [°C],
- b_4 – współczynnik zależny od czasu oddziaływania temperatury i terminu badania wytrzymałości [3].

Kaszyńska [10] w wyniku analizy wpływu kinetyki wydzielania ciepła na zmiany wytrzymałości stwierdziła, iż temperatura wyraźnie zwiększa szybkość reakcji w układzie popiół lotny–cement, a produkty wspólnej hydratacji mają dobre właściwości mechaniczne, co potwierdza przykład betonu z 30% dodatkiem popiołu dojrzewający w warunkach podwyższonej temperatury, który już po 7 dniach osiągnął wyższą wytrzymałość niż beton bez dodatku dojrzewający w warunkach laboratoryjnych.

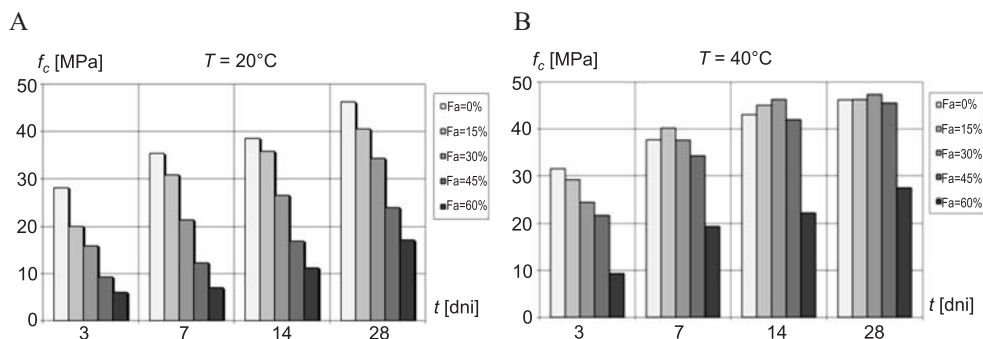
Paya et al. w [16] poddał analizie wpływ mielenia popiołów oraz temperatury na rozwój wytrzymałości zapraw cementowo-popiołowych. W zaprawach zastosowano zastąpienie cementu w ilościach 0, 15, 30, 45 i 60% popiołem lotnym krzemionkowym niemielonym oraz mielonym przez 10, 40 i 60 minut. Próbkę przez 24 godziny przechowywano w formach w temperaturze 20°C, następnie po rozformowaniu przechowywano w wodzie w temperaturze 20, 40, 60 i 80°C.



Rys. 4. Rozwój wytrzymałości w czasie zapraw z różną ilością dodatku popiołu lotnego dojrzewających w temperaturze 20–80°C [16]

Fig. 4. Compressive strength development of mortars with different additives of fly ash curing at 20–80°C temperatures [16]

Na rys. 4 przedstawiono rozwój wytrzymałości w czasie zapraw dojrzewających w temperaturze 20–80°C. Analiza pozwoliła na wyciągnięcie wniosków, iż w temperaturze 20 i 40°C następuje znaczący przyrost wytrzymałości betonu w terminie pomiędzy 3 a 28 dniem, jednakże przyrost ten nie jest już zbyt duży w temperaturze 60°C. Natomiast w temperaturze 80°C nie zaobserwowano przyrostu wytrzymałości ze względu na szybki rozwój wytrzymałości w pierwszych trzech dniach.



Rys. 5. Rozwój wytrzymałości w czasie zapraw z dodatkiem popiołu od 0 do 60% dojrzewających w temperaturze A –20°C i B –40°C [16]

Fig. 5. Compressive strength development of mortars with 0 to 60% additives of fly ash curing at A –20°C i B –40°C temperatures [16]

Na rys. 5 zamieszczono wykresy przedstawiające rozwój wytrzymałości do 28 dnia dojrzewania zapraw z dodatkiem popiołu w ilości od 0 do 60% masy spoiwa dojrzewających odpowiednio w temperaturze 20°C i 40°C.

Na rys. 5A obserwujemy w miarę wzrostu zawartości popiołu w spoiwie, we wszystkich terminach pomiędzy 3 a 28 dniem spadki wytrzymałości, natomiast na rys. 5B dla zapraw dojrzewających temperaturze 40°C w terminie 7 i 14 dni obserwujemy przewyższenie wytrzymałości zapraw z 15 i 30% dodatkiem popiołu, a w terminie 28 dni wytrzymałości zapraw z dodatkiem popiołów od 0 do 45% są równe.

W wyniku przeprowadzonej analizy Paya [16] zaproponował dwa matematyczne modele. Pierwszy (4) określa liniową zależność pomiędzy wartością wytrzymałości a logarytmem okresu pielęgnacji zapraw w zakresie 3–28 dni, natomiast drugi (5) zależność 28 dniowej wytrzymałości zapraw dojrzewających w temperaturze 20–80°C, przy procencie zastąpienia cementu popiołem w zakresie 15–60%.

$$f_c = b_5 + b_6 \cdot \log_{10} t \quad (4)$$

$$f_c = b_7 + b_8 \cdot \varphi + b_9 \cdot (T - b_{10})^2 + b_{11} \cdot \varphi \cdot T \quad (5)$$

gdzie:

- f_c – wytrzymałość na ściskanie [MPa],
- t – okres pielęgnacji [dni],
- φ – procent zastąpienia cementu popiołem [%],
- T – temperatura dojrzewania [°C],
- b_i – współczynniki regresji zamieszczone w [16].

W tabeli 1 przedstawiono okresy podane przez Payę [16] potrzebne do uzyskania tej samej wytrzymałości na ściskanie w różnych temperaturach.

T a b e l a 1

**Porównanie czasu dojrzewania zapraw z dodatkiem popiołu
dla uzyskania takiej samej wytrzymałości
w temperaturze 20 i 40°C [16]**

Temperatura	40°C	20°C
Czas [dni]	3	14–90
	7	60–180
	14	90–180
	28	180–365

Kompozyty cementowo-popiołowe są znacznie bardziej wrażliwe na barak pielęgnacji wilgotnościowej szczególnie w późniejszym okresie po 7 dniach, kiedy praktycznie kończy się pielęgnację betonów bez dodatków [3].

1.2. Projektowanie składu betonów z dodatkiem popiołu lotnego

1.2.1. Metody projektowania składów betonów

Istnieją cztery podstawowe metody projektowania składu betonu z dodatkiem popiołu.

1. Metoda prostego zastępowania, w której w sposób bezpośredni cement zastępuje się popiołem, a różnice w gęstości uzupełnia się kruszywem drobnym;
2. Metoda uzupełniania, w której wprowadza się popiół lotny jako drobne kruszywo;
3. Zmodyfikowana metoda zastępowania, w której stosuje się częściowe zastępowanie cementu, drobnego kruszywa i wody;
4. Metoda właściwych proporcji – najpowszechniej obecnie stosowana metoda, pozwalająca na uzyskanie betonu o równoważnych właściwościach użytkowych. Jest to zmodyfikowana metoda zastępowania, którą zaproponował Smith, wprowadzając współczynnik efektywności popiołu jako spoiwa – k (równoważnik cementowy) [17]. Współczynnik k został zdefiniowany w ten sposób, że ilość popiołu lotnego (Fa) jest równoważna ilości ($k \times Fa$) cementu przy równoczesnym spełnieniu warunku wytrzymałości.

Poza jakością popiołu i cementu metoda projektowania składu betonu popiołowego jest najważniejszym czynnikiem kształtującym jego właściwości. W literaturze znajduje się bardzo duża ilość prac na temat wpływu popiołu lotnego na wytrzymałość i inne właściwości betonu popiołowego. Pokażna ilość prac sugeruje, że częściowe zastąpienie cementu (wagowo bądź objęściowo) w zaprawach lub betonach przez popiół powoduje obniżenie wytrzymałości we wczesnych okresach (3 do 6 miesięcy), wraz ze zwiększonym przyrostem wytrzymałości w stosunku do betonu kontrolnego w okresie późniejszym, powyżej 6 miesięcy. Wyższa późniejsza wytrzymałość spowodowana jest rozwojem reakcji pucolanowej w tym okresie, której produktem jest zwiększona ilość CSH w zamian za Ca(OH)_2 . Czas, w którym wytrzymałość betonu popiołowego wyrówna się z wytrzymałością betonu kontrolnego, zależy przede wszystkim od zawartości, reaktywności i mialkości popiołu lotnego, stosunku wody do cząstek stałych oraz warunków pielęgnacji obejmujących wilgotność i temperaturę.

Wzrost zawartości popiołu lotnego opóźnia wiązanie i może spowolnić rozwój wytrzymałości we wczesnych okresach. Szybszy przyrost wytrzymałości osiągany jest przez zmniejszenie ilości wody zarobowej i wzrost temperatury dojrzewania. Wilgotne i mokre warunki dojrzewania są bardzo ważne dla rozwoju wytrzymałości betonu popiołowego [3, 10, 19].

Częściowe zastąpienie cementu i drobnego kruszywa przez popiół w mieszance betonowej powoduje w betonie we wczesnych okresach przyrost wytrzymałości porównywany z betonem kontrolnym, natomiast w okresach późniejszych znaczną nadwyżkę wytrzymałości. Zastąpienie kruszywa popiołem powoduje znaczne przewyższenie wytrzymałości już w początkowym okresie w porównaniu z betonem kontrolnym. Efekty te oczywiście spowodowane są brakiem redukcji ilości cementu w mieszance betonowej.

Stwierdzono, iż zastosowanie superplastyfikatorów w betonach popiołowych skutkowało porównywalną wytrzymałością w początkowym okresie. Urabialność mieszanek betonowych z dodatkiem popiołu lotnego może nie zostać znacznie poprawiona przez zastosowanie superplastyfikatora. Jest to efektem przenoszenia ujemnego ładunku na powierzchni cząstek popiołu, co wywiera negatywny wpływ na ujemnie naładowane cząsteczki domieszki redukującej ilość wody [10].

1.2.2. Współczynnik k

Współczynnik k , nazywany równoważnikiem cementowym został wprowadzony w Wielkiej Brytanii w 1967 roku przez Smitha [17] w racjonalnej metodzie projektowania betonów z dodatkiem popiołu lotnego. W metodzie tej zastępuje się współczynnik wodno-cementowy (w/c), efektywnym współczynnikiem wodno-spoiwowym $[w/(c + k \cdot Fa)]$. Smith opierając się na własnych doświadczeniach zaproponował wartość $k = 0,25$ przy maksymalnym zastąpieniu cementu w ilości 25%.

Wprowadzona w kraju w 2003 roku norma PN-EN 206-1 umożliwia, przy spełnieniu określonych wymagań, uwzględnienie popiołu jako spoiwa ze współczynnikiem k równym 0,2 lub 0,4, w zależności od stosowanej klasy cementu.

Babu [2] przeprowadził analizę czynników wpływających na aktywność popiołu lotnego. Stwierdził, iż współczynnik k przy poziomach zastąpienia cementu popiołem 15–75% przyjmuje różne wartości w różnych terminach, zatem nie powinien jako jedna stała wartość reprezentować efektywności popiołu. Zaproponował rozbić współczynnika k (6) na dwie składowe: k_e – ogólny współczynnik aktywności popiołu zależny od wieku i k_p – współczynnik procentowej aktywności zależny od procentu zastąpienia.

$$k = k_e + k_p \quad (6)$$

Na podstawie przeprowadzonego programu badań uzyskał wielkości ogólnego współczynnika aktywności popiołu k_e równe 0,3, 0,5, 0,7 odpowiednio w 7, 28 i 90 dniu, natomiast stwierdził, iż współczynnik procentowej aktywności k_p nie zależy od wieku betonu. Ponadto uzyskał zbliżone wartości współczynnika k dla popiołów klasy C i F.

Atis [1] na podstawie analizy literatury oraz przeprowadzonych badań wytrzymałości na ściskanie betonów z dodatkiem popiołu lotnego w ilości 50–70% masy cementu zaproponował równanie (7) pozwalające obliczyć współczynnik aktywności popiołu w zależności od okresu i warunków pielęgnacji, a także udziału procentowego popiołu lotnego w spoiwie:

$$k = \frac{\left(\frac{f_c(t)_{fa}}{f_c(t)_{npc}} - 1 \right)}{\varphi} + 1 \quad (7)$$

gdzie:

- k – współczynnik aktywności popiołu,
- φ – udział procentowy popiołu w spoiwie,
- $f_c(t)_{npc}$ – wytrzymałość na ściskanie betonu kontrolnego w czasie t ,
- $f_c(t)_{Fa}$ – wytrzymałość na ściskanie betonu z dodatkiem popiołu lotnego w czasie t .

1.2.3. Modele wytrzymałościowe betonu popiołowego

Przez ponad półwieczny okres stosowania popiołu lotnego jako dodatku do betonu przeprowadzono liczne badania w zakresie kształtowania wytrzymałości betonów z jego dodatkiem, czego efektem jest szereg modeli wytrzymałościowych model Atisa – równanie (7) pkt 1.2.2, Babu – równanie (6) pkt 1.2.2, Bastiana – równanie (3) pkt 1.1.3, Hana [7], Hwanga – równanie (1) i (2) pkt 1.1.2, Larrarda [12], Olokuna [14] oraz Paya – równania (4) i (5) pkt 1.1.3. Przytoczone modele wytrzymałościowe zostały szczegółowo omówione i przeanalizowane w [13].

2. Badania własne

2.1. Program i zakres badań

Program badawczy miał na celu ocenę wpływu określonej ilości dodatku popiołu lotnego i jego własności na wytrzymałość betonu.

Tabela 2

Własności popiołów lotnych

Cecha		Popiół A	Popiół B	Popiół C	Wymagania PN-EN 450-1: 2006
SiO ₂		53,49%	48,71%	50,50%	SiO ₂ ≥ 25% ²⁾ SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ ≥ 70% ²⁾
Al ₂ O ₃		25,80%	25,29%	29,98%	
Fe ₂ O ₃		7,30%	5,36%	4,74%	
CaO całkowite		3,08%	3,26%	1,65%	CaO ≤ 10%
CaO wolne		0,10%	0,11%	0,10%	≤ 0,10%
Straty prażenia ¹⁾		1,9% (< 3%)	5,1% (4–8)	9,0% (5–10)	Kat. A < 5,0% Kat. B 2,0–7,0% Kat. C 4,0–9,0%
SO ₃		0,40%	0,40%	0,35%	≤ 3,0%
Miałość Pozostałość na sicie 0,045 mm		36	39	27	Kategoria N ≤ 40% Kategoria S ≤ 12%
Wskaźnik aktywności pucolanowej	po 28 dniach	97%	102%	94%	≥ 75%
	po 90 dniach	117%	124%	105%	≥ 85%
Gęstość		2,08 g/cm ³	2,17 g/cm ³	2,39 g/cm ³	

¹⁾ – w nawiasach podano średnie przedziały wielkości podane przez dostawcę popiołu

²⁾ – dla popiołu lotnego z węgla wymagane uznanie, że spełnia wymaganie

Z przeprowadzonej w pkt 1 analizy literatury w zakresie kształtowania wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołów lotnych oraz z weryfikacji właściwości krajowych popiołów lotnych jednoznacznie wynika, iż spośród właściwości popiołów lotnych najistotniejszą rolę w aktywności popiołów odgrywa ich miałość. Jednakże z analizy przeprowadzonej w pkt 1.1.2 wynika, iż wpływ powierzchni właściwej na aktywność popiołu zaznacza się, kiedy wielkość powierzchni zmienia się znacząco np. z 2000 na 10 000 cm²/g. Spośród składników chemicznych popiołów istotną rolę w kształtowaniu właściwości betonów odgrywa wielkość strat prażenia. Z badań przeprowadzonych przez Hornaina et al. [8] wynika, że jednoznacznie można ustalić wpływ wielkości strat prażenia na wytrzymałość na ściskanie, w przypadku badań popiołów, nie tylko o jednakowym składzie chemicznym, ale także porównywalnej miałości. Zatem w programie badawczym jako zmienną właściwość popiołu przyjęto wielkość strat prażenia przy zachowaniu zbliżonych pozostałych właściwości popiołu.

Receptury mieszanek zaprojektowano przy następujących założeniach:

- cztery poziomy dozowania popiołu lotnego ϕ : 0, 20, 35, 50% masy cementu (stosowano metodę prostego zastępowania cementu popiołem),
- trzy poziomy wskaźnika wodno-spoiwowego (spoiwo = cement + popiół): 0,55; 0,45; 0,38,
- trzy popioły lotne krzemionkowe zgodne z PN-EN 450-1: 2006 (tab. 2), w kategoriach strat prażenia A (1,9%), B (5,1%) i C (9,0%),
- stała konsystencja mieszanki betonowej S3 (100–150 mm opadu stożka).

Mieszanki wykonano z cementu CEM I 32,5R i kruszywa naturalnego o punkcie piaskowym 35% i maksymalnym ziarnie $D = 16$ mm.

W ramach badań własnych wykonano 30 serii betonów (3 betony kontrolne i 27 betonów z 20, 35 oraz 50% dodatkiem trzech popiołów lotnych), z których zaformowano po 9 próbek sześciennych o boku 150 mm przeznaczonych do badań wytrzymałości na ściskanie w 28 i 90 dniu dojrzewania.

2.2. Procedura badań

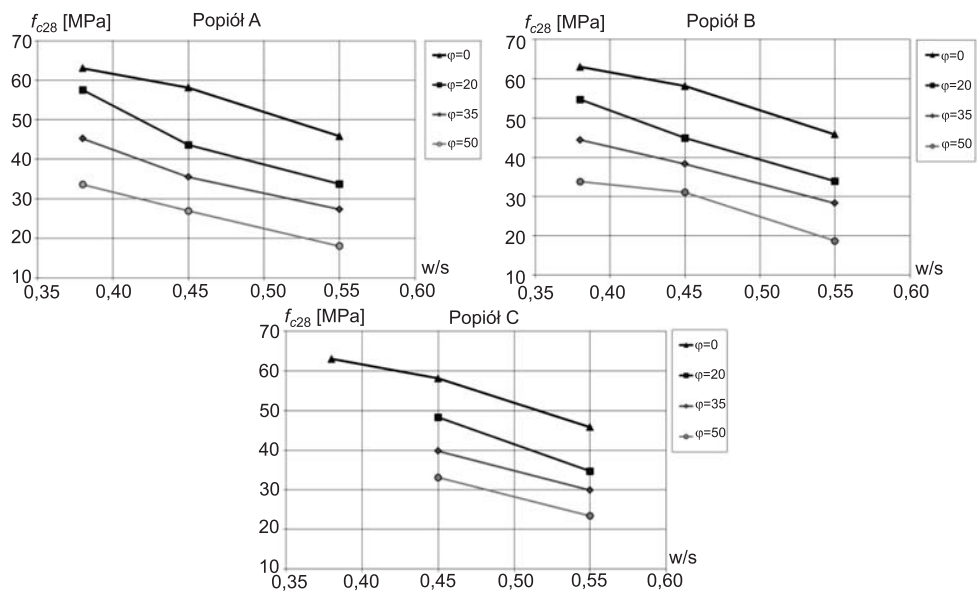
Betony wykonywano w laboratorium temperaturze 20°C i względnej wilgotności powyżej 60%. Klasę konsystencji dla wszystkich mieszanek uzyskano stałą – S3 (100–150 mm opadu stożka), dozując właściwą dawkę superplastyfikatora w ilości 0–2,5% masy spoiwa.

Badania konsystencji mieszanek oraz wytrzymałości na ściskanie betonu przeprowadzono zgodnie z normami, odpowiednio PN-EN 12350-2 i PN-EN 12390-4.

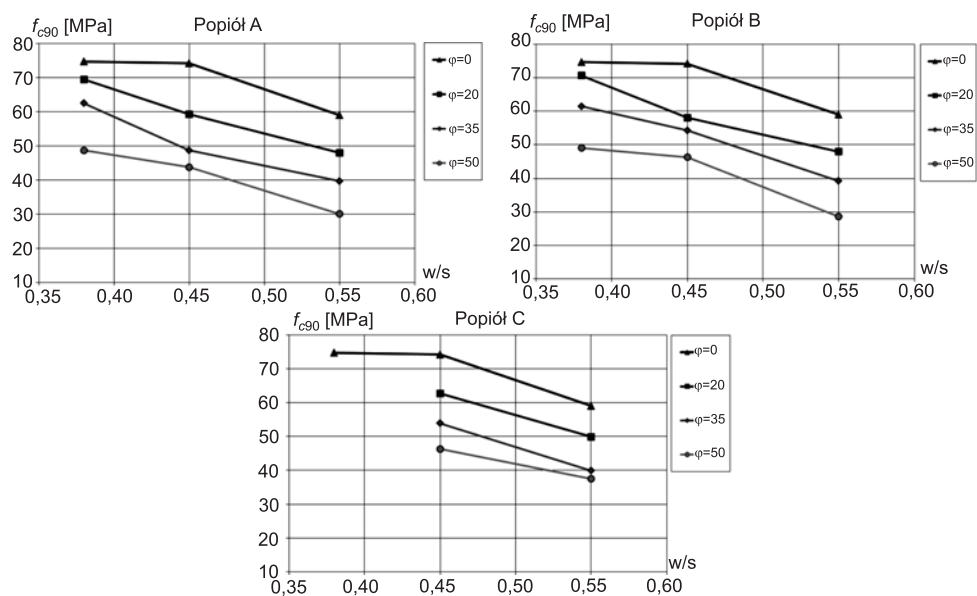
Próbki do badań wytrzymałości rozformowywano po 24 godzinach i przez cały okres dojrzewania przechowywano w komorze o temperaturze 20±2°C oraz wilgotności 95±5% zgodnie z normą PN-EN 12390-3.

2.3. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonu

Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzano w 28 i 90-tym dniu dojrzewania zgodnie z PN-EN 12390-3 za pomocą maszyny wytrzymałościowej MATEST. Oznaczenie 28 dniowej wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na sześciu próbkach sześciennych o boku 15 cm dla każdej z serii. Badaniu poddawano próbki w stanie wilgotnym w ciągu dwóch godzin od wywiezienia z komory klimatyzacyjnej. Natomiast oznaczenie 90-dniowej wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na trzech próbkach sześciennych o boku 15 cm dla każdej z serii. Badaniu poddawano próbki w stanie powietrzno-suchym. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy zależności średnich wytrzymałości od parametrów w/s i ϕ dla poszczególnych popiołów.



Rys. 6. Zależność 28-dniowej wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołu A, B i C od w/s i φ
 Fig. 6. Relationship 28-day compressive strength of concretes with A, B & C fly ash and w/s and φ



Rys. 7. Zależność 90-dniowej wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołu A, B i C od w/s i φ
 Fig. 7. Relationship 90-day compressive strength of concretes with A, B & C fly ash and w/s and φ

Powyższe zależności dla betonów w terminie 28 dni przedstawiono na rys. 6, a w terminie 90 dni na rys. 7. Wytrzymałość 28-dniowa badanych betonów znajduje się w przedziale 18,0–63,0 MPa, natomiast 90-dniowa w przedziale 30,1–74,7 MPa.

3. Analiza uzyskanych wyników badań

3.1. Weryfikacja istniejących modeli wytrzymałościowych

Spośród omówionych w pkt. 1 czynników kształtujących aktywność popiołu jako spoiwa w zrealizowanym programie badawczym określono wpływ zastosowanych popiołów lotnych na wytrzymałość betonów, w których stanowią dodatek w zakresie:

- wskaźnika wodno-spoiwowego,
- wielkości strat prażenia i zawartości popiołu w spoiwie,
- przyrostu wytrzymałości pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania.

W pracy [13] zaprezentowano i przeanalizowano osiem modeli wytrzymałościowych betonu popiołowego, których budowę oparto na szerokich programach badawczych i opublikowano w [1, 2, 7, 9, 12, 14, 16]. Model Larrarda [12] jest rozszerzeniem modelu wytrzymałościowego Fereta, model Olokuna [14] oparty jest na równaniu Abramsa, natomiast pozostałe modele [1, 2, 7, 9, 16] bazują na rozszerzonym równaniu wytrzymałości Bolomey’a dla betonów z dodatkami.

Przedmiotem badań niniejszej pracy są popioły lotne krzemionkowe spełniające wymagania normowe PN-EN 450. Głównym wyróżnikiem przyjętym w programie badawczym jest wielkość strat prażenia, która w znowelizowanej normie została sklasyfikowana w trzech kategoriach. W zakresie miąższości i składu chemicznego nie zaznaczają się znaczące różnice pomiędzy popiołami (stanowiło to cel podczas doboru popiołów do badań).

Spośród ośmiu modeli przeanalizowanych w [13] poddano weryfikacji najistotniejsze cztery modele, uwzględniające parametry zmienne w zrealizowanym programie badawczym: Bastiana [3], Hana [7], Hwanga [9] oraz Olokuna [14]. Zaproponowane przez autorów równania (8)–(13) dla 28. dnia dojrzewania przyjmują następującą ogólną postać:

$$\text{– Model Bastiana [3]} \quad \rightarrow \quad f_c = b_{12} \cdot \left(\frac{c + k \cdot fa}{w} - b_{13} \right) \quad (8)$$

$$\text{– Model Hana [7]} \quad \rightarrow \quad f_c = b_{20} \cdot \frac{c}{w} - b_{21} \cdot \frac{fa}{w} + b_{22} \quad (9)$$

$$\text{– Model Hwanga [9]} \quad \rightarrow \quad f_c(t) = b_{23} \cdot \left(\frac{k \cdot fa + c}{w} \right) + b_3 \quad (10)$$

$$f_c = \frac{b_{15}}{(b_{16})^\beta} \quad (12)$$

$$\text{– Model Olokuna [14]} \quad \rightarrow \quad \beta = \frac{w}{c + fa} + b_{17} \cdot (c + fa) - b_{18} \cdot \left(\frac{c}{fa} \right) \quad (13)$$

gdzie:

- f_c – wytrzymałość na ściskanie betonu,
- c – masa cementu na jednostkę objętości mieszanki betonowej,
- fa – masa popiołu lotnego na jednostkę objętości mieszanki betonowej,
- k – współczynnik aktywności popiołu lotnego,
- w – objętość wody w jednostce objętości mieszanki betonowej,
- α_1 – zalecana przez EN 206-1 wartość współczynnika $k = 0,2$ lub $0,4$,
- b_i – współczynniki.

Trzy modele: Bastiana (8), Hana (9) oraz Hwanga (10) i (11) bazują na równaniu wytrzymałości dla betonów z dodatkiem popiołów lotnych zaproponowanym przez Smitha [17], a będącym rozszerzeniem równania Bolomey’a, o składową popiołu jako dodatku. Poszczególne modele różnią się sposobem uwzględnienia aktywności popiołu jako spoiwa. I tak odpowiednio, Bastian [3] zaproponował stałą wartość współczynnika k , przyjmowaną w zależności od przydatności popiołu (do weryfikacji przyjęto wartość $k = 0,2$ zalecaną przez PN-EN 206-1). Han [7] pomija współczynnik k , który wyrażony jest poprzez współczynnik regresji przy zmiennej Fa/W . Natomiast Hwang [9] jako pierwszy zaproponował przyjęcie w modelu wytrzymałościowym wartości współczynnika k , zależnej od właściwości popiołu. Do weryfikacji przyjęto współczynniki k obliczone dla poszczególnych popiołów.

Weryfikacja wybranych trzech modeli (8)–(11) ma na celu porównanie jak różny sposób podejścia do aktywności popiołu wpływa na szacowanie wytrzymałości. Natomiast weryfikacja modelu Olokuna (12) i (13), opartego na zależności Abramsa, ma na celu sprawdzenie, jakie powyższa zależność ma zastosowanie w betonach z dodatkiem popiołu.

Ze względu na skomplikowaną formę bądź też uwzględnianie czynników wykraczających poza zakres przeprowadzonego programu badawczego zrezygnowano z weryfikacji modeli Atisa [1], Babu [2], Larrarda [12] i Paya [16].

Weryfikację modelu Bastiana przeprowadzono przy założeniu stałej wartości współczynnika $k = 0,2$ zalecaniej przez PN-EN 206-1. Jest to wartość, którą autor zaleca dla popiołu o dobrym stopniu przydatności (tabl. 7–4 [3]). W wyniku estymacji nieliniowej dla poszczególnych popiołów otrzymano równania (14)–(16) obowiązujące w zakresie $w/s = 0,38–0,55$ i $\varphi = 0–50$ dla popiołów A i B, natomiast dla popiołu C $w/s = 0,45–0,55$ i $\varphi = 0–50$:

$$\begin{aligned} \text{– dla popiołu A} \quad \rightarrow \quad & f_c = 29,32 \cdot \left(\frac{c + 0,2 \cdot fa}{w} - 0,3528 \right) \\ & R = 0,985 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{– dla popiołu B} \quad \rightarrow \quad & f_c = 26,45 \cdot \left(\frac{c + 0,2 \cdot fa}{w} - 0,2267 \right) \\ & R = 0,978 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{– dla popiołu C} \quad \rightarrow \quad & f_c = 23,07 \cdot \left(\frac{c + 0,2 \cdot fa}{w} - 0,043 \right) \\ & R = 0,966 \end{aligned} \quad (16)$$

W wyniku weryfikacji modelu Hana [7] uzyskano dla poszczególnych popiołów równania (17)–(19) obowiązujące w zakresie $w/s = 0,38–0,55$ i $\varphi = 0–50$ dla popiołów A i B, natomiast dla popiołu C $w/s = 0,45–0,55$ i $\varphi = 0–50$.

Wartości współczynników k obliczone wg wzoru (11) zgodnie z procedurą podaną przez Hwanga w [9] dla wszystkich popiołów przyjętych w programie badawczym były równe

i wynosiły $k = \alpha_1 \cdot 0,95 = 0,2 \cdot 0,95 = 0,19$. Jak wynika z równania (10) istotny wpływ na aktywność popiołu ma jego powierzchnia właściwa, znacząco większa od $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$. W warunkach krajowej produkcji takie wielkości powierzchni właściwych posiadają jedynie popioły mielone, które nie są przedmiotem niniejszego artykułu. Zatem model Hwanga (10) dla badanych popiołów sprowadza się do postaci modelu Bastiana (8).

$$\begin{aligned} \text{– dla popiołu A} \quad &\rightarrow \quad f_c = 29,22 \cdot \frac{c}{w} + 5,51 \cdot \frac{fa}{w} - 9,97 \\ &R = 0,988 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{– dla popiołu B} \quad &\rightarrow \quad f_c = 25,32 \cdot \frac{c}{w} + 1,59 \cdot \frac{fa}{w} - 1,90 \\ &R = 0,983 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{– dla popiołu C} \quad &\rightarrow \quad f_c = 25,05 \cdot \frac{c}{w} + 1,96 \cdot \frac{fa}{w} - 1,65 \\ &R = 0,967 \end{aligned} \quad (19)$$

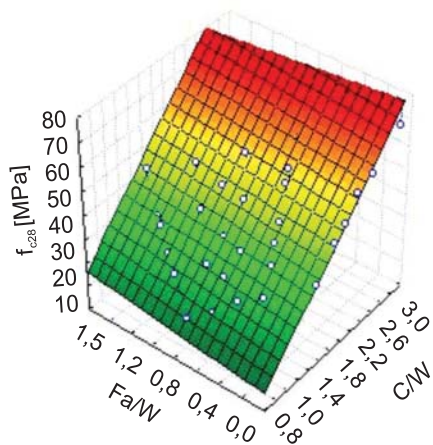
Weryfikacja modelu Olokuna (12) i (13) pozwoliła na uzyskanie równań o znacząco zmiennych wartościach współczynników regresji dla poszczególnych popiołów oraz bardzo niskich wartościach współczynników korelacji w zakresie $0,702\text{--}0,655$, co świadczy o niedostosowaniu przyjętej zależności wytrzymałości dla badanych betonów z dodatkiem popiołu.

Spośród przeanalizowanych, w oparciu o wyniki badań własnych, czterech modeli (8)–(13) bardzo wysokie współczynniki korelacji uzyskano zarówno w zależności przyjętej przez Bastiana (8) jak i Hana (9). Jednakże bardziej użyteczna wydaje się być zależność Hana (9), w której aktywność poszczególnych popiołów uwzględniona jest poprzez współczynniki regresji w równaniach (17)–(19), podczas gdy pomimo przyjętej do weryfikacji modelu Bastiana (8) stałej wartości współczynnika aktywności popiołów $k = 0,2$ w równaniach (14)–(16) uzyskano znacznie różniące się wartości współczynników regresji, które to przy niezmiennych pozostałych składnikach betonu powinny pozostawać stałe. W ten sposób ujawnia się decydujący wpływ własności popiołu na wytrzymałość betonu.

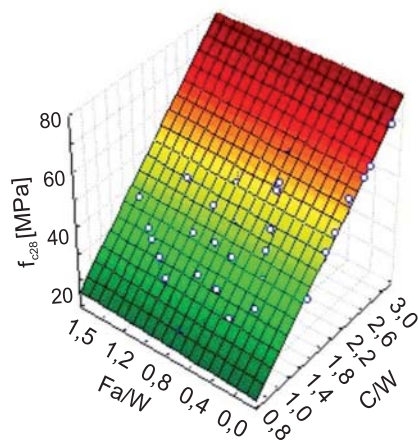
Przy porównaniu zweryfikowanych modeli Bastiana i Hana bardziej przydatnym w projektowaniu betonów z dodatkiem popiołów okazuje się być model Hana, ponieważ nie wprowadzamy w nim przyjętej normowo stałej wartości współczynnika k , a aktywność popiołu ujawnia się we współczynnikach regresji.

Graficzną prezentację zweryfikowanego modelu Hana (17)–(19), w którym wytrzymałość betonu z dodatkiem popiołów w sposób liniowy zależy od wskaźnika C/W i Fa/W dla popiołów A, B i C przedstawiono na rys. 8.

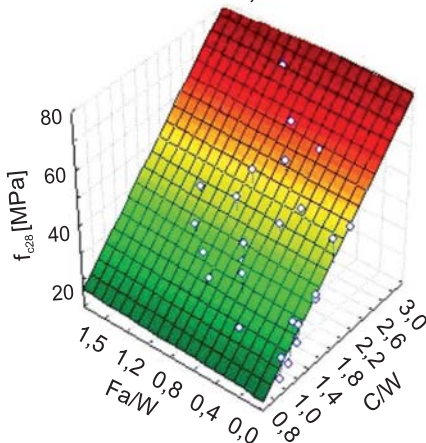
Popiół A
 $f_{c28} = 29,2256*(C/W) + 5,5118*(Fa/W) - 9,9719$
R = 0,988



Popiół B
 $f_{c28} = 25,3222*C/W + 1,59597*Fa/W - 1,904$
R = 0,983



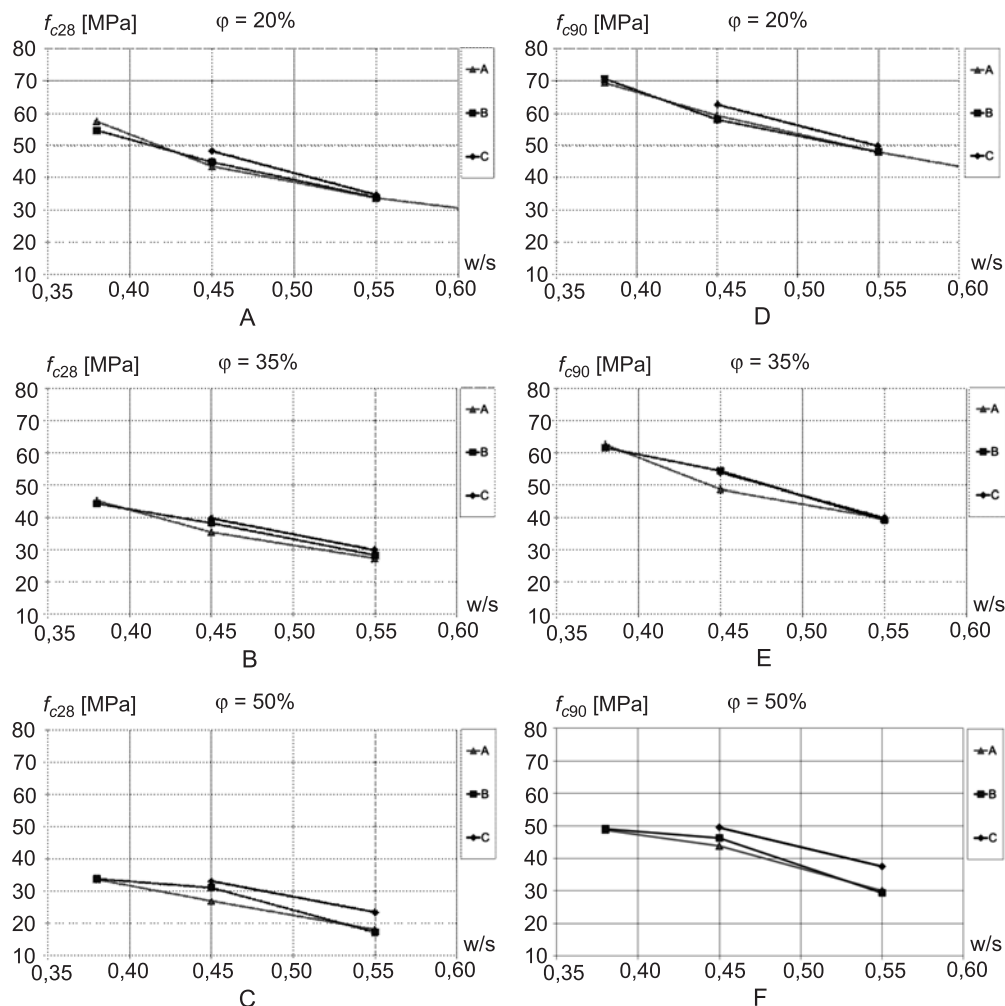
Popiół C
 $f_{c28} = 25,0562*C/W + 1,96741*Fa/W - 1,6539$
R = 0,967



Rys. 8. Zweryfikowany model Hana [7] betonu z dodatkiem popiołów A, B i C

Fig. 8. Verified model of Han [7] for concretes with A, B & C fly ash addition

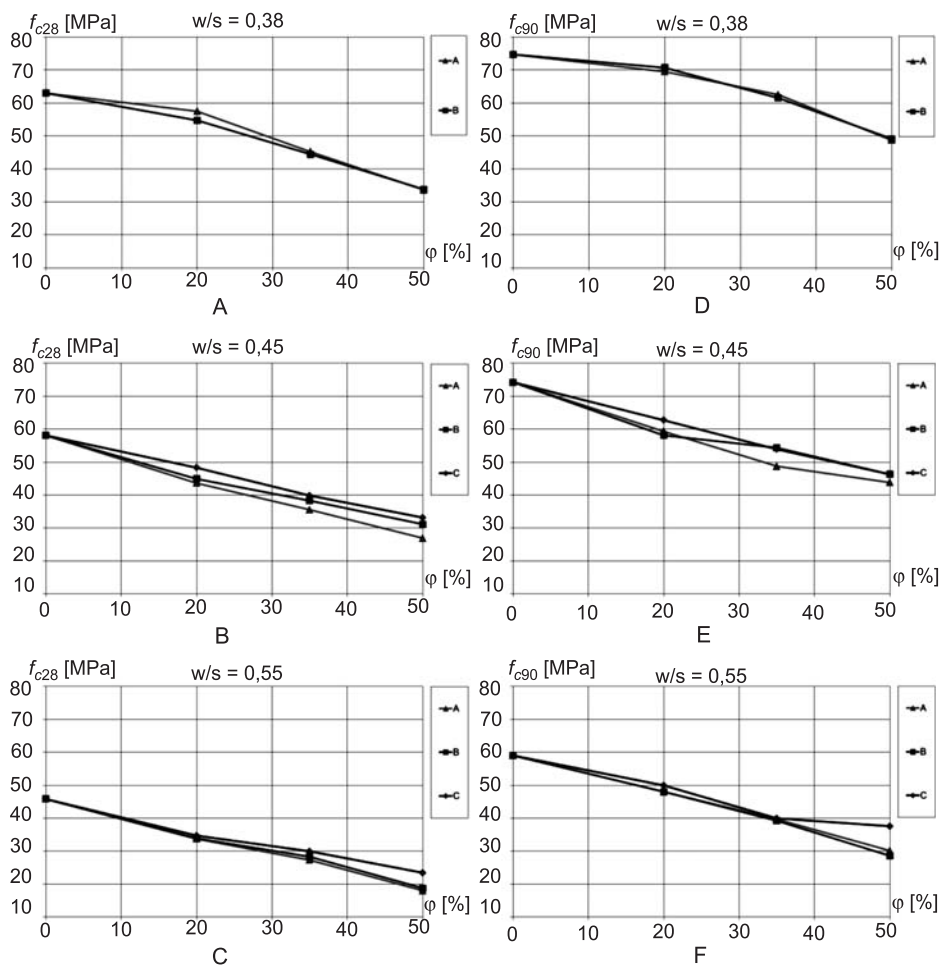
3.2. Wpływ rodzaju i zawartości popiołu



Rys. 9. Zależność 28 (A, B, C) i 90-dniowej (D, E, F) wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołów A, B i C od w/s przy zmiennym $\phi = 20$ (A, D), 35 (B, E) i 50 (C, F)%

Fig. 9. Relationship 28 (A, B, C) and 90 day (D, E, F) compressive strength of concretes with A, B & C fly ash addition and w/s with different $\phi = 20$ (A, D), 35 (B, E) i 50 (C, F)%

Z zweryfikowanych na podstawie przeprowadzonego programu badawczego modeli wytrzymałościowych w pkt 3.1 oraz zaprezentowanych graficznie (rys. 6 i 7) wyników badań 28-dniowej wytrzymałości jednoznacznie wynika, iż dla poszczególnych popiołów wytrzymałość w sposób liniowy zależy od współczynnika wodno-spoiwowego.



Rys. 10. Zależność 28 (A, B, C) i 90-dniowej (D, E, F) wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołów A, B i C od ϕ przy $w/s = 0,38$ (A, D), 45(B, E) i 55(C, F)

Fig. 10. Relationship 28 (A, B, C) and 90 day (D, E, F) compressive strength of concretes with A, B & C fly ash addition and ϕ with different $w/s = 0,38$ (A, D), 45(B, E) i 55(C, F)

Przedstawione na rys. 9 i 10 zależności 28- i 90-dniowej wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołów A, B i C od procentu zastąpienia cementu popiołem ϕ wskazują również na liniową zależność zarówno 28-, jak i 90-dniowej wytrzymałości i procentu zastąpienia cementu popiołem ϕ . Wyjątek stanowią betony o $w/s = 0,38$, w których zaznacza się zależność logarytmiczna. Ponadto przedstawione wykresy potwierdzają przyjęte w pracy założenie, iż wielkość strat prażenia w popiele przy równocześnie zbliżonej mianości i składzie chemicznym nie wpływa w znaczący sposób na kształtowanie wytrzymałości betonu. Na rysunku obserwuje się, iż zarówno 28-, jak i 90-dniowe wytrzymałości betonów z dodatkiem wszystkich trzech popiołów przy stałym współczynniku w/s i procencie zastąpienia cementu popiołem ϕ przyjmują bardzo zbliżone wartości.

Spadek wytrzymałości na skutek zastąpienia cementu popiołem w istotny sposób zależy od stosunku wodnego-spoiwowo i w miarę wzrostu tegoż wskaźnika spadki wytrzymałości maleją. Ilościowo spadek 28-dniowej wytrzymałości jest zbliżony do procentu zastąpienia cementu popiołem. W okresie pomiędzy 28. a 90. dniem dojrzewania obserwuje się dla betonów z dodatkiem popiołu znaczne (6–75%) przyrosty wytrzymałości, przy czym są one tym większe im większy procent zastąpienia cementu popiołem i im niższy stosunek spoiwowo-wodny. Procentowo spadek wytrzymałości po 90 dniach dojrzewania wynosi około połowy procentu zastąpienia cementu popiołem. Największe rozrzuty w wynikach wytrzymałości uży-skano dla betonów z dodatkiem popiołu C, co zapewne jest powodem dużej zmienności włas-ności tegoż popiołu.

Na podstawie przeprowadzonego programu badań można stwierdzić, iż wytrzymałość betonu z dodatkiem przebadanych popiołów lotnych w sposób liniowy zależy od wskaźnika wodno-spoiwowego oraz procentu zastąpienia cementu popiołem, a ponadto straty prażenia przy zachowaniu niezmienności pozostałych czynników nie wpływają w istotny sposób na wartość wytrzymałości.

3.3. Model wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołów

Z przeprowadzonej w pkt 3.1 i 3.2 analizy czynników kształtujących własności wytrzy-małościowe wynika, iż wytrzymałość w sposób liniowy zależy od dwóch zmiennych para-metrów przyjętych w programie badawczym tj. od współczynnika wodno-spoiwowego oraz od procentu zastąpienia cementu popiołem ϕ , co w sposób ogólny wyrażono równaniem

$$f_{c28} = F(W / S, \phi) \quad (20)$$

$$f_{c28} = \left(b_{24} \cdot \frac{W}{S} + b_{25} \right) \cdot (b_{26} \cdot \phi + b_{27}) \quad (21)$$

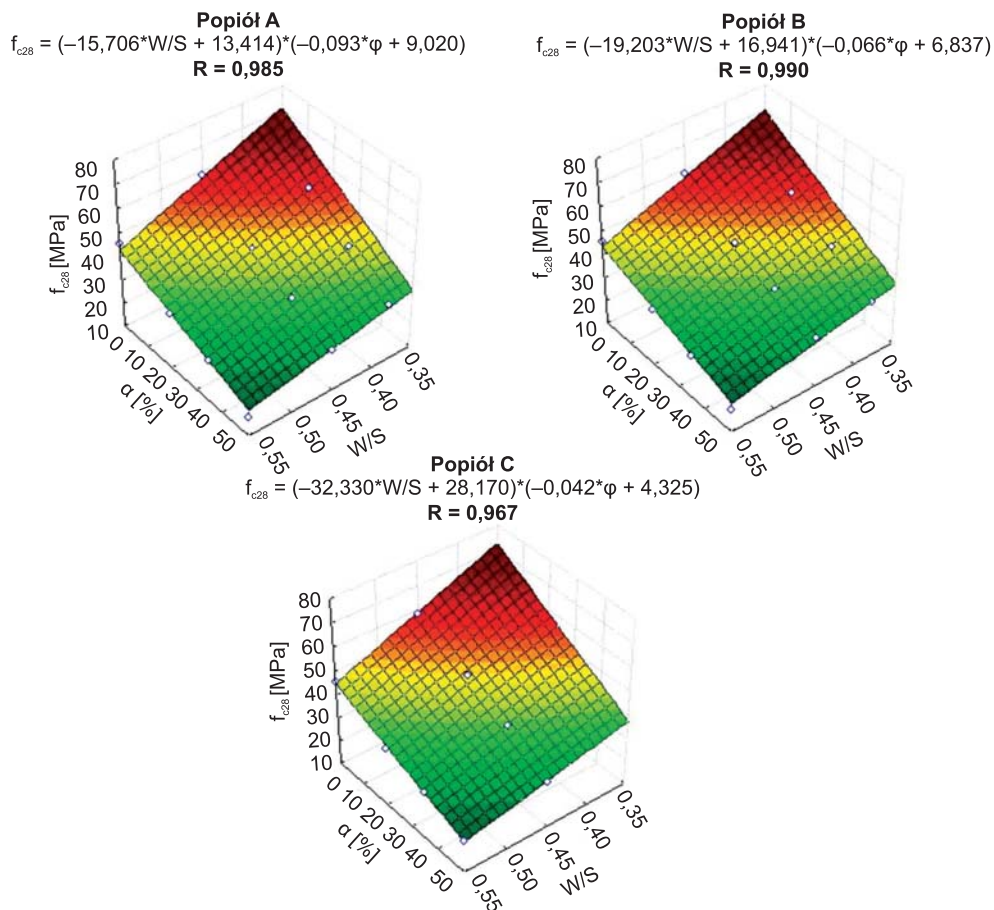
Przeprowadzona estymacja dla poszczególnych popiołów pozwoliła na uzyskanie bardzo silnych korelacji ($R = 0,967$ – $0,990$) dla przyjętej zależności (21). Modele wytrzymałościowe dla poszczególnych popiołów z uzyskanymi w analizie statystycznej współczynnikami regresji przedstawiono w równaniach (22)–(24), natomiast graficzną ich interpretację przed-stawiono na rys. 11.

Uzyskane w równaniach (22)–(24) zmienne współczynniki regresji, podobnie jak w we-ryfikowanych w pkt 3.1 modelach wskazują na wpływ wielkości strat prażenia na wytrzyma-łość na ściskanie betonu.

$$\begin{array}{ll} \text{dla} & \rightarrow f_{c28} = \left(-15,71 \cdot \frac{W}{S} + 13,41 \right) \cdot (-9,28 \cdot \phi + 9,02) \\ \text{– popiołu} & \\ \text{A} & R = 0,985 \end{array} \quad (22)$$

$$\begin{array}{ll} \text{dla} & \rightarrow f_{c28} = \left(-19,20 \cdot \frac{W}{S} + 16,94 \right) \cdot (-6,62 \cdot \phi + 6,84) \\ \text{– popiołu} & \\ \text{B} & R = 0,990 \end{array} \quad (23)$$

$$\begin{array}{ll} \text{dla} & \rightarrow f_{c28} = \left(-32,30 \cdot \frac{W}{S} + 28,17 \right) \cdot (-4,21 \cdot \phi + 4,32) \\ \text{– popiołu} & \\ \text{C} & R = 0,967 \end{array} \quad (24)$$



Rys. 11. Model wytrzymałościowy betonu z dodatkiem popiołu lotnego odpowiednio A, B i C

Fig. 11. Model of the compressive strength for concretes with A, B and C fly ashes additions

Najwyższe współczynniki korelacji uzyskano dla betonów z dodatkiem popiołów A i B, natomiast dla popiołu C najniższe, co potwierdza największe rozrzuty w wynikach wytrzymałości wynikające z mniejszej jednorodności tychże betonów będące również efektem niskiej urabialności mieszanek betonowych.

Zaproponowane modele w przypadku popiołów A i B obowiązują dla współczynnika w/s w zakresie 0,38–0,55, natomiast dla popiołu C w zakresie 0,45–0,55.

4. Wnioski

Z analizy literatury wynika, iż spośród właściwości popiołów oraz warunków dojrzewania, dominujący wpływ na aktywność popiołu posiada ich miakkość oraz podwyższona temperatura dojrzewania, z którą mamy do czynienia w elementach masowych oraz w prefabrykacji. Natomiast w krajowej produkcji popiołów najistotniejszą cechą kształtującą właściwości betonów zwykłych z ich dodatkiem stanowi wielkość strat prażenia.

Z przeprowadzonej weryfikacji modeli wytrzymałościowych betonów z dodatkiem popiołu wynika, iż najlepsze dopasowanie modelu uzyskano dla zależności przyjętych przez Bastiana (8) oraz Hana (9), jednakże współczynniki regresji, w obu zależnościach, dla poszczególnych popiołów różnią się znacząco, co świadczy o istotnym wpływie własności popiołów, a nie tylko ich zawartości na wytrzymałość betonu. Ponadto przyjęta w równaniu Bastiana (8) stała wartość współczynnika $k = 0,2$ zalecana przez PN-EN 206-1 pozwoliła na uzyskanie wysokich wartości współczynników korelacji ($R = 0,966\text{--}0,985$) dla poszczególnych popiołów, co świadczy o ogólnie prawidłowo przyjętej wartości współczynnika aktywności popiołu.

Zrealizowany program badań własnych oraz analiza uzyskanych wyników badań wykazała, iż zastąpienie cementu popiołem powoduje redukcję wytrzymałości betonu, zależną od wielkości współczynnika w/s oraz procentu zastąpienia cementu popiołem ϕ . Wpływ ilościowy uprzednio wyszczególnionych parametrów dla badanych popiołów opisano odpowiednimi modelami matematycznymi. Modele te uwzględniają wpływ współczynnika w/s oraz współczynnika ϕ popiołów na 28-dniową wytrzymałość (22)–(24). Przy zastosowaniu zasad postępowania, takich jak w niniejszej pracy, powyższe modele mogą stanowić podstawę do optymalizacji składu betonów.

Literatura

- [1] Atis C.D., *Strength properties of high-volume fly ash roller compacted and workable concrete*, and influence of curing condition, Cement and Concrete Research, vol. 35, 2005, 1112-1121.
- [2] Babu K.G., Rao G.S.N., *Efficiency of fly ash in concrete with age*, Cement and Concrete Research, vol. 26, 1996, 465-474.
- [3] Bastian S., *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*, Arkady, Warszawa 1980.
- [4] Bocheńczyk D., Łagosz A., Sypek M., *Wpływ zmienności strat prażenia popiołów lotnych krzemionkowych na właściwości betonów*, VI Konferencja Dni Betonu, Tradycja i Nowoczesność, Wisła 2010.
- [5] Carrette G., Bilodeau A., Chevrier R.L., Malhotra V.M., *Mechanical properties of concrete incorporating high volumes of fly ash from sources in the U.S.*, ACI Materials Journal, No. 6, 1993, 535-544.
- [6] Giergiczyński Z., *Rola popiołów wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Politechnika Krakowska, Monografia 325, Kraków 2006.
- [7] Han S-H., Kim J-K., Park Y-D., *Prediction of compressive strength of fly ash concrete by new apparent activation energy function*, Cement and Concrete Research, vol. 33, 2003, 965-971.

- [8] Hornain H., Miersman F., Marchand J., *Influence of Residual Carbon in Fly Ash on Microstructure and Strength development of Mortars and Concretes*, SP 132-2, Fourth International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, Turkey – May 1992, 21-36.
- [9] Hwang K., Noguchi T., Tomosawa F., *Prediction model of compressive strength development of fly-ash concrete*, Cement and Concrete Research, vol. 34, 2004, 2269-2276.
- [10] Kaszyńska M., *Kinetyka wydzielania ciepła a zmiany wytrzymałości twardniejącego betonu z popiołem lotnym w konstrukcjach masowych*, Praca doktorska Szczecin 1989.
- [11] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement 2010.
- [12] Larrard F., *A Model Predicting the Compressive Strength of Structural Fly Ash Concrete*, SP 153-6, Fifth International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee, Wisconsin 1995, 99-108.
- [13] Nowak-Michta A., *Modele wytrzymałościowe betonu z dodatkiem popiołu lotnego*, 20 Konferencja Naukowo-Techniczna Beton i Prefabrykacja, Jadwisin 2006.
- [14] Olokun F.A., *Fly ash concrete mix design and the water-cement ratio law*, ACI Materials Journal, No. 4, 1994, 362-371.
- [15] Owsiak Z., *Hydratacja cementu z popiołem lotnym*, CWB 1/2000, 29-31.
- [16] Paya J., Monzo J., Borrachero M.V., Peris-Mora E., Amahjour F., *Mechanical treatment of fly ashes. Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2000, 543-551.
- [17] Smith J.A., *Design of Fly Ash Concretes*, Proceedings, Institution of Civil Engineers (London), Vol. 36, 1967, 769-790.
- [18] Tkaczewska E., *Wpływ właściwości fizykochemicznych krzemionkowych popiołów lotnych na proces hydratacji cementu*, Praca doktorska, AGH Kraków 2007.
- [19] Wesche K., *Fly Ash in concrete*, Properties and Performance, E&FN SPON, RILEM 1991.