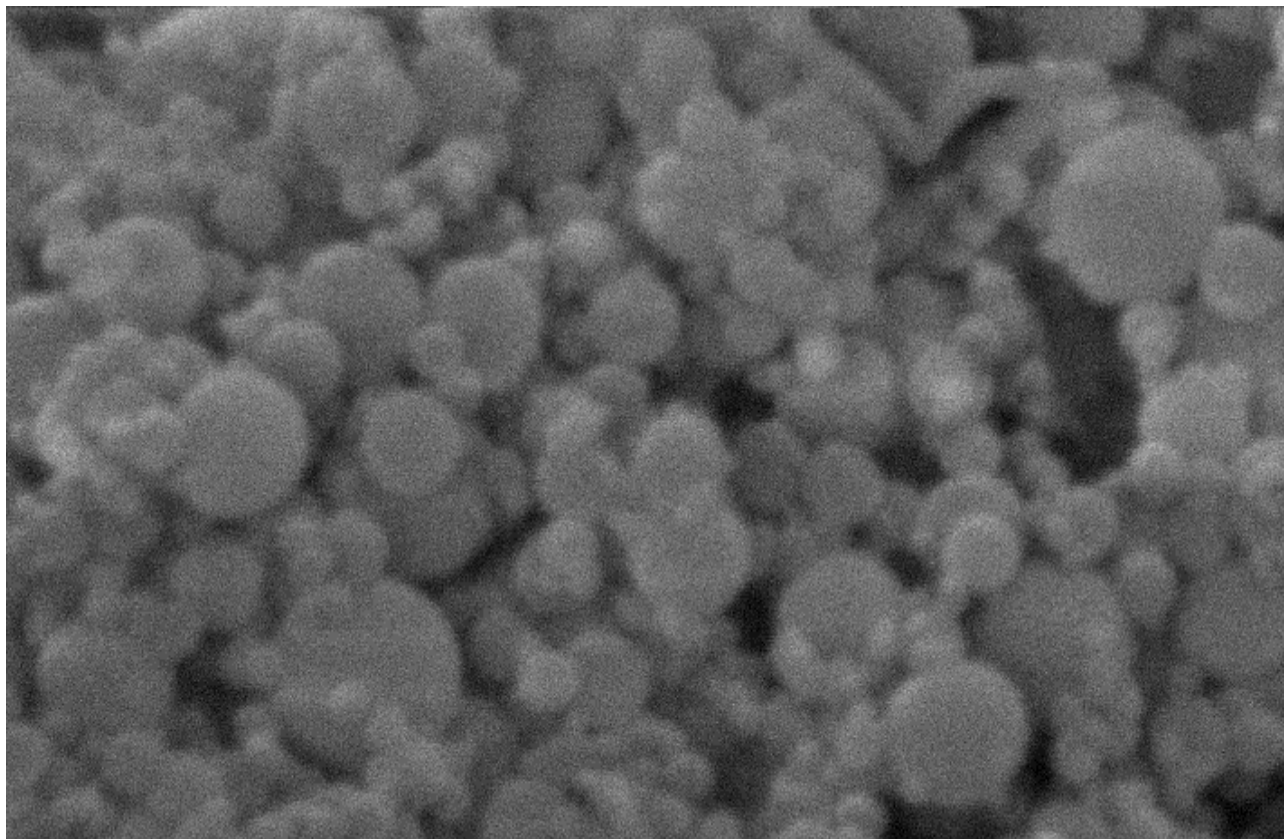


3.5.2 Mikrosilica

Af Christian Munch-Petersen, Emcon A/S



Figur 1. Mikroskopbillede af mikrosilica. Middeldiameteren af de kugleformede partikler er ca. $0,1\mu\text{m}$ (en ti-tusindedel millimeter)

Mikrosilica er et biprodukt fra produktion af ferrosilicium.

Mikrosilica er et puzzolan, der anvendes som tilsætning i beton for at give højere betonstyrke og stor tæthed.

Mikrosilica er et meget finkornet materiale bestående af primært amorf siliciumdioxid. Partiklerne er ca. 100 gange mindre end cementkorn og er af samme størrelse som partiklerne i tobaksrøg.

Mikrosilica

Mikrosilica – også kaldet silicastøv eller i daglig tale: silica eller silika (UK: Silica fume) – er næst efter flyveaske den mest anvendte tilsætning i Danmark til beton.

De meget små amorfe partikler af SiO_2 er reaktive i basisk miljø, og danner bindemidler med den Ca(OH)_2 , som cementen danner under hydratiseringen.

Mikrosilica har en meget lille partikelstørrelse, hvorfor mikrosilica under blandingen af betonen kan lægge sig imellem cementkornene (mikrofillereffekt) og skabe øget tæthed.

Samlet betyder det, at mikrosilica kan anvendes som erstatning for en del af cementen i beton. Tidligere har man især i Norge arbejdet med at erstatte op til 15-20 % af cementen med mikrosilica, men dette kan give svært bearbejdelige betoner og medføre negative effekter, se også nedenfor under anvendelse. Normalt anvendes i dag omkring 5 % mikrosilica i almindelige betoner.

Med særlig teknologi, herunder brug af særlige cementer, høje indhold af mikrosilica og særlige tilsætningsstoffer og special tilslag – og evt. fibre – kan der fremstilles ultrahøjstyrkebetoner med styrker på langt over 100 MPa.

Mikrosilicas anvendelse i beton har været kendt siden 1950erne. I Danmark er det anvendt siden starten af 1980erne. I 1983 udgav Vejdirektoratet en rapport om et stort antal forsøg med beton med mikrosilica på en mindre nordjysk bro over Ryå. Den første egentlige anvendelse til brobygning er i overbygningen på Kalvebodbroen fra 1983.



Figur 2. Overbygningen på Kalvebodbroen fra Vestamager til den kunstige ø blev allerede i 1983 udført med tilsætning af mikrosilica for at opnå en mere stabil beton – især stabilisering af luftindholdet til sikring af frostbestandighed

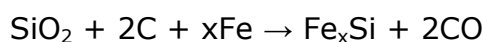
3.5.2.1 Fremstilling

Mikrosilica er et biprodukt fra produktion af grundstoffet silicium, Si eller ferrosilicium, Fe_xSi , som er en blanding af silicium og jern. Ferrosilicium anvendes primært i stålproduktionen til at øge stålets styrke.

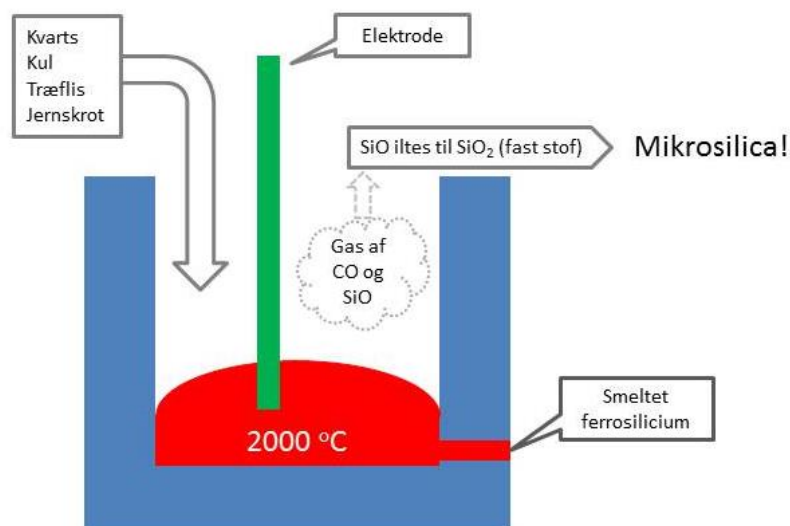
Produktionen kræver meget store mængder billig energi, og foregår derfor typisk ved et vandkraftværk, der ligger langt fra store bysamfund. Til fremstilling af 1 ton ferrosilicium anvendes ca. 13.000 kWh. For hvert ton ferrosilicium produceres desuden 400-600 kg mikrosilica som biprodukt.

Ferrosilicium fremstilles af jernskrot (jernkilde) og kvarts (siliciumkilde). En blanding af jernskrot, kvarts, kul og træ (kulkilde) opvarmes til ca. 2.000°C med en elektrisk lysbue, hvorved kvartsen spaltes i silicium og ilt. Silicium går i forbindelse med jernet, og iltten med kullet.

Processen er i princippet således:



På grund af den høje temperatur dannes der desuden en gas af siliciummonooxid - svarende til kulmonooxid (kulilte) - der ved opstigning i skorstenen brænder med luftens ilt og danner siliciumdioxid, SiO_2 , der er et fast stof. Dette siliciumdioxid udskilles i røggassen som små, amorfte (glasagtige) kugler - mikrosilica.



Figur 3. Principtværsnit i lysbueovn til fremstilling af ferrosilicium. Mikrosilica dannes ved iltning af røggassen, der stiger op fra det smeltede ferrosilicium

Disse små partikler skal af miljøhensyn opsamles. Tidligere blev det opsamlede deponeret som affald, men sælges nu til betonproduktion og andre anvendelser.

3.5.2.2 Fysiske egenskaber

De enkelte partikler af mikrosilica er kugleformede med en gennemsnitsdiameter på omkring 0,1 μm . Så små partikler klumper let og danner agglomerater på ca. typisk 0,5 μm . Større klumper på 10-15 μm er almindelige.

Den specifikke overflade er meget stor, typisk omkring 20.000 m^2/kg (\sim arealet af 2 fodboldbaner pr. kg) og dette medfører sammen med den amorf tilstand en stor reaktivitet med calciumhydroxiden. Siliciumoxid, SiO_2 på krystallinsk form i større korn (som strandsand) er i praksis ikke reaktivt overfor calciumhydroxid.

De enkelte mikrosilica-kuglers densitet er 2.200 kg/m^3 , men alligevel er mikrosilicas bulkdensitet umiddelbart efter opsamlingen i skorstenen kun imellem 200-350 kg/m^3 . Det skyldes, at det ekstremt fine pulver på grund af store elektriske overfladekræfter ikke pakker sig.

Dette produkt fylder derfor meget og er meget svært håndterligt og optræder i nogle sammenhænge som en slags væske.

Derfor foretrækkes det som regel i betonproduktion at anvende kompakteret (UK: densified) mikrosilica, hvor man ved en opstigende luftstrøm gennem materialet får dannet klumper af mikrosilica og derved øget bulkdensiteten til 500-700 kg/m^3 .

Kompakteret mikrosilica kan håndteres som andre pulvere, men det er vigtigt, at partiklerne kan skilles ad igen under blandedprocessen, da ikke adskilte klumper dels nedsætter effekten af mikrosilica, dels i grelle tilfælde kan skabe holdbarhedsproblemer, fordi klumperne kan give skadelige alkali-kisel-reaktioner.

Hvis den kompakterede mikrosilica har været kompakteret for kraftigt eller har været fugtig under opbevaring og transport, kan det vise sig umuligt at adskille alle klumper under blandingen.

En effektiv og alternativ metode til transport af mikrosilica er som en vandig opløsning (suspension). Denne mikrosilica-slurry (eller ofte bare slurry) er en olieagtig, mørk væske indeholdende ca. 50 vægt-% mikrosilica og med en densitet på ca. 1.400 kg/m^3 . Mikrosilica slurry skal holdes omrørt, men kan pumpes og let doseres i betonblandingen.

Korrekt fremstillet og konstant omrørt mikrosilica slurry indeholder ikke klumper af mikrosilica.

3.5.2.3 Kemiske egenskaber

Mikrosilica består primært af SiO_2 – den største del i amorf, glasagtig fase. Mikrosilica fra produktion af silicium indeholder typisk 94-98 % SiO_2 , mens mikrosilica fra produktion af ferrosilicium (hvilket er langt det almindeligste) indeholder 86-90 % SiO_2 .

Den resterende del består af forskellige metaloxider af Fe, Al, Ca, Mg, Na og K. Desuden lidt kul og svovl. Glødetabet er typisk 2-4 %.

3.5.2.4 *Anvendelse*

Mikrosilica anvendes i beton som en tilsætning (UK: Addition), dels for at erstatte cement, dels for at ændre betonens egenskaber i en positiv retning.

Mikrosilica er på grund af sin store finhed og store reaktivitet en tilsætning, der i betydelig grad ændrer såvel den friske som den hærdnede betons egenskaber.

Mikrosilica vil som puzzolan bruge en del af den calciumhydroxid, der dannes ved cementens reaktion med vand og danne bindemiddel. På den ene side øger dette betonens tæthed, men på den anden side reduceres pH. Den mængde base (calciumhydroxid), der er til stede i betonen og som virker som buffer mod syrevirkningen fra luftens kuldioxid (kulsyre), reduceres også.

Da både et højt pH og en stor mængde calciumhydroxid er vigtigt for at sikre mod armeringskorrosion, bør mikrosilica kun anvendes i begrænset omfang – normalt mindre end ca. 10 % af cementen og bedst kun 4-5 % af cementen. Herved fås en øget tæthed og kun en begrænset reduktion i pH.

Hvis mikrosilica anvendes som cementerstatning til at give styrke, kan man regne med, at 1 kg mikrosilica kan erstatte 2-5 kg cement. Styrkebidraget fra mikrosilica kan først ses efter nogle dages hærkning, da dels cementen sammen med vandet først skal producere den calciumhydroxid, der reagerer med mikrosilicaen, dels fordi mikrosilicaen selv skal reagere.

Hvis mikrosilica anvendes til at forbedre/fastholde den hærdnede betons egenskaber, kan 1 kg mikrosilica erstatte ca. 2 kg cement uden at holdbarheden af betonen reduceres. Disse forbedringer består primært i en større tæthed (mindre porer), hvorved evt. transport af vand og ioner (primært chlorider) reduceres.

Mikrosilica kan give et øget mikrorevneomfang i den hærdnede cementpasta, men disse revners betydning er ikke fuldt afklaret. Vigtigt er det i denne sammenhæng, at selv mikrosilicabetoner med mange revner ved målinger typisk har større tæthed overfor transportmekanismer end betoner uden mikrosilica.

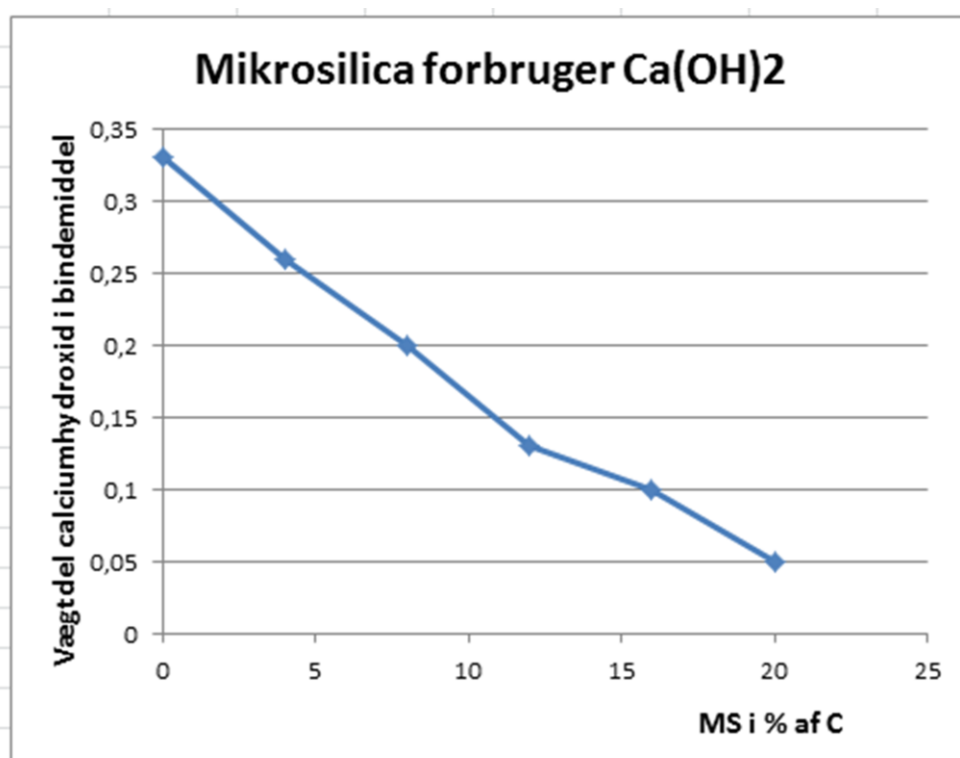
En anden effekt af den store tæthed, kan være en øget risiko for afskalning under brand.

I kurset Materialefysik på DTU stiller Ole Mejlhede en opgave (i sin tid formuleret) af professor Per Freiesleben Hansen: Hvor meget reduceres mængden af calciumhydroxid som følge af tilsætning af mikrosilica?

Spørgsmålet besvares ved at regne på dels dannelsen af calciumhydroxid, dels mikrosilicaens forbrug af samme.

Svaret er, at 0,214 gram mikrosilica bruger al den calciumhydroxid, som 1 gram cement producerer. Det betyder, at en tilsætning af netop 21,4% mikrosilica vil opbruge alt calciumhydroxiden i betonen. 4 % mikrosilica vil bruge mindre end en femtedel.

Dette svarer nogenlunde til praktiske målinger. Figuren nedenfor er optegnet efter forsøg Odd E. GjØrv og Kjell E. LØland offentliggjorde i februar 1982 i NTHs rapport: *Condensed silica fume in concrete*. Med et vand/cement forhold på 0,60 er calciumhydroxyden målt til at være opbrugt ved ca. 24 % MS



Hvis mikrosilica anvendes i mængder over ca. 5 % af cementen, kan man få en beton, der er så stærkt sammenhængende, at den kan virke "gummiagtig" (som fugtig ler) og være svær at udstøbe og afrette.

Den friske beton bliver på grund af mikrosilicas fine partikelstørrelse betydeligt mere sammenhængende og stabil. Mikrosilica kan derfor i nogen grad kompensere for ikke-optimale betonsammensætninger, og også sikre fx undervandsbeton mod udvaskning.

De fine partikler betyder også, at vandtransporten internt i betonen reduceres, således at bleeding (vandudskillelse på overfladen af den friske beton) undgås. Der kan derfor heller ikke transporteres vand til betonens overflade, hvorfor beton med mikrosilica har større tendens til plastisk svind (udtørningsrevner), og formentlig også er mere følsom overfor udtørring i hærdeprocessen.

Hvis mikrosilicaen skal virke effektivt i beton, er det vigtigt, at mikrosilicaen fordeles jævnt ud (dispergeres) i betonen. På grund af den store finhed og medfølgende tendens til dannelse af agglomerater ("klumper") er det vigtigt, at der anvendes plastificerende tilsætningsstoffer ved anvendelse af mikrosilica.

3.5.2.5 Normer og standarder

Den europæiske standard EN 13263 for mikrosilica angiver to klasser for mikrosilica.

Klasse 1 har et SiO_2 indhold på over 85 %, mens klasse 2 har et SiO_2 indhold på over 80 %. Begge typer tillades i henhold til DS 2426 anvendt i Danmark med samme aktivitetsfaktor på 2,0.

3.5.2.6 Prøvning

EN 13263 angiver relevante prøvningsmetoder for kvaliteten af mikrosilica.

Hvis mikrosilica anvendes som tørt pulver, bør dispergeringen i betonen kontrolleres med prøvningsmetoden DS 423.36 (punktælling af klumper på et tyndslib). Relevante godkendelseskrav er anført i DS 2426.



Figur 4. Mikrosilica kan have tendens til at klumpe, og det kan kræve en omhyggelig og langvarig blanding af betonen for at få splittet klumperne ud. Billedet viser en mikrosilicaklump i hærnet beton

Hvis mikrosilica anvendes som slurry, kan fx mikrosilicaens finhed ikke kontrolleres ved test af slurryen. Kontrol af finheden må ske på det tørre mikrosilica inden

blanding med vand – det vil sige på produktionsstedet typisk beliggende et svært tilgængeligt sted i fx Norge.

Slurry bør løbende kontrolleres for ensartet finstofindhold og klumpning – det kan ske ved en densitetsbestemmelse af slurry og ved at lade slurryen løbe henover en finmasket sigte.

3.5.2.7 *Mere information*

Information om mikrosilica kan fås primært hos producenter og importører.

Aalborg Portlands Beton-teknik om mikrosilica fra 1982 indeholder stadig relevant information.

3.5.2.8 *Status for mikrosilica i Danmark*

Mikrosilica fik hurtigt i løbet af 1980'erne en stor udbredelse i danske betoner.

Da reglerne tillod at regne med en aktivitetsfaktor på 2,0 ved beregning af vand/cement forhold (1 kg mikrosilica kan erstatte 2 kg cement) – og prisen på mikrosilica samtidigt var under to gange prisen på cement – var det en stor fordel at anvende mikrosilica for producenter af beton.

Mikrosilica blev anvendt på Storebælt fra 1988 -1998. Mikrosilica var i Storebæltskravene en obligatorisk tilsætning i en mængde (af cementmængden) på mindst 4 eller 5 % og maksimalt 5, 8 eller 10 % afhængigt af hvilken entreprise, der er tale om. Også på Øresund anvendtes mikrosilica – på såvel bro som tunnel – men her var det ikke obligatorisk, men blev valgt som tilsætning af entreprenøren på begge entrepriser (bro og tunnel) i en mængde på ca. 4 %.

Efter ca. år 2000 er mikrosilica blevet relativt dyrere, fordi mængden af overskudsstrøm er reduceret, og fordi behovet for ferrosilicium i perioder har fulgt en reduceret stålproduktion nedad. I perioder har mikrosilica været svært overhovedet at skaffe til priser, der gav produktet interesse i betonproduktionen.

I 2012 har situationen stabiliseret sig – mikrosilica kan let skaffes, men det er stadig dyrt (i forhold til cement), og mikrosilicaen anvendes derfor kun til specielle betoner; typisk i de fleste betoner til infrastrukturprojekter, altaner og lignende konstruktioner i miljøklasse E med et vand/cement forholds-krav på højst 0,40. Dette krav og de tilhørende styrke- og luftporestrukturkrav er betydeligt lettere at opfylde med en tilsætning af mikrosilica på ca. 4 % af cementmængden.

3.5.2.9 *Status for mikrosilica i udlandet*

Mikrosilica blev anvendt i Norge fra slutningen af 1970'erne.

En del dårlige erfaringer blev i Norge indhøstet med betoner med høje doseringer på 15-25 %.

I de fleste lande anvendes mikrosilica kun i meget begrænset omfang til specielle betoner, hvor stor tæthed og styrke kræves.

3.5.2.10 Litteratur

Mikrosilica og beton, Lars Hjoth, Beton-Teknik, 1/06/1982

Ryaåbroen, Forsøg med silikabeton, Rapport nr. 4, Vejdirektoratet 1983

Materialefysik for bygningsingeniører, Ole Mejlhede, DTU 2013

ELKEM på:

<http://www.elkem.com/en/Silicon-materials/Products/Concrete/>