

Wpływ dodatku metakaolinu na właściwości samozagęszczającego się betonu do robót podwodnych

Effect of metakaolin addition on the properties of self compacting concrete for underwater construction

1. Wprowadzenie

Betony samozagęszczające się do robót podwodnych są bardzo dogodnym materiałem do wykonywania konstrukcji inżynierskich, takich jak na przykład filary mostów lub zapory i wały przeciwpodwodziowe. Właściwości tych mieszanek ułatwiają ich pompowanie i układanie w szalunkach, a także zapewniają samopoziomowanie mieszanki betonowej oraz nie wymagają wibracji, co w przypadku betonowania podwodnego jest praktycznie niemożliwe. Uzyskanie odpowiedniej konsystencji mieszanki betonowej oraz zmniejszenia wymywania zaczynu wymaga stosowania domieszek chemicznych. W pierwszym przypadku superplastyfikatorów (SP), a w drugim domieszki zwiększającej lepkość (DZL) zaczynu cementowego. Wiadomo, że DZL zwiększa lepkość plastyczną i granicę płynięcia zaczynu, zmniejszając efektywność działania SP oraz zwiększa napowietrzenie betonu. Wpływ różnych ilości domieszek SP i DZL na urabialność mieszanki, wymywalność zaczynu i wytrzymałość betonu badali A. Yahia, K. H. Khayat, (1), K. H. Khayat, (2) oraz M. Sonebi i in. (3).

Odporność mieszanki betonowej na wymywanie zaczynu jest uzależniona między innymi od zawartości frakcji drobnych w spoiwie. Z tego względu do betonów do robót podwodnych jako dodatki mineralne stosuje się głównie pył krzemionkowy oraz popioły lotne (4).

Wiele prac dotyczy badań wpływu metakaolinu na właściwości betonu. Ich autorzy zgodnie twierdzą, że zaletą stosowania tego dodatku mineralnego do betonu jest przede wszystkim zwiększenie wytrzymałości na ściskanie we wczesnym okresie dojrzewania; należą do nich R. S. Madandoust i Y. Mousavi (5). Ponadto, metakaolin powoduje poprawę struktury porów, zmniejszenie przepuszczalności betonu i zwiększenie odporności na działanie mrozu (6, 7). Równocześnie zwiększenie stopnia rozdrobnienia metakaolinu wymaga stosowania większej ilości superplastyfikatora w celu uzyskania odpowiedniej konsystencji mieszanki samozagęszczającej się (8). Skład ziarnowy cementu i dodatków mineralnych jest ważnym czynnikiem wpływającym na skutecz-

1. Introduction

Self-compacting concretes for underwater construction are highly recommended materials for certain types of structures, for example the bridge pillars or embankments. Their properties allow to be pumped and to be effectively cast into under-water formworks. Moreover, they are self-leveling and they do not require any vibrations to properly fill the formwork space. Their required properties can be achieved using chemical admixtures, such as superplasticizers (SP), to produce concrete mix of required consistency, and anti-washout admixtures (AWA), to enhance viscosity of cement paste, counteracting its washing-out.

As it is commonly known, the anti-washout admixture affect significantly the plastic viscosity and yield stress value of cement paste, reducing the action of superplasticizers and maintaining the air entrainment of concrete. The data relating to the effect of variable amount of SP and AWA on the workability, washout and compressive strength are given in works of A. Yahia, K. H. Khayat, (1), K. H. Khayat, (2) and M. Sonebi et al. (3).

The washout resistance of concrete mix depends on several factors, among them the content of powders can be mentioned. To maintain the appropriate content of this ingredients, silica fume and siliceous fly ash are mainly used for the production of concrete, applied in underwater works (4).

There are many reports dealing with the effect of metakaolin on the properties of concrete. As reported by R. S. Madandoust and Y. Mousavi (5) the increase of compressive strength is the most important advantage of metakaolin application. Moreover, the improvement of pore structure is observed and, as a consequence, permeability and freeze-thaw destruction are reduced (6, 7). However, in the case of higher metakaolin fineness, a higher dosage of superplasticizer is required, in order to assure the parameters of the self-compacting mix demanded (8). The effectiveness of superplasticizer is strongly influenced by the grain size of cement and other mineral component of binder (9, 10). However, because

ność działania superplastyfikatora (9, 10). Jednak opinie na ten temat są podzielone, gdyż ma na to wpływ wiele nakładających się czynników (11, 12).

Zwiększenie mianości metakaolinu powoduje przyspieszenie reakcji pucolanowej, co wiąże się z wcześniejszym zwiększeniem wytrzymałości betonu. Aktywność pucolanowa wpływa także na strukturę porów i przyczynia się do poprawy trwałości betonu (13).

W pracy przeprowadzono badania wpływu stopnia rozdrobnienia metakaolinu, jako dodatku do cementu, na właściwości zaczynów cementowych i samozagęszczających się mieszanek betonowych do robót podwodnych, a także na właściwości stwardniałego betonu. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ obu domieszek chemicznych SP i DZL, na właściwości mieszanki betonowej.

2. Materiały

2.1. Cement i domieszki chemiczne

W doświadczeniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5R. Skład chemiczny klinkieru portlandzkiego przedstawiono w tablicy 1, a skład fazowy klinkieru, [Bogue] jest następujący: C₃S-53%, C₂S-18%, C₃A-12%, C₄AF-10%. Jako dodatek mineralny stosowano metakaolin z Czech, gdzie produkowany jest przemysłowo. Skład chemiczny metakaolinu podano w tablicy 1, a jego dyfraktogram pokazano na rysunku 1, na którym występują refleksy następujących faz: kwarc, illit, kaolinit, mikroclin, anortyt.

Metakaolin o większym i mniejszym rozdrobnieniu oznaczono odpowiednio jako: Meta1 i Meta2, a ich skład ziarnowy pokazano na rysunkach 2 i 3. Metakaolin Meta1 zawiera 75% mas. cząstek o wymiarach mniejszych od 10 µm, podczas gdy Meta2 44% mas.

Stosowanymi domieszkami chemicznymi były superplastyfikator polikarboksyłanowy (SP) oraz domieszka

of the interference of numerous factors, the opinions of various authors can be different (11, 12).

C. S. Poon et al. (15) have shown that high fineness of metakaolin strongly accelerates the pozzolanic reaction. This results in the higher rate of compressive strength development (13). As aforementioned pozzolanic activity results also in pore structure refinement, which significantly improve durability of concrete.

In the presented work the effect of metakaolin fineness, used as mineral additive to cement, is studied. The properties of cement pastes and the properties of self-compacting underwater concrete mixes, as well as after their hardening are examined. Particular attention is paid to the influence of chemical admixtures (SP and AWA) on the properties of concrete mix. The rheological properties of cement pastes and underwater concretes with high flowability, as well as the effect of metakaolin fineness on the action of the applied chemical admixtures are investigated.

2. Materials

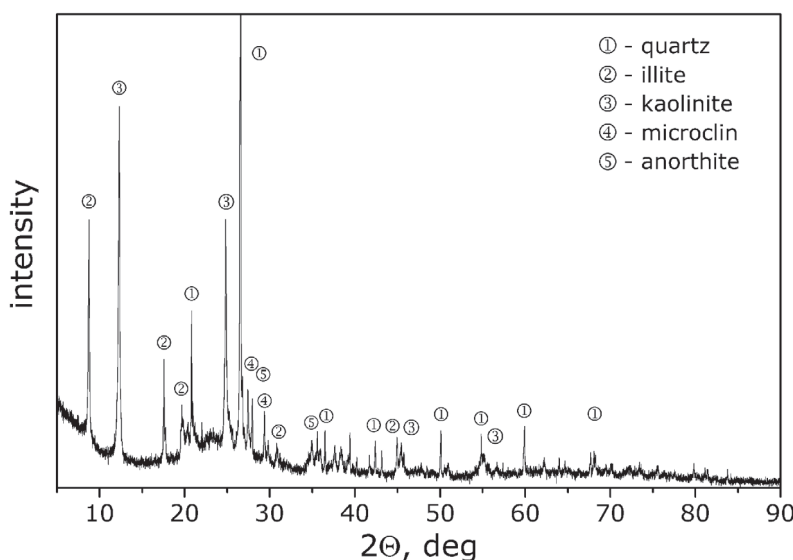
2.1. Cement and chemical admixtures

The concrete mixes were prepared from cement CEM I 42,5R; chemical composition of cement is given in Table 1. The phase composition of cement [Bogue formulae] was as follows: C₃S-53%, C₂S-18%, C₃A-12%, C₄AF-10% by mass. Metakaolin was commercial product from Czech Republic. The chemical composition of metakaolin is presented in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I METAKAOLINU, % MASOWE
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND METAKAOLIN, % MASS

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Cement	17,9	5,8	2,9	n.d.	63,1	1,2	0,8	0,1	2,1
Metakaolin	52,7	40,6	1,9	0,4	0,3	0,3	1,6	0,2	0,05



Rys. 1. Dyfraktogram metakaolinu

Fig. 1. X-ray pattern of metakaolin

X-ray pattern of metakaolin is presented in Fig. 1; peaks of the following minerals were found: quartz, illite, kaolinite, microcline and anorthite.

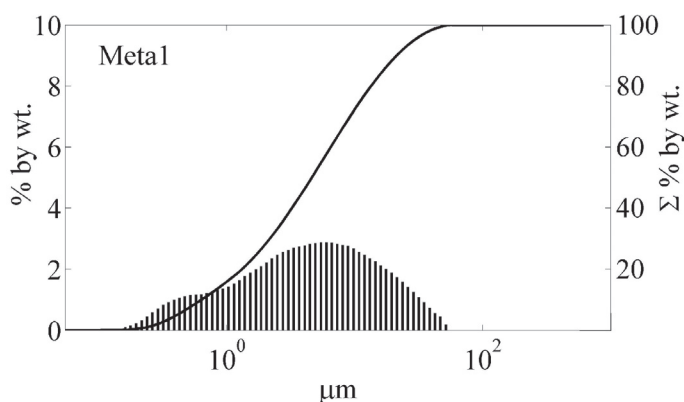
The metakaolin of higher and lower fineness, designed as Meta1 and Meta2 respectively, was used as mineral additive to cement. Their particle size distribution are presented in Figs. 2-3.

The content of fine fraction below 10µm in metakaolin Meta1 was 75% by mass, while in Meta2 – 44% by mass.

Polycarboxylate superplasticizer and anti-washout admixture, based upon the polyoxyethylene cellulose ether were used as admixtures.

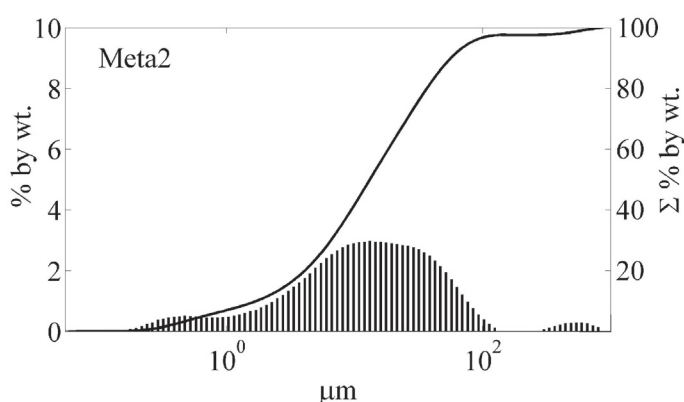
2.2. Cement pastes

The rheological properties of cement pastes with 20% by mass addition of metakaolin Meta1 and Meta2 were exa-



Rys. 2. Skład ziarnowy i kumulacyjna krzywa uziarnienia metakaolinu Meta1

Fig. 2. Particle size distribution of metakaolin Meta1



Rys. 3. Skład ziarnowy i kumulacyjna krzywa uziarnienia metakaolinu Meta2

Fig. 3. Particle size distribution of metakaolin Meta2

zwiększająca lepkość (DZL) na bazie eterów polioksyetylenowych celulozy.

2.2. Zaczyny cementowe

Badania reologiczne przeprowadzono na zaczynach z cementów zawierających 20% mas. metakaolinu Meta1 lub Meta2. Badano zaczyny cementowe zawierające 1% DZL w stosunku do masy spoiwa, o w/c = 0,45, a także zawierające 2% mas. SP o w/c = 0,30 oraz zaczyny z dodatkiem 1% mas. DZL i 2% mas. SP, o w/c = 0,40.

2.3. Mieszanki betonowe

Samozagęszczające się mieszanki betonowe zaprojektowano metodą Okamury i Ozawy (14). Wymagany rozptył mieszanki

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY MIESZANEK BETONOWYCH M1 I M2, kg/m³

COMPOSITION OF CONCRETE MIXES M1 AND M2, kg/m³

Concrete	Cement	Metakaolin	Water	Aggregate, mm			SP ¹ , %	AWA ¹ , %
				0/2	2/8	8/16		
M1	463	116 (Meta1)	239	700	280	420	1,9	1,2
M2	454	114 (Meta2)	239	700	280	420	1,9	1,2

¹ w stosunku do masy spoiwa / by mass of binder

mined. The following dosage of admixtures and paste w/c ratio [% by mass of binder] were used: 1% AWA at w/c = 0,45; 1% SP at w/c = 0,40; 1% AWA and 2% SP at w/c = 0,40.

2.3. Concrete mixes

The composition of underwater concrete mixes with metakaolin Meta1 and Meta2 was designed according to the Okamura's and Ozawa's method (14). The requirements of concrete mix flowability for this application are given in Japan Civil Engineering Society Recommendations (15). The wash-out test should be below 8% (16) and this result can be assured by appropriate SP and AWA addition. Three aggregate fractions: 0/2 mm, 2/8 mm and 8/16 mm of gravel, mixed in proportions 5/2/3 were used. The composition of concrete mixes M1 and M2 (containing Meta1 and Meta2 respectively), is given in Table 2. The dosage of SP and AWA in the mixes was 1,9% and 1,2% by mass of binder respectively.

3. Methods

The grain size composition of metakaolin was determined using the MASTERSIZER MS14 laser microanalyzer.

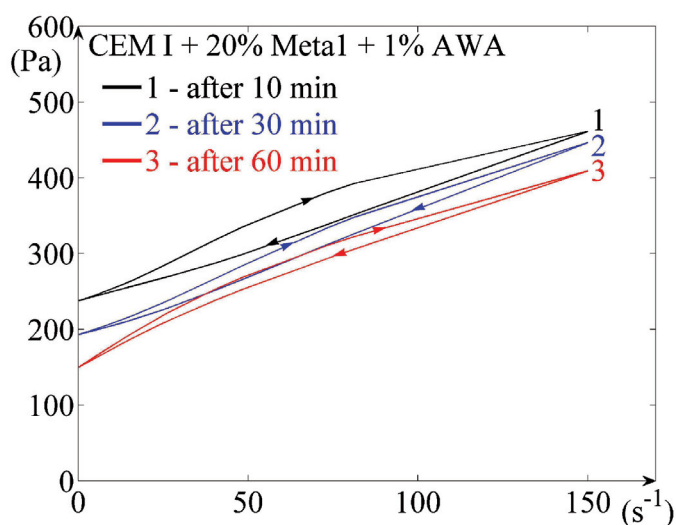
For the qualitative phase composition of metakaolin determination X-ray method was used [Philips apparatus].

The rheological properties of cement pastes were measured using rotational viscometer with co-axial cylinders type Haake Mars III, at constant temperature of 20°C. The rheological parameters were calculated based on the flow curves at increasing and decreasing shear rates in the range from 0 to 150 s⁻¹. The yield stress value and plastic viscosity were calculated from the Bingham model.

The consistency of concrete mixes was determined using the J-ring, according to the PN-EN 12350-12:2012 standard. Flow diameter (SF_J), flow time (T_{500J}) and the blocking step (PJ) of the mix were measured. The density was measured according to the PN-EN 12350-6:2011 standard and the air content according to the PN-EN 12350-7:2011 standard.

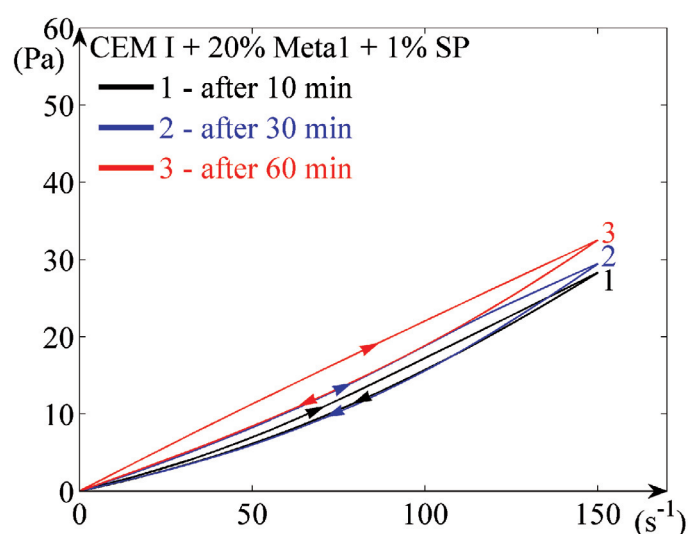
The washout resistance of concrete mix in water test was measured according to the American Standard CRD-C61-89A.

Compressive strength of concrete was measured according to the PN-EN 12390-3:2011 standard after 7, 14 and 28 days. The concrete samples were cured in water according to the PN-EN 12390-3:2011 standard requirements.



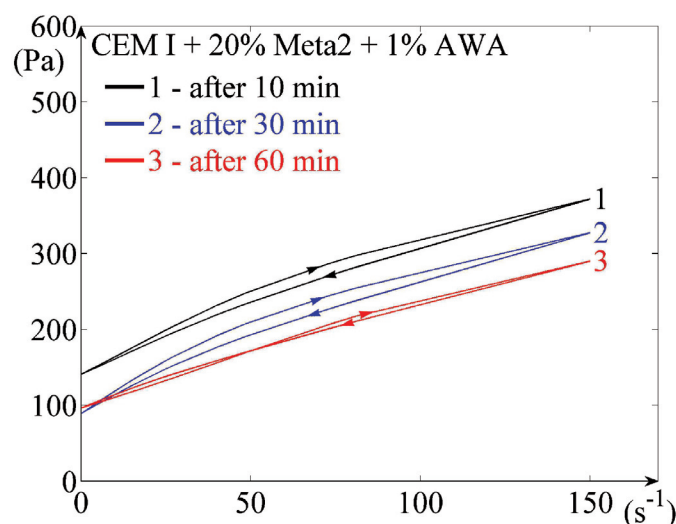
Rys. 4. Krzywe płynięcia zaczynu z dodatkiem metakaolinu Meta1 i DZL (1% mas.).

Fig. 4. Flow curves of cement paste with metakaolin Meta1 and AWA (1% by mass).



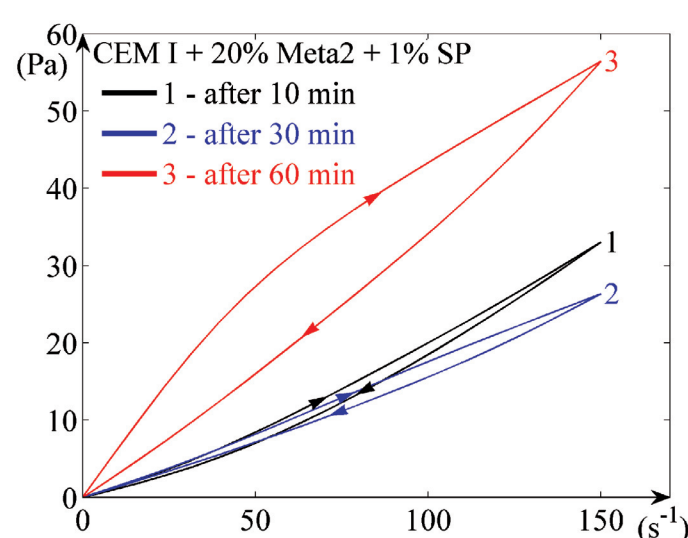
Rys. 6. Krzywe płynięcia zaczynu z dodatkiem metakaolinu Meta1 i SP (1% mas.).

Fig. 6. Flow curves of cement paste with metakaolin Meta1 and SP (1% by mass).



Rys. 5. Krzywe płynięcia zaczynu z dodatkiem metakaolinu Meta2 i DZL (1% mas.).

Fig. 5. Flow curves of cement paste with metakaolin Meta2 and AWA (1% by mass).



Rys. 7. Krzywe płynięcia zaczynu z dodatkiem metakaolinu Meta2 i SP (1% mas.).

Fig. 7. Flow curves of cement paste with metakaolin Meta2 and SP (1% by mass).

do robót podwodnych wynosi 350-600 mm (15), a wymywalność zaczynu nie powinna przekraczać 8% mas. mieszanki (16). Te właściwości mieszanki zapewnił odpowiedni dodatek SP i DZL. Stosowano kruszywo naturalne, o frakcjach: 0/2 mm, 2/8 mm i 8/16mm, które zmieszano w stosunku 5:2:3. Skład mieszank betonowych M1 i M2, odpowiednio z dodatkiem metakaolinu Meta1 i Meta2 podano w tabelicy 2. Dodatek domieszek chemicznych SP i DZL wynosił odpowiednio 1,9% i 1,2% masowych spoiwa.

3. Metody badań

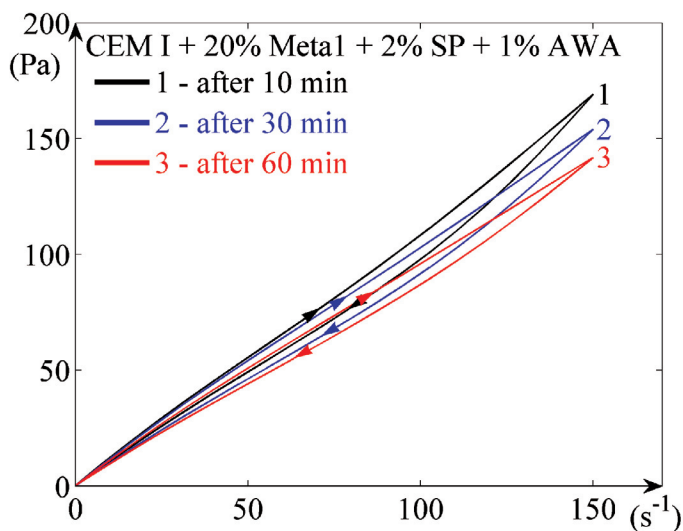
Skład ziarnowy metakaolinu oznaczono analizatorem laserowym (MASTERSIZER MS14), a jakościowy skład fazowy metakaolinu

The freeze-thaw resistance in the presence of de-icing salt was determined according to the PKN-CEN/TS 12390-9:2007 standard. The resistance to frost was evaluated basing upon the SS 137244:2005 (Swedish standard requirements).

4. Results and discussion

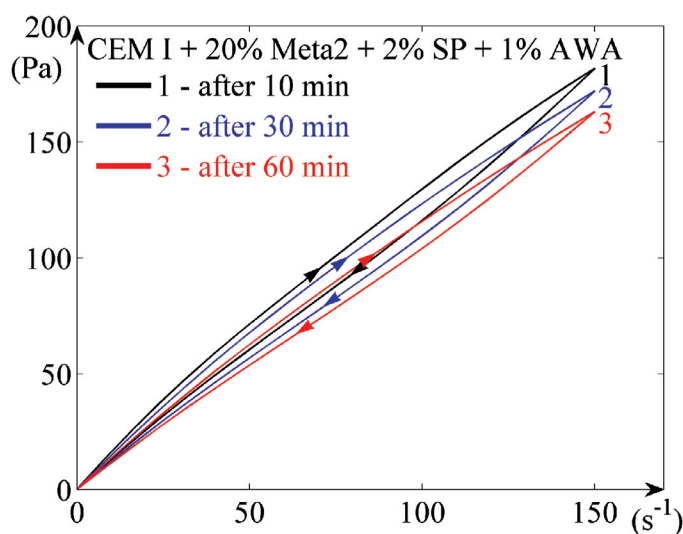
4.1. Cement paste rheological properties

The results of rheological measurements of cement pastes with metakaolin Meta1 and Meta2 as well as with chemical admixtures [SP and AWA] are presented in Figs. 4-9 and in Table 3. As it should be expected, the paste with the metakaolin Meta1 of



Rys. 8. Krzywe płynięcia zaczynu z dodatkiem metakaolinu Meta1, SP (2% mas.) i DZL (1% mas.)

Fig. 8. Flow curves of cement paste with addition of Meta1, SP (2% by mass) and AWA (1% by mass).



Rys. 9. Krzywe płynięcia zaczynu z dodatkiem metakaolinu Meta2, SP (2% mas.) i DZL (1% mas.)

Fig. 9. Flow curves of cement paste with Meta2, SP (2% by mass) and 1% AWA (1% by mass) addition.

rentgenograficznie, dyfraktometrem firmy Philips. Do pomiarów właściwości reologicznych zaczynów stosowano viskozymetr rotacyjny Haake Mars III, przy czym wykorzystano krzywe płynięcia przy rosnących i malejących szybkościach ścinania, w zakresie od 0 do 150 s⁻¹, stosując model Binghama. Badania reologiczne wykonano w stałej temperaturze 20°C.

Konsystencję mieszanki badano metodą pierścienia J, według normy PN-EN 12350-12:2012. Określono średnicę rozplywu (SF_J), czas rozplywu (T_{500J}) oraz właściwości płynięcia mieszanki betonowej w elemencie budowlanym, w tym opływania zbrojenia (PJ). Gęstość mieszanki betonowej oznaczono zgodnie z normą

higher fineness and AWA, reveals higher yield stress value and plastic viscosity than the paste prepared with metakaolin Meta2 of lower fineness .

The mechanism of AWA action, presented by Khayat (17), involves the crosslinking of cement particles and Meta1 fractions of higher fineness by long chains of admixtures molecules. Simultaneously, due to the functional groups present in their structure, they act as "liquid glue" and can easily move in the paste (17).

The addition of SP changed the rheological properties of cement pastes (Figs. 6-7; Table 3), which behave like the Newtonian liquid i.e. the relation between the shear stress and shear rate gradient is linear. Simultaneously the paste with superplasticizer and metakaolin Meta1 of higher fineness has the lowest viscosity, even lower than the paste with metakaolin Meta2. As it should be expected, the pastes with 1% of SP addition the slow increase of plastic viscosity with time has been occurred. Contrary to this effect the plastic viscosity of cement pastes remain stable till 60 minutes in the case of higher SP addition, equal to 2%. Even a very low decrease of plastic viscosity was found after 60 minutes for both pastes with Meta1 addition. Beneficial effect of fine particles of ground blast furnace slag in the presence of superplasticizer was also found by other authors (11,18, 19).

It should be underlined that the rheological measurements of pastes with superplasticizer could be done at w/c ratio as low as 0,4, while in the case of AWA addition it could be done only at higher w/c, equal 0,45. Therefore one can conclude that in the presence of AWA the flowability of cement paste is significantly reduced.

On the basis of examined rheological properties of cement pastes with metakaolin Meta1 and Meta2, as well as SP and AWA addition (Figs. 8-9; Table 3) it can be stated that they are influenced by both admixtures, as finally it should be expected. A slightly higher flowability, thus lower plastic viscosity, was found for the paste with metakaolin Meta1, of higher fineness.

4.2. Fresh and hardened concrete properties

The results of measurements of concrete mix consistency are given in Table 4. These data are showing that in the case of the mix with Meta1 a little higher flow diameter SF_J and lower flow time T_{500J}, at the same dosage of admixtures SP and AWA, than for the mix with Meta2 were found. It was caused by slightly higher flowability of concrete mix from binder containing metakaolin Meta1, with higher fineness.

The results of washout tests of concrete mixes M1 and M2 were 3,3% and 3,9% respectively. As aforementioned Meta1 has an advantageous effect on washout resistance of concrete mix.

The results of compressive strength measurements after 7, 14 and 28 days are presented in Table 5. They are much higher for concrete M1 with metakaolin Meta1 addition, of higher fineness. Among some authors opinion, it is the result of higher pozzolanic activity of metakaolin, with higher fineness (Meta1), but fine hard quartz particles should be also mentioned. The advantageous

Tablica 3 / Table 3

GRANICA PŁYNIĘCIA I LEPKOŚĆ PLASTYCZNA ZACZYNÓW Z DODATKIEM METAKAOLINU META 1 I META2 ORAZ DOMIESZEK SP I DZL.
YIELD STRESS AND PLASTIC VISCOSITY OF CEMENT PASTES CONTAINING METAKAOLIN META1 AND META2 WITH SP AND AWA.

w/s	AWA	SP	After time min	Yield stress value Pa		Plastic viscosity Pas	
	%mass			Meta1	Meta2	Meta1	Meta2
0.45	1	0	10	247	167	1.29	1.41
			40	182	116	1.79	1.51
			60	166	117	1.73	1.25
0.40	-	1	10	0	0	0.19	0.22
			40	0	0	0.20	0.17
			60	0	0	0.21	0.37
0,40	1	2	10	0	0	0.97	1.12
			40	0	0	0.97	1.10
			60	0	0	0.90	1.05

PN-EN 12350-6:2011, a zawartość powietrza zgodnie z normą PN-EN 12350-7:2011.

Oznaczenia wymywalności zaczynu z mieszanki betonowej przeprowadzono zgodnie z amerykańską normą CRD-C61-89A.

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano według normy PN-EN 12390-3:2011, przy czym próbki betonu dojrzewały w wodzie zgodnie z normą PN-EN 12390-2:2011.

Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, w obecności soli odładzającej, oznaczono zgodnie z normą PKN-CEN/TS 12390-9:2007. Mrozoodporność próbek betonu oceniano na podstawie wymagań zawartych w szwedzkiej normie SS 137244:2005.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Badania reologiczne zaczynów cementowych

Wyniki badań reologicznych zaczynów cementowych z dodatkiem metakaolinu Meta1 lub Meta2 oraz domieszek chemicznych DZL i SP przedstawiono na rysunkach 4-9 i w tablicy 3. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z dodatkiem DZL (rysunki 4, 5) pokazują, że zaczyn cementowy z dodatkiem metakaolinu Meta1 o większej miąłkości ma większą granicę płynięcia i lepkość plastyczną niż zaczyn z dodatkiem metakaolinu Meta2, o mniejszym stopniu rozdrobnienia.

Table 5 / Tablica 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE I ODPORNOŚĆ NA CYKLICZNE ZAMRAŻANIE BETONÓW
COMPRESSIVE STRENGTH AND FREEZE-THAW RESISTANCE OF CONCRETES

Concrete	Compressive strength, after days, MPa			Cumulative scaling material, after cycles, kg/m ²				
	7	14	28	7	14	28	42	56
M1	38,2	48,0	55,7	0,10	0,18	0,28	0,36	0,44
M2	29,5	36,8	41,6	0,12	0,22	0,38	0,54	0,66

effect of pozzolanic activity are presented also in the works of other authors (5, 6, 8,20).

The results of concretes freeze-thaw resistance in the presence of de-icers are also shown in Table 5. Concrete M1 with metakaolin of higher fineness reveals higher durability. After 56 freezing and thawing cycles the mass of scaled material for M1 and M2 concretes is 0,44 kg/m² and 0,66 kg/m² respectively. Therefore the freeze-thaw resistance of M1 concrete can be classified as „good” and that of M2 – as „acceptable”.

5. Conclusions

The effect of fineness of metakaolin, used as a mineral additive to cement, on the rheological properties of cement pastes containing the anti-washout admixture and superplasticizer and subsequently

Tablica 4 / Table 4

PROPERTIES OF CONCRETE MIXES

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANEK BETONOWYCH

Concrete mix	Density kg/m ³	Air content % vol.	Time min	PJ mm	SF _J mm	t _{500J} s
M1	2220	3,7	40	10	68	6,8
			60	10	68	6,6
M2	2140	3,4	40	11	66	7,5
			60	11	66	7,2

Mechanizm działania domieszki DZL opisany przez Khayata (17) polega na absorbowaniu wolnej wody przez łańcuchy rozpuszczalnych w wodzie polimerów. Zgodnie z powyższym duża lepkość plastyczna w przypadku zaczynów zawierających metakaolin o większym stopniu rozdrobnienia (Meta1) w obecności domieszki DZL wynika z absorpcji większej ilości wody wolnej przez drobniejsze cząstki dodatku.

Jest charakterystyczne, że w obu przypadkach wartość parametrów reologicznych stopniowo zmniejsza się w czasie (do 60 minut). Obserwowane zjawisko zmniejszenia parametrów reologicznych zaczynów cementowych wynika z mechanizmu działania domieszki DZL. Jest prawdopodobne, że w pierwszym etapie działania domieszki DZL duża absorpcja wody przez domieszkę powoduje przejście formy żelowej w zolową, która jest nietrwała i uwalnia wodę.

Właściwości reologiczne zaczynów cementowych ulegały zmianom pod wpływem dodatku superplastyfikatora (rysunki 6 i 7, tablica 3). Zaczyny z dodatkiem SP wykazują właściwości cieczy newtonowskiej. Zaczyn z cementu zawierającego metakaolin Meta1 o większym stopniu rozdrobnienia wykazuje mniejszą lepkość niż zaczyn z cementu z dodatkiem Meta2. Z upływem czasu następuje jednak wzrost lepkości plastycznej. Korzystny wpływ żużla wielkopieczowego o dużej mialkości na upłynnienie zaczynów cementowych z równoczesnym dodatkiem superplastyfikatora wykazali także autorzy prac (11, 18, 19).

Warto podkreślić, że wykonanie badań reologicznych zaczynów z superplastyfikatorem było możliwe przy w/c wynoszącym 0,4, natomiast z DZL wymagało stosowania w/c równego 0,45. Wskazuje to na znaczny wpływ domieszki DZL, która powoduje zmniejszenie płynności zaczynów cementowych.

Wyniki badań reologicznych zaczynów z cementów zawierających metakaolin Meta1 i Meta2 oraz dodatki superplastyfikatora i DZL [rysunki 8 i 9; tablica 3] wykazały, że na właściwości reologiczne mają wpływ obie domieszki. Stwierdzono nieznacznie większy stopień upłynnienia (mniejszą lepkość) zaczynów zawierających metakaolin Meta1 (o większym stopniu rozdrobnienia) oraz nieznaczny spadek lepkości plastycznej w czasie pomiarów, to jest do 60 minut.

4.2. Badania mieszanki betonowej i stwardniałego betonu

Wyniki badań konsystencji mieszanek betonowych przedstawione w tablicy 4 wykazały, że przy tym samym dodatku domieszki SP i DZL mieszanka betonowa z metakaolinem Meta1 osiąga nieco większą średnicę rozplwy SF_J i krótszy czas rozplwy T_{500J} w porównaniu do mieszanki z metakaolinem Meta2. Wskazuje to na nieco większy stopień upłynnienia mieszanki betonowej z metakaolinem o większym stopniu rozdrobnienia.

Oznaczona wymywalność mieszanki M1 wynosiła 3,3%, natomiast M2 3,9%. Wynika stąd, że metakaolin Meta1 zmniejsza wymywalność zaczynu z mieszanki betonowej.

properties of underwater concrete was investigated. Tests results lead to following conclusions:

- The pastes with metakaolin of higher fineness, with simultaneous anti-washout admixture addition, reveal much higher yield stress value. The increase of this rheological parameter, up to 60 minutes, should have advantageous influence on washout property of concrete mix. It is the effect of AWA addition: at the beginning it improves the stability of self-compacting underwater concrete mix and till 60 minutes it can maintain better workability of concrete mix.
- Concrete from binder with metakaolin of higher fineness has much higher compressive strength.
- The concrete mix with metakaolin of higher fineness has slightly higher flowability (slightly higher flow diameter and lower flow time) and lower paste wash-out.
- Concrete from binder containing metakaolin of higher fineness shows higher freeze-thaw resistance, in the presence of de-icer salt.

References / Literatura

1. A. Yahia, K. H. Khayat, Experiment design to evaluate interaction of high-range water-reducer and antiwashout admixture in high-performance cement grout. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 5, 749-757 (2001).
2. K. H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement based materials – an overview. *Cem. Concr. Compos.*, **20**, 171-188 (1998).
3. M. Sonebi, M. Lachemi, K. M. A. Hossain, Optimization of rheological parameters and mechanical properties of superplasticised cement grouts containing metakaolin and viscosity modifying admixture. *Constr. Build. Mat.*, **27**, 126-138 (2013).
4. A. McLeish, Underwater concreting and repair. Halsted Press, Yew York, USA (1994).
5. R. S. Madandoust, Y. Mousavi, Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin. *Constr. Build. Mat.*, **26**, 752-760 (2012).
6. A. A. Assem, H. M. Lachemi, K. M. A. Hossain, Effect of metakaolin and silica fume on the durability of self-consolidating concrete. *Cem. Concr. Compos.*, **34**, 6, 801-807 (2012).
7. O. Karahan, K. M. A. Hossain, E. Ozbay, M. Lachemi, E. Sancak, Effect of metakaolin content on the properties self-consolidating lightweight concrete. *Constr. Build. Mat.*, **26**, 320-325 (2012).
8. K. A. Melo, A. M. P. Carneiro, Effect of Metakaolin's finesses and content in self-consolidating concrete. *Constr. Build. Mat.*, **24**, 1529-1535 (2010).
9. M. Nehdi, S. Mindess, P. C. Aitcin, Rheology of high-performance concrete: Effect of ultrafine particles. *Cem. Concr. Res.*, **28**, 687-697 (1998).
10. H. H. Bache, Densified cement-based ultrafine particle-based materials. *Proc 2nd Int Conf in Superplasticizers in Concrete Ottawa, Canada*, 185-213 (1981).
11. S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas, The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement paste containing superplasticizers. *Constr. Build. Mat.*, **26**, 411-415 (2012).
12. H. Uchikawa, Effect of blending component on hydration and structure formation. *J. Res. Onoda Cem. Co.*, **38**, 1, 1-79 (1986).

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie po 7, 14 i 28 dniach podano w tablicy 5. Wytrzymałość na ściskanie betonu (M1), zawierającego metakaolin o większym stopniu rozdrobnienia, jest po wszystkich okresach dojrzewania większa o ponad 20%. Jest to prawdopodobnie wynikiem większej aktywności pucolanowej metakaolinu, zawierającego drobniejsze cząstki (Meta1). Potwierdzają to dane zamieszczone w artykułach innych autorów (5, 6, 8, 20).

Wyniki badań odporności na działanie mrozu w obecności soli odladzającej podano w tablicy 5. Wykazują one, że lepszą odporność na działanie mrozu wykazuje beton z dodatkiem metakaolinu o większym stopniu rozdrobnienia. Po 56 cyklach suma masy odprysków w przypadku betonów M1 i M2 wynosi odpowiednio 0,44 kg/m² i 0,66 kg/m². Wartości te klasyfikują mrozoodporność tych betonów jako „dobrą” w przypadku betonu M1 i „dostateczną” dla betonu M2.

5. Wnioski

Wyniki uzyskane z badań wpływu stopnia rozdrobnienia metakaolinu, jako dodatku mineralnego do cementu, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych oraz samozagęszczających się mieszanek betonowych do robót podwodnych, zawierających domieszki DZL i SP, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Zaczyny cementowe zawierające metakaolin o większym stopniu rozdrobnienia i dodatek domieszki DZL osiągają większą granicę płynięcia i lepkość plastyczną. Zmniejszenie parametrów reologicznych zaczynów w czasie pomiarów, to jest 60 minut, spowodowane jest prawdopodobnie wpływem domieszki DZL.
- Zaczyny cementowe zawierające metakaolin o większej mialkości i z dodatkiem superplastyfikatora, wykazują nieco mniejszą lepkość plastyczną, jednakże z upływem czasu (do 60 minut) lepkość plastyczna wzrasta.
- Utrzymanie stopnia upłynnienia mieszanki betonowej mniej więcej na tym samym poziomie w czasie 60 minut jest możliwe w przypadku dodatku domieszki DZL.
- Mieszanka betonowa ze spoiwa zawierającego metakaolin o większym stopniu rozdrobnienia osiąga nieznacznie większe upłynnienie [większa średnica rozplywu i krótszy czas rozplywu] oraz mniejszą wymywalność. Natomiast stwardniały beton wykazuje większą wytrzymałość na ściskanie oraz większą odporność na działanie mrozu w obecności środków odladzających, w porównaniu do betonu zawierającego metakaolin o mniejszej mialkości.

13. C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Y. L. Wong, R. Wong, Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1301–1306 (2001).

14. H. Okamura, K. Ozawa, Mix-design for self-compacting concrete. *Concrete Library of JSCE*, **25**, 107-120(1995).

15. Japan Society of Civil Engineers, Recommendations for design and construction of antiwashout underwater concrete, *Concrete Library of JSCE* **19** (1992).

16. X. Y. Sam, D. E. Berner, B. C. Gerwick, Assessment of underwater concrete technologies for in-the-wet construction of navigation structures. *US Army Corps of Engineers, USA, Report INP-SL-1* (1999).

17. K. H. Khayat, Effects of Anti-Washout Admixtures on Fresh Concrete Properties. *ACI Materials Journal*, **92**(2), 164-171 (1995).

18. C. K. Park, M. H. Noh, T. H. Park, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cem. Concr. Res.*, **35**, 5, 842–849(2005).

19. H. J. Hwang, S. H. Lee, E. Sakai, Rheological behavior of a slag cement paste prepared by adjusting the particle size distribution. *Ceramic Processing Research*, **10**, 409–413 (2009).

20. E. Vejmelkova, M. Keppert, S. Grzeszczyk, B. Skaliński, R. Cerny, Properties of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin and blast furnace slag. *Constr. Build. Mat.*, **25**, 1325-1331 (2011).