

Teresa STRYSZEWSKA\*

Politechnika Krakowska

## WPLYW PYŁU KRZEMIONKOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I ODPORNOŚĆ ZAPRAW Z CEMENTU HUTNICZEGO

**Streszczenie.** Dodatek pyłu krzemionkowego do cementu hutniczego korzystnie wpływa na wytrzymałość początkową betonu oraz poprawia jego chemiczną odporność poprzez modyfikację struktury i zmianę produktów powstających w procesie hydratacji. W referacie przedstawiono wyniki badań wpływu pyłu na wytrzymałość, szczelność i odporność na działanie środowisk kwaśnych zapraw z cementu hutniczego. Stwierdzono, że optymalny dodatek pyłu  $\text{SiO}_2$  wynosi 5% masy cementu.

## EFFECT OF THE SILICA FUME ON THE PROPERTIES OF MORTARS WITH BLAST-FURNACE CEMENT

**Summary.** Addition of silica fume to blast-furnace cement has advantageous influence on early strength of concrete and improves its chemical resistance by modification of the structure and change of products formed during hydration. The paper presents test results of the influence of the silica fume on strength, permeability and resistance to action of acid media of mortars made of blast-furnace cement. It has been found that the optimum-added quantity of silica fume was 5% cement mass.

### 1. Wprowadzenie

Połączenie cementu hutniczego i pyłu krzemionkowego stwarza możliwość uzyskania tworzyw o wysokich parametrach użytkowych. Podstawowe właściwości tych tworzyw są wypadkową wpływów pyłu krzemionkowego i zmielonego żużla wielkopieczowego. Wpływ pyłu krzemionkowego jest dominujący, co jest związane z jego bardzo wysoką aktywnością pucolanową w porównaniu z niską aktywnością hydrauliczną żużli [1]. Dodatek pyłu krzemionkowego do cementu hutniczego korzystnie wpływa na wytrzymałość początkową

\* Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Maria Fiertak.

betonu oraz poprawia jego chemiczną odporność poprzez modyfikację struktury i zmianę produktów powstających w procesie hydratacji. Stwierdzono, że produktami hydratacji jest żelowa faza CSH, hydrogelenit i hydrogranaty, natomiast w małej ilości występuje wodorotlenek wapniowy i ettringit [2, 3].

## 2. Cel zrealizowanych badań

Szeroko opisane w literaturze krajowej korzyści wynikające z zastosowania pyłu krzemionkowego do zapraw i betonów wykonanych na bazie cementu portlandzkiego skłoniły mnie do przeprowadzenia wstępnych badań dotyczących możliwości modyfikacji tym dodatkiem betonów i zapraw wykonanych na cemencie hutniczym.

W związku z powyższym celem prowadzonych badań było określenie wpływu pyłu krzemionkowego na: wytrzymałość zapraw z cementu hutniczego po 28 i 90 dobach dojrzewania, szczelność zapraw, właściwości ochronne spoiwa w stosunku do stali zbrojeniowej, odporność zapraw na działanie środowiska kwaśnego o agresywności średniej i silnej wg PN 80/B-01800 oraz mikrostrukturę i skład fazowy zaczynu z cementu hutniczego.

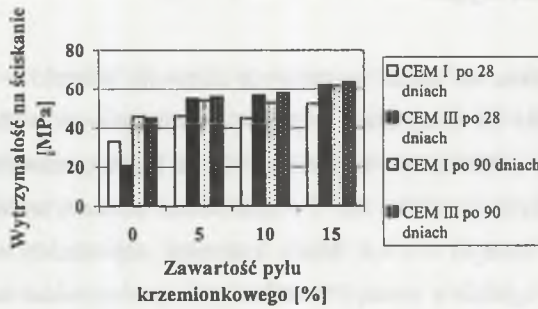
## 3. Badania wytrzymałościowe

Do badań wytrzymałościowych przygotowano próbki o wymiarach 4x4x16 cm z zaprawy normowej z CEM IIIA 32,5 i CEM I 32,5 z dodatkiem pyłu krzemionkowego w ilości: 5, 10 i 15% masy spoiwa. Wykonane próbki dojrzewały w warunkach laboratoryjnych 28 i 90 dni, a następnie poddano je badaniom wytrzymałości na ściskanie wg pr EN 12390-3:1999.

Uzyskane wyniki badań dotyczące wytrzymałości zapraw (wartości średnie z 6 pomiarów) przedstawiono na rys.1.

Analizując przedstawione wyniki badań, należy stwierdzić, że:

- wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego i hutniczego tej samej klasy jest porównywalna dopiero po 90 dniach dojrzewania,
- dodatek pyłu krzemionkowego w ilości 5% masy cementu w zaprawach z CEM III powoduje wyraźny, wynoszący 42 % wzrost wytrzymałości 28-dniowej. Jest on wynikiem przyspieszenia reakcji pucolanowej, zachodzącej bardzo szybko w początkowym etapie dojrzewania zaczynu. W przypadku zapraw z CEM I przyrost ten wynosi 28 %,
- zwiększenie udziału pyłu krzemionkowego w zaprawach do 10 i 15 % nie powoduje już większych zmian w przyroście wytrzymałości badanych tworzyw.

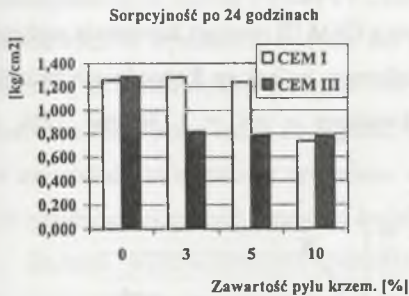


Rys. 1. Wpływ zawartości pyłu krzemionkowego na wytrzymałość zapraw z CEM I i CEM III po 28 i 90 dobach dojrzewania

Fig. 1. Influence of silica fume on strength of mortars of CEM I and CEM III

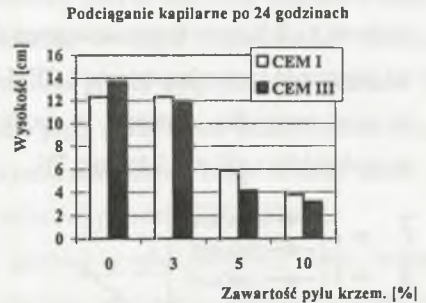
#### 4. Szczelność

Szczelność zapraw modyfikowanych pyłem krzemionkowym w ilości 3, 5 i 10 % masy cementu została wyznaczona na podstawie badania podciągania kapilarnego i sorpcyjności.



Rys. 2. Sorpcyjność zapraw

Fig. 2. Sorption of mortars of CEM I and CEM III



Rys. 3. Podciąganie kapilarnie zapraw

Fig. 3. Viscosity of mortars of CEM I and CEM III

Uzyskane wyniki są przedstawiono na rysunku 2 i 3. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że: dodatek pyłu krzemionkowego w ilości 5 i 10 % masy cementu do zapraw wykonanych z CEM III trzykrotnie zmniejsza podciąganie kapilarnie i prawie dwukrotnie sorpcyjność badanych tworzyw.

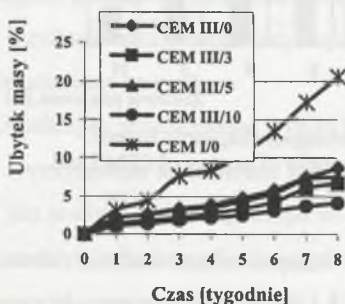
## 5. Badania korozyjne

Elementy próbne do badań korozyjnych stanowiły beleczki o wymiarach 1x1x6 cm z zaprawy z CEM III modyfikowane pyłem krzemionkowym w ilości 3, 5, i 10% masy cementu. Próbkę „świadkowe” wykonano z CEM I. Przygotowane próbki dojrzewały w warunkach laboratoryjnych 28 dni. Po tym czasie beleczki umieszczono w roztworach wodnych o pH równym 1 i 4,5. Media korozyjne odpowiadały agresywności kwasowej stopnia  $m_a$  i  $h_a$ , zgodnie z normą PN 80/B-01800. Utrzymywano stały odczyn roztworów, wymieniając je co 48 godzin.

Zmiany masy próbek w czasie (wartości średnie z 6 pomiarów) w zależności od stopnia agresywności środowiska i składu badanych zapraw przedstawiono na rys. 4 i 5.

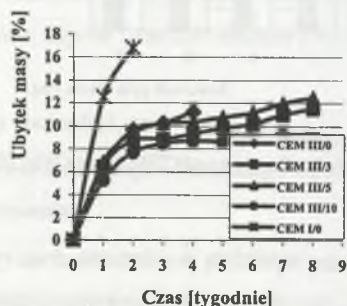
Badania korozyjne dotyczące wpływu pyłu krzemionkowego na tworzywa cementowe wykonane z CEM III wykazały, że:

- dodatek pyłu krzemionkowego do cementu hutniczego wyraźnie zwiększył odporność zapraw na działanie środowiska kwaśnego,
- największą odpornością korozyjną wykazały się próbki wykonane z cementu hutniczego z dodatkiem pyłu krzemionkowego w ilości 10% masy spoiwa. Średnie ubytki masy wyniosły 4,1 w roztworze o pH = 4,5 i 9,3 % w roztworze pH = 1,
- dodatek 3 i 5 % pyłu krzemionkowego do zapraw z CEM III również korzystnie wpłynął na odporność korozyjną zapraw z CEM III, spadek masy próbek po 8 tygodniach badania w tym przypadku wynosił: w środowisku kwaśnym o pH = 1 średnio 12%, a w środowisku o pH = 4,5 średnio 7%.



Rys. 4. Ubytek masy próbek w środowisku kwaśnym o pH = 4,5

Fig. 4. Loss in weight in acid medium of pH = 4,5



Rys. 5. Ubytek masy próbek w środowisku kwaśnym o pH = 1

Fig. 5. Loss in weight in acid medium of pH = 1

## 6. Badania właściwości ochronnych otuliny dla stali zbrojeniowej

Właściwości ochronne otuliny z zaczynu cementowego zależą między innymi od zawartości  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w spoiwie. Zachodzi więc obawa, czy dodatek pyłu krzemionkowego, w wyniku którego wiązana jest część wapna, nie spowoduje utraty właściwości ochronnych zapraw z cementu hutniczego, a tym samym nie będzie wpływać na korozję wkładek stalowych. Badania odczynu wyciągu wodnego z zapraw z CEM III z pyłem wykazały, iż spada on poniżej wartości  $\text{pH}=11,5$ ; a więc poniżej granicznej wartości warunkującej stan pasywny stali (patrz tabela 1).

Tabela 1

Odczyn wyciągu wodnego badanych spoiw

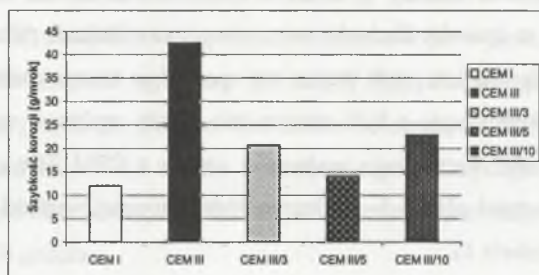
Rodzaj otuliny	CEM I	CEM III/0	CEM III/3	CEM III/5	CEM III/10
pH wyciągu wodnego (spoiwo : woda =1:10)	12,5	11,6	11,4	11,2	11,0

Przeprowadzono więc badania właściwości ochronnych zapraw z CEMI i CEMIII, zawierających pył krzemionkowy metodą elektrochemiczną, wg normy PN-86/B-01810 i metodą grawimetryczną. Uzyskane krzywe pasywacji spełniały warunki wymienionej wyżej normy. Metodą grawimetryczną badano korozję wkładek stalowych niezabezpieczonych oraz zabezpieczonych otuliną z CEM I i CEM III. Elementy próbne stanowiły beleczki z zapraw normowych o wymiarach  $4 \times 4 \times 16$  cm z umieszczoną wewnątrz odrdzewioną i zważoną wkładką ze stali zwykłej  $\phi$  5 mm. Tak przygotowane próbki były poddane działaniu 5% roztworu NaCl przez okres 20 tygodni, a następnie pręty pozbawiono otuliny, odrdzewiono w amoniakalnym roztworze cytrynianu sodu i wyznaczono ubytki masy. Wyniki badań po 20 tygodniach ekspozycji (wartości średnie z 6 pomiarów) przedstawiono na rys.6.

Badania elektrochemiczne potencjałów i gęstości prądu pasywacji oraz badania grawimetryczne wykazały, iż pomiar odczynu wyciągu wodnego z zapraw i betonów nie odzwierciedla w pełni pH cieczy porowej. Uzyskane wyniki są zaniżone w stosunku do tych, które zapewniają stan pasywny stali. Analizując uzyskane wyniki, należy stwierdzić, że:

- modyfikacja zapraw z cementu hutniczego pyłem krzemionkowym korzystnie wpływa na właściwości ochronne w stosunku do stali zbrojeniowej, gdyż szybkość korozji maleje 40÷60 razy w stosunku do stali niezabezpieczonej,
- najbardziej korzystna okazała się modyfikacja CEM III pyłem krzemionkowym w ilości 5% masy cementu,

- badania elektrochemiczne wg PN-86/B-01810 pozwoliły uzyskać krzywe pasywacji, świadczące, iż wszystkie badane zaprawy mają właściwości ochronne w stosunku do stali.

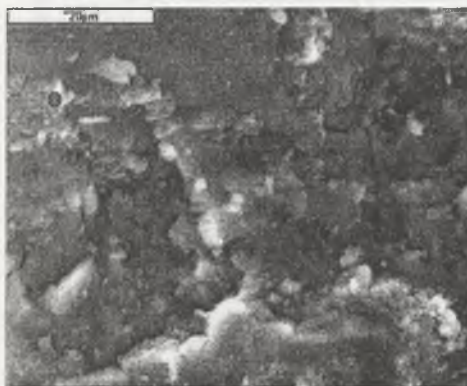


Rys. 6. Zależność szybkości korozji zbrojenia od rodzaju otuliny

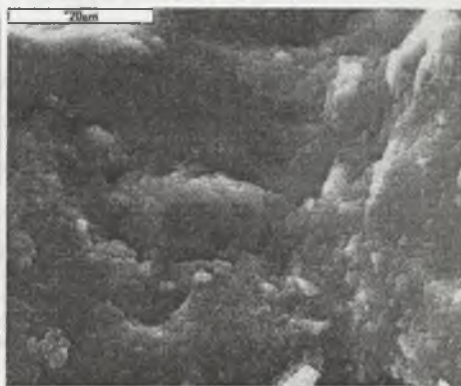
Fig. 6. Relationship between corrosion rate of reinforcement and kind of lagging

## 7. Mikrostruktura zaczynów modyfikowanych pyłem krzemionkowym

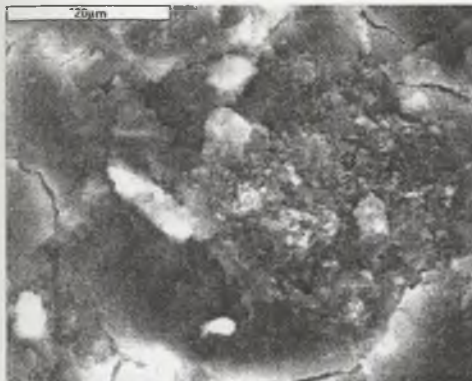
Mikrostrukturę badanych zapraw z cementu hutniczego modyfikowanego pyłem krzemionkowym zobrazowano na rys. 7 ÷ 10. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego wykazują, iż struktura zaczynów z 5 % dodatkiem pyłem jest bardziej szczelna (por. rys 7 oraz rys.8). Badania za pomocą sondy rentgenowskiej pozwoliły zidentyfikować w zaczynach modyfikowanych pyłem krzemionkowym hydrogranaty, które widoczne są na rys. 10. Zwiększoną szczelnością oraz obecnością w fazie C-S-H słabo reaktywnych hydrogranatów można tłumaczyć wzrost odporności zapraw z CEM III modyfikowanych pyłem krzemionkowym na działanie środowisk agresywnych.



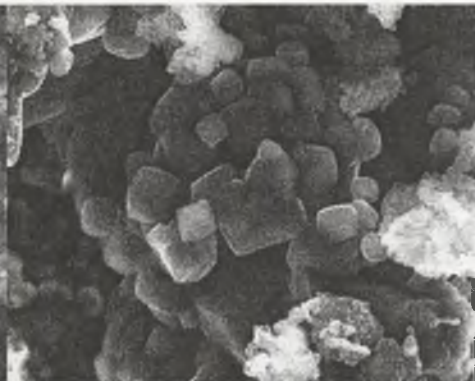
Rys. 7. Zaczyn z cementu hutniczego  
Fig. 7. Cement paste made of CEM III



Rys. 8. Zaczyn z cementu hutniczego z 5% SF  
Fig. 8. Cement paste made of CEM III with 5% SF



Rys. 9. Zaczyn z cementu hutniczego z 10% SF  
Fig. 9. Cement paste made of CEM III  
with 10%SF



Rys. 10. Hydrogranaty w zaczynie z 5% SF  
Fig. 10. Hydrogranats in cement paste with 5% SF

## 8. Podsumowanie

W podsumowaniu należy podkreślić, że modyfikacja cementu hutniczego pyłem krzemionkowym pozwala na otrzymanie kompozytów o wyższej wytrzymałości początkowej i końcowej oraz o podwyższonej odporności na działanie środowisk agresywnych i korzystniejszych właściwościach ochronnych w stosunku do stali zbrojeniowej. Przeprowadzone wstępne badania dotyczące zapraw wykazały, iż optymalna zarówno ze względów wytrzymałościowych, jak i właściwości ochronnych jest modyfikacja cementu hutniczego pyłem krzemionkowym w ilości 5% masy CEM III.

## LITERATURA

1. Bágel L.: Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume. *Cement and Concrete Research*, Volume 28, Issue 7, July 1998, p. 1011-1022.
2. Magee B. J., Alexander M. G.: Durability performance of concrete containing condensed silica fume, *Cement and Concrete Research*, Volume 29, Issue 6, June 1999, p. 917-922.

3. Mitchell D. R.,G., Hinczak I and R. A. Day: Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. Cement and Concrete Research, Volume 28, Issue 11, November 1998, p. 1571-1584.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Stefania Grzeszczyk

### Abstract

This paper deals with the results of research on cement slag system modified by silica fume. The basic properties of these mortars depend on influence of slag and silica fume. The effect of silica fume is dominant because the silica fume is more active mineral additive in binding system than slag. The additive of silica fume to cement slag changes its mechanical properties (especially initial compressive) and chemical resistance. The main products of hydration of binder systems are CSH gel, hydrogelenit and hydrogarnet. Silica fume contributes to the denser pore structure. The results obtained showed that optimal portion is 5% silica fume of mass CEM III.