

ZMIANY STRUKTURY ZACZYNU CEMENTOWEGO POD WPLYWEM ROZTWORU POWODUJĄCEGO DEKALCYFIKACJĘ

Barbara SŁOMKA-SŁUPIK*, Adam ZYBURA**

* Politechnika Śląska, Katedra Dróg i Mostów

** Politechnika Śląska, Katedra Konstrukcji Budowlanych
Akademicka 5, 41-100 Gliwice

e-mails: Barbara.Slomka-Slupik@polsl.pl Adam.Zybura@polsl.pl

Streszczenie: Przedstawiono zmiany struktury zaczynu z cementu portlandzkiego zwykłego zachodzące wskutek działania chlorku amonu, który wchodzi w skład ścieków zakładów koksochemicznych. Działanie agresywne nasyconego roztworu NH_4Cl trwało 25 dób. Badania rentgenowskie składu fazowego wskazały zanikanie portlandytu przy brzegu próbki. Wywołane ubytkiem portlandytu nieciągłości struktury określono na podstawie obserwacji zglądu w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) oraz stosując metodę analizy obrazu.

Słowa kluczowe: dekalcyfikacja zaczynu cementowego, chlorek amonu, analiza rentgenowska, SEM-BSE, analiza obrazu.

1. WPROWADZENIE

Beton zbiorników oczyszczalni ścieków w zakładach koksochemicznych jest poddany działaniu roztworów wodnych zawierających chlorek amonu [7]. Wnikający w nieciągłości zaczynu zdysocjowany NH_4Cl reaguje z hydratami wapniowymi analogicznie jak kwas



Kation amonowy przekształca się w gazowy amoniak opuszczający środowisko reakcji [1]. W efekcie korozji ługującej w pierwszej kolejności rozpuszcza się portlandyt (CH) zajmujący około 20% objętości zhydratyzowanego zaczynu ze zwykłego cementu portlandzkiego CEM I. Ubytek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w głównej mierze jest odpowiedzialny za wzrost porowatości zaczynu. Po całkowitym rozpuszczeniu portlandytu, termodynamiczna równowaga między fazą stałą i fazą ciekłą jest utrzymywana na skutek wydzielania do roztworu porowego wapnia z innych hydratów. Procesy kongruentnego lub inkongruentnego rozpuszczania faz zależą między innymi od ich trwałości przy danej wartości pH roztworu.

Ponieważ porowatość spowodowana dekalcyfikacją fazy C-S-H, ubytkiem ettringitu i monosiarczanoglinianu jest niewielka, więc przyczynia się do powstania jedynie mikroporów [4, 6, 8, 13]. Problem zmiany struktury zaczynu cementowego pod wpływem NH_4Cl nie jest wystarczająco wyjaśniony. Niniejsze badania stanowią próbę dokładniejszego ujęcia procesu dekalcyfikacji zaczynu cementowego poddanego działaniu nasyconego roztworu tej soli.

Celem pracy jest określenie zmian nieciągłości, które występują na drodze dyfuzji jonów chlorkowych oraz towarzyszących kationów amonowych w strefie brzegowej próbki z zaczynu cementowego. Szczególną uwagę zwrócono na porowatość kapilarną zmieniającą się wskutek rozpuszczania portlandytu. Badania przeprowadzono w elektronowym mikroskopie skaningowym w trybie pracy detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Uzyskane zdjęcia mikropowierzchni zglądu próbki przygotowano do ilościowego wyznaczenia nieciągłości, stosując programy komputerowe do analizy obrazu.

Za granicą na podstawie analizy obrazów SEM-BSE wyznaczano porowatość, strukturę porów, zawartość bezwodnych faz i charakterystykę struktury świeżego zaczynu cementowego [5, 11, 15, 16]. Należy zaznaczyć, że inne metody badania porowatości (np. porozymetria rtęciowa) nie pozwalają na ilościowe określenie zmian nieciągłości na krótkim odcinku zasadniczego transportu dyfuzyjnego agresywnych substancji z roztworu zewnętrznego.

Uzupełniając uzyskane wyniki wykonano również rentgenowskie badanie obecności faz krystalicznych występujących w kolejno pobieranych warstwach skorodowanego zaczynu cementowego.

2. METODY I PRZEBIEG BADAŃ

Badania prowadzono na próbkach wykonanych z zaczynu cementowego o stosunku $w/c = 0,4$. Zastosowano cement portlandzki zwykły CEM I 42,5R. Próbki o wymiarach $60 \times 250 \times 250$ mm pielęgnowano w wodzie wapiennej przez 3 miesiące, po czym jedną z nich poddano 25-dobowej agresywnej immersji w nasyconym roztworze chlorku amonu, natomiast drugą – porównawczą – pozostawiono nadal w tej samej wodzie. Po okresie immersji obie próbki wysychały przez 2 doby w warunkach naturalnych. W pierwszej kolejności materiał do badań pobrano w postaci przełamów.

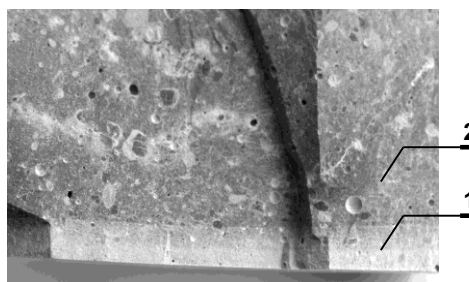
Na podstawie obserwacji makroskopowej wykonano wyszlifowany zgląd, zainkludowany w żywicy. Obserwacje mikroskopowe prowadzono w wysokorozdzielczym elektronowym mikroskopie skaningowym. W celu uzyskania dużej dokładności wyników analizy zachowano stałe parametry pracy SEM: napięcie przyspieszające – 20kV, odległość stolika od działa elektronowego – 9 mm, wysoka próżnia ($< 8,0 \cdot 10^{-5}$ mbar), stałe powiększenie. Wykonano serię 10 kolejno po sobie występujących zdjęć od brzegu w kierunku zasadniczego przepływu dyfuzyjnego, przyjmując zakres dochodzący nieco poza makroskopowo stwierdzoną granicą frontu degradacji. Zdjęcia o wymiarach $x/y = 900/630$ μm zostały wykonane w powiększeniu 400-krotnym, odpowiednim do obserwacji porowatości kapilarnej [15]. Dzięki trybowi pracy mikroskopu z detekcją elektronów wstecznie rozproszonych uzyskano obrazy o najwyraźniej widocznych nieciągłościach topograficznych szlifów [17]. Wgłębienia płaskiej powierzchni zglądu, ogólnie nazywane nieciągłościami (pory, rysy), na zdjęciach SEM-BSE uwiadczały się jako obiekty reprezentujące najniższy poziom odcieni szarości. Uzyskanie dużego kontrastu między obiektami, a tłem ułatwiło przeprowadzenie dalszych operacji związanych z obróbką obrazu [3, 10]. Operacje te były konieczne do wykonania ilościowej analizy nieciągłości. Pola do kalibracji i analizy przygotowano, ze zdjęć SEM-BSE, komputerowymi programami IrfanView_385 oraz Image-Pro Plus V_4.5. Następnie dokonano transformacji obrazów w szarej tonacji na obrazy binarne (czarno-białe). W pierwszej kolejności przeprowadzono segmentację obrazów na podstawie osobistego doświadczenia badającego. Wartości progu binaryzacji dobrano manualnie w programie Image-Pro Plus V_4.5. Dobre ręcznie wartości porównano z wartościami proponowanymi przez 4 algorytmy progowania – *IsoData*, *Maximum Entropy*, *Ostu* i *Mixture Modeling* – wbudowane w program ImageJ. Najlepszą korelację danych uzyskano z automatyczną metodą *IsoData*, prawidłową do analizowania obrazów z przewagą elementów o kształcie globularnym [14]. Metodę tą zastosowano w wykonywanych badaniach. Natomiast ze względu na niewielkie rozmiary obiektów nie prowadzono dal-

szego przetwarzania obrazu umożliwiającego pomiar parametrów geometrycznych.

Zmiany składu fazowego zaczynu cementowego ustalono na podstawie badań rentgenowskich. W tym celu, w kierunku zachodzącej dyfuzji, pobrano rozdrobniony materiał warstwami grubości 1,0 mm od brzegu do głębokości 12,0 mm. Rozdrobnienie stwardniałego zaczynu cementowego przeprowadzono specjalną ściernicą. Analogicznie wykonano badania fazowe próbki porównawczej. Sproszkowany zaczyn poddano analizie w dyfraktometrze rentgenowskim firmy PANalytical X'PERT PRO MPD emitującym filtrowane promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości fali $\lambda = 15,418$ nm. Do identyfikacji refleksów zastosowano oprogramowanie HighScore firmy PANalytical i bazę danych PDF-4+ ICDD. Wyniki ograniczono do zakresu kąтового od $27,0$ do $36,0$ °2 θ .

3. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 1 przedstawiono zdjęcie przełamu, na którym jest widoczna strefa zdegradowana o zasięgu około 60 mm. Odcień tej strefy jest jaśniejszy niż odcień strefy wewnętrznej próbki. Po oględzinach kilku przełamów pobranych z różnych miejsc próbki poddanej agresywnej immersji uzyskano średnią głębokość frontu degradacji wynoszącą 5,8 mm.



Rys. 1. Przełam próbki: 1 - brzegowa strefa zdegradowana, 2 - nieuszkodzony zaczyn.

Fig. 1. Hydrated cement paste fracture: 1 - degraded zone, 2 - untreated zone.

Na rys. 2 przedstawiono wybrane „maski” stanowiące obrazy po procesie binaryzacji zdjęć SEM-BSE. Cyframi zaznaczono numer kolejnego obrazu, a także podano wartości progów binaryzacji (P.B.).

Obserwując oryginalne zdjęcia SEM-BSE oraz obrazy binarne (rys. 2) można wyszczególnić 5 stref różniących się mikrostrukturą.

Na głębokości $0 \div 3900$ μm morfologia struktury zniszczonego zaczynu jest homogeniczna. Nieciągłości widoczne są głównie w postaci porów kapilarnych lub większych ich kraterów.

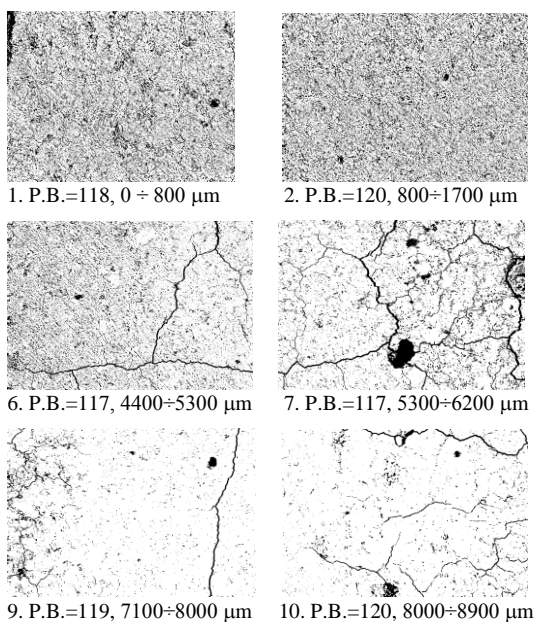
Od głębokości 3900 μm do 5800 μm pojawiają się rysy i mikrospeknięcia – porowatość kapilarna maleje w kie-

runku strefy wewnętrznej. Widoczne są również jaśniejsze plamki świadczące o obecności nieprzereagowanych ziaren cementu.

Na głębokości 5800 μm usytuował się front, przy którym nastąpił skokowy wzrost porowatości kapilarnej rosnącej w kierunku brzegu przełamu próbki. W warstwie 5800 \div 7400 μm widoczne są również mikrorysy i niezhydratowane ziarna cementu.

Na głębokości 7400 \div 8300 μm nieciągłości, a przede wszystkim pory, zostały wypełnione białym wytrąconym osadem. Struktura tej strefy jest mocno zagęszczona, co widać na obrazie 9. i 10. – rys. 2.

Poza głębokością 8300 μm znajduje się już nienaruszony zaczyn. Rysy występujące w strefie wewnętrznej próbki mają najprawdopodobniej formę mikropęknięć powstałych w procesie hydratacji zaczynu cementowego. Udział porów kapilarnych w nienaruszonej strefie ($x > 8300 \mu\text{m}$) jest nieznaczny.

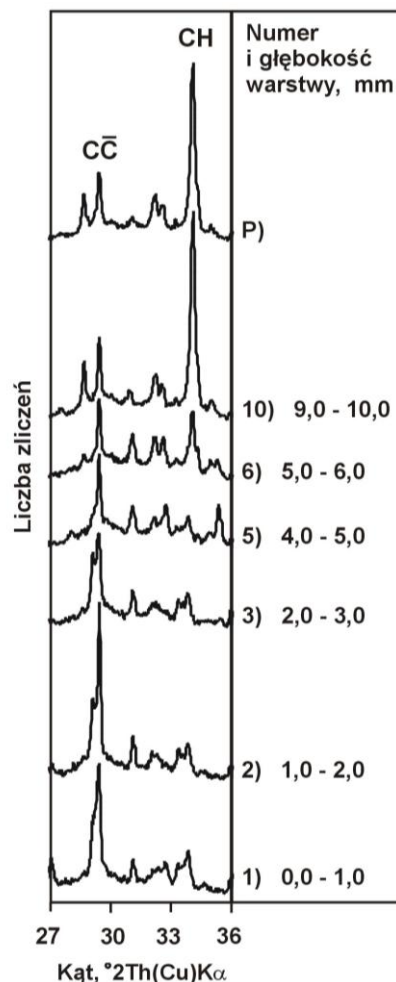


Rys. 2. Maski wybranych zdjęć SEM-BSE.
Fig. 2. Masks of chosen SEM-BSE pictures.

W celu zidentyfikowania zauważonego białego osadu oraz potwierdzenia głębokości rozpuszczania portlandytu wykonano dodatkowo rentgenowskie badania składu fazowego, które ujęto na rys. 3. Wyniki badań dotyczą zaczynów cementowych próbki poddanej działaniu roztworu NH_4Cl oraz próbki porównawczej. Widmo otrzymane z próbki porównawczej oznaczono literą P. Przy wykresach umieszczono zakresy położenia względem brzegu analizowanych warstw materiału pobranego z próbki narażonej na działanie chlorku amonu. W analizowanym zakresie kątowym znajdują się główne refleksy portlandytu CH i kalcytu $\text{CC}\bar{\text{C}}$. Związki te zostały

wybrane, ponieważ przyjęto, że w zasadniczym stopniu wiążą jony wapnia wyrugowane ze zdekalcyfikowanych faz zaczynu. Założenie to wynika ze sposobu przygotowania próbek i prowadzenia badań w warunkach napowietrznych (ścieranie, SEM, XRD).

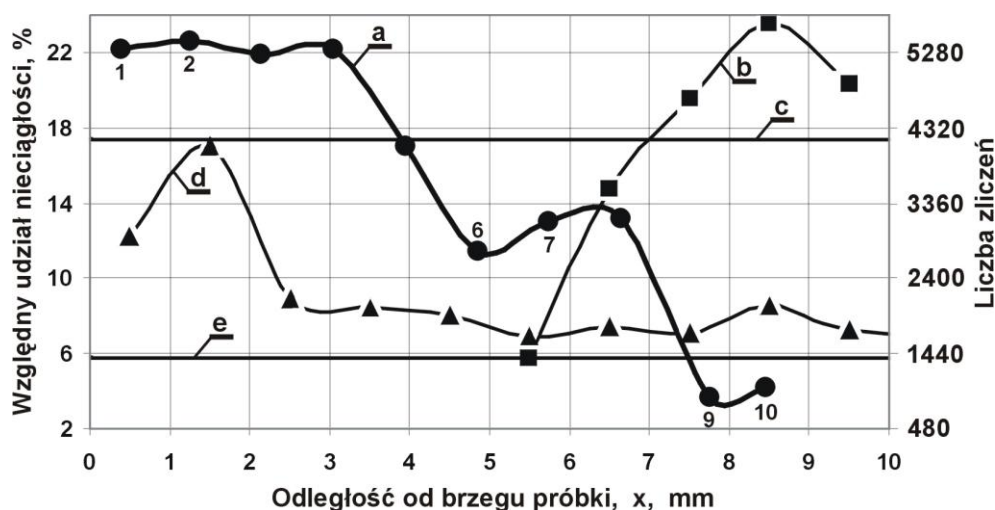
Na rentgenogramach nie stwierdzono obecności portlandytu w warstwach 1 \div 5. Od głębokości $x = 0,0 \text{ mm}$ do około $x \approx 5,8 \text{ mm}$ CH nie występował w próbce poddanej działaniu NH_4Cl . Natomiast kalcyt był obecny na całej jej głębokości, a najwyższe refleksy tej fazy występowały w warstwach położonych najbliżej brzegu próbki.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie.
Fig. 3. X-ray diffractograms.

4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Na rys. 4 wykres *a* ujmuje procentowy rozkład udziału nieciągłości otrzymany w wyniku zliczenia pól obiektów (nieciągłości) względem całkowitej powierzchni obrazu binarnego.



Rys. 4. Rozkład: a) udziału nieciągłości, b) zawartości portlandytu, c) pierwotnej zawartości portlandytu, d) zawartości kalcytu, e) pierwotnej zawartości kalcytu.

Fig. 4. The distribution of: a) discontinuities fraction, b) portlandite content, c) primary portlandite content, d) calcite content, e) primary calcite content.

Odcięte odpowiadają wartościom średnim obliczonym z zakresu głębokości każdego obszaru wykonanego obrazu określonego względem brzegu próbki poddanej działaniu NH_4Cl . Cyfry przy punktach wykresu *a* oznaczają numery obrazów przedstawionych na rys. 2.

Ze względu na uśrednianie zsumowanej wartości pól nieciągłości w obszarze każdego obrazu, kształt wykresu nie zawsze korespondował ze zmianami na zdjęciach. Analizę utrudniały nie tylko elementy struktury takie jak rysy i wolne przestrzenie powstałe w czasie hydratacji, ale również automatycznie zaznaczone artefakty i wtórne fazy stałe. Pomimo tego zauważono, że w strefie brzegowej – do współrzędnej $x = 3900 \mu\text{m}$, porowatość kapilarna była największa, wynosiła około 23% i stanowiła jedyny rodzaj nieciągłości. Można uznać stały rozkład udziału nieciągłości, który wskazuje, że w strefie tej nie występuje zasadnicza faza – portlandyt. Zastosowane powiększenie obszaru próbki było zbyt małe, aby uwiarygodniła się mikroporowatość powstała na skutek rozkładu innych faz. Ponieważ dekalcyfikacja fazy C-S-H powoduje powstanie jedynie porów mniejszych od 3 nm [8], więc należy sądzić, że za wygląd mikrostruktury, a w szczególności obecność porów kapilarnych, odpowiada istnienie lub brak portlandytu. Spostrzeżenie to potwierdza porównanie wymiarów porów kapilarnych i obszarów zawierających portlandyt. Pory kapilarne przyjmują średnice $50 \text{ nm} \div 10 \mu\text{m}$ [9], natomiast portlandyt tworzy zblokowane kryształy i skupienia ziaren krystalicznych o średnicach rzędu $1 \div 10 \mu\text{m}$ [12].

Na rys. 4 zamieszczono także wykresy *b* ÷ *e* charakteryzujące rozkłady wzdłuż normalnej do brzegu zawartości portlandytu i kalcytu, otrzymane na podstawie widm

dyfrakcyjnych (rys. 3). Uwzględniono refleksy portlandytu i kalcytu o najwyższych (100%) intensywnościach charakteryzowanych wartościami kątowymi, odpowiednio $34,089$ i $29,406$ $^{\circ}2\text{Th}(\text{Cu})\text{K}\alpha$. Punkty wykresów *b* i *d* umiejscowione zostały na średnich głębokościach warstw mierzonych od brzegu próbki. Wysokość refleksów reprezentuje liczba zliczeń po odjęciu liczby zliczeń tła widm rentgenowskich. Postępowanie to jest zgodne z ogólną zasadą ilościowej analizy mieszanin faz krystalicznych według podstawowej zależności [2]

$$I_m = \frac{K_m \cdot w_m}{\bar{\mu}^*}, \quad (2)$$

gdzie: I_m – intensywność promienia rentgenowskiego odbitego od danej płaszczyzny hkl minerału m ; K_m – stała poszczególnych refleksów; w_m – procent wagowy minerału w mieszaninie; $\bar{\mu}^*$ – średni liniowy współczynnik masowy absorpcji – $\bar{\mu}^* = \mu/\rho$; ρ – gęstość minerału.

Przebieg wykresu *b* potwierdził brak portlandytu w warstwie zaczynu od brzegu $x = 0$ do głębokości $x = 5,0 \div 6,0$ mm. Na zdjęciu mikroskopowym w punkcie $x = 5,8$ mm widać front degradacji, który zaznaczył się również na rys. 1 jako granica między zewnętrzną strefą jaśniejszą, a nieuszkodzoną wewnętrzną – ciemniejszą.

Zdjęcia SEM-BSE świadczą, że na głębokości od 7,4 mm do 5,8 mm porowatość kapilarna wzrosła w kierunku brzegu, natomiast rentgenogramy wskazują na rozpuszczanie portlandytu w tym obszarze. Jednak tych

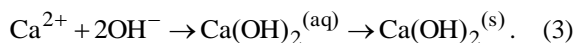
zjawisk nie można potwierdzić rozkładem nieciągłości przedstawionym na rys. 4, ponieważ wykres ujmuje także inne defekty struktury (rysy, pustki), które również zostały wliczone do całkowitego udziału (np. rys. 2, obraz 7).

Na głębokości $x = 7,4 \div 10,0$ mm nastąpiło nagłe zmniejszenie się nieciągłości do wartości około 3%, znacznie odbiegającej od porowatości zdegradowanej strefy brzegowej wynoszącej około 23%.

Nagle zmniejszenie się nieciągłości można wytłumaczyć podwyższoną zawartością portlandytu w stosunku do pierwotnej jego zawartości w zaczynie – wykresy *b* i *c*.

Przebieg zmian porowatości wskazuje, że dyfuzja jonów Ca^{2+} z miejsca rozpuszczania portlandytu mogła odbywać się nie tylko w kierunku brzegu, jak spodziewano się wcześniej tworząc model procesu dekalcyfikacji [13], ale także w przeciwną stronę.

Najprawdopodobniej portlandyt został wytrącony z nadmiaru wodorotlenku wapnia, który z kolei powstał na skutek reakcji wolnych jonów wapnia z dostępnymi w tej strefie jonami OH^-



Nadmiar wolnego wapnia – związku wysoce reaktywnego, przyczynił się do utworzenia kalcytu



Wypełnienie nieciągłości wytrąconym osadem kalcytu i portlandytu jest widoczne na obrazach 9 i 10 – rys. 2.

Duży wzrost zawartości kalcytu wystąpił od miejsca zaniku portlandytu w kierunku brzegu próbki, a szczególnie na głębokości $1,0 \div 2,0$ mm – wykres *d* na rys. 4. Jednak obserwacje przełamu w większych powiększeniach pod mikroskopem nie wskazywały na zajmowanie otwartych porów kapilarnych przez ten związek. W przeciwnym wypadku rzeczywista porowatość kapilarna strefy brzegowej byłaby wyższa.

Przebieg wykresu *d* na rys. 4 sugeruje, że po wyjęciu próbki z roztworu NH_4Cl przerwano dyfuzję jonów wapnia, które zgromadziły się w największej ilości w warstwach przybrzegowych – do głębokości 2,0 mm.

Oprócz transportu dyfuzyjnego, jony Ca^{2+} mogły również zostać przeniesione w to miejsce wraz z wyparowującą wodą (tzw. „wick action”). Prawdopodobna jest również obecność jonów wapnia pochodzących z dekalcyfikacji fazy C-S-H w tej strefie. Ponadto na skutek ułatwienia powstającego w reakcji (1) NH_3 , do nieciągłości wniknęło powietrze powodując związanie wapnia w kalcyt według równania (4).

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały wzrost porowatości zaczynu cementowego w brzegowej strefie próbki poddanej działaniu roztworu NH_4Cl . Na podstawie analiz makroskopowych, mikroskopowych i fazowych wykazano, że po upływie 25 dób immersji w substancji agresywnej front degradacji powstał w średniej odległości ok. 5,8 mm od brzegu. Front degradacji charakteryzował się:

- wyraźną granicą między jasną – uszkodzoną, a wewnętrzną – ciemną częścią przełamu;
- na zdjęciach SEM-BSE zauważalną zmianą mikrostruktury,
- według badań XRD zanikiem portlandytu aż do brzegu próbki.

Stwierdzono, że zasadnicze zmiany struktury wiązały się ze zmianami zawartości portlandytu.

Na obrazach mikroskopowych zauważono efekty wymycia portlandytu. Zanik tego składnika został potwierdzony badaniami składu fazowego. Uznano, że zmiany porowatości kapilarnej stanowiły wyznacznik postępu procesu dekalcyfikacji zaczynu.

Wzrost porowatości w przybliżeniu odpowiadał procentowej zawartości portlandytu w zhydratyzowanym zaczynie ze zwykłego cementu portlandzkiego.

Po rozpuszczeniu portlandytu dyfuzja jonów wapnia następowała zarówno w stronę brzegu próbki, jak i strefy wewnętrznej zaczynu.

Dwutlenek węgla z powietrza wchodził w reakcje z wydostającymi się jonami wapnia tworząc w brzegowych porach słabo rozpuszczalny węglan wapnia, który ograniczał drogę wnikania substancjom agresywnym z zewnątrz.

Uzyskano dobrą korelację wyników badań wykonywanych w elektronowym mikroskopie skaningowym oraz dyfraktometrze rentgenowskim. W tych badaniach zastosowano bardzo zróżnicowane wymiarowo próbki. Rozdrobniony zaczyn do badań rentgenowskich pochodził z warstw zebranych z powierzchni ok. 385 cm^2 , natomiast obserwacje mikroskopowe przełamu przeprowadzono na szerokości 0,63 mm drogi dyfuzji.

Komputerowa analiza obrazu umożliwiła określenie stopnia uszkodzenia struktury matrycy zhydratyzowanego zaczynu cementowego poddanego korozji lугującej. Wyznaczenie nieciągłości odbywało się automatycznie w sposób obiektywny [3]. Obecnie uważa się, że komputerowa analiza obrazu stanowi najbardziej niedrogi metodę ilościowego opisu mikrostruktury. W pracy [5] postuluje się nawet odejście od pomiarów wielkości porów porozymetrami rtęciowymi, które nie gwarantują zadowalających wyników.

CHANGES OF THE CEMENT PASTE STRUCTURE UNDER DECALCIFICATION

Summary: The changes of ordinary Portland cement paste structure caused by interaction with ammonium chloride solution, which is present in coke sewage, are described. The aggressive immersion of specimen lasted for 25 days into saturated solution of NH_4Cl . The X-ray examinations of phase composition pointed at portlandite decrease and its disappearance at the edge of the specimen. Discontinuities of the cement paste matrix caused by the portlandite amount changes determined from the polished section observations into scanning electron microscope using backscattered electrons with application of image analysis.

Literatura

- [1] Biczók I. *Concrete corrosion. Concrete protection*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972
- [2] Bolewski A. – red. *Wybrane zagadnienia z zakresu metodyki badań mineralów i skal*. Wyd. IV. Studia podyplomowe. Materiały, nr 30. AGH, Kraków 1974
- [3] Brandt A.M., Kasperkiewicz J. – red. *Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych*. IPPT-PAN, Warszawa 2003
- [4] Carde C., François R. *Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement paste*. *Cement & Concrete Composites* 21 (1999) 181-188
- [5] Diamond S. *Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distribution in cement-based materials*. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1517-1525
- [6] Gérard B. *Simplified modeling of calcium leaching of concrete in various environments*. *Matériaux et Constructions* 35 (2002) 632-640
- [7] Janosz-Rajczyk M. *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych*. Seria Monografie, nr 102. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2004
- [8] Mainguy M. i in. *Modelling of leaching in pure cement paste and mortar*. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 83-90
- [9] Rusin Z. *Technologia betonów mrozoodpornych*. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2002
- [10] Russ J.C. *The Image Processing Handbook, 3rd Ed.* CRC Press LLC, North Carolina 1999
- [11] Scrivener K.L. *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantifications*. *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) 935-945
- [12] Skalny J. i in. – Ed. *Calcium Hydroxide in Concrete*. Special Volume of Materials and Science of Concrete. The American Ceramic Society, USA 2001
- [13] Słomka-Słupik B., Zybura A. *Działanie ścieków koksowniczych na beton obiektów ochrony środowiska*. XV Konferencja N-T „KONTRA 2006”. Ochrona przed Korozją 5s/A/2006 141-148
- [14] Soille P. *Morphological Image Analysis. Principles and Applications. 2nd Ed.* Springer, Germany 2003/2004
- [15] Yang R., Buenfeld N.R. *Binary segmentation of aggregate in SEM image analysis of concrete*. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 437-441
- [16] Zhao H., Darvin D. *Quantitative backscattered electron analysis of cement paste*. *Cement and Concrete Research* 22 (1992) 695-706
- [17] Zhou W., Wang Z.L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*. Springer Science & Business Media, New York, USA 2007