

## Wpływ wody morskiej na właściwości betonu z dodatkiem pyłu krzemionkowego

### The effect of sea water on the properties of concrete with silica fume admixture

#### 1. Wprowadzenie

Beton jest materiałem budowlanym stosowanym szeroko na świecie. Produkcja roczna tego kompozytu wynosi około  $10^9$  ton, a zużycie per capita wynosi około 1 tony.

Beton jest kompozytem o złożonej mikrostrukturze, która obejmuje szeroki przedział ziarnowy wymiarów od nano do milimetrów (2). Materiały pucolanowe zbliżone do krzemionki, na przykład zmielony granulowany żużel wielkopieczowy, popiół lotny, pył krzemionkowy, mogą częściowo zastępować cement (3).

Stosowanie dodatków mineralnych stopniowo poprawia wytrzymałość na ściskanie, strukturę porowatości i przepuszczalność zapraw oraz betonów (4). Jest spowodowane spadkiem całkowitej porowatości w miarę wzrostu stopnia hydratacji.

Nadzwyczajne właściwości pyłów krzemionkowych (Pk), a przede wszystkim: 1) jego rozdrobnienie 100 razy większe od cementu 2) poprawiające urabialność z uwagi na kulistą formę i w końcu 3) ze względu na nadzwyczajne właściwości pucolanowe spowodowane dużą zawartością bezpostaciowej krzemionki, ma duży udział w poprawie właściwości betonu (6).

Massazza (7) stwierdza, że właściwości pyłów krzemionkowych są fizykochemiczne. Wpływ fizyczny polega na poprawie mikrostruktury zaczynu cementowego, szczególnie porowatości strefy przejściowej. Natomiast chemiczny, obejmuje przekształcenie słabych kryształów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w wytrzymały żel uwodnionego krzemianu wapniowego w wyniku reakcji pucolanowej.

Pył krzemionkowy znacznie zwiększa wytrzymałość na ściskanie i zginanie oraz trwałość jako wynik tych przemian. Pył krzemionkowy poprawia także trwałość betonu przez zmniejszenie przepuszczalności i struktury porów matrycy cementowej (8).

Sole, które występują w dużym stężeniu, to przede wszystkim chlorek sodu i magnezu, siarczan magnezowy i wapniowy, chlorek i siarczan potasowy. Rozpatrując wpływ korozji chemicznej

#### 1. Introduction

Concrete is a construction material that is widely used in the world. The yearly consumption of the material is approximately  $10^9$  tons while the consumption ratio of it per person is 1 ton (1).

Concrete is a composite material with a complex microstructure and displays a wide grain size distribution in the interval from nano to millimeter dimensions (2).

Pozzolanic materials with active silica, such as ground granulated blast furnace slag, fly ash, and silica fume, can partly be used in place of cement (3).

The use of mineral additions gradually improves the compressive strength, pore structure, and permeability of the mortar and concrete (4). The total porosity, as well as capillary pores decrease with the development of hydration (5).

The significant properties of silica fume (SF), such as i. being 100 times thinner than Portland cement, ii. having an increasing effect on the workability because of its spherical form, and iii. being a super pozzolanic material because of its high content of amorphous silica, contribute significantly to the improvement of the concrete properties (6).

Massazza (7) stated that the behavior of silica fume is physico-chemical. The physical component consists in improvement of the cement paste, especially the pore structure of the interfacial transition zone (ITZ). The chemical component lies in the transformation of weak "calcium hydroxide crystals", due to pozzolanic reaction to strong "calcium silicate hydrate gels". The silica fume provides great increase of the compressive and bending strength and durability as a consequence of these effects. In other words the silica fume improves the durability of the concrete by decreasing the permeability and pore structure of the cement matrix (8).

The salts that can be found in significant amounts in sea water can be listed as; sodium chloride (NaCl), magnesium chloride

na produkty hydratacji cementu, na pierwszym miejscu stawiamy dużą zawartość siarczanów i magnezu (9, 10).

Z tego punktu widzenia duże znaczenie ma stosowanie do produkcji betonu wody pitnej (11). Z drugiej jednak strony wysuwa się możliwość stosowania wody morskiej do produkcji zwykłego betonu w przymusowych przypadkach, jednak nie jest to dopuszczalne w przypadku żelbetu (12).

Mohammed i inni (13) donoszą, że stosowanie wody morskiej spowodowało szybszy wzrost wytrzymałości w porównaniu z wodą wodociągową, a mikrostruktura betonu uległa poprawie w związku z zastosowaniem wody morskiej do mieszanki. Dodają oni także, że w wyniku przyspieszenia procesu hydratacji w obecności chlorków z wody morskiej nie stwierdzono zmniejszenia wytrzymałości betonu po 15 latach jego ekspozycji w warunkach przypiływów wody, z rozlewiska.

Fukute i Aamada (14) stwierdzili, że przyrost wytrzymałości na ściskanie betonu w wieku 5 lat, a następnie wytrzymałość stopniowo malała aż do 10 lat, a po 20 latach wytrzymałość była taka sama, lub nawet mniejsza, od 28 dniowej wytrzymałości tego betonu.

Znane są badania wykazujące, że dodatek pucolan do betonu, zwiększa jego odporność na działanie wody morskiej i siarczanów (15). Ponadto przyspieszanie wiązania przez wodę morską stwierdzono w przypadku badań, w których część cementu zastąpiono tufem zawierającym zeolity (16).

Znane są doświadczenia, w których stosowano roztwory o dużym stężeniu chlorku jako wodę zarobową i badano wytrzymałość na ściskanie i zginanie betonów zawierających pył krzemionkowy. Pył krzemionkowy z uwagi na jego bardzo drobne uziarnienie zmniejszył w znacznym stopniu przepuszczalność jonów chlorkowych w wyniku zmian matrycy cementowej i jej strefy przejściowej z kruszywem (17).

Celem tych badań jest wpływ wody morskiej na mechaniczne właściwości betonów z dodatkiem Pk, po różnym okresie dojrzewania.

## 2. Materiały i metody

W tych badaniach zastosowano cement portlandzki. Jako wodę zarobową stosowano wodę wodociągową, a także wodę morską. Do produkcji betonu zastosowano łamane kruszywo wapienne, różny dodatek Pk i superplastyfikator.

### 2.1. Kruszywo

Jako kruszywo grube zastosowano trzy frakcje łamanego wapienia: 0-5, 5-15 i 12-25 mm, ich mieszanina była zgodna z uziarnieniem kruszywa podanym w normie ASTM C33 (18).

### 2.2. Pył krzemionkowy i cement

Pk pochodził z fabryki Antalya-Etibank Ferro-Chrome w Turcji. Stosowano cement CEM I 42,5 R. W tabelicy 1 podano właściwości Pk i cementu.

(MgCl), magnesium sulfate ( $MgSO_4$ ), calcium sulfate ( $CaSO_4$ ), potassium chloride (KCl), and potassium sulfate ( $K_2SO_4$ ). In the point of view of cement paste under chemical attack, it can be stated that the most noxious components of sea water are sulfate and magnesium ions (9, 10).

It is important that the mixing water used in the concrete production should have a tap water quality (11). On the other hand, it is suggested that sea water can be used as a mixing water for plain concrete manufacturing in compulsory cases, whereas it is not suggested for the manufacturing of the reinforced concrete (12).

Mohammed et al. (13) reported that the use of sea water caused an earlier gain in the strength compared to the same with tap water; and the microstructure of concrete was improved at the early age, due to the use of sea water. They also added that due to the acceleration of hydration process in the presence of chlorides in the used sea water, the deterioration in concrete strength was not encountered after 15 years of exposure in a tidal pool.

Fukute and Hamada (14) stated that a gain in the compressive strength of concrete was observed until it was 5 years old; the strength then reduced gradually until the age of 10 years; and at the age of 20 years, the strength value became the same or less as the 28-day strength of concrete.

There are studies displaying that the concrete with pozzolanic materials increases the strength and durability of the concrete against sea water and sulfate corrosion (15). Moreover, the set accelerating effect of the sea water was observed in the study that replaced zeolitic tuffs in place of cement (16).

In an experimental study that used solutions with high concentration of chloride as the mixing water, the compressive and split tensile strength of concretes containing silica fume were examined. Silica fume, with its extremely great specific surface, decreased the chloride ion permeability to the significant level; with the changes it created on the matrix of the cement paste and on the interfacial transition zone (ITZ) of the aggregate with cement paste (17).

The aim of this study is to examine the effects of the sea water on the mechanical properties of concretes with SF addition in various ages, till 90 days.

## 2. Materials

In this investigation ordinary Portland cement was used, and sea water (SW) and tap water (TW) were applied as mixing water. Crushed stone aggregate and SF in different amounts and superplasticizer as chemical admixture were also used.

### 2.1. Aggregate

The coarse and fine aggregates were crushed limestone. Three fractions of crushed stone aggregates with the size of 0–5, 5–15 and 15–25 mm were applied for concrete production. Their blend conforms to ASTM C33 (18) aggregate grading standard.

### 2.3. Domieszki i woda zarobowa

Stosowano superplastyfikator o gęstości 1,20 g/cm<sup>3</sup> w ilości 0,7% objętości cementu. Jako wodę zarobową używano wodę morską lub wodę wodociągową. Próbki do badań przechowywano w wodzie wodociągowej. W tabelicy 2 podano skład chemiczny wody morskiej pobranej na wybrzeżu Balýkesir-Erdek.

### 2.4. Beton

Skład ziarnowy oznaczono na sitach zgodnie z ASTM C33. Gęstość, adsorpcję wody, odporność na ścieranie, odporność na zamrażanie i rozmrażanie kruszywa oznaczono odpowiednio z normami: zgodnie z TS 3530 EN 933-1 (19), TS EN 1097-6 (20) i TS EN 1367-1 (21). W tabelicy 3 podano właściwości kruszywa.

Pk stosowano jako zamiennik części cementu w ilości 0,5; 10; 15 i 20% jego masy. Użyto dwóch rodzajów wody: wodociągową (TW) i morską (SW). W tabelicy 4 podano skład mieszanek betonowych. Stosunek w/s był stały i wynosił 0,53.

Mieszanki betonowe przygotowano zgodnie z normą TS EN 206-1 (22), w mieszarce laboratoryjnej. Urabialność i konsystencję mieszanek badano za pomocą stożka opadowego według TS EN 12350-2 (23). Natomiast próbki betonowe sporządzono zgodnie z TS EN 1290-2 (24).

Mieszanekę betonową zarabiano jako kostki w formach o wymiarach 150x150x150 mm i po zawibrowaniu próbki przechowywano w powietrzu o temperaturze 20 ± 1°C i 60% ww.

Dodatkowo sporządzono walce o wymiarach D = 100 mm, h = 200 mm. Te próbki sporządzono wypełniając formy dwoma warstwami i zagęszczając je na stoliku wstrząsowym aż do zaniku wydzielania się banieczek powietrza. Próbki przykrywano plastikową folią w celu zabezpieczenia przed parowaniem wody. Wyjmowano je z form po 24 h i umieszczano w wodzie nasyconej w stosunku do wodorotlenku wapniowego na 28 dni. Gęstość objętościową i zawartość powietrza świeżego betonu oznaczano odpowiednio według norm TS 2941 (25) i TS EN 12350-7 (26).

Po odpowiednim okresie dojrzewania przeprowadzono następujące badania na próbkach betonu: wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania zgodnie z normami TS 12390-3 (27) i TS EN 12390-6 (28).

## 3. Wyniki doświadczeń i dyskusja

### 3.1. Właściwości mieszanki betonowej

Zbadano opad stożka, zawartość powietrza i gęstość objętościową mieszanki betonowej, a wyniki podano w tabelicy 5.

Woda zarobowa SW nie wykazała większego wpływu na właściwości mieszanki betonowej. Stwierdzono, że opad stożka maleje w miarę zwiększania dodatku Pk (29-30). Wynika to ze wzrostu granicy płynięcia spowodowanej dodatkiem Pk, a jak podają Fer-

### 2.2. Silica fume and cement

SF was supplied from Antalya-Etibank Ferro-Chrome Factory in Turkey. CEM I 42.5 R cement was used. Table 1 presents the properties of SF and cement.

Tablica 1 / Table 1

FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚĆ CEMENTU I PK

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CEMENT AND SF

Składnik/Component	CEM I 42.5 R	Pył krzemionkowy Silica fume
SiO <sub>2</sub>	26.18	82.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.01	0.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.24	0.92
CaO	51.12	1.29
MgO	1.78	4.75
Na <sub>2</sub> O	0.58	0.4
K <sub>2</sub> O	0.87	3.41
SO <sub>3</sub>	2.61	0.38
Gęstość/Specific gravity, g/cm <sup>3</sup>	2.87	2.37
Powierzchnia Blaine'a Specific surface (Blaine) m <sup>2</sup> /kg	3480	20.000

### 2.3. Chemical admixtures and mixing water

In the study, the polycarboxylate-type superplasticizer with a 1.20 g/cm<sup>3</sup> density was used in 0.70% mass of cement. TW and SW were used as the mixing water. The samples were cured in TW. Table 2 presents chemical analysis of SW taken from the Balýkesir-Erdek coastline.

### 2.4. Concrete

Aggregates sieve distribution was determined in accordance with ASTM C33. Specific gravity, water absorption, abrasion resistance, freezing and thawing resistance tests on the aggregates taking part in the mixture were carried out according to TS 3530 EN 933-1 (19), TS EN 1097-6 (20), TS EN 1367-1 (21) respectively. Table 3 presents the properties of aggregate.

SF was used as a replacement of cement equal 0.5, 10, 15, and 20% of mass. Two different types of mixing water -TW and SW- were used. TW was also used as curing water. In Table 4 the amounts of the materials used in the mixture are depicted. The ratio of w/b was fixed as 0.53 in all mixtures.

The concrete mixture was prepared in conformity with the TS EN 206-1 (22). The mixtures were prepared in the laboratory using a drum mixer. The workability and consistency of the concrete mixes were measured using the slump cone test TS EN 12350-2

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD CHEMICZNY WODY MORSKIEJ

## CHEMICAL COMPOSITION OF SEA WATER

Składnik Compound	mg/l
Mg <sup>+2</sup>	980
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2850
Cl <sup>-</sup>	2518
Na <sup>+</sup>	8010
Ca <sup>+2</sup>	503
NH <sub>4</sub>	0.005
CO <sub>2</sub>	5.21
NH <sub>3</sub>	0.38

raris i in. (31) opad stożka jest skorelowany z tym parametrem reologicznym mieszanki betonowej. Największy opad stożka wykazała mieszanka bez dodatku Pk. Także gęstość objętościowa spadała nieznacznie ze wzrostem dodatku Pk, co jest związane z małą gęstością tego dodatku, znacznie mniejszą niż w przypadku cementu. Tę samą zależność znaleźli także Mohammad i in. (32). Zwiększenie dodatku Pk zmniejsza także zawartość powietrza w mieszance, co stwierdził również doświadczalnie Appa (29).

### 3.2. Wytrzymałość na ścislenie i rozciąganie przy rozłupywaniu

Zmierzoną wytrzymałość na ścislenie i rozciąganie przy rozłupywaniu próbek po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania pokazano na rysunkach 1 i 2. Uzyskane wyniki po 7 dniach twardnienia próbek pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- dodatek Pk zwiększa wytrzymałość próbek betonów otrzymanych tak z SW jak i TW, aż do zawartości 15%,
- największa wytrzymałość próbek z wodą zarobową SW i dodatkiem 15% Pk wyniosła 39,8 MPa na ścislenie i 2,94 MPa na rozciąganie przy rozłupywaniu,
- próbki zarabiane morską wodą i zawierające od 10 do 20% Pk miały większą wytrzymałość niż próbki uzyskane z zastosowaniem wody wodociągowej. Jest to prawdopodobnie spowodowane przyspieszeniem hydratacji cementu przez chlorki zawarte w wodzie morskiej.

Wyniki uzyskane po 28 dniach twardnienia pozwalają na poczynienie podobnych spostrzeżeń jak po 7 dniach dojrzewania próbek:

- nie stwierdzono wpływu rodzaju wody zarobowej na wytrzymałość w przypadku próbek bez dodatku Pk,
- wytrzymałość próbek zwiększała się wraz ze wzrostem dodatku Pk, przy czym próbki betonów uzyskanych z mieszank zarabianych wodą morską osiągnęły większą wytrzymałość niż otrzymane z wodą wodociągową,

(23). Concrete specimens were prepared in conformity with the TS EN 12390-2 (24).

Tablica 3 / Table 3

## WŁAŚCIWOŚCI KRUSZYWA

## PROPERTIES OF AGGREGATE

Właściwości Properties	Fracja Aggregate size, mm		
	0-5	5-15	15-25
Gęstość Specific gravity, g/cm <sup>3</sup>	2.62	2.7	2.7
Adsorpcja wody Water absorption, % mass	1.65	0.5	0.5
Ubytek po zamrażaniu Loss after freezing, % mass	3.4	2.8	2.8
Ścieralność Abrasion, % mass	22.3	21.9	21.9

Tablica 4 / Table 4

## SKŁAD MIESZANEK

MIX PROPORTIONS, kg/m<sup>3</sup>

woda W	Pk SF	cement C	SP	Aggregate size		
				0-5	5-15	15-25
186	0	350	2.45	830	618	318
186	17.5	333	2.45	830	618	318
186	35.0	315	2.45	830	618	318
186	52.5	298	2.45	830	618	318
186	70.0	280	2.45	830	618	318

\*Remark: w/b = 0,53 in all mixes

Concrete mixtures were cast into the cube moulds with size 150x150x150 mm and after concrete vibration the samples was cured 24 hours in the air at 20±1 °C and 60% relative humidity.

In addition, concrete cylinders with 100 mm (diameter) and 200 mm (height) were cast. All specimens were cast in two layers and compacted on a vibrating table until no more air bubbles appeared. Plastic sheets were used to cover the specimens to prevent the water from evaporating. The specimens were demoulded after 24 h, and cured in the water saturated with lime for 28 days. The bulk density and the air content tests of the fresh concrete were defined TS 2941 (25), TS EN 12350-7 (26) respectively.

After curing, the following tests were carried out on the concrete specimens:

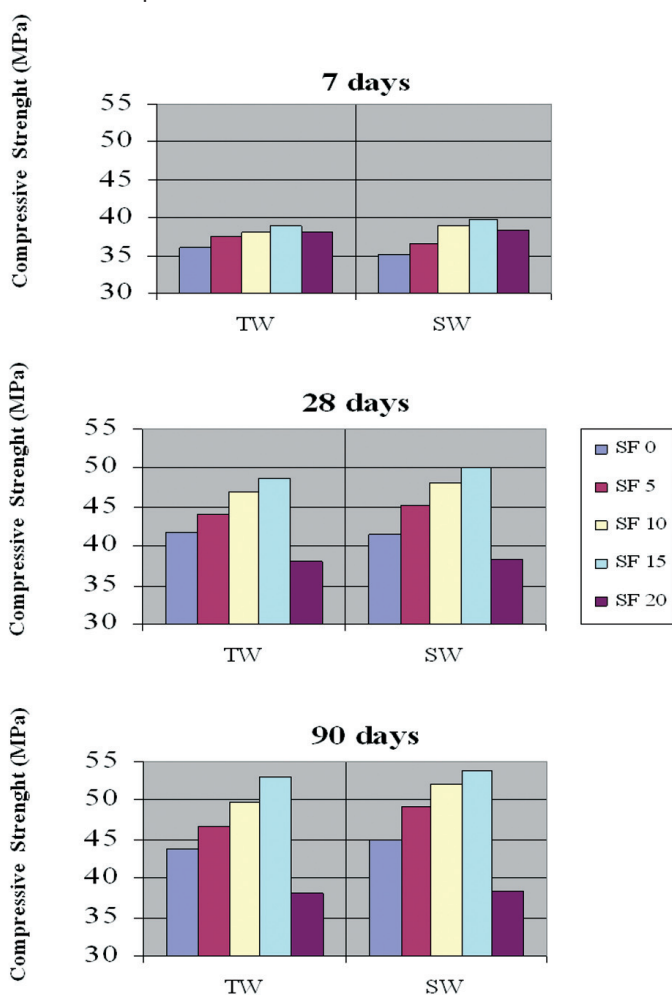
Each value reported in this experimental work is the average of three readings obtained from three different specimens in the same conditions. The compressive and the split tensile strength of the samples were measured after 7, 28 and 90 days of curing according to TS 12390-3 (27) and TS EN 12390-6 (28).



- próbki betonów uzyskanych z mieszanek z morską wodą i z 15% dodatkiem Pk osiągnęły największą wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, która wyniosła odpowiednio 50 i 3,7 MPa,
- zaznaczył się wzrost wytrzymałości próbek betonów z morską wodą zarobową i 15% dodatkiem Pk, który wyniósł 20% w stosunku do próbek z wodą wodociągową, bez dodatku Pk,
- porównanie wytrzymałości tych samych próbek na rozciąganie przy rozłupywaniu wykazało analogiczny kierunek przyrostu, który w tym przypadku wyniósł 15%.

W końcu wyniki po 90 dniach hydratacji dają nieco odmienny obraz i różnice wytrzymałości są znacznie mniejsze niż po 28 dniach twardnienia. Następujące spostrzeżenia nasuwają się po ich analizie:

- dodatek Pk zwiększa wytrzymałość próbek podobnie jak po krótszych czasach twardnienia, jednak różnice pomiędzy próbkami betonów zarabianych wodą morską lub wodą wodociągową są mniejsze niż po 28 dniach twardnienia,
- przyrost wytrzymałości w stosunku do 28 dni w przypadku próbek z dodatkiem Pk wynosi od 5 do 9%,
- woda morska jako woda zarobowa zwiększa wytrzymałość na ściskanie próbek z dodatkiem Pk w zakresie od 5% do 20%



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie po 7, 28 i 90 dniach

Fig. 1. Compressive strength after 7, 28 and 90 days

### 3. Experimental results and discussion

#### 3.1. Properties of concrete mix

The slump, air content, and unit mass of the concrete mixture were tested and their results were presented in Table 5.

Tablica 5 / Table 5

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ

PROPERTIES OF CONCRETE MIX

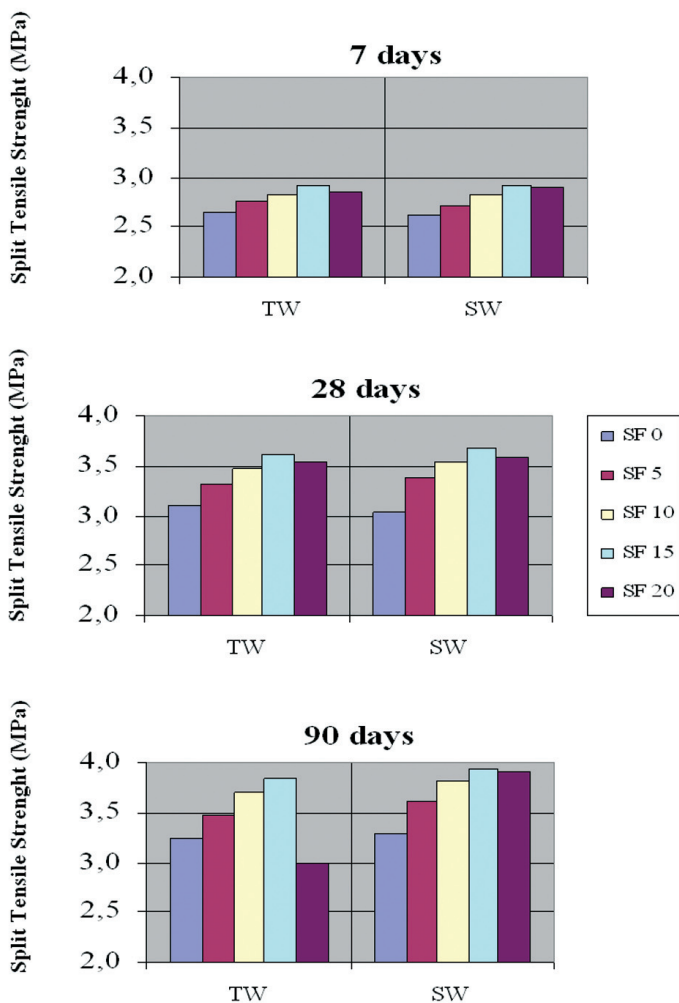
Woda zarobowa Mix water	Pk SF %	Opad stożka Slump mm	Zawartość powietrza Air content %	Gęstość objętościowa Bulk density kg/m <sup>3</sup>
Woda wodociągowa TW	0.0	170	1.60	2511
	5.0	160	1.56	2494
	10.0	150	1.52	2475
	15.0	140	1.50	2468
	20	130	1.48	2459
Woda z kranu SW	0.0	170	1.62	2515
	5.0	160	1.57	2501
	10.0	150	1.53	2484
	15.0	140	1.50	2462
	20.0	130	1.48	2458

The SW mixing water did not have a significant effect on the properties of concrete mix. It was observed that the slump is decreasing with the increase of SF addition. It was caused by increasing the yield stress and as have shown Ferraris et al. (29) this rheological parameter of concrete mix is correlated with slump. The highest slump was found for plain concrete mix. Moreover the unit mass was also partially decreasing as the SF addition was increased, which is linked with the low specific weight of SF, lower than cement. This behaviour was also stated by Khayat and Aitcin (30). The increase of SF addition also decreased the air content in the mix, which was also found by Appa (31). Appa (31) presented also the results concerning the decrease of slump with the increasing addition of SF.

#### 3.2. Compressive and split tensile strength

The compressive strength of the samples after 7, 28, and 90 days of hardening was tested and the results are presented in Figures 1 and 2. From the results of strength examination after 7 days of samples curing the following remarks can be done:

- SF increase both the compressive and split tensile strength up to the addition of 15%.
- The highest compressive and split tensile strength had the concrete samples from SW mixtures with 15% addition of SF equal 39.8 and 2.92 MPa respectively.
- The samples produced from mixtures with SW and containing 10, 15 and 20% of SF addition had higher early strength than



Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie po 7, 28 i 90 dniach

Fig. 2. Split tensile strength after 7, 28 and 90 days

o około 5%, natomiast przyrost wytrzymałości na zginanie przy rozłupywaniu jest mniejszy,

- największą wytrzymałość miały próbki z dodatkiem 15% Pk, zarobione wodą morską, a wyniosła ona odpowiednio 53,7 i 3,9 MPa na ściskanie i na rozciąganie przy rozłupywaniu,
- wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu próbek betonowych serii SW z 15% dodatkiem Pk była większa odpowiednio o 4% i 5% od analogicznych próbek serii TW.

W komentarzu kończącym wnioski z badań wytrzymałości można stwierdzić, że korzystny wpływ pyłu krzemionkowego wiąże się z jego super drobnym uziarnieniem i wybitną aktywnością pucolanową. Powoduje to uszczelnienie strefy przejściowej oraz zwiększenie zawartości żelu C-S-H w betonie. Można podać, że analogiczne wyniki uzyskali inni autorzy (33 - 35).

### 3.3. Badania mikrostruktury

Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury próbek stwardniałego betonu za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego, wyposażonego w EDAX do wykonywania mikroanaliz rentgenowskich. Typową mikrostrukturę próbek bez dodatku pyłów krzemionkowych i zarobianych wodą wodociągową oraz wodą morską, pokazano

those with TW mixing water. The reason was the accelerating influence of sea water on cement hydration.

The results of concretes strength examination after 28 days of hardening permit to make the similarly remarks as after 7 days of maturing. They are the following:

- No influence of mixing water was found in the case of samples without SF addition.
- The strength of samples was increasing with the increase of SF addition and this effect was particularly pronounced in the case of the mixtures with SW.
- The highest both compressive and split tensile strength i.e. 50 and 3,67 MPa respectively were found for concrete samples with 15% of SF addition and obtained from SW mixtures.
- The increase of 28 days strength of about 20% (compression) and about 18% (split tension) was observed in the case of samples with 15% of SF addition and produced of the mixtures with SW in comparison with the samples without SF addition and with TW mixing water.

On the end, the analysis of results after 90 days give somewhat different picture, and the following remarks can be done:

- The addition of SF increases the strength, but the differences between the samples produced with SW and TW are smaller than after 28 days of hardening.
- The increase of strength in the case of the samples with SW in comparison with 28 days is of the order of 5 to 9%.
- The highest compressive and split tensile strength were 53.72 and 3.94 MPa respectively for the samples prepared with SW and with 15% of SF addition.
- The compressive and split tensile strength of the samples with 15% SF addition and produced of the mixtures with SW were higher of 4% and 5% respectively than the concrete samples prepared with TW.

As the comments ending these remarks summarizing the strength examination one can conclude that the advantageous influence of SF addition is linked with its extremely high specific surface and significant pozzolanic activity. It causes the tightening of interstitial transition zone and the increase of the C-S-H gel content in concrete. It can be added that the similar results were found also by other authors (33-35).

### 3.3. Microstructure examination

The scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDAX for X-ray microanalysis was applied for microstructure examination. Typical microstructure of the concrete samples without SF addition and prepared with TW or SW are shown in Figures 3 and 4. In the both cases in cement matrix big portlandite crystals were found embedded in C-S-H gel of typical composition. In the samples with TW mixing water the columnar arrangement of portlandite crystals was presented on Fig. 3.

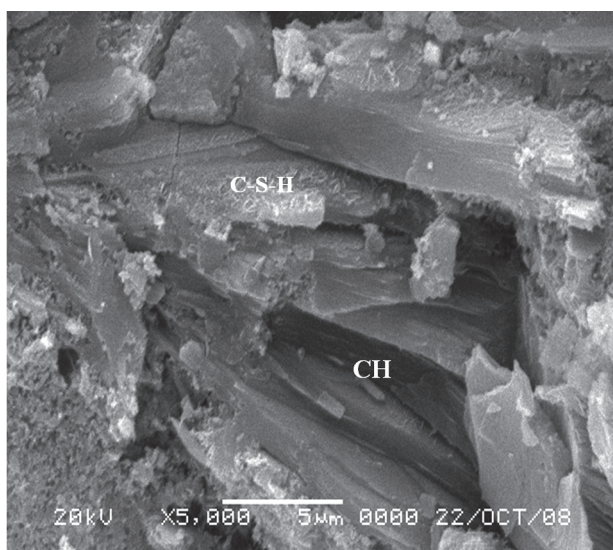


Fig. 3. SEM photomicrograph of typical microstructure of ITZ in the concrete sample of series TW and without SF

na rysunkach 3 i 4. W obu przypadkach w matrycy cementowej występowały duże kryształy portlandytu oraz żel C-S-H o typowym składzie. W przypadku próbki betonu zarobianego TW pokazano kolumnowe ułożenie kryształów portlandytu (rysunek 3). W przypadku tej ostatniej próbki faza C-S-H jest bardziej zbita i można ją zaliczyć do rodzaju IV według Diamonda (36).

Na rysunkach 4 i 5 pokazano typową mikrostrukturę próbek zarobianych wodą wodociągową i morską, jednak w obu przypadkach zawierających 15% dodatek pyłów krzemionkowych. Jak można było się spodziewać w obu preparatach jest znacznie mniej portlandytu, i tworzy on mniejsze kryształy. Żel C-S-H tworzy głównie formy zbite (typ IV), lecz występuje także w formach włóknistych, które można zaliczyć do formy I według Diamonda (36). Są one dobrze widoczne w strefie przejściowej kruszywa z matrycą cementową, pokazaną na rysunku 5. Strefa przejściowa jest w tych próbkach bogata w żel C-S-H i wykazuje znacznie mniej mikrospękań. Jest to także dowód na to, że dodatek Pk jest bardzo korzystny w przypadku oddziaływania wody morskiej na zaczyn cementowy.

#### 4. Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) Zastąpienie wody wodociągowej jako wody zarobowej przez wodę morską nie powoduje zmian konsystencji mieszanki betonowej. Natomiast dodatek pyłów krzemionkowych zmniejsza opad stożka w wyniku znacznie większej powierzchni właściwej tego dodatku w porównaniu z cementem.
- 2) Rodzaj wody zarobowej nie ma większego wpływu na masę objętościową i zawartość powietrza mieszanki betonowej. Natomiast dodatek Pk zmniejsza zawartość powietrza, a także w znacznym stopniu masę objętościową.

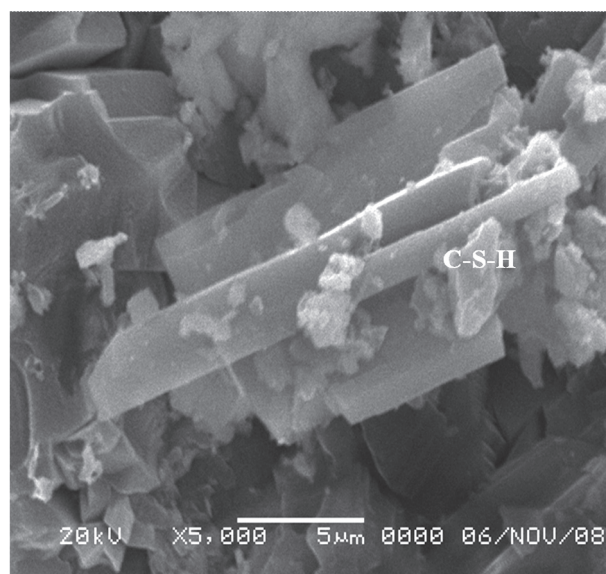


Fig. 4. SEM photomicrograph of microstructure in the proximity of ITZ in the concrete specimen of series SW without SF

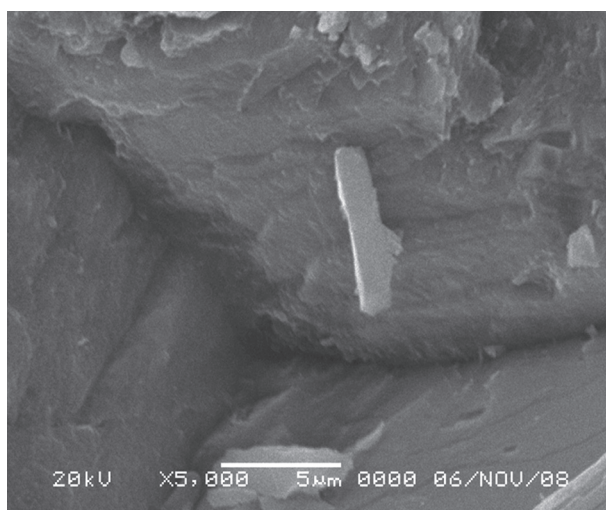


Fig. 5. ITZ in the concrete sample series TW with 15% of SF addition

In the case of the last sample the C-S-H phase is more compact and can be considered as type IV according to Diamond (36).

On Figures 4 and 5 the typical microstructure of concrete samples prepared with TW or SW, as the mixing water, but both with 15% of SF addition are shown. As could be expected in both specimens the portlandite content is much lower and it appears in smaller crystals. Gel C-S-H forms principally dense forms (type IV), but it is also present in fibres, which can be considered as type I according to Diamond (36).

These fibres are abundant and well visible principally in interfacial transition zone (ITZ) of aggregate with cement matrix, shown in Fig. 5. The ITZ in these samples is rich in C-S-H phase and much less microcracks appear in it. It is also the proof of very advantageous effect of SF addition in the case of sea water attack on concrete.



- 3) Dodatek pyłu krzemionkowego w zakresie 5 do 15% zwiększa wytrzymałość na ścislenie oraz na rozciąganie przy rozrywaniu w przypadku próbek zarabianych obu rodzajami wody.
- 4) Dodatek 15% Pk do mieszanek zarabianych wodą morską powoduje wzrost wytrzymałości w stosunku do próbek zarabianych wodą wodociągową po wszystkich badanych okresach. Można stwierdzić, że te próbki osiągnęły największą wytrzymałość.
- 5) Dodatek Pk zwiększył zawartość żelu C-S-H w matrycy cementowej i korzystnie zmienił jej mikrostrukturę. Wywołał także korzystne zmiany strefy przejściowej matryca-kruszywo. Najkorzystniejszy dodatek Pk przypada pomiędzy 10 a 15%.
- 6) Nie stwierdzono niekorzystnego wpływu zarabiania mieszanek wodą morską w przypadku badanego, nie zbrojonego betonu.

## Literatura / References

1. T. S. Nagaraj, S. G. Shashiprakash, B. K. Raghuprasad, *ACI Mater. J.* 90, pp. 50–58, (1993).
2. E. J. Garboczi, *Computation materials science of cement-based materials. Materials Struces*, 26:191–5, (1993).
3. C. M. Aldea, F. Young, K. Wang, S. P. Shah, *Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. Cement and Concrete Research*; 30(3): 465–472, (2000).
4. L. Bagel, *Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume. Cement and Concrete Research*; 28(7): 1011–1022, (1998).
5. L. Dongxue, F. Xinhua, W. Xuequan, T. Mingshu, *Durability study of steel slag cement. Cement and Concrete Research*; 27(7): 983–987, (1997).
6. O. S. B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, M. A. Bader, *Characteristics of silica fume and its impact on concrete in the Arabian Gulf. Concr Construc*; 35(2):45–50, (2001).
7. F. Massazza, *Evaluation of cements and cementitious systems: history and prospects. Proceedings of the second international symposium on cement and concrete technology in the 2000s. Istanbul*; 3–28, (2000).
8. F. Akoz, F. Turker, S. Koral, N. Yuzer, *Effects of raised temperature of sulfate solutions on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. Cement and Concrete Research*; 29(4):537–44, (1999).
9. J. Skalny, J. Marchand, I. Odler, *Sulphate Attack On Concrete*, London, (2002).
10. P. K. Mehta, H. Haynes, *Durability of Concrete In Seawater*, *Journal of the American Society of Civil Engineers Structural Division*, 101, pp:1679–1686, (1975).
11. S. Popovics, *Concrete Materials: Properties, Specifications and Testing*, p. 214, Noyes Publications, USA, (1992).
12. *Standard Specification for Design and Construction of Concrete Structures, Part 2 (Construction)*, 1<sup>st</sup> ed., Japan Society of Civil Engineers, Tokyo, Japan, 1986 (SP-2).
13. T. U. Mohammed, T. Yamaji, A. Toshiyuki, H. Hamada, *Marine durability of 15-year old concrete specimens made with ordinary Portland, slag and fly ash cement*, *ACI Spec. Publ.* 199-30 2; 541–560, (2001).
14. T. Fukute, H. Hamada, *A study on the durability of concrete exposed in the marine environment for 20 years*, *Rep. Port Harb. Res. Inst.* 31(5) 251–272, (1993).

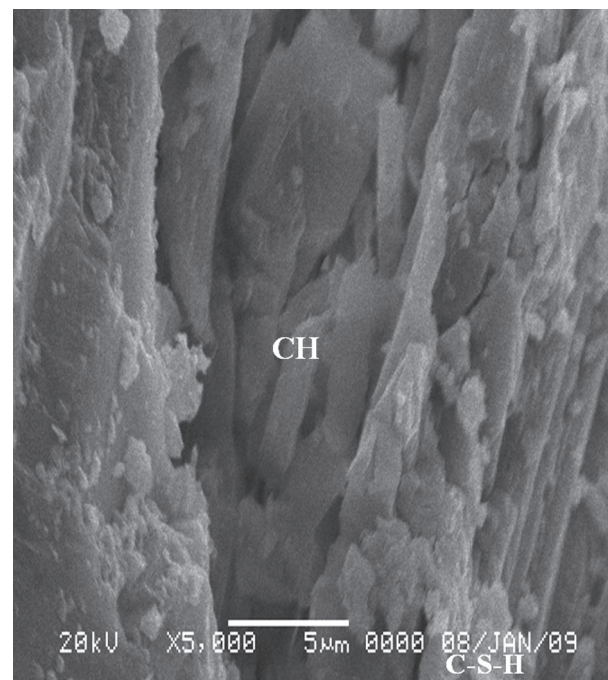


Fig 6. Typical microstructure of cement matrix in the proximity of ITZ, concrete sample obtained with SW and with addition of 15% of SF

## 4. Conclusions

On the basis of the experimental results the following conclusions can be drawn:

- 1) The use of TW or SW as mixing water did not caused the change of concrete mix consistency. However, the increase of SF addition influence on slump loss, due to the fact that the specific surface of SF is much higher than that of cement.
- 2) The type of mixing water has no significant influence on volume weight and air content of concrete mix. On the other hand the increasing SF addition decreased the air content as well as the bulk density.
- 3) The addition of SF in the range 5 to 15% increases the compressive and split tensile strength of concrete samples with both kinds of mixing water.
- 4) The addition of 15% of SF and using SW as mixing water caused the increase of strength in whole examined period in comparison with others concrete samples, particularly with samples of TW series. It may be concluded that these concrete had the highest strength.
- 5) The SF addition increased the C-S-H gel content in cement matrix and advantageously changed its microstructure. Very profitable changes of ITZ microstructure was also observed. These changes were particularly visible after 90 days of concrete curing. The best SF addition lies between 10% and 15%.
- 6) No harmful influence of sea water as mixing water was noted in the case of examined non reinforced concretes.



15. M. Uyan, Y. Akkaya, Effect of sea water used mixing water on concrete properties, *Journal of Ready Mixed Concrete*, The Turkish Ready Mixed Concrete Association, 2, 11, 80-84, (1995).
16. S. Taban, O. Şimşek, The effect of zeolitic tuff addition ratio and sea water on physical and mechanical properties on cement, *Journal Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.* Vol 24, No 1, 145-153, 2009.
17. N. Yüzer, F. Aköz, The relation between tensile and compressive strengths of concrete exposed to chlorides, *Technical Journal of Turkish Chamber of Civil Engineers*, 16,4, 3673-3681, 2005.
18. ASTM C33 Standard Specification for Concrete Aggregates.
19. TS 3530 EN 933-1/A1 Tests for geometrical properties of aggregates - Part 1: Determination of particle size distribution - Sieving method, Turkish Standards Institution, (2007).
20. TS EN 1097-6/A1 Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption, (2007).
21. TS EN 1367-1 Tests for thermal and weathering properties of aggregates – Part 1: Determination of resistance to freezing and thawing, (2009).
22. TS EN 206-1/A2 Concrete - Part 1: Specification performance, production and conformity, (2006).
23. TS EN 12350-2 Testing fresh concrete- Part 2: Slump test, (2002).
24. TS EN 12390-2 Testing hardened concrete - Part 2: Making and curing specimens for strength tests, (2002).
25. TS 2941 Determination of unit weight, yield and air content of fresh concrete by weighting procedure, (1978).
26. TS EN 12350-7 Testing fresh concrete- Part 7: Air content- Pressure methods, (2002).
27. TS EN 12390-3 Testýng hardened concrete-Part 3:Compressýve strength of test specimens, (2003).
28. TS EN 12390-6 Testing hardened concrete - Part 6: Tensile split strength fo test specimens, (2002).
29. G. Appa Rao, "Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars", *Cement and Concrete Research* 33; 1765–1770, (2003).
30. K. H. Khayat, P. C. Aitcin, Silica fume in concrete—an overview. *ACI SP-132*. 2; p. 835–72, (1992).
31. Ch. F. Ferraris, F. de Larrard, N. Martys, *Fresh Concrete Rheology; Recent Developments Materials Science of Concrete VI*, Mindess & Skalny eds., 215 (2001).
32. T. U. Mohammed, H. Hamada, T. Yamaji, "Performance of seawater-mixed concrete in the tidal environment". *Cement and Concrete Research* 34; 593–601, (2004).
33. M. P. Lorenzo, S. Goni, A. Guerrero, Role of Aluminous Component of Fly Ash on the Durability of Portland Cement–Fly Ash Pastes in Marine Environment, *Waste Management*; 23, 785–792, (2003).
34. A. Guerrero, M. S. Hernandez, S. Gon˘ i, The Role of The Fly Ash Pozzolanic Activity in Simulated Sulphate Radioactive Liquid Waste, *Waste Management* 20 (1), 51–58, (2000).
35. P. K. Mehta, Effect of Fly Ash composition On the Sulfate Resistance of Cement, *J. Am. Concr. Inst.* 83 (6), 994–1000, (1986).
36. S. Diamond, Hydraulic Cement Pastes: their structure and properties, *Proc. Of Conf. at University of Sheffield*, April 1976, p. 2, Cement and Concrete Ass., Wexham Springs 1976.