

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ

© Саницький М., Позняк О., Русин Б., Гев'юк І., 2012

Наведено результати досліджень модифікованих цементуючих систем: "портланд-цементний клінкер – гіпс – тонкодисперсні мінеральні добавки – комплексні хімічні добавки". Показано вплив тинни розмелювання різного типу мінеральних добавок (пісок, зола-винесення) і хімічних добавок на формування структури та властивості високофункціональних швидкотверднучих бетонів.

Ключові слова: модифікована цементуюча система, тонкодисперсні мінеральні добавки, коефіцієнт поверхневої активності, рухливість, міцність.

This study is concerned the investigation of properties modified cementitious systems: "Portland cement clinker – gypsum – fine ground mineral additive – complex chemical admixtures". The influence of surface of different kinds fine ground mineral additives (sand, fly ash) and chemical admixtures on the possibility of direct formation structure of high performance rapid hardening concrete was shown.

Key words: modified cementitious system, fine ground mineral additives, surface activity coefficient, workability, mechanical strength.

Вступ. В сучасному будівництві бетон є одним з основних конструкційних матеріалів, рівень виробництва якого постійно зростає. В останні роки все ширшого застосування набувають бетони нової генерації, до яких належать: високофункціональні бетони (High Performance Concrete, HPC), високоміцні бетони (High-Strength Concrete, HSC), фібробетони, самоущільнювальні бетони (Self-Compacting Concrete, SCC) та реакційно-порошкові бетони (Reactive Powder Concrete, RPC). Високофункціональні бетони характеризуються високими експлуатаційними властивостями. Основними галузями використання таких бетонів є громадські та промислові будівлі з новими та унікальними архітектурними формами, а також спеціальні споруди, такі як багатопрольотні мости, хмарочоси, морські нафтові платформи, резервуари для зберігання газів та рідин під тиском, атомні електростанції, дорожні покриття монолітних і збірно-монолітних споруд, зльотно-посадкові смуги аеродромів, стартові комплекси для космічних систем та інші спеціальні об'єкти [1].

Основу сучасної технології високофункціональних бетонів становить цементуюча матриця, яка характеризується малою дефектністю та стійкістю структури. Структура цементуючої матриці бетону є головним визначальним чинником його основних фізико-механічних властивостей. Використання мінеральних та хімічних добавок дає змогу підвищити ефективність вкладання бетону, розпалубку монолітних споруд у найкоротші терміни за достатньої якості останніх, виготовляти тонкостінні густоармовані будівельні конструкції підвищеної міцності. При цьому виконуються складні завдання подолання суперечностей між необхідністю дотримання вимог до ведення технологічного процесу і проявом багатьох небажаних явищ, що супроводжують гідратацію цементних систем і формування структури високофункціональних бетонів [2, 3].

Постановка проблеми. Сьогодні все більше досліджень сучасних бетонів тісно пов'язані із необхідністю покращення їхніх експлуатаційних властивостей, а саме: технологічності приготування сумішей, високих ранньої та марочної міцностей та довговічності. Формування структури бетону як полідисперсної системи, що складається з різних за величиною і агрегатним станом структурних елементів, розглядають на макро-, мезо- та мікрорівні.

Головне навантаження у формуванні властивостей високофункціональних бетонів несе цементуюча матриця, що утворюється за рахунок процесів конденсації мінеральних дисперсних систем різної хімічної природи. Цементуюча матриця є складною, частково наномасштабною структурою з гідратованих цементних фаз, хімічних добавок, заповнювачів і мікронаповнювачів, регулювання та контроль властивостей якої здійснюється на нанотехнологічному рівні [1]. Виявлення нових характеристик складових систем “портландцементний клінкер – тонкодисперсні мінеральні компоненти – регулятор термінів тужавіння – комплексні хімічні добавки” на рівні енергетичного стану мікрочасток, а також поведінки системи на рівні коагуляційних явищ дасть змогу забезпечити тверднення цементуючих систем з урахуванням можливостей їх модифікування у напрямку покращення властивостей будівельного композиту. Тому дослідження впливу дисперсності мінеральних добавок у комплексі із суперпластифікаторами на процеси гідратації та структуроутворення цементуючих систем, досягнення високих показників міцності в усі терміни тверднення та одержання високофункціональних бетонів є надзвичайно актуальним.

Аналіз останніх джерел і публікацій. Останнім часом у всіх індустріально розвинених країнах розширюється виробництво високофункціональних бетонів. За даними М. Колепарді (*Collepari M.*), П. Айтцина (*Aitcin P.*), Й. Ясічака (*Jasiczak J.*), Зайченка М., Калашнікова В. та ін. під високофункціональними розуміють усі види бетонів функціонального призначення, які за показниками якості відповідають або перевищують найвищі критерії, регламентовані стандартами різних країн. Високофункціональні бетони за своїм складом відрізняються від звичайних бетонів нижчим водоцементним відношенням, зменшеною кількістю великого заповнювача, оптимальним зерновим складом, а також наявністю сучасних суперпластифікаторів і більшої кількості тонкодисперсних компонентів (мікрокремнезем, зола-винесення тощо) [1–5].

Тонкодисперсні компоненти відіграють важливу роль у високофункціональних бетонах. Зокрема матриця “дрібні порошки – вода” відповідає за такі властивості бетонних сумішей, як легкоукладальність і водопотреба, а також будову, пористість, механічні властивості та довговічність затверділого бетону. Високофункціональні бетони мають компакту мікроструктуру, яка може бути оптимізована за малої кількості води, що досягається такими ефектами: високою щільністю упакування в області дрібних розмірів зерен (фізична оптимізація); гідралічними і пуцолановими реакціями в області добавок (хімічна оптимізація); покращення перехідної області між цементним каменем матриці та заповнювачем (оптимізація зчеплення). Тонкодисперсні мінеральні добавки у складі високофункціональних бетонів виконують три основні функції: заповнення порожнин між зернами цементу; покращення реологічних властивостей сумішей внаслідок ефекту змащування, що виникає через сферичну форму зерен; реакційно-хімічна функція, що забезпечує зв’язування портландиту у високоміцні гідросилікати кальцію. Крім того, наявність тонкодисперсних мінеральних добавок впливає на ефективність дії суперпластифікаторів [6, 7].

Більш як третина цементу, який застосовується в бетоні, залишається невикористаною, оскільки менші частинки цементу за взаємодії з водою замішування повністю гідратуються, а більші частинки (більше 10 мкм) гідратуються тільки на поверхні. Великі частинки залишаються не змоченими водою та вбудовуються у фазу С-S-H як мікронаповнювач. У результаті утворюється гідроізоляційна оболонка зі щільного цементного каменю, майже нерозчинного у воді, зупиняється дифузія води до непрореагованих ядер зерен цементу та подальший процес гідратування фактично зупиняється, тому частину цементу можна замінити тонкодисперсними добавками, що покращує легкоукладальність бетонної суміші та не призводить до спаду міцності бетону [9].

В області частинок мікро- та нанорозмірного масштабу відбуваються якісні ефекти, що визначаються залежністю їх фізичних та хімічних властивостей від відношення кількості атомів у приповерхневому та внутрішньому об’ємах частинок. Такі частинки та їхні ансамблі набувають іншої фізико-хімічної та механо-хімічної активності, внаслідок чого можуть в принциповий спосіб змінювати процеси синтезу і структуроутворення. Під час використання мікро- та нанорозмірних частинок у цементуючій системі з’являється значна площа розділу фаз, яка є на порядок вища, ніж площа поверхні частинок цементу. Внаслідок цього присутність у системі мікро- та наночастинок

мінеральних добавок та наповнювачів буде дуже змінювати процеси структуроутворення цементуючих систем. Використання мінерального додатка з питомою поверхнею, більшою від цементу, призводить до зростання поверхні усієї цементуючої системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню затверділого бетону. Під час подрібнення частинок до наноструктурного рівня поверхнева енергія близька до енергії об'єму і поверхневі атоми істотніше впливають на синтез міцності цементуючих систем. Нанотехнологічне управління та контроль властивостей цементуючих систем із тонкодисперсними мінеральними добавками створюють широкі можливості для виробництва нових видів бетонів [2, 8–11].

Мета роботи – дослідити вплив тини розмелювання мінеральних компонентів на властивості та процеси структуроутворення цементуючих систем: “портландцементний клінкер – гіпс – тонкодисперсні мінеральні добавки – комплексні хімічні добавки суперпластифікуючої дії” для високофункціональних бетонів.

Методи досліджень і матеріали. Для проведення досліджень застосовували портландцемент загальнобудівельного призначення ПЦ І-500-Н ВАТ “Івано-Франківськцемент” з питомою поверхнею $S_{\text{шт}}=390 \text{ м}^2/\text{кг}$, залишком на ситі № 008 – 1,6 %, початком тужавіння – 1 год 20 хв, закінченням тужавіння – 5 год 50 хв.

Як заповнювач для високофункціональних бетонів використовували кварцові піски Ясинецького та Жовківського родовищ з модулем крупності $M_k=1,4$ та $M_k=2,0$ відповідно.

Як мінеральні компоненти використовували активовані в електромагнетичному млині золи-винесення Бурштинської ТЕС та кварцовий пісок Ясинецького родовища. Як модифікатор застосовували суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів (ПК) та комплексну хімічну добавку на основі сульфонафтальінформальдегіду та солей натрію роданіду та тіосульфату (КХД).

Результати досліджень. Згідно з даними гранулометричного аналізу портландцемент ПЦ І-500-Н ВАТ “Івано-Франківськцемент” містить 50; 90 і 97 мас. % часток з розміром менше 10,19; 39,62 і 54,08 мкм відповідно. Згідно з даними гранулометричного аналізу неактивованого піску максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами знаходиться в межах 200–500 мкм. За механічної активації в електромагнетичному млині енергія, що діє безпосередньо на кристалічну та молекулярну підструктуру твердого тіла, належить до найефективнішого способу каталітичного впливу. Це призводить до збільшення кількості дислокацій, розкриття активної поверхні та аморфізації елементів структури. Своєю чергою, аморфізація сприяє значному збільшенню кількості активних центрів. Після 10 хв активації піску в електромагнетичному млині максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами змістився в область 5–20 мкм, через 15 хв активації – в область 5–10 мкм. Для неактивованої золи-винесення максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами знаходиться у межах 10–100 мкм, після 10 хв активації золи-винесення в електромагнетичному млині максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами змістився в область 4–6 мкм, через 15 хв активації – в область 1–6 мкм.

В неактивованому піску 10, 50 і 90 мас. % становлять зерна з розмірами менше 227,768; 327,526 і 469,272 мкм, в неактивованій золі-винесення – менше 2,509; 33,784 і 175,629 мкм відповідно. Після активації протягом 5 хв для піску спостерігається наявність 10 % зерен розміром менше 1,146 мкм та 90 % – зерен розміром менше 28,437 мкм, в той час, як для золи-винесення – 10 % зерен розміром менше 1,061 мкм та 90 % – зерен розміром менше 13,629 мкм. Активація піску протягом 15 хв забезпечує присутність 10 % часток з розміром менше 0,968 мкм, а 90 % зерен мають розмір менше 12,400 мкм. Зола-винесення після 15 хв активації характеризується наявністю 10 % зерен з розміром менше 0,790 мкм та 90 % – менше 11,442 мкм (табл. 1). Встановлено, що питома поверхня після 5 хв активації зростає від 92 до 720 $\text{м}^2/\text{кг}$ для піску та від 490 до 540 $\text{м}^2/\text{кг}$ – для золи-винесення, після 15 хв активації питома поверхня піску становить 1330 $\text{м}^2/\text{кг}$, золи-винесення – 1400 $\text{м}^2/\text{кг}$.

Характеристика фракційного складу добавок

Час активації, хв.	Пісок			Зола-винесення		
	D _{0.1} , мкм	D _{0.5} , мкм	D _{0.9} , мкм	D _{0.1} , мкм	D _{0.5} , мкм	D _{0.9} , мкм
0	227,768	327,526	469,272	2,509	33,784	175,629
0,5	16,490	178,853	387,226	2,180	16,747	56,744
1	4,898	81,533	307,452	1,614	11,529	35,271
2	1,945	25,366	124,791	1,256	8,190	24,581
5	1,146	8,404	28,437	1,061	4,926	13,629
10	1,004	4,821	15,115	0,959	3,845	11,117
15	0,968	4,197	12,400	0,790	3,065	11,442

Згідно з даними електронної мікроскопії (рис. 1), основним компонентом активованої золи-винесення є подрібнена склоподібна алюмосилікатна фаза та зерна у формі кульок з діаметром до 3 мкм. Згідно з даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу відносний склад частинок активованої золи-винесення поданий такими оксидами, мас. %: Al₂O₃ – 26,96; SiO₂ – 40,27; CaO – 2,58; K₂O – 2,19; FeO – 4,79.

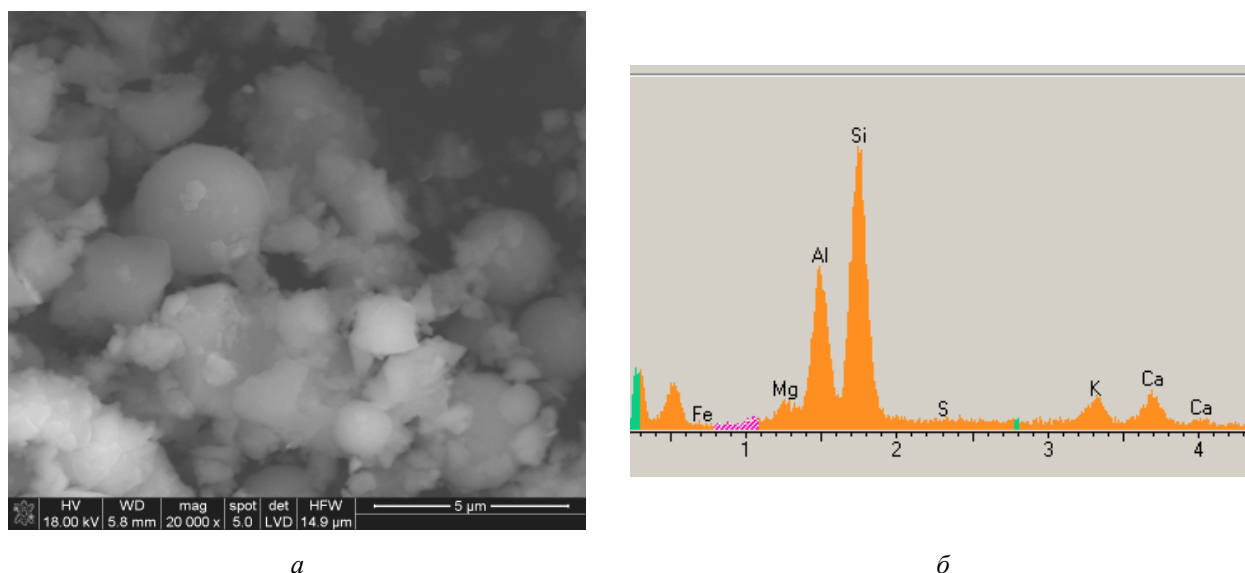


Рис. 1. Мікроструктура (а) та мікрозондовий аналіз (б) активованої золи-винесення

Атомно-силовим мікроскопом досліджено поверхню активованої золи-винесення (рис. 2). Показано, що поверхня частинок є неоднорідною, на ній спостерігаються активні центри та виходи дислокацій, що сприяє взаємодії алюмосилікатних компонентів золи-винесення з продуктом гідролізу алітової фази портландцементу – гідроксидом кальцію, з утворенням гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію.

Ступінь додаткової активної поверхні розділу фаз мінеральних компонентів можна оцінити відношенням площі поверхні частинок до їх об'єму (коефіцієнт поверхневої активності):

$$K_p = \frac{S_p}{V_p} [\text{мкм}^{-1}],$$

де S_p – площа поверхні частинки, мкм²; V_p – об'єм частинки, мкм³.

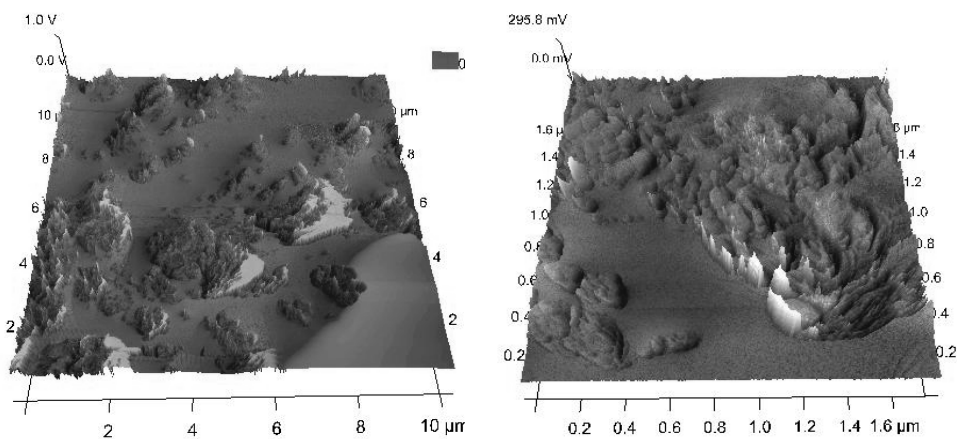


Рис. 2. Мікроструктура поверхні активованої золи-винесення

Для частинок сферичної форми за зменшення діаметра від 10 до 1 мкм коефіцієнт поверхневої активності зростає від 0,6 до 6,0 мкм⁻¹. Слід зазначити, що за зменшення розміру частинок від 1 до 0,2 мкм коефіцієнт поверхневої активності зростає істотніше (від 6 до 30 мкм⁻¹), що свідчить про підвищення їх поверхневої активності (рис. 3).

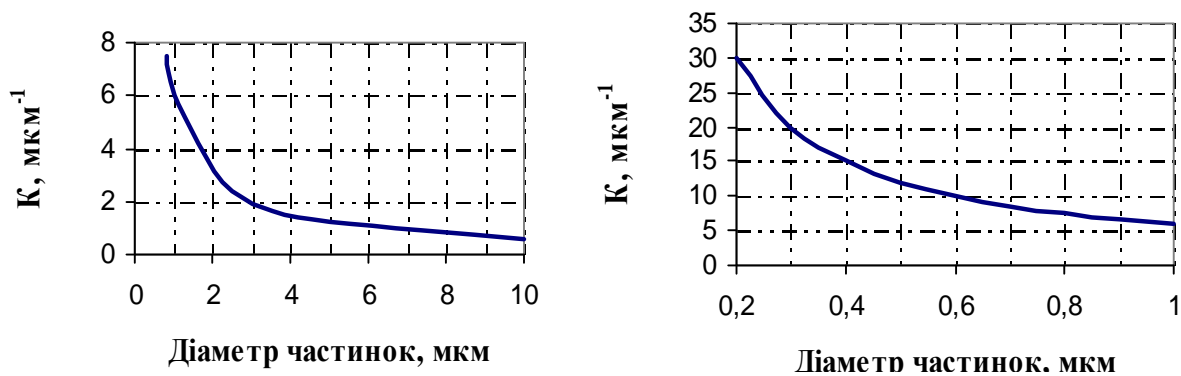


Рис. 3. Залежність коефіцієнта поверхневої активності від розміру частинок

Коефіцієнт поверхневої активності для частинок неактивованого піску з розміром 227,768 мкм становить 0,026 мкм⁻¹, а для піску, активованого протягом 15 хв з розміром частинок 0,968 мкм – 6,19 мкм⁻¹, для частинок неактивованої золи-винесення з розміром 2,509 мкм – 2,39 мкм⁻¹, а для активованої протягом 15 хв з розміром частинок 0,790 мкм – 7,59 мкм⁻¹. При цьому в піску, активованому протягом 15 хв, вміст частинок розміром 0,5 мкм становить 0,2 об. %, частинок розміром 5 мкм – 4,2 об. %, у той час, як питома поверхня частинок розміром 0,5 мкм становить 90,6 см²/г, частинок розміром 5 мкм – 190,2 см²/г. Отже, частинки активованого піску з розміром 5 мкм перевищують об'єм частинок розміром 0,5 мкм у 21 раз, однак їх питома поверхня більша лише в 2,1 раза. За тонкого подрібнення кількість атомів в об'ємі частинки добавки близька до кількості атомів, що знаходяться на його поверхні. Поверхнева енергія наближається до об'ємної, а поверхневі атоми впливають на властивості тонкодисперсних добавок. За тонкого подрібнення зростає поверхня поділу, яка має визначений запас вільної поверхневої енергії, що може переходити в інші форми: хімічну, теплову тощо. Поверхнева енергія може прискорювати хімічні реакції, тобто виявляти каталітичну дію.

Дослідженнями впливу механічної активації на пуцоланову активність золи-винесення, що визначається за кількістю Ca(OH)₂ зв'язаного протягом 30 днів 1 г випробовуваного матеріалу, встановлено, що пуцоланова активність активованої золи-винесення зростає на 31,8 % порівняно з неактивованою золою-винесення. Період прискорення пуцоланової реакції взаємодії Ca(OH)₂ з

реакційноздатними Al_2O_3 та SiO_2 золи-винесення зміщується з 24 діб для неактивованої золи-винесення до 12 діб для золи-винесення, активованої протягом 15 хв в електромагнетичному млині.

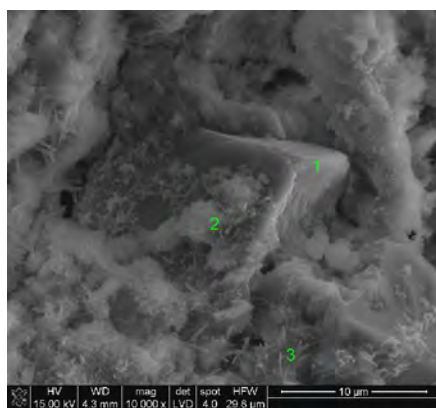
Дослідженнями властивостей цементно-піщаних розчинів з добавками неактивованих та активованих піску і золи-винесення показано, що заміна 25 мас. % портландцементу неактивованими добавками піску і золи-винесення спричиняє спад міцності розчину в усі терміни тверднення на 5–18 %. Використання активованої золи-винесення забезпечує зростання міцності розчину на 35; 5 та 12 % через 2; 7 та 28 діб тверднення порівняно з розчином з добавкою неактивованої золи-винесення (табл. 2). Цементно-піщаний розчин з активованим піском характеризується вищими показниками міцності порівняно з розчином з неактивованим піском. Слід відзначити, що коефіцієнт пуцоланової активності золи-винесення, активованої протягом 15 хв через 28 діб тверднення зріс від 0,83 до 0,95. Так, міцність розчину з добавкою активованого піску з питомою поверхнею $1330 \text{ м}^2/\text{кг}$ через дві доби тверднення збільшується в 1,5 раза порівняно з розчином без добавок.

Таблиця 2

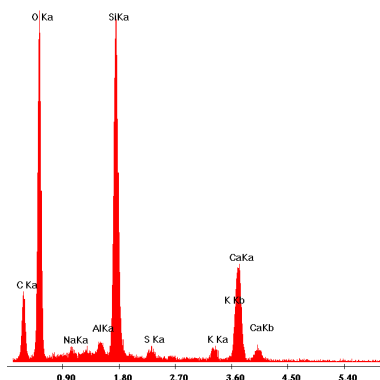
Властивості розчинів (Ц:П =1:3) з активованими піском та золю-винесенням згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009

В'яжуче	В/Ц	РК, мм	Міцність на стиск, МПа /%, у віці, діб			К ²⁸ _{роз.} %
			2	7	28	
цемент	0,40	112	20,0/100	37,8/100	42,1/100	-
цемент (75 %) зола-винесення (25 %)	0,40	115	16,4/82	33,0/87	35,0/83	0,83
цемент (75 %) активована зола-винесення (25 %)	0,42	115	20,5/103	34,5/91	40,0/95	0,95
цемент (75 %) пісок (25 %)	0,40	113	19,1/95	28,0/74	35,0/83	0,83
цемент (75 %) активований пісок (25 %)	0,41	113	30,0/150	41,3/109	46,0/109	1,09

Методами фізико-хімічного аналізу проведено дослідження мікроструктури та фазового складу цементного каменю з тонкодисперсними добавками. Так, дослідженнями мікроструктури цементного каменю без добавок встановлено, що основними фазами цементного каменю є гідросилікати С-S-H, гексагональні кристали портландиту та голчасті кристали еtringіту. Активований пісок заповнює поровий простір у цементному камені (рис. 4).



а



б

Рис. 4. Мікроструктура (а) та мікрозондовий аналіз у точці 2 (б) цементного каменю з активованим піском через 7 діб тверднення

Введення до складу цементного каменю тонкодисперсної добавки золи-винесення більшою мірою забезпечує зв'язування портландиту у гідросилікати кальцію, що забезпечує кольматацию пор з віком тверднення (рис. 5). Структура розчину з тонкодисперсними добавками з розміром зерен менше 1 мкм є ущільненою, що забезпечує підвищення міцності.

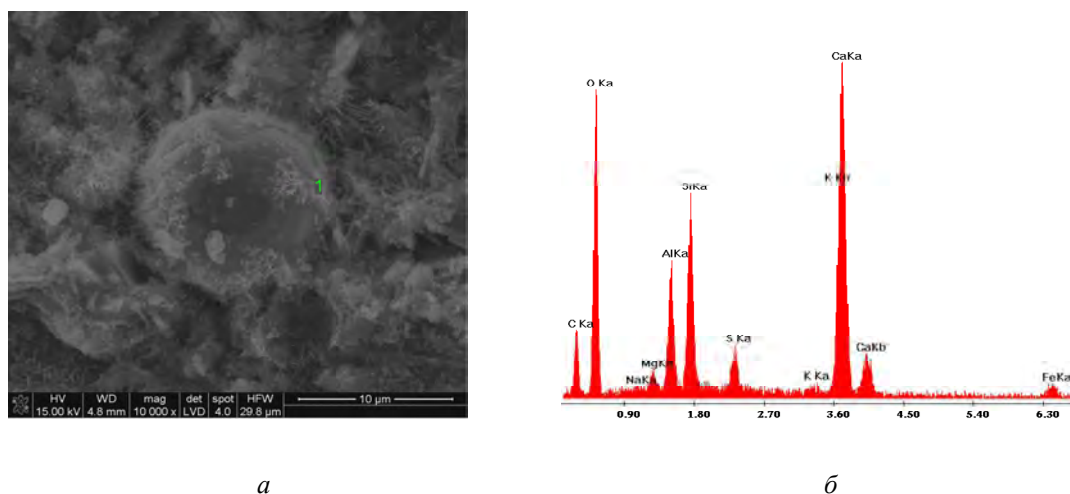


Рис. 5. Мікроструктура (а) та мікрозондовий аналіз у точці 1 (б) цементного каменю з активованою золою-винесення через 7 діб тверднення

Випробуваннями дрібнозернистих бетонів на основі модифікованих цементуючих систем, що містять 10 мас. % активованого піску ($S_{\text{піску}} = 1330 \text{ м}^2/\text{кг}$) та хімічні добавки (суперпластифікатор полікарбоксилатного типу та комплексна хімічна добавка), встановлено (табл. 3), що рухливість дрібнозернистих бетонних сумішей зростає до 205–280 мм (технологічний ефект $\Delta R_K = 80\text{--}146 \%$), при цьому міцність бетону підвищується від 38,5 до 45,6 МПа ($\Delta R_{28} = 4\text{--}18 \%$).

Таблиця 3

Властивості дрібнозернистих бетонів (Ц:П=1:2)

В'язуче	В/Ц	РК, мм	Міцність на стиск, МПа /%, у віці, діб		
			2	7	28
цемент	0,40	114	<u>16,1</u> 100	<u>25,1</u> 100	<u>38,5</u> 100
цемент (90 %) активованій пісок (10 %)	0,40	115	<u>21,1</u> 131	<u>30,6</u> 122	<u>39,5</u> 103
цемент (90 %) активованій пісок (10 %) + ПК	0,40	205	<u>26,8</u> 166	<u>37,5</u> 149	<u>40,1</u> 104
цемент (90 %) активованій пісок (10 %) + КХД	0,40	280	<u>14,7</u> 91,3	<u>38,9</u> 155	<u>45,6</u> 118

Варто відзначити, що використання цементуючих систем, які містять тонкодисперсний пісок разом з суперпластифікатором полікарбоксилатного типу забезпечує одержання швидкотверднучих високофункціональних дрібнозернистих бетонів ($R_2 / R_{28} = 66,5 \%$). Отже, збільшення вмісту тонкодисперсних енергетично активних фракцій у складі активованих добавок забезпечує зростання активної площі розділу фаз, збільшує реологічну дію суперпластифікаторів на суміш, що дає змогу підвищити щільність та міцність бетону.

Висновок: Активація мінеральних компонентів в електромагнетичному млині протягом 15 хв забезпечує зростання питомої поверхні з 92 до $1330 \text{ м}^2/\text{кг}$ для піску і з 490 до $1400 \text{ м}^2/\text{кг}$ – для золи-

винесення. Зменшення розмірів частинок активованого піску до 0,968 мкм і активованої золи-винесення – до 0,790 забезпечує коефіцієнт поверхневої активності 6,19 та 7,59 мкм⁻¹ відповідно. Активована зола-винесення інтенсивніше взаємодіє з гідроксидом кальцію з утворенням гідросилікатів кальцію та еtringіту, період інтенсифікації пуцоланової реакції взаємодії Ca(OH)₂ з реакційноздатними Al₂O₃ та SiO₂ активованої золи-винесення прискорюється на 12 діб. Високі експлуатаційні властивості модифікованих цементуючих систем забезпечуються за рахунок направленої формування мікроструктури цементуючої матриці, прискорення гідратаційних процесів в'язучих систем, ущільнення неклінкерної частини цементного каменю внаслідок кольматації пор гексагональними кристалами гідроксиду та гідроалюмінатів кальцію.

Використання тонкодисперсних мінеральних добавок разом з комплексними хімічними добавками під час одержання високофункціональних бетонів забезпечує три основні ефекти: технологічний ефект – рухливість бетонної суміші зростає до 280 мм без зниження міцності ($\Delta R_K=80\dots 146\%$); технічний ефект забезпечується збільшенням міцності дрібнозернистого бетону за стиску ($\Delta R_{28}=4\text{--}18\%$) за постійного В/Ц; економічний ефект дає можливість знижувати витрату цементу без зниження міцності бетону ($\Delta Ц=10\%$).

1. Collepardi M., *The new concrete*, Copyright Mario Collepardi. – 2006. – 421 p. 2. Middendorf B., Singh N.B. *Nanoscience and nanotechnology in cement materials //Cement international*. – 2008. – №1. – 56–64. 3. *Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, М.А. Саницький та ін.* – К.: УВПК „ЕксОб”, 2008. – 360 с. 4. AITCIN, P. *Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow - Cement and Concrete Research*, 2000. – №30. – P. 1349–1359. 5. Зайченко Н.М. *Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой / Зайченко Николай Михайлович: монография.* – Макеевка: ДонНАСА, 2009. – 207 с. 6. Szwabowski J., Gołaszewski J. *Technologia betonu samozagęszczalnego.* – Krakow: Stowarzyszenie Producentow Cementu, 2010. – 160 s. 7. Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T. *Betony ultrawysokowartosciowe, wlasciwosci, technologie, zastosowane.* – Krakow: Stowarzyszenie Producentow Cementu, 2008. – 159 s. 8. Sanytsky M., Pozniak O., Rusyn B., Szymanek A., Szymanska J. *Concrete based on modified cementitious systems with fine ground cementitious systems with fine ground mineral additives. Proceedings of the 4th International Conference: Non-Traditional Cement and Concrete, June 27–30 2011.* – P. 85–92. 9. Kurdowski W. *Chemistry of cement and concrete*, Scientific Publishing PWN, Warszawa, 2010. – 728. 10. Rougeau P., Borys B. *Ultra High Performance Concrete with ultrafine particles other than silica fume – Proceedings of the International Symposium on Ultra High Performance Concrete Kassel, Germany September 13–15, 2004.* – 213–225. 11. Giergiczny E., Giergiczny Z. *Influence of siliceous fly ash variable quality on the properties of cement-fly ash composites // Cement-Wapno-Beton.* – 2010. – №3 – 157–163.