

**Dr hab. inż. Maria Fiertak prof. PK, dr inż. Teresa Stryszewska**

Politechnika Krakowska, Katedra Materiałów Budowlanych i Ochrony Budowli

## **Dodatek pyłu krzemionkowego a odporność na mróz betonów cementowych**

### **Freeze-thaw resistance of cement concrete with silica fume addition**

#### **1. Wstęp**

Odporność betonu na mróz oraz na działanie środków odladzających są ścisłe ze sobą powiązane. Wiele obiektów, zwłaszcza drogowych w okresie zimowym narażonych jest na równoczesne działanie obu tych czynników prowadzących do ich stopniowego uszkodzenia, a nawet zniszczenia betonu.

Przeprowadzone do tej pory badania wykazały, że wpływ rodzaju cementu na odporność betonu na działanie środków odladzających, zawierających chlorki jest równie ważny jak sama odporność na mróz (1, 2).

Jedną z metod poprawy tej odporności, również w obecności środków odladzających, jest zmiana składu mieszanek betonowej w takim kierunku, aby zmniejszyć przepuszczalność betonu. Można to osiągnąć poprzez zmniejszenie stosunku wodno-cementowego lub przez wprowadzenie dodatków mineralnych, między innymi takich jak zmielony żużel wielkopiecowy i pył krzemionkowy. Betony z cementu hutniczego odznaczają się dużo większą odpornością na działanie środków odladzających niż z cementu portlandzkiego (3). Wynika to przede wszystkim z różnicy w strukturze

#### **1. Introduction**

Freeze-thaw resistance of concrete is strongly bound with durability against the attack of de-icing salts. Numerous constructions, particularly roads, are exposed to the simultaneous action of these both detrimental effects, leading to their steady destruction and finally to the total deterioration of concrete.

As it results from the investigations carried out until now, the influence of the type of cement on the resistance against the chlorides containing de-icers is as important as the freeze - thaw resistance (1, 2).

The change of the concrete mixture composition aimed with the reduction of concrete permeability is the one among the ways to improve the freeze - thaw concrete resistance and the resistance to the attack of de-icers. This can be achieved by the lowering of water to cement ratio or by use of mineral additives, such as granulated blast furnace slag and silica fume. The concretes produced from metallurgical cement reveal significantly higher resistance to the action of de-icing salts than the concretes from portland cement (3). This is the consequence of different pore system which

rze porowatości zaczynu cementowego, która jest bardziej korzystna w przypadku cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego (4). Również dodatek pyłu krzemionkowego znacznie zmniejsza przepuszczalność tworzyw cementowych, natomiast nie jest w pełni wyjaśniony jego wpływ na odporność na mróz (5).

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu pyłu krzemionkowego na trwałość betonów poddanych cyklicznym działaniom ujemnej temperatury, w obecności chlorków. Badania przeprowadzono zgodnie ze szwedzką metodą BORAAS (6). Dodatkowo przeprowadzono badania odporności na zamrażanie według normy PN-88/B-06250 (7). Natomiast nie uwzględniono w nich innych czynników, w tym między innymi działania środków napowietrzających.

## 2. Odporność betonów cementowych na działanie środków odladzających

W związku ze stosowaniem na drogach środków odladzających w przypadku nawierzchni betonowych bezpośrednio z odpornością na mróz związana jest odporność betonu na działanie chlorków. Jony chlorkowe zawarte w środkach odladzających mają szkodliwy wpływ zarówno na beton jak i stal zbrojeniową.

Środki odladzające, którymi są zazwyczaj chlorki sodu i wapnia, mają niekorzystny wpływ na beton, powodując powstawanie odprysków. Chlorki wywołują topnienie lodu, przy czym powstająca ciecz stanowi roztwór soli o obniżonym punkcie zamarzania. Część roztworu wnika do porów w betonie. Postępujące topnienie lodu powoduje rozcieńczanie roztworu i ponowne jego zamarzanie w coraz wyższej temperaturze. W konsekwencji środki odladzające zwiększą wilgotność betonu, a pośrednio również liczbę cykli zamrażania i odmrażania. Największe uszkodzenia betonu występują wówczas, gdy jest on narażony na stosunkowo małe stężenie soli. Stężenie soli w roztworze migrującym do betonu maleje w coraz głębszych jego warstwach. Beton najwcześniej zamarza na powierzchni, a następnie na skutek spadku koncentracji soli, przy odpowiednim spadku temperatury, zamarza w pierwszej kolejności dolna, głębsza część warstwy pod powierzchnią. Przy dalszym ochładzaniu warstwy leżącej pomiędzy warstwą powierzchniową, a warstwą węglową, znajdująca się tam woda ma coraz mniej wolnych miejsc umożliwiających jej przepływ, co powoduje powstanie się ciśnienia hydraulicznego i łuszczenie betonu.

Zjawisko powierzchniowego łuszczenia następuje progresywnie, obejmując powolne niszczenie cienkich warstw wierzchnich betonu. Po pewnej liczbie cykli zamrażania-rozmrażania, zewnętrzna warstwa zostaje całkowicie zniszczona, co powoduje, że atakowana jest warstwa kolejna. Powtarzające się cykle dają efekt kumulacyjny powodujący uszkodzenia wgłębne betonu (11).

Oddziaływanie chlorków na beton ma charakter fizykochemiczny. Chlorki mogą krystalizować w porach kapilarnych w postaci uwodnionych soli, czemu towarzyszy zwiększenie objętości, jak również wchodzą w reakcję z glinianami wapniowymi z utworzeniem soli Friedla (8, 9, 10).

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że efektem działania chlorków jest także korozja stali zbrojeniowej. Skutki korozji stali są

in case of cement with granulated blast furnace slag is more favorable (4). The silica fume addition brings about further reduction of permeability, however the effect of silica fume in case of frost attack is not fully explained (5).

The effect of silica addition on the durability of concretes exposed to the freezing - thawing cycles in the presence of chlorides was studied. The tests were carried out according to the Swedish method BORAAS (6). Additionally the frost resistance was determined basing on the Polish PN-88/B-06250 standard (7). The other parameters, such as air entraining agents were not taken into account.

## 2. Resistance of cement concretes for the attack of de-icing salts

The freeze-thaw resistance of concrete roads is closely related to the resistance on the attack of de-icing salts. The chloride ions from de-icers have a detrimental influence both on concrete and on reinforcing steel.

De-icing salts - usually sodium and calcium chlorides interact detrimentally with concrete, resulting in scaling. The melting of ice takes place in the presence of chlorides and the liquid thus produced is the solution of salt with lowered freezing point. A part of solution penetrates the pores in concrete. Further melting of ice leads to the dilution of solution and freezing in higher and higher temperature. Subsequently, in the presence of de-icers the humidity of concrete increases and the number of freezing-thawing cycles is thus higher. The most serious deterioration appears at relatively low concentrations. The concentration of salt in concrete penetrating solution is reduced with concrete depth. Freezing takes place at first on the surface and then, at falling down temperature, because of the concentration drop, the lower layer on some depth under the surface turns into ice. At prolonged cooling the water in intermediate layers, between this lower layer and surface layer, has no free place for flow. Therefore the hydraulic pressure appears, resulting in scaling of concrete.

The surface scaling is progressive and, as a consequence, slow propagation of deterioration in thin surface layers occurs. After some number of freezing - thawing cycles an external layer is completely exfoliated and the lower one is attacked. The repeated cycles give the cumulative effect leading to the deep defects on the concrete surface (11).

The interaction between the chlorides and concrete is both of physical and chemical character. The chlorides crystallize in capillary pores as hydrated salts and this is accompanied by volume increase; they react also with calcium aluminates with the formation of Friedel's salt (8, 9, 10).

One should also notice that in the presence of chlorides the corrosion of steel reinforcement is involved. The effect of steel corrosion is complex. At first the corrosion products show many times higher volume than steel and their formation brings about the surface cracks of covering layer. The corrosion process in the presence of Cl<sup>-</sup> ions leads to the pits on the steel surface reducing the cross-section of reinforcement; this gives the strength decrease

dwojakiego rodzaju. Po pierwsze produkty korozji mają kilka razy większą objętość niż sama stal, a ich tworzenie się powoduje spękania otuliny na jej powierzchni. Ponadto proces korozyjny w obecności jonów Cl<sup>-</sup> prowadzi do powstawania wżerów na powierzchni stali w wyniku, czego zmniejsza się jej przekrój, co powoduje spadek wytrzymałości całej konstrukcji (11).

Na odporność betonu narażonego na działanie mrozu i środków odladzających ma wpływ wiele czynników: stosunek w/c, stopień nasycenia wodą, warunki i czas dojrzewania, dodatki mineralne (popiół lotny, żużel wielkopiecowy, pył krzemionkowy), oraz dōmeszki napowietrzające. W artykule szczególnie zwrócono uwagę na wpływ dodatków mineralnych, takich jak żużel i pył krzemionkowy.

Procesy korozyjne wywołane działaniem jonów chlorkowych w obecności mielonego żużla wielkopiecowego ulegają znaczniemu ograniczeniu (12). Zwiększoną trwałość spojw cementowych zawierających żużel w środowisku chlorkowym związana jest z obniżoną zawartością wodorotlenku wapniowego oraz ze zmniejszeniem szybkości penetracji jonów chlorkowych. Obecność tego dodatku w ilości nie mniejszej niż 50% prowadzi do wyraźnego zmniejszenia efektywnego współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych (13, 14, 15, 16, 17). Badania przeprowadzone przez Daube i Bakker (18) wykazały, że dodatek żużla do cementu w ilości większej niż 60% powoduje dziesięciokrotne zmniejszenie efektywnego współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych w porównaniu z zaczynem z cementu portlandzkiego. Ponadto zaczyn z cementu hutniczego wykazuje większą zdolność do wiązania chlorków w porównaniu do zaczynów z cementu portlandzkiego. Niektórzy (19) uważają, że w przypadku cementów zawierających mielony żużel wielkopiecowy wiązanie chlorków następuje również poprzez gliniany zawarte w żużlu, jednak zagadnienie to nie zostało do końca wyjaśnione.

Również zwiększenie szczelności betonu dzięki wprowadzeniu pyłu krzemionkowego do spojwu cementowego powoduje znacznego zmniejszenie migracji jonów chlorkowych w głąb materiału.

Należy podkreślić, iż norma PN-EN 206-1 (20) podaje wymagania dotyczące betonów pracujących w warunkach agresji wywołanej okresowym zamrażaniem i rozmrażaniem, również z udziałem środków odladzających. Oprócz minimalnych zawartości cementu i maksymalnej wartości stosunku w/c wprowadza dodatko-wo wymaganą minimalną klasę wytrzymałości oraz minimalną zawartość powietrza w mieszance betonowej, uzyskiwaną poprzez stosowanie środków napowietrzających.

### 3. Wyniki badań

Do badań odporności betonu z dodatkiem pyłu krzemionkowego na działanie mrozu, w tym również w obecności środków odladzających, zastosowano następujące cementy: portlandzki CEM I 32,5N, hutniczy CEM III/A 32,5N i CEM III/B 32,5N. Wszystkie betony wykonano przy stałym stosunku w/c równym 0,5. Skład mieszanek betonowych podano w tablicy 1.

Badania odporności na mróz przeprowadzono według zaleceń zawartych w normie PN-88/B-06250 (7) na próbkach o wymiarach

of overall construction (11).

The resistance of concrete exposed to frost and de-icers is affected by many parameters: w/c ratio, saturation with water, curing conditions and curing time, mineral additives (fly ash, granulated blast furnace slag, silica fume) and air entraining agents. In this paper the effect of mineral additives, such as slag and silica fume is discussed in details.

The corrosion processes induced by chloride ions are strongly limited in the presence of the ground granulated blast furnace slag (12). The improved durability of slag containing cementing materials in chloride environment is the effect of calcium hydroxide content decrease and the lower penetration rate of chloride ions. The presence of this additive on the level not lower than 50% results in substantial reduction of effective diffusion coefficient for chloride ions (13, 14, 15, 16, 17). Daube and Bakker (18) found that at the addition of slag to cement in amount exceeding 60%, the effective diffusion coefficient was ten times lower than for portland cement paste. Moreover, the paste produced from metallurgical cement exhibits better immobilization potential as relates to chloride ions. Some authors (19) are of the opinion that in case of cements with ground granulated blast furnace slag the binding of chlorides goes also through the aluminates from slag; however this problem has not been explained until now.

The increase of concrete tightness due to the silica fume implementation brings about the significant reduction of chloride ions migration inside the material.

One should underline that the Polish standard PN-EN 206-1 (20) gives the requirements for concretes working in aggressive conditions caused by cyclic freezing and thawing in the presence of de-icers. Apart from the minimum cement content and maximum w/c value, the required minimum class for cement and minimum air content in concrete mixture, attained by air entraining agents, is given.

### 3. Results

The following cements were used for concrete production in the studies of the effect of silica fume on frost resistance and resistance for the attack of de-icers: portland cement CEM I 32,5N as well as metallurgical cements CEM III/A 32,5N and CEM III/B 32,5N. The concretes were mixed at constant w/c ratio equal to 0,5. The composition of mixtures is given in table 1.

The freeze-thaw resistance tests were carried out according to the Polish standard PN-88/B-06250 (7) on the 15x15x15 cm cubic samples, preliminary cured in air of constant RH = 95%, at temperature 18°C±2. After 90 days the samples were subjected to 100 cycles of freezing and thawing. Time of freezing was not lower than 4 hours at temperature -18°C; subsequent thawing in water at temperature +18°C was also 4 h. After every 7 cycles the change of sample mass was determined. These changes did not exceed 2%, for all examined concrete samples. Additionally, after 100 cycles of freezing and thawing the concretes were subjected to the compressive strength tests. The changes of strength are shown in fig. 1.

15x15x15 cm, poddanych uprzednio dojrzewaniu w powietrzu o stałej wilgotności 95%, w temperaturze  $18^{\circ}\text{C} \pm 2$ . Po upływie 90 dni próbki poddano 100 cyklom zamrażania i rozmrażania. Czas zamrażania trwał nie mniej niż 4 godziny w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$ , a okres rozmrażania w wodzie o temperaturze  $+18^{\circ}\text{C}$  także 4 godziny. Po kolejnych 7 cyklach określano zmiany masy próbek, które po 100 cyklach nie przekraczały 2%, dla wszystkich badanych betonów. Dodatkowo po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania betony poddano badaniu wytrzymałości na ściskanie. Zmiany wytrzymałości pokazano na rysunku 1.

Zmiany te wyniosły od 4,4% w przypadku betonu z CEM I z 10% dodatkiem pyłu krzemionkowego do 19% w przypadku CEM III/A, bez dodatku pyłu.

A więc spadki wytrzymałości były mniejsze niż 20%, które dopuszcza norma. W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że wszystkie betony wykazały dobrą odporność na zamrażanie.

Przygotowane betony poddano również badaniu odporności na zamrażanie w obecności środków odlaďających stosując metodę (6) podaną w projekcie normy europejskiej (21, 22, 23). Jest to metoda stosująca najtrudniejsze warunki określania odporności betonu na zamrażanie, często występujące w rzeczywistości (24).

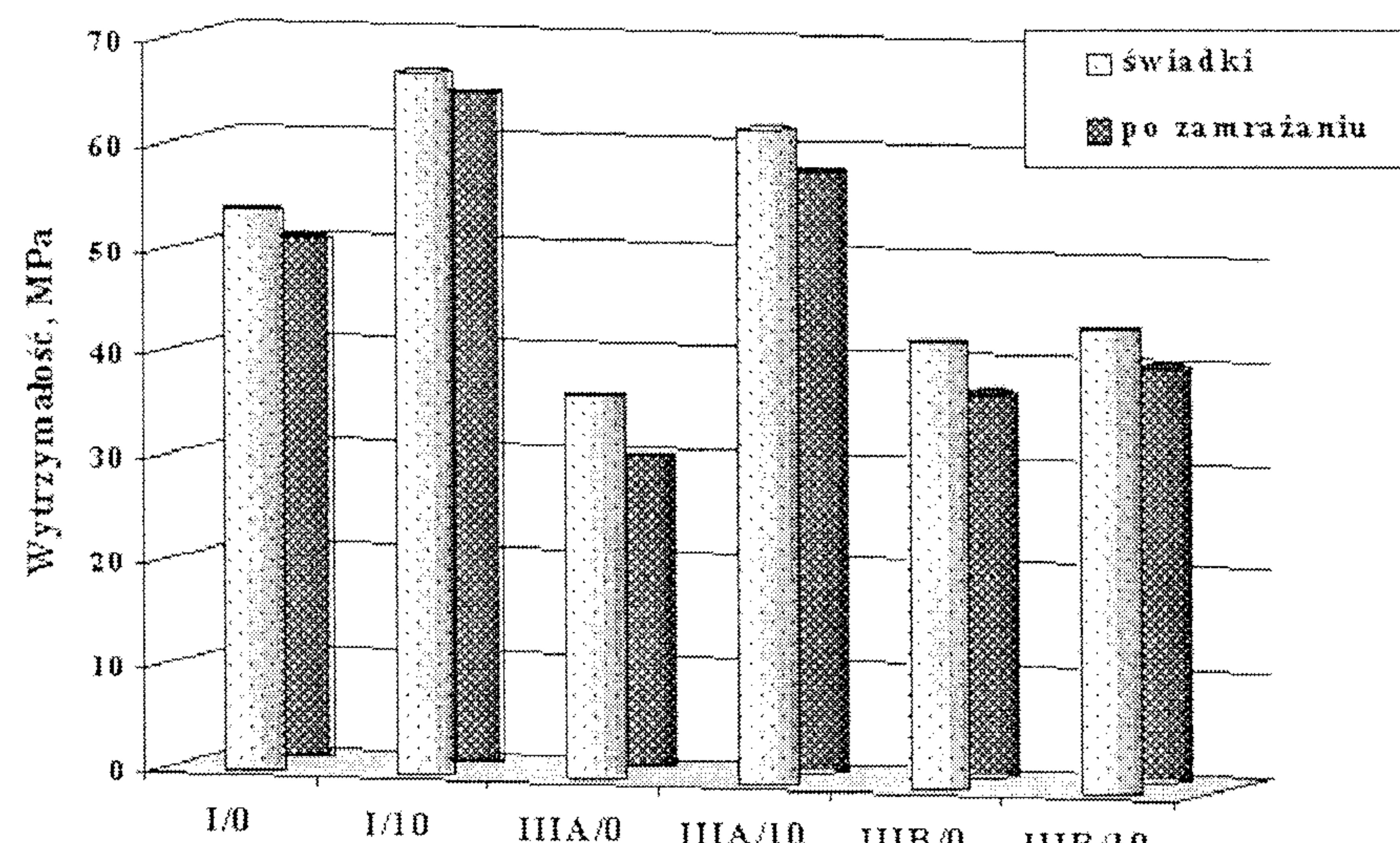
W związku z tym rodzaj zniszczeń odpowiada w przybliżeniu rzeczywistym uszkodzeniom konstrukcji betonowej, zamrażane powierzchnie próbek są stosunkowo duże, a oszacowanie wyników ilościowe. W tej metodzie odporność betonu na zamrażanie oceniana jest na podstawie złuszczeń powierzchniowych powstających pod wpływem zamrażania i działania roztworu soli odlaďającej.

Z każdej mieszanki wykonano trzy kostki betonowe o wymiarach 15x15x15 cm. Następnie po upływie 90 dni dojrzewania (temperatura  $18^{\circ}\text{C} \pm 2$ , wilgotność powietrza 95%) odcięto z każdej kostki, prostopadle do jej górnej powierzchni, płytę o grubości 5 cm. Działaniu mrozu poddawana była tylko górną powierzchnią odciętej płytki. Pozostałe powierzchnie płytki zabezpieczono w sposób

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH  
COMPOSITION OF CONCRETE MIXES

Rodzaj cementu Type of cement	Zawartość cementu, kg Cement content, kg	Żwir drobny, kg Gravel fine fraction, kg	Piasek rzeczny 0-2 mm, kg Sand 0-2 mm, kg	Woda, kg Water, kg	Pył krzemionkowy Silica fume	
					kg	% masy spojwa % by mass of cement
CEM I	350	1132	755	175	0	0
CEM I	350	1132	755	175	18	5
CEM I	350	1132	755	175	35	10
CEM III/A	350	1132	755	175	0	0
CEM III/A	350	1132	755	175	18	5
CEM III/A	350	1132	755	175	35	10
CEM III/B	350	1132	755	175	0	0
CEM III/B	350	1132	755	175	18	5
CEM III/B	350	1132	755	175	35	10



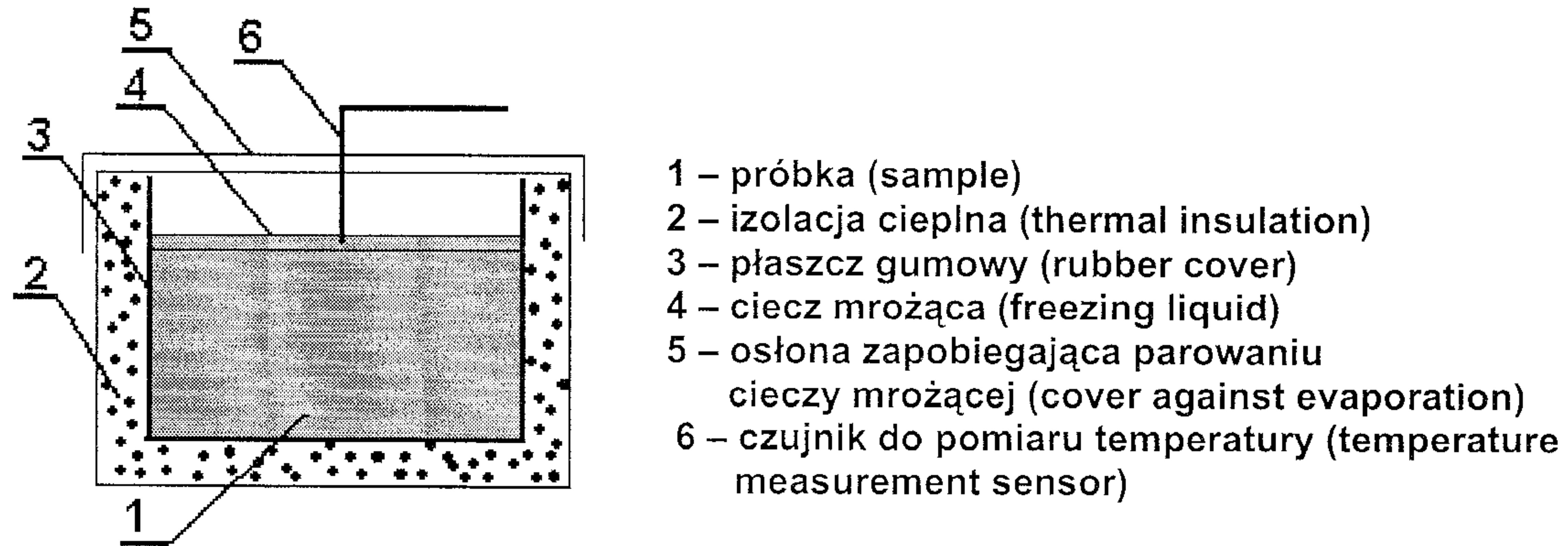
Rys. 1. Zmiany wytrzymałości na ściskanie betonów poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania. Beton I/0 odpowiada pierwszej linijce w tablicy 1, I/10 odpowiada trzeciej, IIIA/0 odpowiada czwartej, IIIA/10 odpowiada szóstej, IIIB/0 odpowiada siódmej, a IIIB/10 odpowiada dziewiątej

Fig. 1. The changes of compressive strength as measured for concrete samples after 100 cycles of freezing and thawing. I/0 concrete corresponds to the first line in table 1, I/10 to the third one, IIIA/0 to the fourth one, IIIA/10 to the sixth one, IIIB/0 to the seventh one and IIIB/10 to the ninth one respectively

These changes were on the level between 4,4%, in case of concrete produced from CEM I with 10% silica fume and 19% in case of CEM III/A, without silica fume addition.

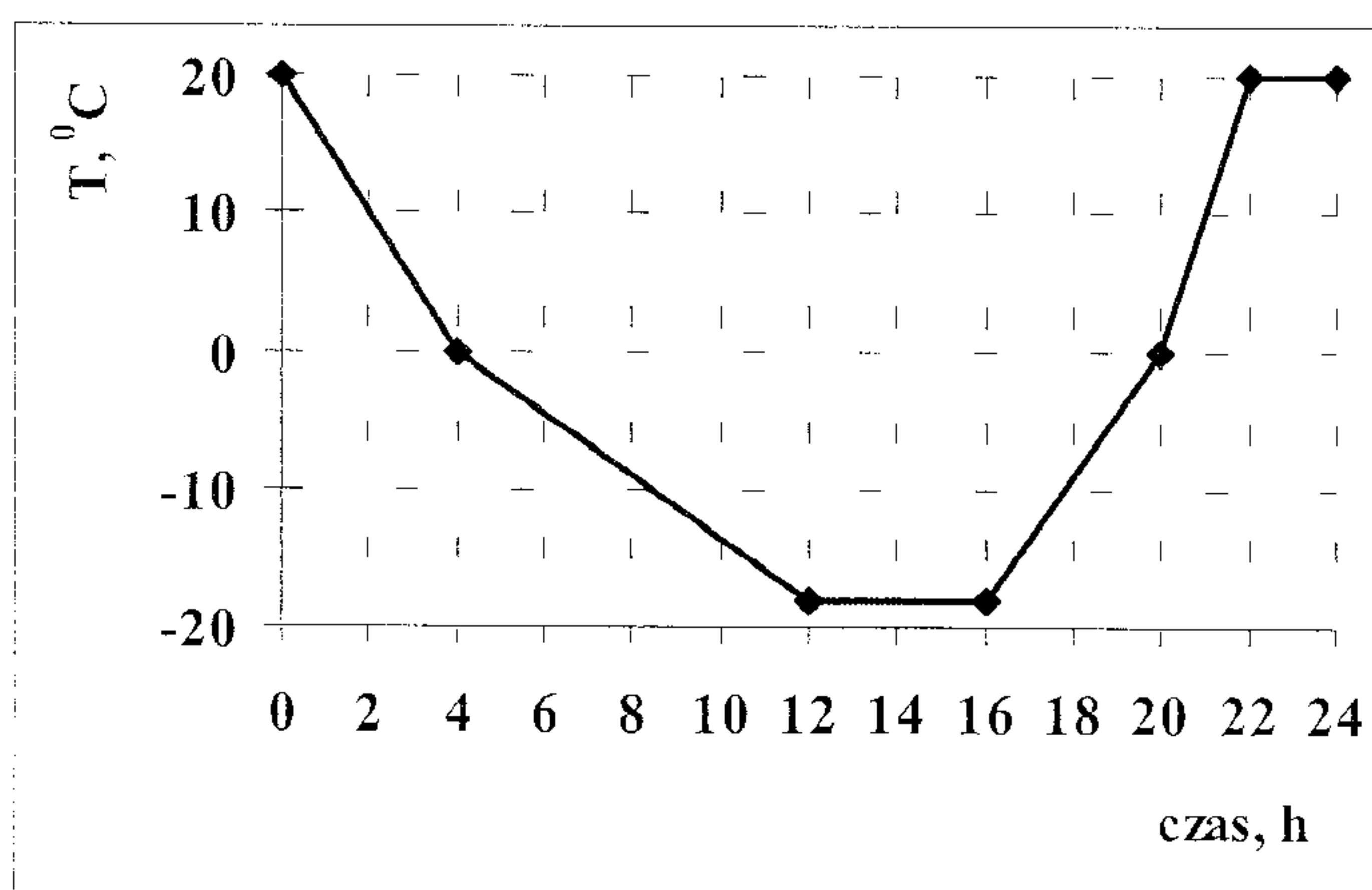
Therefore the strength decrease was lower than the 20% of reference value, admissible by the standard. Basing on these results one can conclude that all the concretes show fairly good freeze-thaw resistance.

The resistance of concretes in the presence of de-icers was also tested, applying the method (6) given in the draft of European standard (21, 22, 23). In this method the most severe conditions of frost resistance determination are recommended, close to those occurring in reality (24). In such a way the type of damages corresponds to the true defects of concrete structure, the samples



Rys. 2. Stanowisko do badania odporności na zamrażanie w obecności środków odladzających.

Fig. 2. Resistance of concrete sample to de-icing salts - scheme of testing stand.



Rys. 3. Przebieg zmian temperatury cieczy mrożącej

Fig. 3. Changes of temperature of freezing liquid vs. time

przedstawiony na rysunku 2.

Górą powierzchnię próbek nasycano wodą przez 72 godziny, następnie, bezpośrednio przed umieszczeniem próbek w komorze zamrażalniczej, zastąpiono wodę 3% roztworem chlorku sodu. Każdą próbkę przykryto szczelną osłoną, aby zapobiec parowaniu cieczy. Temperatura cieczy mrożącej zmieniała się w ciągu pojedynczego cyklu dobowego według diagramu przedstawionego na rysunku 3.

Co 7 cykli wymieniano roztwór chlorku sodu, jednocześnie zbierano materiał złuszczony z każdej próbki, suszono go do stałej masy i ważyono. Pozwoliło to na obliczenie masy złuszczeń przypadających na powierzchnię poddaną działaniu mrozu. Według tej metody (6) ocenę odporności betonu na zamrażanie i rozmrzanie w roztworze soli dokonuje się na podstawie masy złuszczonego materiału, którą wyznacza się po 56 cyklach. Kryteria odporności na zamrażanie przedstawiono w tablicy 2.

W tablicy 3 zamieszczono ocenę odporności badanych betonów na jedno-

have relatively large dimensions; the estimation of results is of quantitative character. The frost resistance is assessed basing on the mass of surface scaling, originating as a result of complex action of freezing and de-icing salt.

The three concrete 15x15x15 cm cubes were cast from every batch. As a next step, after 90 days curing (temperature  $18^{\circ}\text{C} \pm 2$ , RH 95%), a 5 cm slice was cut off from each cube, perpendicularly to its upper surface. Only the upper surface of this slice was exposed to frost. The other sides were protected as shown in fig. 2.

The upper surfaces of samples were soaked with water for 72 hours and then, just before placing of samples in freezing chamber, the water was replaced by 3% sodium chloride solution. Every sample was covered to avoid the evaporation of liquid. The temperature of freezing liquid varied within one cycle according to the scheme shown in fig. 3.

The sodium chloride solution was changed after every 7 cycles and simultaneously the exfoliated material was collected, dried to the constant mass and weighted. Thus the mass of exfoliated material for surface unit exposed to frost could be calculated. According to this method (6) the evaluation of concrete resistance to freezing and thawing is carried out basing on the mass of exfoliated material determined after 56 cycles of freezing and thawing. The criteria of frost resistance are given in table 2.

Tablica 2 / Table 2

KRYTERIA ODPORNOŚCI NA ZAMRAŻANIE W METODZIE SZWEDZKIEJ (6)

THE CRITERIA OF FROST RESISTANCE IN SWEDISH METHOD (6)

Odporność Resistance	Wymagania Requirements
Bardzo dobra Very good	Średnia złuszczeń po 56 cyklach jest mniejsza niż $0,10 \text{ kg/m}^2$ The mean unit mass of exfoliations after 56 cycles less than $0,10 \text{ kg/m}^2$
Dobra Good	Średnia złuszczeń po 56 cyklach jest mniejsza niż $0,50 \text{ kg/m}^2$ The mean unit mass of exfoliations after 56 cycles less than $0,50 \text{ kg/m}^2$
Do przyjęcia Acceptable	Średnia złuszczeń po 56 cyklach jest mniejsza niż $1,00 \text{ kg/m}^2$ The mean unit mass of exfoliations after 56 cycles less than $1,00 \text{ kg/m}^2$
Nie do przyjęcia Non acceptable	Średnia złuszczeń po 56 cyklach jest większa od $1,00 \text{ kg/m}^2$ The mean unit mass of exfoliations after 56 cycles higher than $1,00 \text{ kg/m}^2$

czesne działanie mrozu i 3% roztworu NaCl, na podstawie kryteriów podanych w tablicy 2.

Uzyskane wyniki świadczą o braku odporności badanych betonów na działanie mrozu i środków odladzających. Wyjątek stanowią betony wykonane z cementu portlandzkiego z 10% dodatkiem pyłu krzemionkowego, oraz z cementu hutniczego CEM III/A z 5 i 10% dodatkiem pyłu krzemionkowego. Najlepszy wynik uzyskano w przypadku próbki betonu z cementu CEM III/A z dodatkiem 10% pyłu krzemionkowego.

Przykładowy wygląd powierzchni próbek betonowych po 70 cyklach zamrażania w roztworze soli pokazano na rysunkach 4 i 5.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- pył krzemionkowy zwiększa odporność betonu na zamrażanie w roztworze NaCl,
- dobre wyniki uzyskuje się gdy dodatek pyłu krzemionkowego wynosi 10% tak w przypadku betonów z CEM I jak i CEM III/A,
- beton z cementu CEM III/A z dodatkiem pyłu krzemionkowego wykazuje lepszą odporność na zamrażanie i działanie jonów chlorkowych niż beton z cementu CEM I z tym samym dodatkiem,
- badanie odporności betonu na zamrażanie metodą podaną w normie PN-88/B-06250 nie stanowi dobrej oceny w przypadku stosowania soli odladzającej. Betony uznane zgodnie z tą normą za „odporne”, w badaniach metodą szwedzką uległy całkowitemu zniszczeniu.

#### Literatura \ References

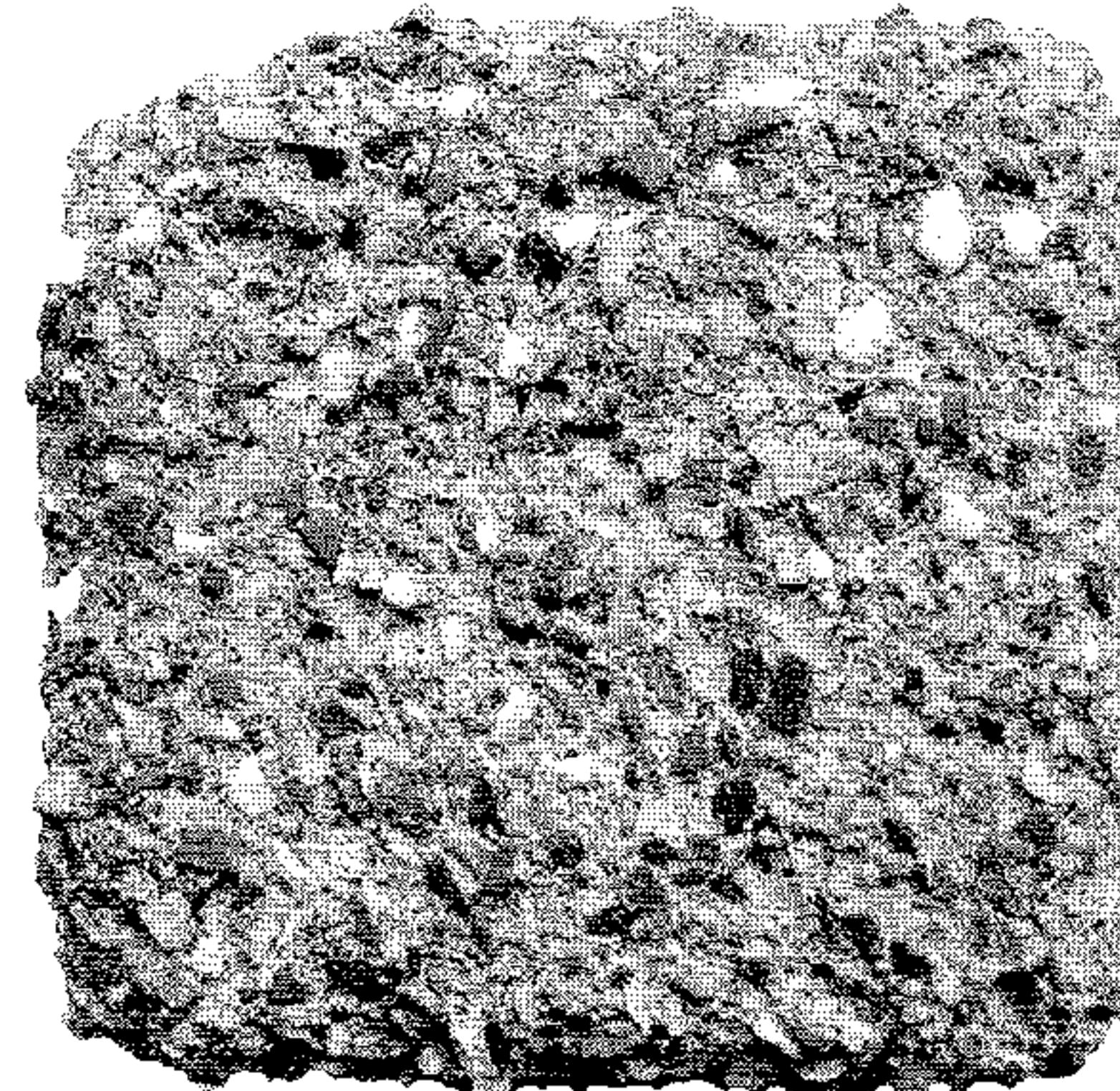
1. S. Chłędzyński, Cement Wapno Beton, s. 33-42, 2005.
2. J. Stark, Freeze-thaw and freeze-deicing salt resistance of concretes containing cement rich In granulatede blastfurnace slag. 10 th ICCC Geteborg, vol.4, paper 4iv035. Geteborg 1997.
3. P. Kijowski, B. Kopia, W. Pichór, Beton w budowie oczyszczalni ścieków, Polski Cement, Kraków 1998. Opracowano na podstawie książki Karstena Rendchen, Kläranlagen.
4. T. Stryszewska, Praca doktorska "Wpływ pyłu krzemionkowego na właściwości betonów i zapraw z cementu hutniczego", Politechnika Krakowska, Kraków 2005.
5. L. Kucharska, M. Moczko, O. Mierzejewska, Ocena odporności mrozowej zapraw bez i z dodatkiem pyłu krzemionkowego na podstawie oporu właściwego, Konferencja Nauko-Techniczna Matbud Kraków-Mogilany 2000, s. 222-231.
6. A. Grodzicka, Trwałość betonów wysokowartościowych w aspekcie oddziaływania zmian termicznych, Praca naukowo-badawcza nr NB-25, ITB, Warszawa 1999.
7. PN - 88/B-06250 Beton Zwykły.

Tablica 3 / Table 3

#### MASA ZŁUSZCZEŃ PRÓBEK BETONÓW

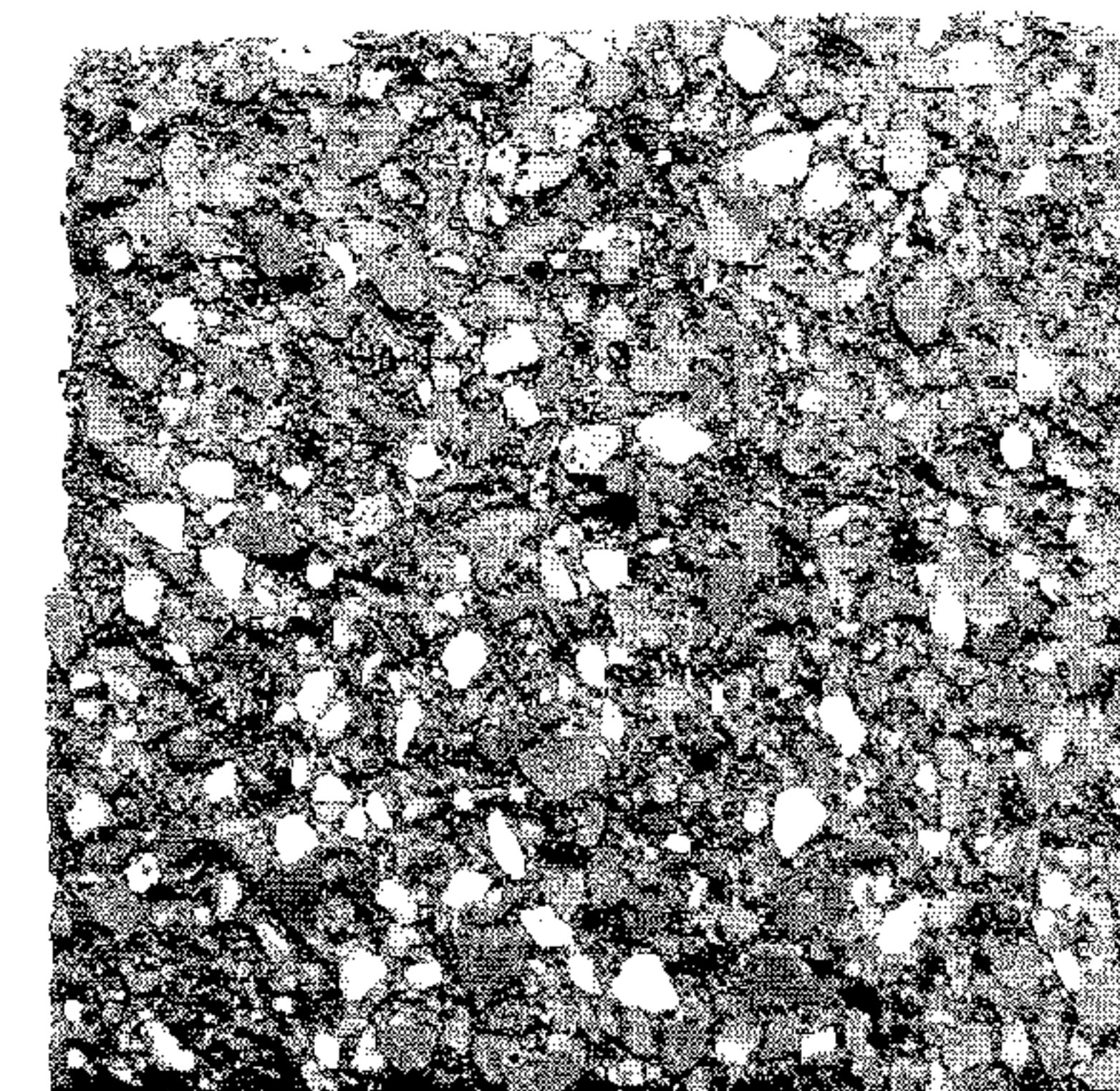
#### MASS OF EXFOLIATIONS FOR CONCRETE SAMPLES

Rodzaj betonu i dodatek pyłu krzem.	Masa złuszczeń po 56 cyklach, kg/m <sup>2</sup> Mass of exfoliations after 56 cycles, kg/m <sup>2</sup>	Odporność Resistance
CEM I	1,76	Nie do przyjęcia Non acceptable
CEM I/5	1,08	Nie do przyjęcia Non acceptable
CEM I/10	0,8	Do przyjęcia Acceptable
CEM III/A	1,06	Nie do przyjęcia Non acceptable
CEM III/A/5	0,68	Do przyjęcia Acceptable
CEM III/A/10	0,39	Dobra Good
CEM III/B	1,84	Nie do przyjęcia Non acceptable
CEM III/B/5	2,8	Nie do przyjęcia Non acceptable
CEM III/B/10	2,45	Nie do przyjęcia Non acceptable



Rys. 4. Próbka betonu z CEM I

Fig. 4. Concrete from CEM I



Rys. 5. Próbka betonu z CEM I z dodatkiem 10% pyłu krzemionkowego

Fig. 5. Concrete from CEM I with 10% silica fume

8. W. Kurdowski, Chemia cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
9. W. Kurdowski, Proces niszczenia betonu w obecności środków odmrażających, XLI Konferencja Naukowa komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, Kraków -Krynica , s. 117-125, 1995.
10. W. Kurdowski, Cement Wapno Beton s. 56-60, 2002.
11. A.M. Neville, Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków 2000.
12. R.E. Oberholster, 8th ICCC Rio de Janerio, vol.1, s.323-335, Rio de Janerio, 1986.
13. R. Bakker, Diffusion within and into concrete, 13th Annual Convention of the Instituteo Concrete Technology, Loughborough, 21, March 1985.
14. J. Deja, G. Łoj, Wpływ rodzaju cementu na trwałość zapraw w środowiskach chlorkowych, Konferencja Naukowo-Techniczna Matbud 2000, s. 57-64.
15. Y. Ohama, J. Madej, K. Demura, Efficiency of finely ground blast furnace slag i high - strength mortars, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Proceedings 5, International Conference, ACI SP 153, edited by Malhorta, Milwaukee 1995, s. 1031-1050.
16. V. Sivasundaram, V. Malhotra, ACI Materials Journal, 89, nr 6, 1992.
17. R.N. Swamy, J.C. Laiw, Effectiveness of Suplementry Cementing Materials in Controlling Chloride Penetration into Concrete, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Proceedings 5, International Conference, ACI SP 153, edited by Malhorta, Milwaukee 1995, s. 657-674.
18. J. Daube, R. Bakker, Portland blast-furnace slag cement: a review, in Blended Cements, ASTM Sp. Tech. Publ. Nr 897, Philadelphia, Pa, 1986.
19. R. Bakker, Initiation period in Corrosion of Steel in Concrete, Ed.P.Schiessl, RILEM Report of Technical Committee 60-CSC, London 1988.
20. PN-EN 206-1 Beton - Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
21. CEN/TC 51/WG 12 Test methods for freeze - thaw resistance of concrete. Draft, April 1999.
22. SS 13 72 44 Test Method for Concrete - Hardened Concrete - Frost Scaling.
23. J. Wawrzeńczyk, Metodyka badania mrozoodporności betonu w kontekście nowej normy europejskiej. Materiały XLV Konferencji Naukowo-Technicznej Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB. Wrocław - Krynica 2000, s. 231-238.
24. W. Sun, Y. M. Zhang, H. D. Yan, R. Mu: Damage and damage resistance of high strength concrete under the action of load and freeze-thaw cycles, CCR vol.29, s. 1519-1532, 1999.

In table 3 the results of tests for simultaneous freeze - thaw resistance of concrete and resistance for the attack of 3% NaCl, basing on the criteria presented in table 2, are given.

The lack of freeze - thaw resistance of concrete and resistance for the attack of de-icers has been generally proved in these tests, except of the concretes produced from portland cement with 10% silica fume additive as well as the concretes from metallurgical cement CEMIII/A with 5 and 10% silica fume. The best results were observed in case of concrete sample from cement CEM III/A with 10% silica fume.

The examples of the surface of concrete samples after 70 cycles of freezing in the solution of salt are shown in figs 4 and 5.

#### 4. Summary

The following conclusions can be drawn from the studies presented above:

- the resistance of concrete for freezing in NaCl solution is improved at silica fume addition,
- fairly good results are achieved when silica fume addition is 10%, both in case of concretes produced from CEM I and from CEM III/A,
- the concrete from cement CEM III/A with silica fume exhibits better freeze-thaw resistance and resistance for the attack of chloride ions than the concrete from cement CEM I with this additive,
- the freeze-thaw test according to the method recommended by the Polish standard PN-88/B-06250 does not give any good assessment when the de-icing salt is used. The concretes qualified as resistant following to the PN-88/B-06250, collapsed totally during the examination using Swedish standard procedure.