

Wpływ amoniaku na proces hydratacji cementu

THE EFFECT OF AMMONIA ON THE CEMENT HYDRATION

Streszczenie

W niniejszym artykule opisano wpływ amoniaku obecnego w wodzie zarobowej na hydratację cementu portlandzkiego. Przedstawione badania koncentrują się na procesach przebiegających podczas hydratacji cementu w okresie pierwszych 72 godzin od zarobienia. Kinetyka reakcji jakim ulega cement hydratyzujący w wodzie destylowanej bez i z dodatkiem amoniaku była badana za pomocą metody kalorymetrycznej. Dodatkowo śledzono równolegle przebiegające zmiany składu fazowego i mikrostruktury sporządzonych zaczynów cementowych. W tym celu wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizy termicznej (DTA-TG) oraz obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski (SEM-EDS).

Przeprowadzone badania wykazały, że amoniak obecny w wodzie zarobowej powoduje opóźnienie hydratacji cementu oraz spadek wydzielanego podczas niej ciepła. Związane jest z tym obniżenie ilości produktów powstających w wyniku hydratacji. Z czasem jednak różnice te zanikają.

Badania wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym wykazały odmienną mikrostrukturę zaczynu odniesienia i zaczynu wiążącego w obecności amoniaku. Produkty hydratacji cementu, przede wszystkim portlandyt i ettringit, powstając w obecności amoniaku są lepiej wykształcone niż w zwykłym zaczynie cementowym.

Abstract

The article describes the effect of ammonia present in the mixing water on the Portland cement hydration. The research focuses on the cement hydration processes during the first 72 hours after being mixed. Kinetics of reactions to which the cement in distilled water with and without the addition of ammonia is subjected, tested by calorimetric methods. Additionally, parallel changes in the phase composition and microstructure of

cement pastes were tracked. For this purpose, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA-TG) and observations in a scanning electron microscope equipped with an X-ray microanalyzer (SEM-EDS) were used.

The study showed that the ammonia present in the mixing water causes a delay of cement hydration. This causes the reduction in the quantity of formed hydration product. With time, however, these differences disappear.

Studies in a scanning electron microscope revealed differences microstructure reference cement paste and cement pastes binding in the presence of ammonia. Products of cement hydration, primarily portlandite and ettringite, formed in the presence of ammonia are crystallized better than in the ordinary cement paste.

1. Wprowadzenie

Rozważając oddziaływanie jonów NH_4^+ na beton zwykle odnosi się do ich wpływu na beton stwardniały [1–7]. Wchodzą one bowiem w skład soli amonowych przyczyniających się do jego degradacji. Jest to jeden z rodzajów chemicznej korozji betonu uwzględnionych w normie PN-EN 206:2014 [8]. W stosunku do publikacji na temat tego zagadnienia, opracowania naukowe opisujące wpływ podczas tych soli na świeżą mieszankę betonową, czy wchodzący w jej skład zaczyn cementowy są stosunkowo rzadkie [9, 10]. W większości prac poświęconych wpływowi soli amonowych na beton wykorzystuje się takie, których anion, SO_3^- lub Cl^- , również ma istotny wpływ na jego właściwości [1, 3–7, 10]. Przyczynia się to do tego, że w ich przypadku można mówić o wpływie danej soli, a nie jonów NH_4^+ na właściwości betonu.

Wspólną cechą dla tych soli jest jednak to, że w przypadku ich stosowania ulegają one rozpuszczeniu, w którego efekcie powstaje amoniak [3, 4, 6]. O jego wpływie na beton jest również stosunkowo niewiele informacji. Amoniak może się dostać do betonu zarówno świeżego, jak i stwardniałego, jednak nie tylko poprzez oddziaływanie soli amonowych. Może on pochodzić ze środowiska [11, 12], powstać w wyniku oddziaływania bakterii [13], ale jego źródłem mogą być również popularnie stosowane dodatki mineralne, czy domieszki chemiczne. W przypadku stosowania domieszek chemicznych posiadających grupy aminowe, może on się potencjalnie wytworzyć podczas ich rozkładu [14]. Może też powstać w wypadku stosowania dodatków mineralnych, z grupy zeolitów, do których celowo wprowadza się jony NH_4^+ w celu podniesienia ich efektywności [15–17]. W przypadku stwardniałego betonu, jego źródłem mogą być również środki użyte do wykonania zabezpieczenia powierzchniowego [18]. Niniejsza praca skupia się jednak jedynie na poszerzeniu wiedzy w kwestii, w jaki sposób amoniak może wpływać na świeżą mieszankę betonową. Z tej przyczyny podjęto badania jego wpływu na kinetykę hydratacji zaczynu cementowego.

2. Materiały do badań

Do przeprowadzenia badań użyto zaczynów na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, którego skład został scharakteryzowany w tabeli 1. Zaczyny przygotowano wykorzystując wodę destylowaną i 25% wodny roztwór amoniaku o gęstości $0,907 \text{ kg/m}^3$. Z ich pomocą przygotowano trzy zaczyny cementowe. Pierwszy zaczyn, referencyjny, o stosunku $w/c = 0,5$ nie zawierał w swym składzie amoniaku. W pozostałych dwóch część wody zastąpiono 25% roztworem amoniaku dodanym w takiej ilości, by zawartość amoniaku w składnikach płynnych odpowiadała 2 i 4% ich masy. Uzyskano tym samym roztwory amoniaku o takim stężeniu.

Tabela 1. Skład zastosowanego cementu CEM I 42,5R [%]

	Skład tlenkowy [%]										Powierzchnia właściwa [$\text{cm}^2\cdot\text{g}$]
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	Cl^-	
Cement	18,47	5,40	2,80	60,77	1,42	3,34	0,93	0,18	0,79	0,078	3190

Z względu na lotność amoniaku zaczyny przygotowywano i przechowywano w zamkniętych woreczkach foliowych. Najpierw w woreczku odważano pożądaną masę cementu, po czym dodawano do niej wodę oraz roztwór amoniaku i wszystkie składniki mieszano z sobą. Dodawany wodny roztwór amoniaku wliczano w ilość stosowanej wody zarobowej.

3. Metody badań

Postęp hydratacji w przygotowanych zaczynach cementowych badano śledząc emisję ciepła oraz zachodzące w nich zmiany fazowe i mikrostrukturalne. Emisję ciepła wydzielanego w trakcie hydratacji badano metodą mikrokalorymetryczną. W tym celu wykorzystano próbki cementu o masie 5 g. Pomiar wydzielanego ciepła dokonywany był co minutę przez 72 godziny w kalorymetrze pracującym w warunkach semiadiabatywnych.

Do badań przemian fazowych wykonano oddzielne próbki zaczynów. Do sporządzenia każdego z nich użyto 15 g cementu oraz odpowiedniej ilości wody i amoniaku. Z tak przygotowanych zaczynów po 1, 3, 12, 24 i 72 godzinach pobierano próbki do właściwych badań.

Zmiany fazowe określano za pomocą analizy rentgenowskiej (XRD) oraz analizy termicznej (DTA-TG). Pobrany dla tych badań materiał rozcierano w moździerzu agatowym do uzyskania próbek o odpowiednim rozdrobnieniu i suszono w zimnym strumieniu powietrza. Równocześnie, podczas rozcierania zakraplano je acetonem w celu zatrzymania procesu hydratacji. Natychmiast po roztrzcieniu próbek zaczynów przeprowadzano na nich badanie w dyfraktometrze rentgenowskim. Analizowano je pod kątem wystąpienia refleksów charakterystycznych dla zakresu kątów 2θ wynoszącym od 5 do 40°. Następnie te same próbki wykorzystane były do przeprowadzenia analizy termicznej. W jej trakcie były one ogrzewane do 1000°C z prędkością 10°C/min. Podczas tej analizy próbki znajdowały się w strumieniu azotu, który służył odprowadzaniu powstających gazów.

Próbki do badań mikrostruktury pochodziły z tego samego zaczynu co próbki do badań składu fazowego. Po pobraniu z zaczynu stosownej próbki zakraplano ją acetonem, a następnie pozostawiano do obeschnięcia na ok. 30 minut. Po tym czasie umieszczano je w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) pracującym w warunkach niskiej próżni (ciśnienie 30 Pa). Próbki poddano analizie mikrostruktury przeprowadzanej przy pomocy detektora elektronów wtórnych, którą uzupełniono o analizę składu pierwiastkowego wykonaną z pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego (EDS) przeprowadzoną w wybranych punktach. Obraz mikrostruktury uzyskano za pomocą wiązki elektronów o napięciu 5 kV, które dla potrzeb mikroanalizy rentgenowskiej podnoszono do 30 kV.

4. Opisanie wyników badań

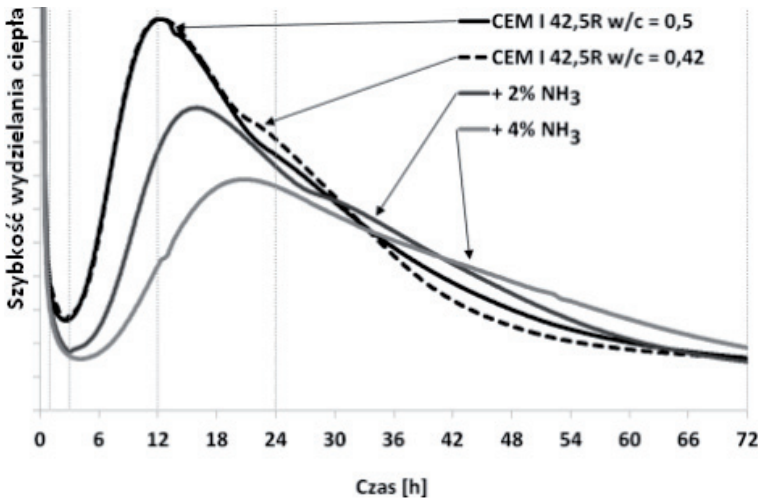
4.1. Ciepło twardnienia

Wyniki badań kalorymetrycznych sporządzonych zaczynów cementowych przedstawiono na rysunku 1. Pionowymi liniami zaznaczono na nim okresy po jakich wykonywane były równoległe badania składu fazowego i mikrostruktury przedstawione w dalszej części pracy. Dodatkowo na wykresie zamieszczono krzywą kalorymetryczną dla zaczynu hydratyzującego przy $w/c = 0,42$.

Analizując uzyskane krzywe kalorymetryczne można stwierdzić, że posiadają one przebieg typowy dla hydratyzującego cementu [19]. W obecności amoniaku okresy

występowania odpowiednich efektów termicznych ulegają opóźnieniu. Jest ono tym większe im większa w zaczynie jest zawartość amoniaku. Najpierw wydłużeniu ulega okres indukcji, dla którego odnotowuje się też osiąganie niższego minimum. Następnie przesunięciu ulega maksimum „głównego” piku wydzielania ciepła, które również jest mniej intensywne. Po nim, w przypadku zaczynu bez amoniaku następuje znaczące obniżenie emisji ciepła. Podczas badania zaczynów zawierających amoniakiem następuje ono wolniej, przez co obserwowany efekt termiczny jest bardziej rozciągnięty w czasie.

Porównując wydzielanie się ciepła podczas hydratacji zaczynów różniących się tylko współczynnikiem w/c nie stwierdzono jego istotnego wpływu. Tym samym nie można stwierdzić, że za zaistniałe efekty odpowiada zmniejszenie zawartości wody, w której miejsce zastosowano amoniak.



Rys. 1. Krzywe kalorymetryczne CEM I 42,5R hydratyującego w obecności amoniaku

4.2. Przemiany fazowe

Na rysunkach 2, 3 i 4 przedstawiono uzyskane dla poszczególnych zaczynów dyfraktogramy. Do każdego z nich dodano dyfraktogram cementu CEM I 42,5R. W przedstawionym zakresie kątów 2θ zawierają się zarówno refleksy charakterystyczne dla faz klinkierowych i gipsu oraz dla powstających w wyniku ich hydratacji krystalicznych faz cementowych. Miejsca występowania podstawowych refleksów pozwalających na identyfikację danych faz na załączonych rysunkach zaznaczono pionowymi liniami.

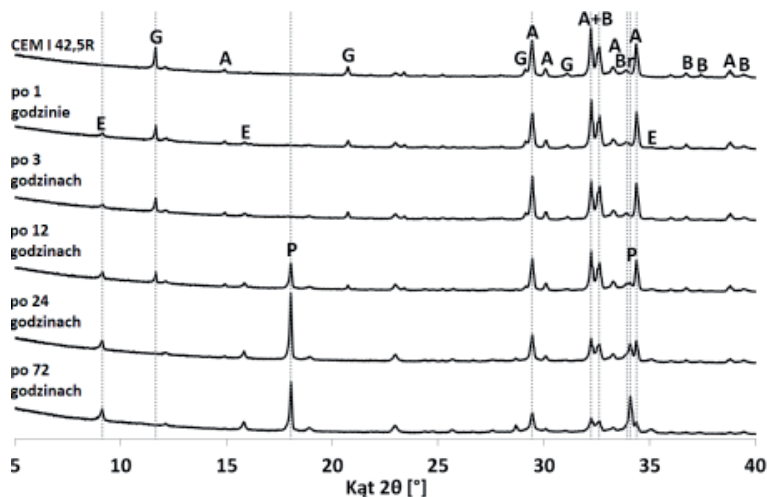
Na wspólnym dla rysunku 2, 3 i 4 dyfraktogramie cementu stwierdzono obecność refleksów od alitu (faza C_3S), belitu (β - C_2S), browmillerytu (C_4AF) i gipsu. Wraz z postępowaniem hydratacji ich intensywności maleją, a w niektórych przypadkach całkowicie one zanikają. W ich miejsce pojawiają się refleksy pochodzące od produktów hydratacji. Jest to zjawisko obserwowane we wszystkich badanych zaczynach, ale obecność amoniaku wpływa na tempo spadków i przyrostów niektórych refleksów.

Dla wszystkich badanych zaczynów, pierwszym pojawiającym się w nich produktem hydratacji, już po pierwszej godzinie jest ettringit. Przez kolejne 71 godzin jego refleksy

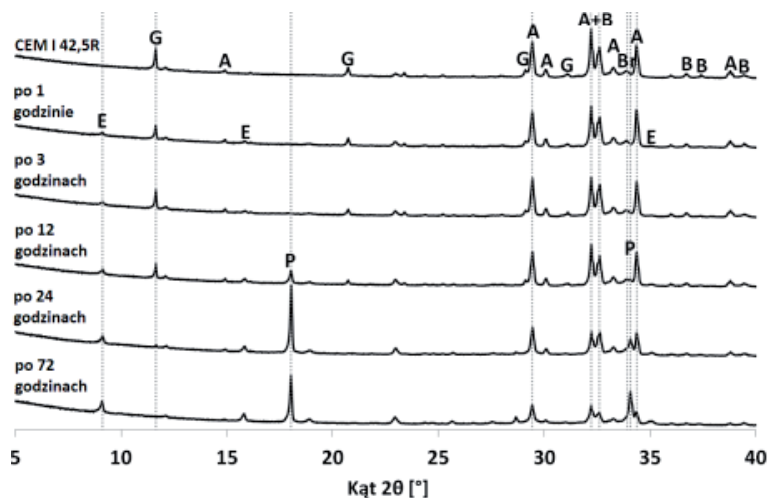
niezależnie od obecności amoniaku w próbkach zwiększają identycznie swoją intensywność. Dzieje się to kosztem gipsu, który jest zużywany w reakcji [1, 20]:



Jego refleksy w zaczynie odniesienia (rys. 2.) przestają być wykrywalne po 24 godzinach hydratacji. W przypadku zaczynów zawierających amoniak stwierdzić to można dopiero po 72 godzinach. Równocześnie stwierdza się, że po 24 godzinach najintensywniejszy refleks gipsu ($2\theta = 11,6481^\circ$) występuje w próbce o największej, 4% zawartości amoniaku.

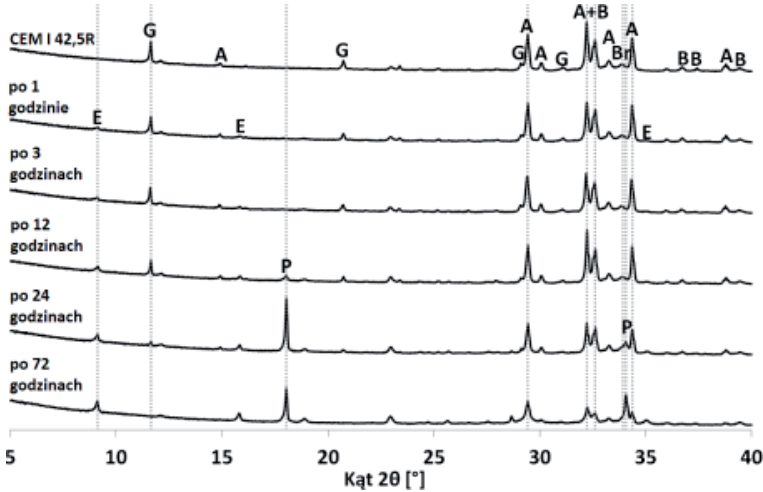


Rys. 2. Zestawienie dyfraktogramów cementu hydratyzującego w wodzie destylowanej; oznaczenia: A – alit, B – belit, A + B – obszar wspólnych refleksów charakterystycznych dla alitu i belitu, Br – browmilleryt, E – ettringit, G – gips, P – portlandyt



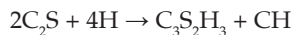
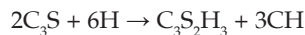
Rys. 3. Zestawienie dyfraktogramów cementu hydratyzującego w 2% roztworze amoniaku; oznaczenia: A – alit, B – belit, A + B – obszar wspólnych refleksów charakterystycznych dla alitu i belitu, Br – browmilleryt, E – ettringit, G – gips, P – portlandyt

Kolejnym obserwowanym produktem hydratacji jest portlandyt. W każdym zaczynie pojawił się on po 12 godzinach. Z uwagi na to wystąpiły też największe różnice pomiędzy dyfraktogramami zaczynów z różną zawartością amoniaku. Najintensywniejsze refleksy portlandytu zaobserwowano wtedy dla zaczynu bez amoniaku, a najmniej intensywne dla zaczynów, w których stosowano największy, 4% jego dodatek. Była to różnica również obserwowana w następnych pomiarach po 24 i 72 godzinach. Nie była ona jednak tak znaczna jak ta po 12 godzinach. W przypadku zaczynów, w których zawartość amoniaku wynosiła 2% fazy ciekłej, z czasem intensywność pików portlandytu zbliża się do tej rejestrowanej dla zaczynu referencyjnego.



Rys. 4. Zestawienie dyfraktogramów cementu hydratyzującego w 4% roztworze amoniaku; oznaczenia: A – alit, B – belit, A + B – obszar wspólnych refleksów charakterystycznych dla alitu i belitu, Br – browmilleryt, E – ettringit, G – gips, P – portlandyt

Wraz z powstawaniem portlandytu maleje zawartość i intensywność refleksów alitu i belitu, co jest wynikiem zachodzenia reakcji [1, 20]:



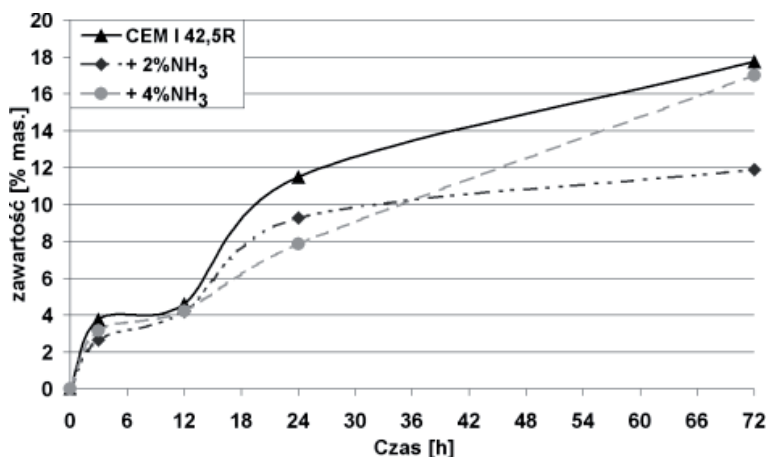
Wpływ amoniaku jest tu wyraźny, szczególnie w odniesieniu do refleksów pochodzących od alitu. Spadek ich intensywności, podobnie jak wzrost intensywności refleksów portlandytu zachodzi tym szybciej im mniej amoniaku zawiera zaczyn. W przeciwieństwie do gipsu obecność faz klinkierowych jest wykrywalna w całym, 72 godzinnym okresie badań.

Jako uzupełnieniem analizy rentgenowskiej przeprowadzono analizę termiczną. Pozwoliła ona na ilościowe określenie zmian zawartości portlandytu, którego refleksy na uprzednio uzyskanych dryfraktogramach wykazywały największe zróżnicowanie. Ponadto pozwoliła ona na określenie zawartości wody związanej w pozostałych produktach hydratacji, czyli w fazie C-S-H i ettringicie.

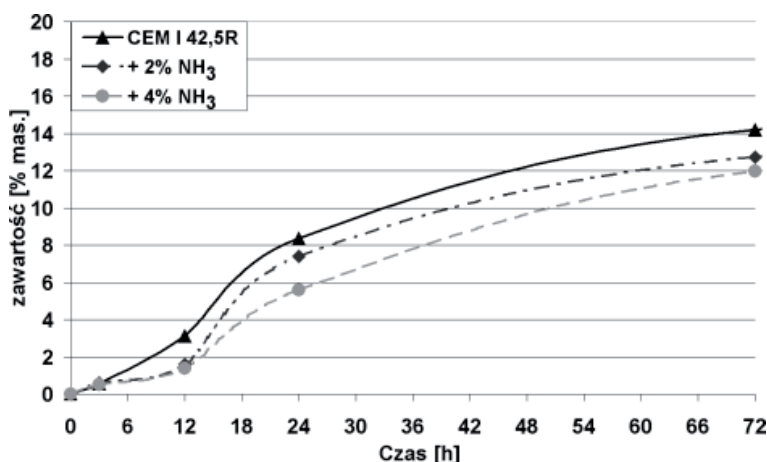
Krzywe DTA wykazywały, typowy dla zaczynów cementowych przebieg, z trzema pikami związanymi kolejno z dehydratacją C-S-H (~120°C), dehydroksylacją portlandytu

(~440°C) i dekarbonatyzacją węglanów (~720°C) [19]. Na podstawie zmian mas związanych z pierwszymi dwoma przemianami sporządzono wykresy zmian zawartości wody obecnej w hydratatach (rys. 5.) i portlandyту (rys. 6.). Na pierwszym z nich widać wyraźnie zahamowanie przyrostu produktów hydratacji w okresie pomiędzy 3, a 12 godziną. Do tego czasu różnice między uwodnieniem produktów hydratacji dla zaczynów z różną zawartością amoniaku są niewielkie. Po 12 godzinie różnice te stają się jednak wyraźne. W zaczynach, których hydratacja odbywa się bez udziału amoniaku, w fazie C-S-H związana jest większa ilość wody.

Podobnie jak w przypadku różnic w intensywnościach refleksów portlandyту z badań rentgenowskich, oszacowana na podstawie analizy termicznej zawartość portlandyту jest tym większa im w zaczynie mniejszy był udział amoniaku. Oba te wyniki świadczą o tym, że amoniak ogranicza ilość powstającego portlandyту.



Rys. 5. Zmiany zawartości wody związanej chemicznie na podstawie badań termogravimetrycznych

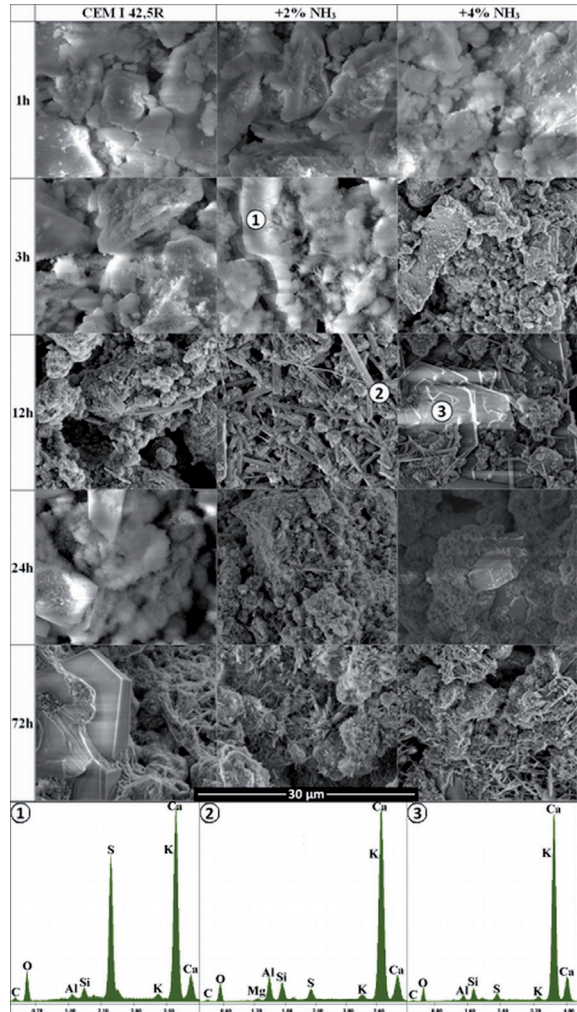


Rys. 6. Zmiany zawartości portlandyту na podstawie badań termogravimetrycznych

4.3. Mikrostruktura

Na rysunku 7 ukazano zmiany mikrostruktury jakim ulegał cement hydratyzujący w obecności różnej ilości amoniaku.

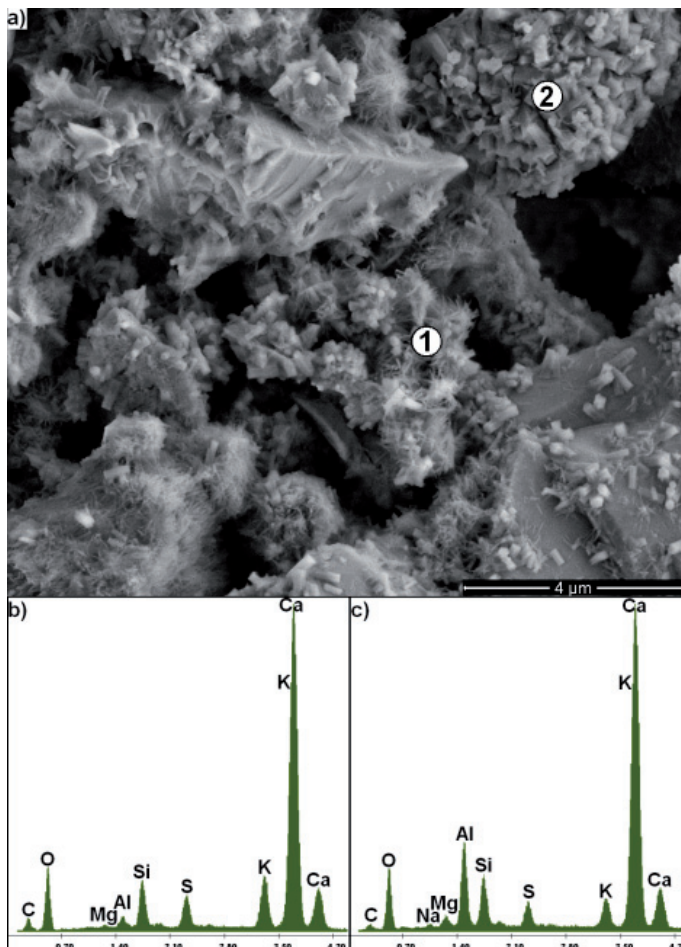
Zaczyny poddane tej analizie po jednej godzinie hydratacji nie wykazują różnic. Na powierzchni ziaren cementu nie da się wtedy zidentyfikować żadnych produktów hydratacji. Obecność takowych stwierdzono dopiero po 3 godzinach, jednak jedynie, w przypadku próbek zawierających amoniak. Na obecnych w nich ziarnach cementu, widoczna jest włóknista faza C-S-H, faza C-S-H w formie „plastrów pszczelich” oraz kryształy ettringitu o pokroju słupkowym (rys. 8.). W tym okresie w mikrostrukturze zaczynów z amoniakiem wyróżnić jeszcze można obecność kryształów gipsu (rys. 7).



Rys. 7. Przemiany mikrostruktury zaczynów hydratyzujących przez 72 godziny z różną zawartością amoniaku wraz z mikroanalizą rentgenowską w punkcie 1, 2 i 3

Po 12 godzinach produkty hydratacji widoczne są w mikrostrukturze wszystkich zaczynów. W zaczynie bez amoniaku dominuje włóknista faza C-S-H, w której wyróżnić też

można pojedyncze kryształy ettringitu. W zaczynach z amoniakiem obserwuje się liczne skupienia dużych kryształów ettringitu, którym dodatkowo towarzyszą duże kryształy portlandytu (rys. 7). Ich obecność w fazie C-S-H powoduje, że posiada ona luźniejszą mikrostrukturę. Po 24 godzinach w zaczynie o największej zawartości amoniaku stwierdzono występowanie masywnych kryształów portlandytu.



Rys. 8. a) mikrostruktura zaczynu hydratyzującego przez 3 godziny w wodzie z 4% zawartością amoniaku wraz z analizą składu pierwiastkowego w punkcie b) 1 i c) 2

Z czasem w mikrostrukturze zaczynu referencyjnego pojawił się portlandyt, którego heksagonalne kryształy zaobserwowano po 72 godzinach hydratacji. W tym zaczynie obserwuje się je jednak rzadziej niż w zaczynach zawierających amoniak.

Faza C-S-H w zaczynie bez amoniaku jest lepiej upakowana niż w pozostałych dwóch zaczynach.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania dowodzą, że obecność amoniaku w zaczynie cementowym skutkuje wydłużeniem procesu jego hydratacji. Świadczą o tym zarówno badania kalorymetryczne jak i analiza fazowa. Zmiany mikrostruktury zachodzą jednak szybciej w zaczynach z amoniakiem. Obecność poszczególnych produktów hydratacji, można w nich bowiem zaobserwować wcześniej niż w zaczynie referencyjnym. Zjawisko to wymaga jednak dalszych badań.

Stwierdzone analizą rentgenowską przemiany fazowe pokrywają się z przedstawionymi w opracowaniu Lochera i Richartza [21].

Pierwszym wykrytym produktem hydratacji jest ettringit, którego obecność w wszystkich próbkach stwierdzono już po 1 godzinie hydratacji. W przeprowadzonych badaniach intensywność jego refleksów, z którą można wiązać zawartość ettringitu w próbce rosła jednak nieprzerwanie do 72 godzin. Nie stwierdzono jednak formowania się monosiarczanu [20, 21]. Szybkie powstawanie ettringitu w badanych zaczynach potwierdziła analiza ich mikrostruktury. Drobne, wydłużone kryształy jakie może on tworzyć zaobserwowano w zaczynach z amoniakiem jednak dopiero po 3 godzinach hydratacji. W tym okresie mogła powstawać również długowłóknista faza C-S-H. Po 12 godzinach hydratacji tych zaczynów, kryształy ettringitu o pokroju igielkowym znacznie zwiększyły swoje rozmiary i zaczęły tworzyć skupiska o dużym rozpowszechnieniu. W przypadku zaczynu referencyjnego, bez amoniaku pojedyncze kryształy ettringitu zaobserwowano dopiero po 12 godzinach i nie były tak rozpowszechnione jak w pozostałych próbkach. W odniesieniu do analizy rentgenowskiej, w której refleksy ettringitu w różnych zaczynach posiadają zbliżone intensywności, można domniemywać, że ettringit w mikrostrukturze zaczynu referencyjnego może być rozproszony w formie małych kryształów w fazie C-S-H, a przez to jego kryształy nie wyróżniają się tak jak te z próbek, w których stosowano amoniak.

Kolejnym stwierdzonym w próbkach produktem hydratacji jest portlandyt. W odniesieniu do rentgenowskiej analizy fazowej przyrost intensywności jego refleksów, wraz ze spadkiem intensywności refleksów alitu, świadczy przede wszystkim o postępie hydratacji [20, 22]. Pod tym względem największe różnice pomiędzy zaczynem referencyjnym bez amoniaku, a zaczynami z amoniakiem widoczne były po 12 godzinach hydratacji. Zaobserwowano wtedy, że wraz ze wzrostem zawartości amoniaku w zaczynie zmniejsza się ilość powstającego portlandytu.

Podobnie w przypadku analizy termicznej, ilość portlandytu powstającego w zaczynach z amoniakiem jest znacznie mniejsza niż w przypadku zaczynu referencyjnego. Odpowiednio dla zaczynu z 2 i 4% roztworem amoniaku po 12 godzinach powstaje odpowiednio o 49 i 56% mniej portlandytu niż w zaczynie, w którym nie było amoniaku.

W tym czasie wystąpiły również największe różnice w emisji ciepła z poszczególnych zaczynów, stwierdzone w badaniu kalorymetrycznym. Z tej przyczyny spadek zawartości portlandytu można tłumaczyć tym, że w próbkach z amoniakiem zaczął on postawać później niż w zaczynie referencyjnym. Jednakże w przypadku badań mikrostruktury po 12 godzinach hydratacji, heksagonalne kryształy portlandytu stwierdzono jedynie w zaczynach z amoniakiem. Można to tłumaczyć, tak jak w przypadku ettringitu tym, że kryształy portlandytu w zaczynie bez amoniaku są mniejsze i rozproszone w fazie C-S-H.

W dalszych badaniach składu fazowego i mikrostruktury stwierdzono, że różnice pomiędzy zaczynem referencyjnym, a zaczynami z amoniakiem zaczynają zanikać. To, wraz z wydłużaniem w czasie hydratacji cementu upodabnia amoniak do domieszek opóźniających wiązanie [23, 24]. W przeciwieństwie do nich, amoniak, nie spowodował

wytworzenia się bardziej zwartej, amorficznej fazy C-S-H, która korzystnie wpływa na cechy zaprawy. Obecność dużych, dobrze wykształconych kryształów portlandytu i ettringitu przyczyniła się wręcz do tego, że mikrostruktura tych zaczynów była mniej zwarta.

Literatura

- [1] H. F. W. Taylor: Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
- [2] F. M. Lea: The action of ammonium salts on concrete, Magazine of Concrete Research 52 (1965) s. 115-116.
- [3] R. Jauberthie, F. Rendell: Physicochemical study of the alteration surface of concrete expose to ammonium salts, Cement and Concrete Research 33 (2003) s. 85-91.
- [4] U. Schneider, S.-W. Chen: Deterioration of high-performance concrete subjected to attack by the combination of ammonium nitrate solution and flexure stress, Cement and Concrete Research 35 (2005) s. 1705-1713.
- [5] B. Słomka-Słupik, A. Zybyra: Korozja zaczynów z cementów portlandzkich CEM I 42,5R i CEM I 42,5R w roztworze chlorku amonu, Cement Wapno Beton 17 (2012) s. 144-148.
- [6] B. Słomka-Słupik, A. Zybyra: Dyfuzja jonów chlorkowych w zaczynie cementowym poddanym działaniu nasyconego roztworu NH_4Cl , Cement Wapno Beton 14 (2009) s. 232-239.
- [7] B. Słomka-Słupik: Zmiany składu fazowego zaczynu cementowego CEM III/A pod działaniem wodnego roztworu NH_4Cl , Cement Wapno Beton 14 (2009) s. 61-66.
- [8] PN-EN 206:2014 Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [9] K. Kurumisawa, T. Nawa, H. Owada, M. Shibata: Deteriorated hardened cement paste structure analyzed by XPS and ^{29}Si NMR techniques, Cement and Concrete Research 52 (2013) s. 190-195.
- [10] K. Bąk: Wpływ siarczanów na proces wiązania i twardnienia cementu, praca magisterska pod opieką W. Nocuń-Wczelik, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków 2011 (praca niepublikowana).
- [11] J. Molenda: Gaz ziemny: paliwo i surowiec, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
- [12] W. Blaschke: Torf, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1980.
- [13] B. Cwalina: Biodegradation of concrete, brick and other mineral-based building materials [w] T. Lien-gen, D. Féron, R. Basséguy, I.B. Beech: Understanding Biocorrosion. Fundamentals and Applications, Woodhead Publishing 2014.
- [14] M. Palacios, Y. F. Houst, P. Bowen, F. Puertas: Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes, Cement and Concrete Research 39 (2009) s. 670-677.
- [15] Q. Niu, N. Feng, Effect of modified zeolite on the expansion of alkaline silica reaction, Cement and Concrete Research 35, (2005) s. 1784-1788.
- [16] P. Czapiak, Z. Owsiak: Wpływ zeolitu zawierającego kationy NH_4^+ na reakcję wodorotlenku sodu i potasu z kruszywem żwirowym, Cement Wapno Beton 21 (2016) s. 79-85.
- [17] Z. Owsiak, P. Czapiak: Zbadanie wpływu dodatku clinoptilolitu na zmniejszenie ekspansji zapraw z kruszywem reaktywnym, Cement Wapno Beton 19 (2014) s. 152-157.
- [18] M. Frigione: Warstwa ochronna ze strącanego biologicznie mikro-kalcytu na powierzchni tworzyw cementowych, Cement Wapno Beton 18 (2013) s. 281-300.
- [19] W. Nocuń-Wczelik et A.: Cement. Metody Badań. Wybrane kierunki stosowania, Wydawnictwa AGH, Kraków 2015.
- [20] W. Kurdowski: Chemia cementu i betonu, Polski Cement, Kraków 2010.
- [21] F.W. Locher, W. Richartz: Study of hydration mechanism of cement, 6th ICCM Moskwa 1974.
- [22] Z. Owsiak: Hydratacja cementu z popiołem lotnym, Cement Wapno Beton 5 (2000) 29-31.
- [23] W. Nocuń-Wczelik, P. Czapiak: Use of calorimetry and other methods in studies of water reducers and set retarders interaction with hydrating cement paste, Construction and Building Materials 38 (2013) s. 980-986.
- [24] A. M. Neville: Właściwości betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.