

Beton z proszków reaktywnych z zastosowaniem cementu hutniczego

Reactive powder concrete with the blastfurnace slag cement

Grzegorz Janus^{1,2}, Stefania Grzeszczyk^{1,*}

¹ Opole University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Katowicka str. 48, 45-061 Opole, Poland

² Łukasiewicz Research Network - Institute of Ceramics and Building Materials, Material, Process and Environmental Engineering Division, Oświęcimska str. 21, 45-641 Opole, Poland

*Corresponding author: S. Grzeszczyk, e-mail: s.grzeszczyk@po.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań betonu z proszków reaktywnych [BPR], otrzymanego z wykorzystaniem cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N LH/HSR/NA zawierającego około 60 % mas. granulowanego żużla wielkopieczowego. Optymalizację składu mieszanki betonowej, mającą na celu uzyskanie największego stopienia upakowania cząstek w kompozycie, przeprowadzono w oparciu o krzywą optymalnego uziarnienia Funka. Mały stosunek wody do spoiwa równy 0,2, uzyskano poprzez stosowanie superplastyfikatora polikarboksyłanowego. Wykazano, że jest możliwe uzyskanie, bez obróbki termicznej, betonu BPR z zastosowaniem cementu hutniczego, zawierającego 2,0% obj. włókien stalowych, o wytrzymałości na ściskanie około 200 MPa i wytrzymałości na zginanie 56,7 MPa, po 180 dniach dojrzewania. Nasiąkliwość tego betonu wynosi tylko 2,4%, a wyniki badań mrozoodporności, pozwalają ocenić mrozoodporność tego betonu jako bardzo dobrą wg normy SS 13 72 44. BPR ma zwartą mikrostrukturę, a zidentyfikowana faza C-S-H wykazuje mały stosunek C/S.

Słowa kluczowe: beton z proszków reaktywnych, cement hutniczy, wytrzymałość, mikrostruktura

Summary

The paper presents the results of tests of the reactive powder concrete [RPC] obtained from the CEM III/A 42.5 N LH/HSR/NA blast furnace slag cement, containing about 60 % of granulated blast furnace slag. The optimisation of the concrete mix composition, aimed at obtaining the largest particle packing in the composite, was carried out based on Funk's optimal particle size distribution curve. A low water to binder ratio of 0.2 was obtained by using a superplasticiser based on polycarboxylates. It has been shown that it is possible to obtain, under normal conditions, RPC with the use of slag cement, containing 2.0% vol. of steel fibres, with a compressive strength of about 200 MPa and a flexural strength of about 57 MPa, after 180 days of curing. The water absorption of this concrete is only 2.4%, and the results of freeze-thaw resistance tests allow to assessing the freeze-thaw resistance of this concrete as very good, according to the standard SS 13 72 44. RPC has a compact microstructure and the identified C-S-H phase shows a low C/S ratio.

Keywords: reactive powder concrete, blast furnace cement, strength, microstructure

1. Wprowadzenie

Wieloletnie badania trzech francuskich firm: Lafarge, Bouygues, Rhodia przy współpracy z wieloma ośrodkami naukowymi doprowadziły do opracowania technologii betonów z proszków reaktywnych [BPR] (1). Beton z proszków reaktywnych jest kompozytem zaliczanym do Betonów Ultra Wysokowartościowych [BUWW], a ściślej do Betonów Ultra Wysokowartościowych Zbrojonych Włóknami [BUWWZW]. BPR to kompozyt, o zaawansowanych właściwościach mechanicznych, którego wytrzymałość na ści-

1. Introduction

Many years of research by three French companies [Lafarge, Bouygues, Rhodia], in cooperation with many scientific centres, have led to the development of reactive powder concrete [RPC] technology (1). Reactive powder concrete is a composite classified as UHPC, or more precisely as UHPFRC [Ultra High Performance Fibre Reinforced Concrete]. RPC is a composite with advanced mechanical properties, with a compressive strength of up to 800 MPa, when appropriate components and curing technology are utilised

skanie osiąga nawet 800 MPa, przy zastosowaniu odpowiednich składników i technologii pielęgnacji (2). Zbrojenie BPR krótkimi, cienkimi mikrowłóknami stalowymi, w ilości około 2,0% obj., pozwala także uzyskać dużą wytrzymałość na zginanie, rozciąganie, dużą odporność na uderzenia i niezwykłą trwałość.

Zawartość cementu, w BPR, jest duża i wynosi od 700 do aż 1000 g/m³ (3, 4). Tak duża zawartość cementu i frakcji drobnych, głównie pyłów krzemionkowych wymaga stosowania dużych dodatków superplastyfikatora, najnowszej generacji (5).

W betonach z proszków reaktywnych należy stosować kruszywo drobne o maksymalnym wymiarze ziaren do 600 μm (2). Eliminacja kruszywa grubego, a nawet części frakcji piasku, podyktowana była chęcią ograniczenia negatywnego wpływu strefy przejściowej między kruszywem a matrycą cementową na właściwości kompozytu (2, 6). Wskazane jest stosowanie pyłów krzemionkowych, najkorzystniej w ilości 25% w stosunku do masy cementu. Pozwala to na uzyskanie maksymalnego upakowania cząstek w matrycy cementowej i zapewnia całkowite przereagowanie powstałego portlandytu w czasie hydratacji cementu, z utworzeniem fazy C-S-H (2).

Do otrzymywania betonów BPR najczęściej stosowany jest cement portlandzki CEM I 52,5 R. Nielicznie stosowano inne cemy, takie jak: CEM II i CEM III (7-10), lub cement pucolanowy CEM IV (7). Stosowano także dodatki mineralne do cementu w postaci drobno zmielonych popiołów lotnych i żużli wielkopieczowych (11-19).

Granulowany żużel wielkopieczowy, produkt uboczny w procesie produkcji surówki żelaza, wprowadzany jest do mieszanki BPR jako zamiennik cementu portlandzkiego lub pyłów krzemionkowych (12-19). Zawartość żużla w mieszance betonowej jest bardzo zróżnicowana i waha się od kilku do 40% masy cementu. Ze względu na zmniejszenie zawartości cementu, zwiększa się stosunek w/c. Jednak w większości otrzymanych mieszanek betonowych BPR z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego, stosunek wody do całego spoiwa [w/s] jest mniejszy od 0,2 (12, 13, 16-19). Można przy tym zauważyć, że wraz ze zwiększeniem udziału żużla wielkopieczowego w składzie mieszanki BPR, rośnie zużycie superplastyfikatora (12, 15, 18).

Zamiana części cementu na żużel wielkopieczowy powoduje, że rolę niehydratyzowanych ziaren cementu przejmuje żużel wielkopieczowy, stając się mikro kruszywem w tym betonie.

Yazici i inni (18) wykazali, że zastosowanie 10% popiołów lotnych i 10% żużli wielkopieczowych w zamian za 20% cementu w BPR, pozwala na uzyskanie większych wytrzymałości, w porównaniu do BPR wzorcowego, bez udziału tych dodatków mineralnych. Autorzy ci wykazali również, że zwiększenie ilości żużla wielkopieczowego do 40 % mas. w składzie mieszanki BPR, pozwala na uzyskanie betonu o lepszych, bądź porównywalnych właściwościach mechanicznych w porównaniu do wzorcowego BPR (16). Jednak wg autorów pracy (13), wprowadzenie 40% mielonych żużli wielkopieczowych, w zamian za część cementu, pozwoliło na uzyskanie BPR o wytrzymałości na ściskanie zaledwie 89 MPa, po 28 dniach dojrzewania w warunkach normalnych.

(2). Reinforced RPC with short thin steel microfibres, at around 2.0% vol., also achieves high flexural strength, tensile strength, high impact resistance and extraordinary durability.

The cement content of RPC is significant and ranges from 700 to 1000 kg/m³ (3, 4). Such a high content of cement and fine fractions, mainly silica fume, requires the use of the new generation superplasticiser in larger amounts (5).

For reactive powder concrete, fine aggregate with maximum particle size, up to 600 μm, should be used (2). The elimination of large aggregate, or even part of the sand fraction, was dictated by the elimination of the transition zone between the aggregate and cement matrix (2, 6). It is advisable to use silica fume, preferably in the amount of 25% in relation to the mass of cement. This allows to obtain maximum packing of the particles in the cement matrix and ensures complete reaction of the portlandite formed during cement hydration, with the formation of the C-S-H phase (2).

For RPC concrete, Portland cement CEM I 52.5 R is most commonly used. Few other types of cement were used, such as: CEM II and CEM III (7-10) or pozzolanic cement CEM IV (7). Mineral additions were also used to cement in the form of finely ground fly-ash and blast-furnace slag (11-19).

Granulated blast-furnace slag, a by-product from the pig iron production process, is introduced into the RPC mix as a substitute of Portland cement or silica fume (12-19). The slag content in the concrete mix varies greatly and ranges from a few to 40% of the mass of the cement. Due to the reduction of the cement content, the w/c ratio is higher. However, in the majority of RPC concrete mixes, obtained with the addition of granulated blast-furnace slag, the ratio of water to the whole binder [w/b] is lower than 0.2 (12, 13, 16-19). It can be noted that with the increase in the share of blast-furnace slag in the RPC mix, the consumption of the superplasticiser increases (12, 15, 18).

The conversion of a part of cement into blast-furnace slag causes that the role of non-hydrated cement particles is taken over by the blast-furnace slag, becoming a micro aggregate in this concrete.

Yazici et al. (18) have shown that the use of 10% fly-ash and 10% blast-furnace slag in exchange for 20% of cement allows RPC to achieve higher strength, compared to reference RPC, without these mineral additions. These authors have also demonstrated that increasing the content of blast-furnace slag to 40% by mass in the RPC mix composition allows obtaining concrete with better or comparable strength parameters, in comparison to the reference RPC (16). However, according to the authors of the paper (13), the introduction of 40% of ground blast-furnace slag, in exchange for part of the cement, made it possible to obtain RPC with compressive strength of only 89 MPa, after 28 days of curing under normal conditions.

The literature also contains studies on the application of copper slag, obtained during copper smelting (20, 21) and phosphorus slag, which is a by-product of steel production (11), to obtain reactive powder concrete.

W literaturze znaleźć można również badania nad zastosowaniem do otrzymywania betonów z proszków reaktywnych żużli, otrzymanych podczas przetopu miedzi (20, 21) i żużli fosforowych, powstających jako produkt uboczny podczas produkcji stali (11).

W pracy przeprowadzono badania właściwości betonu z proszków reaktywnych, w którym jako spoiwo zastosowano cement hutniczy CEM III/A 42,5 N LH/HSR/NA [CEM III].

2 Materiały

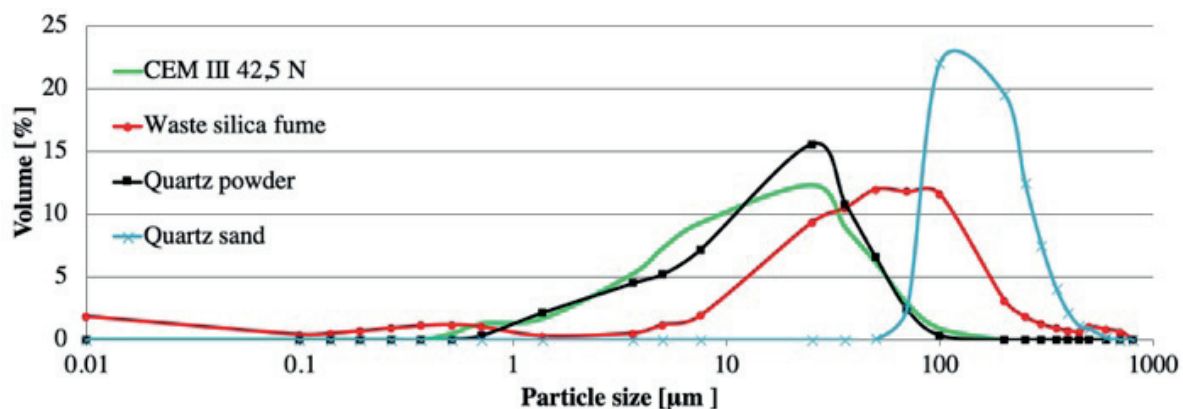
Do przygotowania BPR zastosowano cement hutniczy CEM III, zawierający granulowany żużel wielkopiecowy w ilości około 60% mas. Powierzchnia właściwa cementu wg Blaine'a wynosiła 360 m²/kg. Jako kruszywo stosowano drobno mielony piasek kwarcowy, o uziarnieniu nieprzekraczającym 800 µm. Stosowano odpadowe pyły krzemionkowe oraz mączkę kwarcową. Zawartość SiO₂ w pyłach krzemionkowych wynosiła ponad 90% mas. Mały stosunek wody do spoiwa [w/s = 0,2], uzyskano poprzez stosowanie superplastyfikatora polikarboksylianowego, w ilości 3,0% w stosunku do masy cementu. Stosowano mikrozbrojenie stalowe w postaci włókien stalowych o długości 12 mm i średnicy 0,2 mm.

Skład chemiczny cementu, piasku kwarcowego i mączki kwarcowej podano w tablicy 1.

Optymalizację składu mieszanki betonowej, w celu zwiększenia stopnia upakowania ziaren, przeprowadzono w oparciu o krzywą Funka i Dingera (22), badania składu ziarnowego składników mieszanki BPR oraz doświadczenia autorów pracy (23). Wyniki badań składu ziarnowego cementu, pyłów krzemionkowych, mączki kwarcowej oraz piasku przedstawiono na rys. 1. Skład betonu z proszków reaktywnych przedstawiono w tablicy 2.

3. Metody badań

Skład ziarnowy składników mieszanki BPR określono za pomocą laserowego analizatora cząstek Mastersizer 3000, metodą dyspersji na mokro w zakresie 0,01 - 1000 µm. Jako dyspergatora użyto alkoholu izopropylowego.



Rys. 1. Skład ziarnowy składników mieszanki BPR

Fig. 1. Particle size distribution of the RPC mix components

This study investigated the properties of reactive powder concrete in which the CEM III/A 42.5 N LH/HSR/NA [CEM III] was applied as the binder.

2. Materials

For the preparation of the RPC, blast-furnace cement [CEM III] was used, containing granulated blast-furnace slag in an amount of approximately 60% by mass. The specific surface area of the cement according to Blaine is 360 m²/kg. Fine ground quartz sand with a particle size not exceeding 800 µm was used as the aggregate. Waste silica fume and quartz powder were used. The SiO₂ content in the silica fume was over 90% by mass. Low water to binder ratio [w/b = 0.2] was obtained by using a polycarboxylate superplasticiser, in the content of 3.0% in relation to cement mass. Steel micro reinforcement in the form of 12 mm long steel fibres with a diameter of 0.2 mm was used.

The chemical composition of cement, quartz sand and quartz powder is given in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SKŁADNIKÓW BETONU BPR [% MAS.]

CHEMICAL COMPOSITION OF RPC COMPONENTS [MASS %]

Składnik Component	CEM III	Mączka kwarcowa Quartz powder	Piasek kwarcowy Quartz sand
SiO ₂	30.26	99.0	98.6
Fe ₂ O ₃	1.97	0.05	0.03
Al ₂ O ₃	6.23	0.29	0.75
CaO	51.93	<0.1	-
MgO	4.95	<0.1	-
SO ₃	2.43	-	-
K ₂ O	0.59	<0.1	-
Na ₂ O	0.37	<0.1	-

The optimisation of the concrete mix composition in order to increase the degree of particle packing, was carried out based on the Funk and Dinger curve (22), the tests of the particle size distribution of the RPC concrete mix components and the experiments of the authors (23). The results of particle size distribution tests

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MIESZANKI BPR

RPC MIX COMPOSITION

Składnik / Component	Udział masowy Mass fraction, -	Zawartość Content, kg/m ³
Cement	1.00	850
Pył krzemionkowy Silica fume	0.20	170
Mączka kwarcowa Quartz powder	0.34	289
Piasek kwarcowy Quartz sand	0.81	688
w/c	0.24	-
w/b	0.20	-
Uplynniciacz / Superplasticiser	0.03	26
Włókna stalowe / Steel fibres	0.24	200

Badania konsystencji mieszanki BPR, przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w normie PN-EN 1015-3:2000 „Metody badań zapraw do murów — Część 3: Określenie konsystencji świeżej zaprawy [za pomocą stolika rozplwyu]”. Konsystencję określono na podstawie pomiaru średnicy rozplwyu mieszanki w czasie 1 godziny.

Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie betonu, przeprowadzono według normy PN-EN 196-1:2016-07 „Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości” na próbkach o wymiarach 40 mm x 40 mm x 160 mm. Próbkę rozformowano po 24 godzinach i pielęgnowano w wodzie w temperaturze 20±2°C do czasu badania.

Odporność betonu na działanie mrozu w obecności soli odładzającej, badano według normy PKN-CEN/TS 12390-9:2017-07 „Badania betonu - Część 9: Oznaczanie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odładzających – Złuszczenie”. Natomiast klasyfikację betonu ze względu na mrozoodporność, dokonano na podstawie szwedzkiej normy SS 13 72 44 „Concrete testing; Hardened concrete; Scaling at freezing – 2005”.

Nasiąkliwość betonu badano wg normy PN-B 06250:1988 „Beton zwykły”. Badania przeprowadzono na próbkach o wymiarach 100x100x100 mm. Próbkę rozformowano po 24 h i poddano nasycaniu. Po 28 dniach nasycania próbki ważono i suszono do stałej masy w temperaturze 50°C.

Badania rentgenograficzne wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips X’PertSystem. Pomiar przeprowadzono w zakresie kątów 2θ od 5° do 60°. Stosowano promieniowanie CuK_α.

Badania mikrostruktury BPR wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego NOVA NANO SEM 200. W wybranych mikroobszarach wykonano mikroanalizy rentgenowskie EDS.

of the cement, the silica fume, the quartz powder and the sand are presented in Fig. 1. The composition of the reactive powder concrete is shown in Table 2.

3. Test methods

The particle size distribution of the RPC mix components was determined with the Mastersizer 3000 laser particle analyser, by wet dispersion method in the range 0.01 - 1000 μm. Isopropyl alcohol was used as the dispersant.

The tests of the RPC mix consistence were carried out in accordance with the method described in PN-EN 1015-3:2000 “Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar [by flow table]”. The consistence was determined by measuring the diameter of the slump over 1 hour.

The tests of compression and flexural strength of the concrete were carried out according to the standard PN-EN 196-1:2016-07 “Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength” on 40x40x160 mm samples. The samples were demoulded after 24 hours and cured in water at 20±2°C, until the test.

The frost resistance of the concrete in the presence of de-icing salt was tested according to PKN-CEN/TS 12390-9:2017-07 “Testing hardened concrete - Part 9: Freeze-thaw resistance with de-icing salts – Scaling”. The classification of the concrete with regard to frost resistance was based on the Swedish standard SS 13 72 44 “Concrete testing; Hardened concrete; Scaling at freezing – 2005”.

The water absorption of the concrete was tested according to PN-B 06250:1988 standard “Ordinary concrete”. The tests were carried out on samples with dimensions of 100 x 100 x 100 mm. The samples were demoulded after 24 hours and saturated. After 28 days of saturation, the samples were weighed and dried to constant mass at 50°C.

The X-ray examinations were performed with the use of the Philips X’PertSystem X-ray diffractometer. The measurement was carried out in the range of angles 2θ from 5° to 60°. CuK_α radiation was used.

The microstructure of RPC was examined using the NOVA NANO SEM 200 scanning electron microscope.

In selected points, EDS X-ray microanalyses were performed.

4. Test results and their interpretation

4.1. Concrete mixes consistence

The results of the RPC concrete mixes consistence tests without and with steel fibres during one hour, are shown in Table 3.

The slump of the RPC mix with steel fibres after 10 minutes is 210 mm and is slightly smaller than the diameter of the mix without fibres [220 mm]. In both cases, on the other hand, it remains

Tablica 3 / Table 3

ROZPŁYW MIESZANKI BPR W CZASIE 1 GODZINY [MM]

SLUMP OF THE RPC MIXES IN 1 HOUR [MM]

Rodzaj betonu Type of concrete	Średnica rozptywu / Slump diameter, mm		
	10 min	30 min	60 min
BPR zbrojony Fiber RPC	210	210	215
BPR niezbrojony Without fiber RPC	220	225	225

4 Wyniki badań i ich interpretacja

4.1. Konsystencja mieszanki betonowej

Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej BPR bez i z włóknami stalowymi w czasie jednej godziny przedstawiono w tablicy 3.

Średnica rozptywu mieszanki BPR z włóknami stalowymi po 10 minutach wynosi 210 mm i jest nieco mniejsza od średnicy mieszanki bez włókien, wynoszącej 220 mm. W obu przypadkach utrzymuje się na tym poziomie, w czasie 1 godziny, zachowując płynność. Porównując otrzymane wyniki badań z wynikami badań rozptywu mieszanki BPR z włóknami stalowymi o podobnym składzie, z zastosowaniem cementu portlandzkiego CEM I 52,5 R (24), można stwierdzić, że mieszanka BPR z cementu hutniczego CEM III, ma mniejszy rozptyw. Rozptyw mieszanki BPR z cementu CEM I po 1 godzinie utrzymuje się na poziomie 250 mm.

4.2. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie BPR z mikro-zbrojeniem stalowym oraz bez włókien stalowych przedstawiono odpowiednio w tablicach 4 i 5.

Na podstawie wyników badań wytrzymałości BPR [tablice 4 i 5], można stwierdzić, że zastosowanie cementu hutniczego CEM

more or less at this level, within 1 hour, while remaining fluidity. Comparing the obtained test results with the results of the slump test of the RPC mix with steel fibres of similar composition, using Portland cement CEM I 52.5 R (24), it can be concluded that RPC mix based on blast furnace cement CEM III exhibits lower slump. The slump of the RPC mix from the CEM I cement remains at 250 mm after 1 hour.

4.2. Compressive and flexural strength

The results of the compressive and flexural strength tests of the RPC with and without steel microreinforcement are presented in Tables 4 and 5 respectively.

Based on the results of the RPC strength tests [Tables 4 and 5], it can be concluded that the use of blast-furnace cement CEM III containing about 60% by mass of blast-furnace slag to obtain RPC allows to obtain high strength concrete.

The compressive strength of the steel fibre reinforced RPC after 28 days of curing is 163.9 MPa and of the fibre-free RPC is 128.3 MPa and the flexural strength is 48.4 MPa and 22.6 MPa respectively. The presence of a significant amount of blast-furnace slag in the cement results in a gradual increase in the strength of the RPC, even after a long time. After 180 days, the compressive strength of the RPC with steel fibres reaches about 200 MPa and the flexural strength is 56.7 MPa, while without fibres the RPC strength is 174.2 MPa and 27.2 MPa respectively.

Fig. 2 shows the strength increase of the RPC obtained from the CEM I cement over 28 days (25) and from the CEM III cement over 180 days, of similar composition, differing in the type of cement used.

The compression strength increase of the CEM III RPC with steel fibres over a period of 28 to 180 days is 32.7 MPa, while the flexural strength increase is lower, i.e. 7.7 MPa. As can be seen from the data presented in Fig. 2, the RPC using the CEM I achieves significant compressive strength [167.5 MPa] after only 7 days,

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BPR [MPa]

COMPRESSIVE STRENGTH OF THE RPC [MPa]

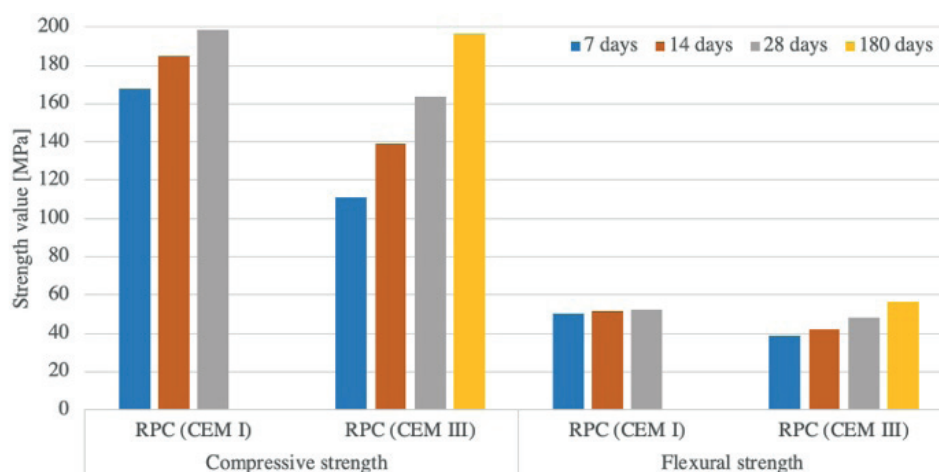
Type of concrete	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa					
	7 dni / days	14 dni / days	28 dni / days	56 dni / days	90 dni / days	180 dni / days
BPR zbrojony / Fibred RPC	111.4	139.0	163.9	175.1	186.6	196.6
BPR niezbrojony / Non-fibred RPC	111.2	120.7	128.3	145.3	162.0	174.2

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE BPR [MPa]

FLEXURAL STRENGTH OF THE RPC [MPa]

Type of concrete	Wytrzymałość na zginanie / Flexural strength, MPa					
	7 dni / days	7 dni / days	7 dni / days	7 dni / days	7 dni / days	7 dni / days
BPR zbrojony / Fibred RPC	38.7	42.5	48.4	55.1	55.9	56.7
BPR niezbrojony / Non-fibred RPC	18.7	20.1	22.6	25.8	26.4	27.3



Rys. 2. Porównanie wytrzymałości na ściskanie i zginanie BPR z włóknami stalowymi z cementu CEM I 52,5 R (25) i CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA

Fig. 2. Comparison of the compressive and flexural strength of the RPC with steel fibres from cement CEM I 52.5 R (25) and CEM III/A 42.5N LH/HSR/NA

III zawierającego około 60 % mas. żużla wielkopieczowego do otrzymania BPR, pozwala uzyskać beton o dużej wytrzymałości.

Wytrzymałość na ściskanie BPR zawierającego włókna stalowe po 28 dniach dojrzewania wynosi 163,9 MPa, natomiast bez włókien 128,3 MPa, a wytrzymałość na zginanie wynosi odpowiednio 48,4 MPa i 22,6 MPa. Dodatek znacznej ilości żużla wielkopieczowego do cementu powoduje, że wytrzymałość BPR stopniowo wzrasta, także po dłuższym czasie. Po 180 dniach wytrzymałość na ściskanie BPR z włóknami stalowymi osiąga około 200 MPa, a wytrzymałość na zginanie wynosi 56,7 MPa, natomiast wytrzymałość BPR bez włókien, wynosi odpowiednio 174,2 MPa i 27,2 MPa.

Na rys. 2 przedstawiono przyrost wytrzymałości BPR z cementu CEM I w czasie 28 dni (25) oraz z cementu CEM III w czasie 180 dni, o zbliżonym składzie, różniących się rodzajem zastosowanego cementu.

Przyrost wytrzymałości na ściskanie BPR z cementu CEM III z włóknami stalowymi w czasie od 28 do 180 dni wynosi 32,7 MPa, natomiast przyrost wytrzymałości na zginanie wynosi 7,7 MPa. Jak widać z danych przedstawionych na rys. 2, BPR, w którym zastosowano CEM I, już po 7 dniach uzyskuje znaczną wytrzymałość na ściskanie, równą 167,5 MPa, a przyrost wytrzymałości w czasie od 7 do 28 dni wynosi 30,8 MPa (25). Autorzy pracy (26) wykazali, że przyrost wytrzymałości zbrojonego BPR z cementu portlandzkiego, w dłuższym okresie dojrzewania, od 28 do 90 dni, w warunkach normalnych, jest niewielki i wynosi zaledwie od około 3 MPa do około 18 MPa.

Na rys. 2 widać wyraźnie, że przyrost wytrzymałości BPR z CEM III jest znacznie wolniejszy w porównaniu do BPR z zastosowanym cementem CEM I. Jednak w obu przypadkach betony osiągają dużą wytrzymałość na ściskanie - około 200 MPa i zginanie - ponad 50 MPa.

Podobną zależność stwierdzili również autorzy pracy (10), którzy przeprowadzili badania wytrzymałości betonu BUWWZW z cementu CEM I 42,5 R-HS i CEM III 42,5 N NW/HS/NA, z tym, że

and the strength increase between 7 and 28 days is 30.8 MPa (25). The authors of the paper (26) demonstrated that the strength increase of reinforced RPC from Portland cement, over a longer curing time, from 28 to 90 days, under normal conditions, is small, ranging only from about 3 MPa to about 18 MPa.

Figure 2 shows clearly that the strength increase of the RPC using the CEM III is much slower compared to the RPC with the CEM I used. However, in both cases, the concrete achieves high compressive strength [about 200 MPa] and flexural strength [over 50 MPa].

Such a correlation was also found by the authors of the paper (10) who conducted strength tests of UHSFRC from CEM I 42.5 R-HS and CEM III 42.5 N NW/HS/NA cement, except that they obtained lower compression and flexural strength, which after 7 days of curing were 92 MPa and 11 MPa as well as 84 MPa and 7 MPa respectively. The authors of that paper also showed that increasing the content of steel microreinforcement to 2.5% by volume allows obtaining UHSFRC using Portland cement with compressive strength of 133 MPa and flexural strength of 27 MPa after 28 days which are, however, much lower to the strength of RPC, made of Portland cement, obtained in the paper (25) [about 200 MPa and 52.6 MPa respectively].

As mentioned earlier, most of the studies related to the use of blast-furnace slag in the RPC focus on the replacement of part of Portland cement with blast-furnace slag. As demonstrated by the studies (12), the application of increased curing temperature of RPC, in which 40% of blast-furnace slag was used, in exchange for Portland cement, allows obtaining RPC with compressive strength after 28 days exceeding 200 MPa. A significant influence of the curing temperature of RPC with blast-furnace slag on RPC strength was also confirmed in the study (13). The authors of the paper (10) also demonstrated a significant increase in the strength of UHSFRC using temperature-treated blast-furnace cement. The values of compressive and flexural strength of this concrete after 2 days of curing at 90°C were 151 MPa and 24 MPa respectively. This strength was higher than the strength of concrete made with the use of Portland cement, cured at the same temperature (10).

Tablica 6 / Table 6

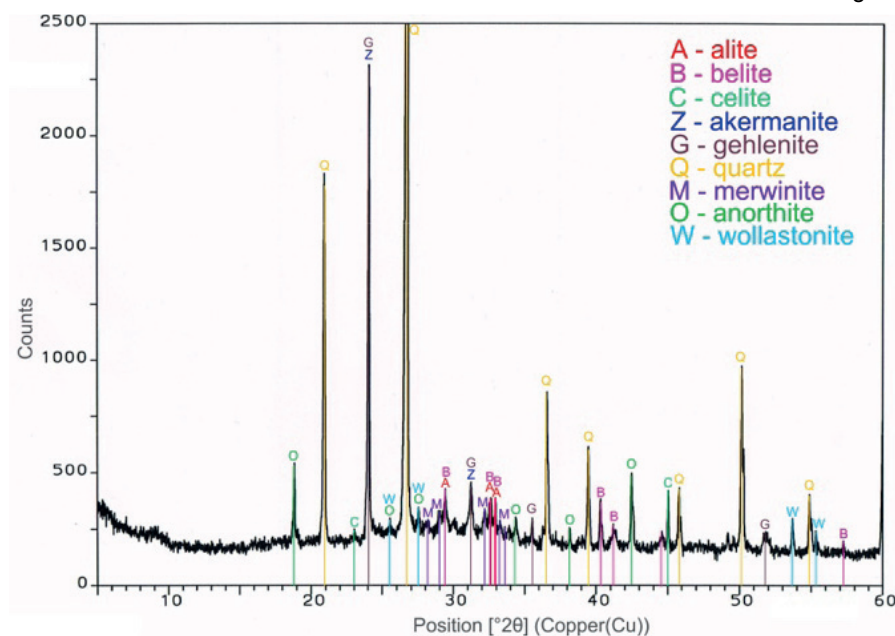
NASIĄKLIWOŚĆ I MASA ZŁUSZCZENIA BPR PO 56 CYKLACH BADAŃ ODPORNOŚCI NA DZIANIE MROZU W OBECNOŚCI SOLI ODLADZAJĄCEJ

WATER ABSORPTION AND MASS LOSS DUE TO SCALING OF RPC AFTER 56 CYCLES OF FROST RESISTANCE TEST IN THE PRESENCE OF DE-ICING SALT

Rodzaj betonu Type of concrete	Nasiąkliwość Water absorption, %	Masa złuszczenia Mass loss due to scaling, kg/m ³
BPR zbrojony Fibred RPC	2.4	0.020
BPR niezbrojony Non-fibred RPC	3.3	0.026

uzyskali oni odpowiednio mniejsze wytrzymałości na ściskanie i zginanie, które po 7 dniach dojrzewania wynosiły odpowiednio: 92 MPa i 11 MPa oraz 84 MPa i 7 MPa. Autorzy tej pracy wykazali również, że zwiększenie ilości mikrozbrojenia stalowego do 2,5% obj. pozwala uzyskać BUWWZW z zastosowaniem cementu portlandzkiego o wytrzymałości na ściskanie 133 MPa i zginanie 27 MPa po 28 dniach, które są jednak znacznie mniejsze od wytrzymałości BPR, z cementu portlandzkiego, uzyskanych w pracy (25) - odpowiednio około 200 MPa i 52,6 MPa.

Jak wspomniano wcześniej, większość prac związanych z zastosowaniem żużli wielkopieczowych w składzie mieszanki BPR, skupia się na zamianie części cementu portlandzkiego żużlem wielkopieczowym. Jak wykazały badania (12) zastosowanie podwyższonej temperatury dojrzewania BPR, w którym zastosowano 40% żużla wielkopieczowego, w zamian za cement portlandzki, pozwala uzyskać beton o wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach przekraczającej 200 MPa. Znaczny wpływ temperatury dojrzewania BPR z żużlem wielkopieczowym na wytrzymałość potwierdzono również w pracy (13). Autorzy pracy (10) wykazali również znacz-



Rys. 3. Dyfraktogram próbki BPR po 28 dniach dojrzewania

Fig. 3. Diffraction pattern of the RPC sample after 28 days of curing

It should be noted that the use of industrial blast furnace cement CEM III with a slag content of approximately 60 % by mass in the presented work allowed to obtain RPC with a compressive strength of approximately 200 MPa, without the need to use elevated temperature, but such high strength requires a longer curing time.

4.3. Water absorption and frost resistance

The results of water absorption and resistance of RPC to frost and de-icing agents are shown in Table 6.

RPC containing steel microreinforcement as well as non-fibred RPC, is characterised by very low water absorption, respectively: 2.4% and 3.3%. The obtained results of the mass loss, due to scaling of the RPC samples after 56 freezing and thawing cycles allow to assess the freeze-thaw resistance of this concrete as very good, according to the classification included in the SS 13 72 44 standard.

4.4. Phase composition and microstructure

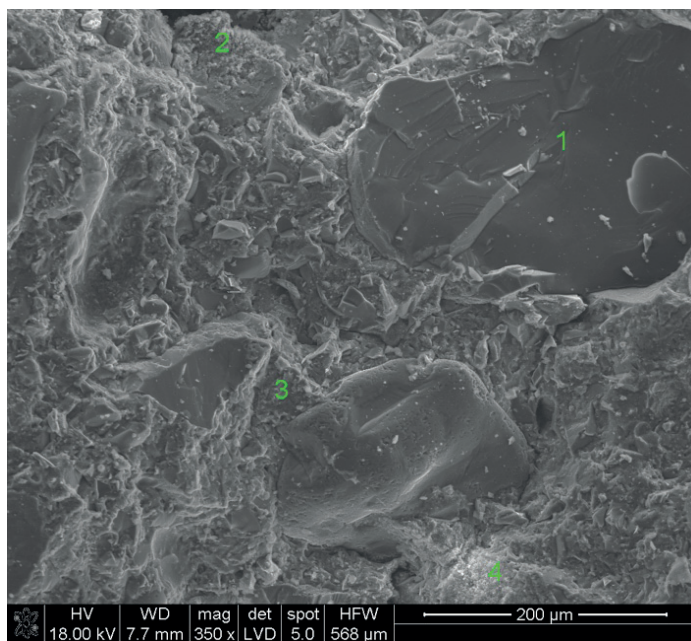
The results of phase composition tests of the RPC sample after 28 days of curing, carried out by X-ray diffraction, are shown in Figure 3.

The X-ray pattern of the RPC sample shows intensive diffraction peak characteristic for clinker phases. This indicates the presence of non-hydrated cement particles, which is due to a very low w/b ratio. There are also intense reflections belonging to the phases contained in granulated blast-furnace slag, i.e. gehlenite and âkermanite, as well as reflections belonging to merwinite of low intensity. The absence of reflections characteristic for portlandite indicates a complete reaction of this phase, which is due to the use of a large amount of silica fume in the RPC mix.

The SEM image of the RPC sample after 28 days of curing is shown in Figure 4. EDS spectra in selected points marked in Fig. 4 are presented in Fig. 4.1 - 4.4.

Figure 4 illustrates primarily the compact C-S-H phase, closely adjacent to the quartz sand particles [Fig. 4.1 and 4.2]. The microstructure of the RPC is compact, without the presence of larger pores. On the basis of EDS spectra [Fig. 4.3 and Fig. 4.4], it can be concluded that the CaO/SiO₂ ratio is significantly lower than that observed on the EDS spectra made in selected SEM points of the samples of RPC made of Portland cement (25).

It is well known that in hydrated cement with a large addition of granulated blast-furnace slag the ratio of CaO/SiO₂ in C-S-H phase is much smaller and can be as low as 1.2, while for Portland cement it reaches much higher values [1.7 - 1.9] (27, 28). After calcium hydroxide depletion in the pore solution, the pozzolanic reaction between the C-S-H phase and reactive



Rys. 4. Mikrostruktura BPR po 28 dniach dojrzewania. Widoczna zwarta faza C-S-H oraz bardzo dobre wiązanie fazy C-S-H z ziarnami kwarcu

Fig. 4. The microstructure of the RPC after 28 days of curing. Visible compacted C-S-H phase and very good binding of the C-S-H phase to quartz particles

ny wzrost wytrzymałości betonu BUWWZW z wykorzystaniem cementu hutniczego, poddanego działaniu podwyższonej temperatury. Wytrzymałości na ściskanie i zginanie tego betonu po 2 dniach pielęgnacji w temperaturze 90°C wyniosła odpowiednio 151 MPa i 24 MPa. Wytrzymałość ta była większa w porównaniu do wytrzymałości betonu wykonanego z zastosowaniem cementu portlandzkiego, pielęgnowanego w takiej samej temperaturze (10).

Należy zwrócić uwagę, że zastosowanie w prezentowanej pracy do otrzymywania BPR przemysłowego cementu hutniczego CEM III o zawartości żużla około 60 % mas., pozwoliło na uzyskanie BPR o wytrzymałości na ściskanie około 200 MPa, bez konieczności stosowania podwyższonej temperatury, z tym, że uzyskanie tak dużej wytrzymałości wymaga dłuższego czasu dojrzewania betonu.

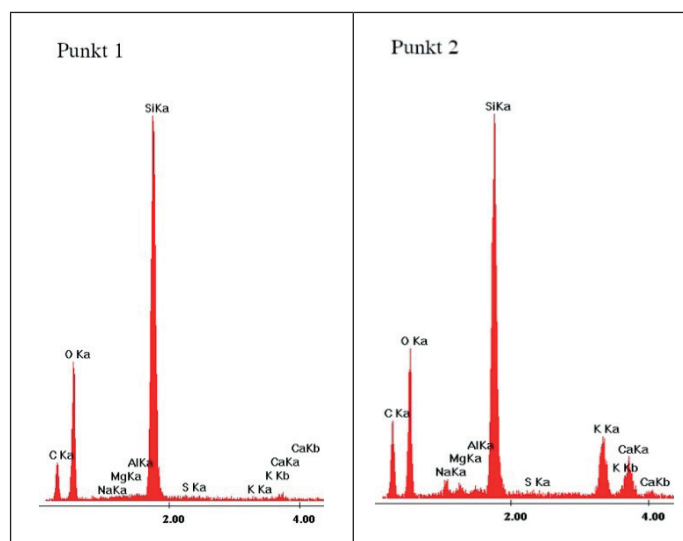
4.3. Nasiąkliwość i odporność na działanie mrozu

Wyniki badań nasiąkliwości i odporności BPR na działanie mrozu i środków odladzających przedstawiono w tabelicy 6.

Beton BPR, zawierający mikrozbrojenie stalowe jak również bez zbrojenia, ma bardzo małą nasiąkliwość, odpowiednio: 2,4% i 3,3%. Uzyskane wyniki masy złuszczenia próbek BPR po 56 cyklach zamrażania i rozmrażania, pozwalają ocenić mrozoodporność tego betonu jako bardzo dobrą, według klasyfikacji zawartej w normie SS 13 72 44.

4.4. Skład fazowy i mikrostruktura

Wyniki badań składu fazowego próbki BPR po 28 dniach dojrzewania, przeprowadzonych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, przedstawiono na rys. 3.

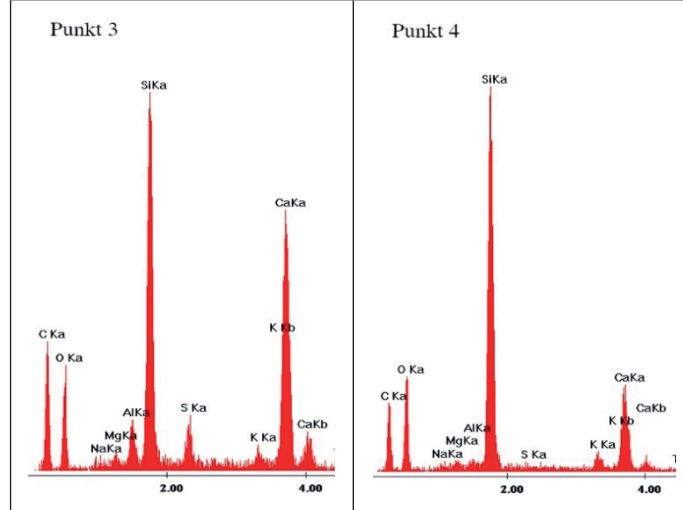


Rys. 4.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 zaznaczonym na rysunku 4

Fig. 4.1. X-ray microanalysis in point 1 marked in Fig. 4

Rys. 4.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 zaznaczonym na rysunku 4

Fig. 4.2. X-ray microanalysis in point 2 marked in Fig. 4



Rys. 4.3. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 3 zaznaczonym na rysunku 4

Fig. 4.3. X-ray microanalysis in point 3 marked in Fig. 4

Rys. 4.4. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 4 zaznaczonym na rysunku 4

Fig. 4.4. X-ray microanalysis in point 4 marked in Fig. 4

silica may take place, which leads to the formation of even more C-S-H phase, with lower CaO/SiO₂ ratio (26). The presence of the C-S-H phase with lower CaO/SiO₂ ratio in concrete ensures higher concrete durability, in comparison to concrete where the C-S-H phase has higher CaO/SiO₂ ratio (27). For this reason, RPC in which blast-furnace cement with a large amount of blast-furnace slag is used, has also an increased durability.

The X-ray microanalysis in point 3 of Fig. 4 [Fig. 4.3] showed the presence of sulphur and aluminium, which may suggest the presence of sulfoaluminate, monosulfate, which is typical, according to Taylor (29).

Na dyfraktogramie próbki BPR widać intensywne linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla faz klinkierowych. Wskazuje to na występowanie niezhydratyzowanych ziaren cementu, co jest efektem stosowania bardzo małego stosunku w/s. Występują również intensywne refleksy należące do faz zawartych w granulowanym żużlu wielkopieczowym, tj. gehlenitu i akermanitu, jak również słabe refleksy, należące do merwinitu. Brak refleksów charakterystycznych dla portlandytu wskazuje na całkowite przereagowanie tej fazy, co jest wynikiem zastosowania dużej ilości pyłów krzemionkowych w składzie mieszanki BPR.

Na rys. 4 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury BPR wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego po 28 dniach dojrzewania. Widma EDS w wybranych mikroobszarach zaznaczonych na rys. 4 przedstawiono na rys. 4.1 - 4.4.

Na rys. 4 widoczna jest przede wszystkim zwarta faza C-S-H, ściśle przylegająca do ziaren piasku kwarcowego [rys. 4.1 i 4.2]. Mikrostruktura BPR jest zwarta, bez większych porów. Na podstawie widm EDS [rys. 4.3 i rys. 4.4] można stwierdzić, że stosunek CaO/SiO₂ jest znacznie mniejszy niż notowany na widmach EDS wykonanych w wybranych punktach próbek BPR z cementu portlandzkiego (25).

Wiadomo, że w zhydratyzowanych zaczynach z dużym dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego stosunek CaO/SiO₂ w fazie C-S-H jest znacznie mniejszy i może wynosić nawet 1,2 podczas gdy dla cementów portlandzkich osiąga znacznie większe wartości ok. 1,7 - 1,9 (27, 28). Po wyczerpaniu się wodorotlenku wapnia w roztworze zaczynu, może przebiegać reakcja pucolanowa pomiędzy fazą C-S-H a reaktywną krzemionką, co prowadzi do utworzenia jeszcze większej ilości fazy C-S-H, o mniejszym stosunku CaO/SiO₂ (26). Występowanie w betonie fazy C-S-H o mniejszym stosunku CaO/SiO₂ zapewnia większą trwałość betonu, w porównaniu do betonu, w którym faza C-S-H ma większy stosunek CaO/SiO₂ (27). Z tego powodu również BPR, w którym zastosowano cement hutniczy z zawierający dużą ilość żużla wielkopieczowego będzie miał dobrą trwałość.

Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 3 na rys. 4.3 wykazała również występowanie siarki i glinu, co jest typowe dla AFm według Taylora (29).

5. Wnioski

Jest możliwe otrzymanie betonu BPR, o dużej wytrzymałości na ściskanie, około 200 MPa i zginanie równej 56,7 MPa po 180 dniach dojrzewania w wodzie, z zastosowaniem przemysłowego cementu hutniczego.

Beton BPR ma małą nasiąkliwość [2,4%] oraz bardzo dobrą odpornością na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, w obecności soli odładzającej.

Badania mikrostruktury betonu BPR po 28 dniach dojrzewania wykazały dużą ilość zwartej fazy C-S-H, o małym stosunku CaO/SiO₂, ściśle przylegającej do ziaren piasku kwarcowego.

5. Conclusions

It is possible to obtain RPC using industrial blast-furnace cement, with high compressive strength of about 200 MPa, and flexural strength of 56.7 MPa after 180 days of water curing.

The RPC has low absorption [2.4%] and very good resistance to cyclic freezing and thawing, in the presence of de-icing salt.

Studies on the microstructure of the RPC after 28 days of curing showed the presence of a large amount of compacted C-S-H phase, with a small CaO/SiO₂ ratio, closely adhering to quartz sand particles.

Literatura / References

1. L. Venkata Naga Raja, S.T. Sujatha, Study on Properties of Modified Reactive Powder Concrete, *IJERT* **3** (10), 937-940 (2014).
2. P. Richard, M. Cheyrezy, Composition of reactive powder concretes. *Cem. Concr. Res.* **25** (7), 1501-1511 (1995).
3. T. Zdeb, Influence of the physicochemical properties of Portland cement on the strength of reactive powder concrete. *Proc. Eng.* **108**, 419-427 (2015).
4. M. Cheyrezy, V. Maret, L. Frouin, Microstructural analysis of RPC (Reactive Powder Concrete). *Cem. Concr. Res.* **25** (7), 1491-1500 (1995).
5. J. Ma, M. Orgass, N.V. Tue, F. Dehn, D. Schmidt, Comparative Investigations on Ultra-High Performance Concrete with and without Coarse Aggregates. *LACER* **9** (2004).
6. P. C. Aitcin, Ultra high strength concrete, in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Woodhead Publishing, 503-523 (2015).
7. T.P. Chang, B. T. Chen, J. J. Wang, C. S. Wu, Concrete Repair, in *Rehabilitation and Retrofitting*, Taylor & Francis Group, 1203-1208 (2009).
8. S. Allena, C. M. Newton, Ultra-high strength concrete mixtures using local materials. *JCEA* **4** (41), 322-330 (2011).
9. A. Cwirzen, V. Penttala, C. Vornanen, Reactive powder based concretes: Mechanical properties, durability and hybrid use with OPC. *Cem. Concr. Res.* **38** (10), 1217-1226 (2008).
10. G. Herold, H. S. Müller, Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, 685-694 (2004).
11. P. Yanzhou, Z. Jun, L. Jiujan, K. Jin, W. Fazhou, Study on the deterioration mechanism of cement-based materials in acid water containing aggressive carbon dioxide. *Constr. Build. Mater.* **101**, 482-487 (2015).
12. H. So, H. Jang, J. Khulgadai, H-y. So, Mechanical properties and microstructure of reactive powder concrete using ternary pozzolanic materials at elevated temperature. *ESCE J. Civ. Eng.* **19** (4), 1050-1057 (2015).
13. M. Helmi, M.R. Hall, L.A. Stevans, S.P Rigby, Effects of high-pressure/temperature curing on reactive powder concrete microstructure formation. *Constr. Build. Mater.* **105**, 554-562 (2016).
14. A. Zenati, K. Arroudj, M. Lanez, M. N. Oudjit, Influence of cementitious additions on rheological and mechanical properties of reactive powder concretes. *Phys. Proc.* **2**, 1255-1261 (2015).
15. H. Pan, J. Peng, Y. Tai, Ch. Chang. Static-Dynamic Properties of Reactive Powder Concrete with Blast Furnace Slag. *Appl. Mech. Mater.* **82**, 100-115 (2011).
16. H. Yazici, M. Y. Yardimci, H. Yigiter, S. Aydin, S. Turkel, Mechanical properties of reactive powder concrete containing high volumes of ground granulated blast furnace slag. *Cem. Concr. Compos.* **32**, 639-648 (2010).

17. H. Yazici, M. Y. Yardimci, S. Aydin, A. S. Karabulut, Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes. *Constr. Build. Mater.* **23**, 1223-1231 (2009).
18. H. Yazici, H. Yigiter, A. S. Karabulut, B. Baradan, Utilization of fly ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete. *Fuel* **87**, 2401-2407 (2008).
19. Kumar, A. Udaya Rao, N. Sabhahith, *IJSER*, **4** (5), 203-206 (2013).
20. R. S. Edwin, M. Schepper, E. Gruyaert, N. Belie, Proceedings of the 2nd Makasar International Conference on Civil engineering, 203-208 (2015).
21. R. S. Edwin, E. Gruyaert, J. Dils. N. Belie, Influence of Vacuum Mixing on the Carbonation Resistance and Microstructure of Reactive Powder Concrete Containing Secondary Copper Slag as Supplementary Cementitious Material (SCM). *Proc. Eng.* **171**, 534-542 (2017).
22. J. Funk, D. Dinger, Predictive process control of crowded particulate suspensions - applied of ceramic manufacturing. Kluwer Academic Publishers- Boston/Dordrecht/London (1994).
23. T. Zdeb, J. Śliwiński, The influence of selected material and technological factors on mechanical properties and microstructure of reactive powder concrete (RPC). *Arch. Civ. Eng.* **57** (2), 227-246 (2011).
24. S. Grzeszczyk, A. Matuszek-Chmurowska, Badania betonów z proszków reaktywnych. *Biuletyn WAT* **67** (1), 127-140 (2018).
25. S. Grzeszczyk, A. Matuszek-Chmurowska, R. Černý, E. Vejmelková, Microstructure of reactive powder concrete. *Cement Wapno Beton* **23** (1), 1-15 (2018).
26. S. Ahmad, A. Zubair, M. Maslehuddin, Effect of key mixture parameters on flow and mechanical properties of reactive powder concrete. *Constr. Build. Mater.* **99**, 73-81 (2015).
27. W. Kurdowski, C-S-H, state of art. Part 1. *Cement Wapno Beton* **13** (4), 258-268 (2008).
28. A. Nonat, C-S-H and concrete properties. *Cement Wapno Beton* **15** (6), 315-326 (2010).
29. H.F.W. Tsaylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London 1990.