

**P. Máca, D. Jandeková, P. Konvalinka**

Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Prague, Czech Republic

## **Wpływ dodatku metakaolinu na odporność betonu na powstawanie odprysków pod działaniem mrozu**

### **The influence of metakaolin addition on the scaling of concrete due to frost action**

#### **1. Wprowadzenie**

Współczesny beton jest kompozytem, w którym szczególną rolę odgrywają domieszki. Poprzedziły go liczne badania tych domieszek, które pozwoliły na ustalenie składu betonu o dużej trwałości, przy zachowaniu projektowanych właściwości. Równocześnie stosowanie dodatków mineralnych umożliwiło zmniejszenie wpływu produkcji betonu na środowisko, poprzez zmniejszenie ilości cementu w betonie (1). Dodatki mineralne mogą odgrywać rolę wypełniacza, lub mogą reagować z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w wyniku właściwości pucolanowych lub wykazywać nawet utajone właściwości hydrauliczne, jak na przykład granulowany żużel wielkopieczowy. Termin „pucolany” jest związany z miejscowością Puzzoli we Włoszech, która jest położona blisko wulkanu Wezuwiusz. W czasach starożytnych Rzymianie odkryli, że dodatek popiołu wulkanicznego do zapraw może polepszyć ich właściwości. Dzisiaj termin pucolany odnosi się do szeregu materiałów, które dodaje się do zapraw i betonów. Metakaolin jest przykładem pucolany, którą wytwarza się prażąc kaolin w temperaturze 600-700°C. Jest on materiałem amorficznym złożonym głównie z metakaolinitu o składzie zbliżonym do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (2). W zależności od pochodzenia kaolinu metakaolin zawiera zmienne ilości innych składników, głównie tlenki żelaza, tytanu, potasu. Po procesie prażenia metakaolin miele się w młynach kulowych do dużej powierzchni, o średnim uziarnieniu w zakresie 5-50  $\mu\text{m}$ . W tabelicy 1 podano składy metakaolinu, pochodzącego od różnych producentów (3, 4).

#### **1. Introduction**

Modern concrete can be defined as a composite material produced by mixing cement, water, aggregates, chemical admixtures and mineral additions. It was the intensive research of admixtures that allowed the formulation of concrete with high durability and service ability. Simultaneously the utilization of mineral additions allows to decrease the environmental impact of concrete, by lowering the amount of cement in the composite (1). Mineral additions can be either inert or they can react with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  like pozzolanas, or have even latent hydraulic properties as granulated blastfurnace slag. The name pozzolanas is linked with the south Italian town Pozzuoli, which is situated close to the Vesuvius volcano. In ancient times the Romans discovered, that by adding volcanic ash to the mortar they can improve its properties. Nowadays the term pozzolana refers to a number of materials which are added to the mortars and concrete. Metakaolin is an example of pozzolana which is produced by calcining at temperature around 600-700°C. It is an amorphous material which main component is metakaolinite:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (2). Depending on the source of kaolinite metakaolin contains other components in variable amounts principally iron, titanium and potassium, in different forms. After the calcining process metakaolin is ground in the ball mill to high fineness with an average size between 5-50  $\mu\text{m}$ . In Table 1 the examples of possible metakaolin composition from different producers from the Czech Republic and abroad are presented (3, 4).

Dodatek metakaolinu do betonu lub częściowe zastępowanie cementu przez metakaolin zmienia jego właściwości, w większości przypadków w korzystny sposób. Jin i Li (5) podają, że metakaolin korzystnie wpływa na hydratację cementu, co poprawia wczesne właściwości mechaniczne betonu, w porównaniu z innymi dodatkami mineralnymi (pył krzemionkowy, żużel, popiół lotny). Stosowanie metakaolinu zmniejsza także skurcz autogeniczny o czym donoszą Gleize i in. (6). Jest to bardzo korzystne, szczególnie w betonach o dużej zawartości cementu. Ponadto metakaolin korzystnie wpływa na wytrzymałość, pełzanie, porowatość i trwałość betonu. Jednak jest stosunkowo mało prac dotyczących jego wpływu na odporność betonu na powstawanie odprysków pod działaniem mrozu w obecności soli odladzających (2).

Stosowanie soli odladzających potęguje uszkodzenia betonu spowodowane działaniem mrozu. Jednak w większości przypadków wpływ soli ogranicza się tylko do uszkodzeń powierzchniowych. Ten rodzaj uszkodzeń różni się znacznie od pęknięć wewnętrznych, które mogą być spowodowane cyklicznym zamrażaniem i rozmrażaniem (7).

Powstawanie odprysków betonu uszkadza jego powierzchnię ułatwiając dostęp wody do jego wnętrza, co przyspiesza wszystkie chemiczne i fizyczne procesy korozyjne. W publikacji Valenza i Scherer (8) przypominają, że maksymalne powstawanie odprysków występuje w przypadku roztworu o umiarkowanym stężeniu NaCl. Stężenie to jest bliskie 3%, co nazywa się pessimum. Ta zależność zgadza się z normą czeską ČSN 731326/Z1. Valenza i Scherer (8) wykazali także, że odpryski powstają, gdy temperatura w fazie zamrażania nie spada poniżej -10°C. Stopień uszkodzenia



Fig. 1. Two years old concrete slab, damaged by scaling. (Prague)

Rys. 1. Dwuletnia płyta uszkodzona przez odpryski (Praga)

Table 1 / Tablica 1

COMPOSITION OF METAKAOLIN FROM DIFFERENT PRODUCERS

SKŁAD METAKAOLINU OD RÓŻNYCH WYTWÓRCÓW

Producer	CELUZ	Keramost	Imerys	Quang Ninh
Oxide	%	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	58.7	50 – 55	53.2	46.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.5	min. 40	43.9	35.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	max. 1.45	0.38	0.50
TiO <sub>2</sub>	0.50	max. 0.80	1.68	0.26
MgO	0.38	0.30 – 0.45	0.05	0.35
CaO	0.20	0.25 – 0.50	0.02	0.35
K <sub>2</sub> O	0.85	0.95	0.10	1.65
Na <sub>2</sub> O	–	0.25	0.17	0.07
LOI*	1.67	max. 3.50	0.50	11.9

\* Loss on ignition

Addition of metakaolin to concrete, or partial replacement of cement by metakaolin can change its behaviour and in most of cases even improve mortar and concrete properties. Jin and Li (5) reported that metakaolin positively influences cement hydration which enhances the concrete early mechanical properties compared to other mineral additions (silica fume, slag, fly ash). The usage of metakaolin can also reduce autogenous shrinkage as reported by Gleize at al. (6). This is very beneficial especially in concretes with high cement content. In addition, metakaolin positively influences strength, creep, porosity and durability of concrete. However, there are only seldom works concerning the influence of metakaolin on concrete scaling due to frost action in the presence of de-icer salts (2).

The use of de-icer salts increases the damage of concrete arising from frost action. However, in the majority of cases, salts are associated with surface damage only. Surface damage is a form of deterioration that is different from the internal cracking that can be generated by freezing and thawing cycles (7). Concrete curing is more important for scaling resistance than to the resistant to freezing and thawing cycles. Air-voids spacing factor equal 200 μm is generally required for good resistance to scaling due to freezing in the presence of de-icer salts (7).

Concrete scaling decreases the concrete cover and results in the exposure of coarse aggregate as seen in Fig. 1. The damaged concrete surface enables more extensive moisture ingress in the concrete, which accelerates all chemical and physical corrosive processes. In their paper Valenza and Scherer (8) are reminding that the maximal concrete scaling is caused by moderate NaCl concentration in the solution. This concentration is around 3% and they call it pessimum. This finding is in correlation with Czech standard ČSN 731326/Z1. Valenza and Scherer (8) also showed that scaling occurs when the temperature during the freezing phase does not fall below -10°C.

The degree of damage is usually progressive and proportional to the number of freezing and thawing cycles. In the winter seasons,

betonu wzrasta z czasem, proporcjonalnie do liczby cykli zamrażania – rozmrażania. W okresie zimowym stosuje się na autostrady, drogi i chodniki chlorkowe sole odladzające. Są one stosowane albo w formie proszku bezpośrednio na powierzchnię, albo w formie roztworu. W Czeskiej Republice najczęściej stosowany jest chlorek sodu, który działa bardzo skutecznie do temperatury około  $-5^{\circ}\text{C}$  i mniej efektywnie w temperaturze niższej od  $-20^{\circ}\text{C}$ . Nawierzchnie betonowe w Czeskiej Republice wykazują po każdym okresie zimowym różny stopień uszkodzeń, a w niektórych przypadkach znaczne odpryski. Szacuje się, że koszty utrzymania liczą się w setkach tysięcy euro rocznie. Na przykład w roku 2010 koszty utrzymania, obejmujące naprawy długoterminowe przekroczyły 360 milionów euro.

W pracy zbadano wpływ metakaolinu, zastępującego cement w betonie, na stopień uszkodzeń betonu w formie odprysków spowodowanych zamrażaniem.

## 2. Materiały i metody

W oparciu o wcześniejsze badania przygotowano do doświadczeń cztery mieszanki betonowe. We wszystkich mieszankach stosunek wody do spoiwa (cement i metakaolin) był stały i wynosił 0,35. Zastosowano superplastyfikator polikarboksyłanowy i stabilizator mieszanki w celu zapewnienia dobrej urabialności i uniknięcia segregacji. Skład betonu odniesienia (REF), napowietrzonego betonu (AE), napowietrzonego betonu z dodatkiem 5% metakaolinu zastępującego cement (MK 5) i 9% dodatkiem także zastępującym cement (MK9), podano w tablicy 2. Dodatek środka napowietrzającego wynosił 0,075% masowych spoiwa. W związku z tym, że środek napowietrzający ma działanie upłynniające dodatek superplastyfikatora nieznacznie zmniejszono (z 5,50 do 4,18  $\text{kg}/\text{m}^3$ ). Metakaolin stosowany w doświadczeniach został dostarczony przez wytwórcę CELUZ, a jego skład chemiczny podano w tablicy 1.

Wszystkie mieszanki betonowe, o składach podanych w tablicy 2, cechowały się dużą urabialnością, z tego względu zamiast badania opadu zastosowano metodę rozplywu do sprawdzenia konsystencji (9). Oznaczenie zawartości powietrza przeprowadzono normową metodą ciśnieniową (10). Właściwości reologiczne mieszanki podano w tablicy 3. Wytrzymałość na ściskanie wszystkich próbek betonowych badano na sześciu kostkach o wymiarach 150 mm, po 28 dniach twardnienia. Odporność na powstawanie odprysków oznaczano na czterech walcach o średnicy 150 mm i wysokości 50 mm. Te wymiary wybrano w oparciu o badania Konvalinki i in. (11), którzy wykazali, że właściwości powierzchni kształtek betonowych mają decydujący wpływ na wyniki tych oznaczeń. Gładka powierzchnia walców leżących na dnie formy stanowiła powierzchnię badaną.

Pomiar odprysków prowadzono zgodnie z normą czeską ČSN 731326/Z1 – metoda C (12). Pomiar przeprowadzono następująco: po pierwsze nasycono wodą górę kształtki. W tym celu górną powierzchnię walca otoczono taśmą gumową, co pokazano na

the de-icer chloride salts are used in high-ways, roads and sidewalks. They are applied either in the crystalline form directly on the pavement surface or in the form of solution. In the Czech Republic the most commonly used deicing salt is sodium chloride which is highly effective at temperatures around  $-5^{\circ}\text{C}$  and less effective under  $-20^{\circ}\text{C}$ . The concrete pavements in the Czech Republic after each winter show different degree of damages and in some cases severe surface scaling. It is estimated that maintenance costs are in hundreds of thousands of Euros every year. For instance in the year 2010 the cost of maintenance including long-term repairs exceeded 360 million Euros.

In this paper the effect of metakaolin replacing cement in concrete on the degree of scaling was studied.

## 2. Materials and methods

Based on the previous research, four concrete mixtures were designed and studied in this experimental work. In all mixtures the water to binder (cement and metakaolin) ratio was kept constant at the level of 0.35. Polycarboxylate superplasticizer and mixture stabilizer were used to assure proper workability as well as to avoid the segregation. The composition of reference concrete (REF), air-entrained concrete (AE), air-entrained concrete with 5% of metakaolin cement replacement (MK5) and with 9% of cement replacement by metakaolin (MK9) is presented in Table 2. The air-entraining agent dosage was 0,075% by mass of binder. As the air-entraining agent has plasticizing effects, the dosage of superplasticizer was slightly decreased (from 5.50 to 4.18  $\text{kg}/\text{m}^3$ ). The metakaolin used in these experiments was provided by CELUZ manufacturer and its chemical composition is shown in Table 1.

All concrete mixtures presented in Table 2 were designed as highly workable and therefore a flow test (9) instead of slump test was performed on the fresh concrete. For the air content determination standardized pressure method was used (10). Rheological properties of fresh concrete and air content are shown in Table 3. Compressive strength of all concretes was measured on six 150 mm cubes, after 28 days of hardening. The scaling resistance

Table 2 / Tablica 2

MIX PROPORTION,  $\text{kg}/\text{m}^3$

SKŁAD BETONU,  $\text{kg}/\text{m}^3$

Ingredient	REF	AE	MK5	MK9
CEM I 42.5 R	440	440	418	400
Metakaolin	0.0	0.0	22	40
Sand 0/4	795	795	795	795
Aggregate 4/8	315	315	315	315
Aggregate 8/16	670	670	670	670
Plasticizer	5.50	4.18	4.18	4.18
Stabilizer	1.32	1.32	1.32	1.32
Air-entraining agent	0.0	0.33	0.33	0.33
Water	155	155	155	155



Table 3 / Tablica 3

## RHEOLOGICAL PROPERTIES AND AIR CONTENT

## WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I ZAWARTOŚĆ POWIETRZA

Property / Właściwość	REF	AE	MK5	MK9
Flow diameter / Rozpływ, cm	56	47	47	53
Air content / Zawartość powietrza, %	2.1	6.8	6.5	7.2

rysunku 2. Kształtki z wodą na górnej powierzchni dojrzewały w warunkach laboratoryjnych, w celu dostatecznego nasycenia wodą warstwy powierzchniowej betonu. Po 24 h wodę zastąpiono 58 ml 3% roztworu NaCl. Roztwór ten utworzył warstwę o grubości około 3 mm na powierzchni próbki. W celu eliminacji parowania, a tym samym zmiany stężenia roztworu, kształtki zabezpieczono cienką błoną polietylenową. Wszystkie 16 kształtek objętych badaniami poddano cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w jednej komorze klimatyzowanej, w celu zapewnienia identycznych warunków. Czas jednego cyklu wynosił 6 godzin. W trakcie tego cyklu próbki zamrażano do  $-18^{\circ}\text{C}$  w ciągu 30 minut; następnie utrzymywano je w tej temperaturze przez 2,5 godziny. W drugim kroku tego cyklu próbki rozmrażano do  $+5^{\circ}\text{C}$  w ciągu 30 minut i przetrzymywano w tej temperaturze przez następne 2,5 godziny. Po 24 cyklach, to jest po 6 dniach, kształtki wyjmowano z komory i starannie zbierano kawałeczki odprysków. Te odpryski suszono w  $80^{\circ}\text{C}$ , ważono i ich masę w gramach przeliczano na  $1\text{ m}^2$  powierzchni betonu. Następnie wszystkie kolejne kroki badania powtarzano, aż do osiągnięcia 144 cykli.

### 3. Wyniki i ich omówienie

Gęstość objętościową badanych betonów oraz średnią wytrzymałość na ściskanie podano w tablicy 4. Jak to jest powszechnie znane wytrzymałość na ściskanie jest skorelowana z gęstością. Z tego powodu napowietrzony betony (AE, MK5, MK9) mają mniej-

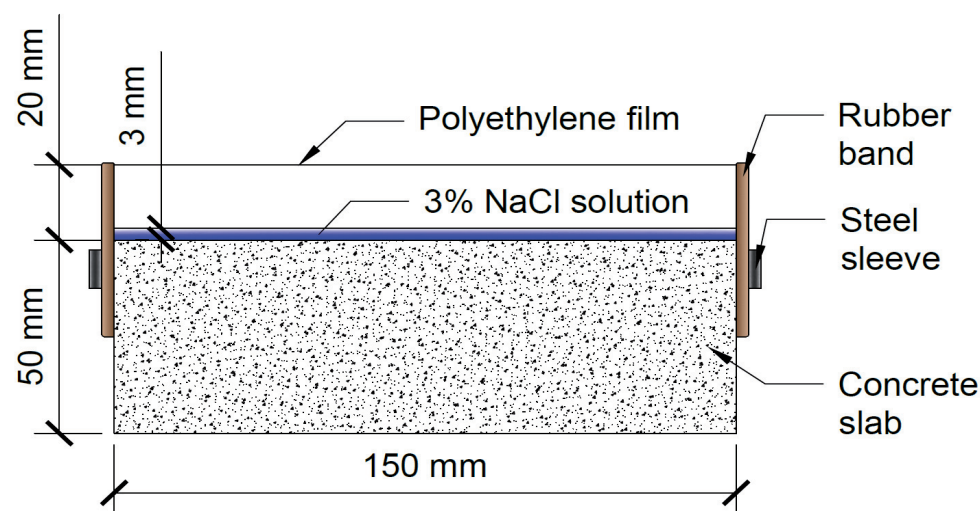


Fig. 2. Test setup

Rys. 2. Stanowisko do badań

was determined on four 150 mm diameter cylinders with height of 50 mm. These dimensions were chosen because Konvalinka et al. (11) have found that the properties of concrete specimens surface has crucial influence on the results of these tests. The smooth surface of the cylinders from the bottom of the mould was used as a tested surface.

The scaling tests were performed according to Czech standard ČSN 731326/Z1 – method C

(12). The test procedure was as follows: in the first step water was poured on the top of the specimens. For this reason the specimens were equipped with rubber band as shown in Fig. 2. Specimens with water on top were cured in laboratory condition to allow sufficient saturation of the concrete surface layer. After 24 h water was replaced by 58 ml of 3% NaCl solution. The solution formed about 3 mm thick layer on specimen surface. To eliminate evaporation and thus changes in the solution concentration the specimens were covered with polyethylene film. All 16 specimens tested during the experiments, were subjected to freezing and thawing cycles in one climatic chamber to ensure same boundary conditions. The duration of one cycle was 6 hours. During one cycle the specimens were frozen to  $-18^{\circ}\text{C}$  in 30 minutes. Then they were kept frozen at  $-18^{\circ}\text{C}$  for 2.5 hours. In the second step of the cycle the specimens were thawed to  $+5^{\circ}\text{C}$  in 30 minutes and kept at this temperature for next 2.5 hours. After 24 cycles, i.e. after 6 days, the specimens were removed from the chamber and the scaling particles were carefully removed from the specimens. These particles were dried at  $80^{\circ}\text{C}$ , weighted and its mass in grams was recalculated to  $1\text{ m}^2$  area. Finally all test from step one was repeated, until 144 cycles were reached.

### 3. Results and discussion

Density of the tested concretes and average strength results are shown in Table 4. As it is commonly known the compressive strength correlates with density. Thus the air-entrained concretes (AE, MK5, MK9) have lower compressive strengths compared to concrete without air-entrainment (REF). However, the samples with metakaolin has higher strength than MK5 and MK9 concretes in comparison to AE concrete, irrespectively of very similar air content. In Table 4 also the mass of scaled-off particles on  $1\text{ m}^2$  after 144 of freezing and thawing cycles is presented.

On Fig. 3 the measured mass of scaled off particles versus number of freezing cycles is presented. A significant influence of air-entrainment on scaling of concrete is apparent. All air-entrained concretes (AE, MK5, MK9) show after 144 cycles much higher scaling resistance than

Table 4 / Tablica 4

## PROPERTIES OF CONCRETE

## WŁAŚCIWOŚCI BETONU

Property	REF	AE	MK5	MK9
Density, kg/m <sup>3</sup>	2420	2250	2350	2270
Compressive strength, MPa	75.5	52	69.5	68
Mass of scaled-off particles after 144 cycles, g/m <sup>2</sup>	980	250.25	93.25	80

szą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z nienapowietrzonym betonem (REF). Jednak próbki z dodatkiem metakaolinu mają większą wytrzymałość, to jest MK5 i MK9 w porównaniu z AE, chociaż zawartość powietrza jest podobna. W tabelicy 4 podano także masę odprysków w przeliczeniu na 1m<sup>2</sup> betonu po 144 cyklach zamrażania i rozmrażania.

Na rysunku 3 pokazano zmierzone odpryski w funkcji liczby cykli zamrażania. Widoczny jest znaczny wpływ napowietrzenia na masę odprysków. Wszystkie próbki napowietrzonego betonu (AE, MK5, MK9) wykazują po 144 cyklach znacznie większą odporność na powstawanie odprysków niż beton odniesienia (REF). Trzeba jednak pokreślić, że nawet beton odniesienia spełnia czeskie wymagania normowe i masa odprysków jest mniejsza od 1000 g/m<sup>2</sup> po 75 cyklach. To stosunkowo dobre zachowanie betonu referencyjnego jest spowodowane prawdopodobnie niskim stężeniem w/c (0,35) i dużą wytrzymałością równą 75 MPa. Z krzywych na rysunku 3 wynika także, że dodatek metakaolinu do betonu AE umożliwia zwiększenie odporności na powstawanie odprysków, jednak ta poprawa nie jest znaczna, jeżeli porówna się ją do wpływu napowietrzenia.

Jak już wspomniano, poza zwiększeniem odporności betonu na powstawanie odprysków, metakaolin zwiększa wytrzymałość na ściskanie betonu w porównaniu z napowietrzoną próbką AE, co ma ważne znaczenie w wielu zastosowaniach. Jak pokazują wyniki doświadczalne (tablica 4) zwiększenie dodatku metakaolinu powoduje pewne zmniejszenie masy odprysków. Otrzymane wyniki można podsumować w ten sposób, że 5% dodatek metakaolinu zastępującego cement może poprawić tak odporność na powstawanie odprysków jak i wytrzymałość na ściskanie betonu. Autorzy wyrażają opinię, że większy dodatek metakaolinu będzie nieekonomiczny, bowiem metakaolin jest droższy od cementu. Porównanie cen mieszanek cementowych stosowanych w tych doświadczaniach podano w tabelicy 5. Te ceny są podawane w % w porównaniu do kosztu betonu odniesienia. Ceny mieszanek betonowych z dodatkiem metakaolinu są o 5 i 12% wyższe odpowiednio dla 5 i 9% zastępowania przez niego cementu. Obliczone ceny pokazują także, że domieszki mają znaczny wpływ na końcowy koszt betonu. Jednak, większy koszt mieszanki MK5 i MK 9, z dodatkiem metakaolinu, może być częściowo zrównoważony przez większą odporność betonu na działanie soli odladzających.

Wyniki doświadczalne opisane w tym artykule (betony: REF, AE, MK5, MK9) można porównać z wcześniejszą niepublikowaną pracą autorów. To porównanie pokazano na rysunku 4. Beton A jest

the reference concrete (REF). However, it is important to mention, that even the REF concrete is fulfilling the Czech code requirements, as its scaled-off material is lower than 1000 g/m<sup>2</sup> after 75 cycles. This relatively good performance of reference concrete is probably caused by its lower water to cement ratio (0.35) and high strength of 75 MPa. Fig. 3 also shows that the addition of metakaolin to the AE concrete helps to increase the scaling resistance, but the improvement is not so significant as compared to the effects of air-entrainment.

As aforementioned, apart from some improvement of concrete scaling resistance, metakaolin enhances compressive strength of concrete in comparison to air entrained sample AE, which is beneficial in many applications. As it is show from experimental results (Table 4) the increase of metakaolin addition causes some decrease of scaling effect. Basing on these results it can be concluded that addition of 5% metakaolin replacing cement can improve both: scaling resistance and compressive strength of concrete. The authors are of the opinion that the usage of higher dosage of metakaolin would be uneconomical, as metakaolin is currently more expensive than cement. The price comparison for concrete mixes used in these experiments is shown in the Table 5. Prices are assessed in percentage of the REF mix price. Prices of concrete mixes with metakaolin addition are 5 and 12% higher for 5 and 9% replacement respectively. The calculated prices show also that the admixtures have the determining effect for the

As aforementioned, apart from some improvement of concrete scaling resistance, metakaolin enhances compressive strength of concrete in comparison to air entrained sample AE, which is beneficial in many applications. As it is show from experimental results (Table 4) the increase of metakaolin addition causes some decrease of scaling effect. Basing on these results it can be concluded that addition of 5% metakaolin replacing cement can improve both: scaling resistance and compressive strength of concrete. The authors are of the opinion that the usage of higher dosage of metakaolin would be uneconomical, as metakaolin is currently more expensive than cement. The price comparison for concrete mixes used in these experiments is shown in the Table 5. Prices are assessed in percentage of the REF mix price. Prices of concrete mixes with metakaolin addition are 5 and 12% higher for 5 and 9% replacement respectively. The calculated prices show also that the admixtures have the determining effect for the

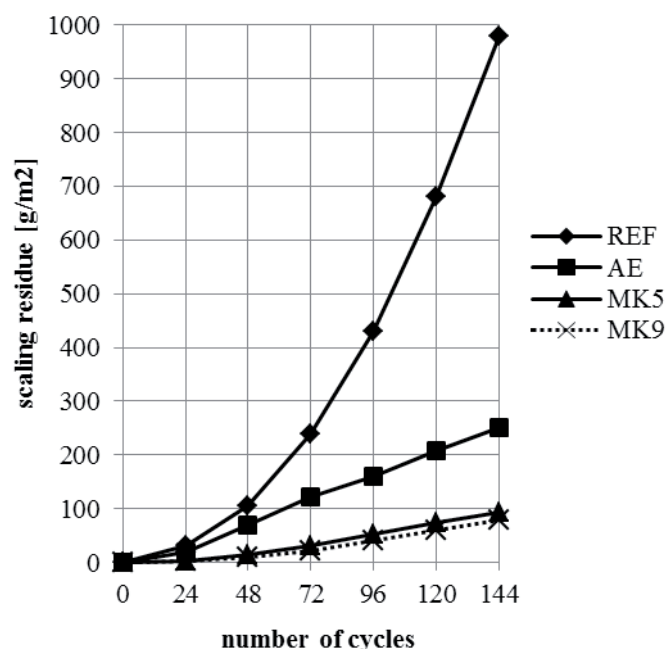


Fig. 3. Mass of scaled-off particles viz number of freezing and thawing cycles. Curves for samples of MK5 and MK9 concretes almost coincide

Rys. 3. Masa odprysków w funkcji ilości cykli zamrażania i rozmrażania. Krzywe próbek betonów MK5 i MK9 niemal pokrywają się

Table 5 / Tablica 5

COMPARISON OF CONCRETE MIXES PRICES, %

PORÓWNANIE CEN MIESZANEK BETONOWYCH

	REF	AE	MK5	MK9
Price of mixes	100	97	105	112

napowietrzonym betonem o tym samym składzie co AE. Jedyną różnicę stanowi zastosowana inna domieszka napowietrzająca. Wszystkie inne składniki K9 i ich udziały, włączając stosunek w/b, były takie same jak w betonie MK9. Krzywe naniesione na rysunku 4 dają możliwość porównania wpływu dodatku metakaolinu na odporność, na powstawanie odprysków napowietrzonego i nie napowietrzonego betonu. Wniosek z tego porównania jest taki, że zwiększenie odporności na odpryski spowodowane metakaolinem jest większy w przypadku nienapowietrzonego betonu. Te wyniki potwierdzają również dobrze znany fakt, że napowietrzenie jest niezbędnym warunkiem poprawy odporności betonu na odpryski, jednak dodatek metakaolinu jest znacznie mniej efektywny. Różnica masy odprysków w przypadku betonów AE i A może być spowodowana różnym rodzajem domieszki napowietrzającej oraz małą powtarzalnością tych doświadczeń.

W realizacji programu badań między-laboratoryjnych Hela i in. (13) wykazali, że powtarzalność badań dotyczących odporności na powstawanie odprysków jest w czeskich laboratoriach bardzo zła. Stwierdzono także, że jest nawet znaczny rozrzut wyników nawet z jednego laboratorium. Średnie odchylenie standardowe

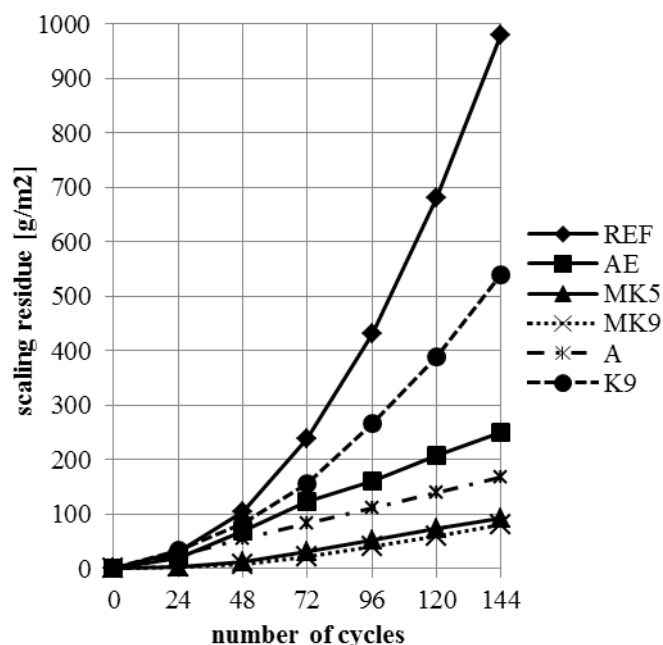


Fig. 4. The mass of the scaled-off particles viz number of freezing and thawing cycles. Comparison with unpublished authors data

Rys. 4. Masa odprysków w funkcji ilości cykli zamrażania i rozmrażanie. Porównanie z niepublikowanymi danymi autorów

final price of concrete. However, the higher price of mixes MK5 and MK9 with metakaolin can be partially compensated by higher resistance to de-icers.

The experimental results presented in this paper (concretes REF, AE, MK5, MK9) can be compared with the previous unpublished work of the authors. This comparison is shown in Fig. 4. Concrete A is air-entrained concrete with the same composition as AE concrete. The only difference is the type of air-entraining agent. Concrete K9 contains 9% of metakaolin, but without air-entraining. All other components of K9 and their shares, including w/b ratio, were the same as for MK9 concrete. The curves plotted in Fig. 4 give the possibility to compare the metakaolin addition effect on scaling resistance of both air-entrained and plane concrete. The conclusion of this comparison is that the increase of scaling resistance caused by metakaolin is more significant in the case of concrete non air-entrained. These results confirm also the well known fact that the air-entraining is the indispensable condition to improve the scaling resistance of concrete, but the addition of metakaolin is much less effective. The difference between the amount of the mass of scaled-off particles in the case of concretes AE and A can be attributed to the different types of air-entraining agent and to the low reproducibility of scaling experiments.

In their interlaboratory study, Hela et al. (13) clearly show that the reproducibility of scaling resistance tests from different Czech laboratories is significantly poor. It is also stated that even the results from one laboratory can differ. The average coefficient of variance is in the range between 10 to 40%. The curves plotted on Fig. 4 also show that the scaling tests results of air-entrained concretes (AE, A, MK5, MK9) are nearly directly proportional to the number of freezing and thawing cycles. However, the results of non air-entrained concretes (REF and K9) appear to be partially exponential. To explain this difference more experiments are needed.

#### 4. Conclusions

The experimental results obtained in this study show the influence of metakaolin addition on concrete strength and scaling resistance. It was established that cement replacement by metakaolin causes the increase of compressive strength. The influence of metakaolin addition on concrete surface scaling caused by frost action is also advantageous. Simultaneously the air-entrained concrete containing metakaolin has significantly higher strength than without this addition.

The results of this work are also showing that the most economical metakaolin addition is around 5% as the concrete properties improvement with higher metakaolin dosage is negligible. However, more experiments need to be made to confirm this conclusion.

#### Acknowledgement

Authors would like to acknowledge financial support of the National Science Agency of the Czech Republic (GAČR) under the project No.: P105/12/G059.

przypada w zakresie od 10 do 40%. Przebieg krzywych na rysunku 4 pokazuje także, że doświadczenia dotyczące odprysków napowietrzonych betonów (AE, MK5, MK9) są niemal wprost proporcjonalne do liczby cykli zamrażania i rozmrażania. Jednak wyniki dotyczące nienapowietrzonych betonów (REF i K9) wydają się wykazywać zależność postępującą. Wyjaśnienie tych różnic wymaga dalszych badań.

#### 4. Wnioski

Uzyskane wyniki doświadczalne wykazują korzystny wpływ dodatku metakaolinu na wytrzymałość i odporność na odpryski betonu. Stwierdzono, że zastąpienie cementu metakaolinem powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie. Wpływ dodatku metakaolinu na odpryski powierzchniowe betonu spowodowane zamrażaniem jest także korzystny. Równocześnie napowietrzony beton zawierający metakaolin ma znacznie większą wytrzymałość niż bez tego dodatku.

Wyniki uzyskane w tej pracy wykazują także, że ekonomiczny dodatek metakaolinu wynosi około 5%, bowiem poprawa właściwości betonu z większym dodatkiem metakaolinu jest nieznaczna. Jednak dalsze badania są konieczne w celu potwierdzenia tego wniosku.

#### Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe Narodowej Agencji Naukowej Czeskiej Republiki, w ramach projektu nr: P105/12/G059.

#### Literatura / References

1. B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review," *Cem. Concr. Comp.*, **23**, 441-454, 12 (2001).
2. M. H. Zhang, V. M. Malhotra, "Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete," *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1713-1725 (1995).
3. C. S. Poon, S. C. Kou, L. Lam, "Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete," *Constr. Build. Mater.*, **20**, 858-865 (2006).
4. D. D. Vu, P. Stroeven, V. B. Bui, "Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete," *Cem. Concr. Comp.*, **23**, 471-478 (2001).
5. X. Jin, Z. Li, "Effects of Mineral Admixture on Properties of Young Concrete," *J. Mat. in Civ. Engrg.*, **15**, 435-442, September/October 2003.
6. P. J. P. Gleize, M. Cyr, G. Escadeillas, "Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes," *Cem. Concr. Comp.*, **29**, 80-87 (2007).
7. M. Pigeon, R. Pleau, "Durability of Concrete in Cold Climates", Taylor & Francis, London, New York, 1995.
8. J. J. Valenza II, G. W. Scherer, "A review of salt scaling: I. Phenomenology," *Cem. Concr. Res.*, **37**, 1007-1021 (2007).
9. ČSN EN 12350-5 (731301) Zkoušení čerstvého betonu - Část 5: Zkouška rozlitím, Praha: Český normalizační institut, 2000.
10. ČSN EN 12350-7 (731301) Zkoušení čerstvého betonu - Část 7: Obsah vzduchu - Tlakové metody, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
11. P. Konvalinka, P. Máca, D. Jandeková, "Vliv úpravy povrchu betonu s metakaolinem na jeho odolnost proti CHRL", 12-18, in *Metakaolin 2011*.
12. ČSN 73 1326 (731326) Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek, Praha: Český normalizační institut.
13. E. Vejmelková, M. Jerman, P. Konvalinka, S. Grzeszczyk, R. Černý, "Durability Properties of Self Compacting Concrete Produced Using Blast Furnace Slag" 2<sup>nd</sup> International Symposium on Design, Performance and Use of Self Compacting Concrete, *Rilem Proceedings*, **65**, 343-350, 2009.