

Wpływ dodatku granulowanego żużla wielkopieczowego do cementu na wymywalność mieszanek betonowych w robotach podwodnych

Effects of adding granulated blast-furnace slag to cement on the washout of concrete mixes in underwater construction

Słowa kluczowe: betony do robót podwodnych, żużel, rozdrobnienie, wymywalność

Keywords: underwater construction concretes, slag, fineness, washout

1. Wprowadzenie

Technologia betonowania z zastosowaniem betonów do robót podwodnych polega ogólnie na układaniu mieszanki betonowej bezpośrednio przez warstwę wody stojącej lub płynącej (1, 2). Najbardziej rozpowszechnioną obecnie metodą betonowania pod wodą jest metoda „kontraktor” – betonowanie grawitacyjne przez rurę wlewową (3). Zadaniem rury wlewowej jest zapobieganie wymywaniu, segregacji i zanieczyszczeniu mieszanki w czasie układania na dnie wykopu oraz zapewnienie ciągłości dopływu świeżej mieszanki. Zmiana zagłębienia rury w mieszance umożliwia regulowanie szybkości ruchu mieszanki w rurze i intensywności betonowania.

Przykładem zastosowania metody kontraktor na dużą skalę w Polsce było betonowanie korka betonowego pod siedzibą Muzeum II Wojny Światowej w Gdańsku, zabezpieczającego przed napływem wody. Betonowanie to było jednym z największych betonowań pod wodą na świecie. W ciągłym betonowaniu przez 7 dni wbudowano 25 tys. m³ betonu, przy wykorzystaniu metody kontraktor (4).

Betonowanie metodą kontraktor wymaga nie tylko odpowiedniego upłynnienia mieszanki betonowej, ale również jak największego ograniczenia wymywalności zaczynu z mieszanki, w trakcie jej układania pod wodą. Coraz częściej stosowane są mieszanki samorozpliwające się do robót podwodnych, które są odporne na wymywanie zaczynu, oraz wykazują zdolność do samopoziomowania, bez wibrowania. Mieszanki te zachowują upłynnienie przez odpowiedni czas, wymagany do jej zdeponowania (5).

Mieszanka betonowa do robót podwodnych powinna posiadać nie tylko odpowiednie właściwości reologiczne, zapewniające przepływ mieszanki w czasie jej układania, ale także wykazywać jak najmniejszą wymywalność zaczynu w kontakcie z wodą. Według wymagań amerykańskich (6), utrata masy mieszanki spowodowa-

1. Introduction

Concreting with underwater construction concretes generally involves placing a concrete mix directly on the bottom of a pit filled with standing or flowing water (1,2). The Tremie technique – gravitational concreting with the use of a vertical pipe called a tremie – is currently the most common method of underwater concreting (3). The purpose of a tremie is to prevent washout, segregation and contamination of the mix placed on the bottom of a pit and to ensure the continuous flow of fresh mix. The flow rate of the mix and concreting intensity are regulated by lowering and raising the tremie immersed in the concrete.

One example of a large-scale application of the tremie method in Poland was concreting the concrete plug under the seat of Museum of the Second World War in Gdańsk, which protects the building from an inflow of water. The venture was one of the largest-scale underwater concreting works in the world. The concreting lasted for 7 days continuously and involved placing 25 thousand m³ of concrete, with the use of the tremie method (4).

Not only does concreting with the use of the tremie method require appropriate flowability of the concrete mix, but also the greatest possible reduction of cement paste washout. This requires self-flowing underwater concrete mixes, whose resistance to washout of cement paste and self-leveling properties, without vibrating, make them increasingly popular. These mixes retain flowability for the duration of their placing (5).

A concrete mix for underwater works should have the rheological properties that ensure proper flow during placing, as well as the lowest possible concrete paste washout in contact with water. According to the American requirements (6), the loss of mass of the mix caused by washout should not exceed 8% by mass. A greater loss of mass destroys concrete. Ensuring the appropri-

na wymywaniu nie powinna przekroczyć 8% mas. Większa utrata masy powoduje destrukcję betonu. Zapewnienie odpowiedniego upłynnienia mieszanki betonowej do robót podwodnych, przy jednoczesnym zachowaniu odporności na wymywanie, wymaga jednoczesnego stosowania superplastyfikatora i domieszki zwiększającej lepkość (DZL). Upłynnienie mieszanki zapewnia stosowanie superplastyfikatorów na bazie polikarboksylianów, natomiast domieszka DZL zawiera szeroką grupę związków. W klasyfikacji Ramachandrana (7) zostały one podzielone na 5 grup. Na pierwszym miejscu są rozpuszczalne w wodzie syntetyczne i naturalne polimery organiczne (A), następnie rozpuszczalne w wodzie flokulanty (B), emulsje materiałów organicznych, składające się z bardzo drobnych cząstek (C). Grupę D stanowią pęczniące w wodzie materiały nieorganiczne o znacznej powierzchni, a grupę E stanowią materiały, także o dużej powierzchni, zwiększające udział cząstek drobnych, na przykład popioły lotne, wapno hydratyzowane, ziemia krzemkowa.

Natomiast Kawai (8) klasyfikuje domieszki ze względu na rodzaj polimeru. Pierwszą grupę stanowią naturalne polimery obejmujące skrobię, naturalne gумы i białko roślinne. Druga grupa obejmuje półsyntetyczne polimery zawierające pochodne skrobi oraz eteru celulozy. Trzecią grupę stanowią syntetyczne polimery na bazie etylenu.

Na ogół przyjmuje się, że działanie tych domieszek polega na „sieciowaniu” ziaren spoiwa przez długie łańcuchy polimerów. Łańcuchy polimerów splatają drobne ziarna cementu co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia lepkości zaczynu (9). Przy czym podkreśla się rolę cząstek drobnych, wprowadzonych do cementu jako dodatki mineralne, a mianowicie pyły krzemionkowe, drobno zmielone żużle wielkopiecowe i popioły lotne, w zwiększeniu odporności na wymywanie mieszanek betonowych do robót podwodnych (10,11).

Należy zwrócić uwagę, że na wymywalność mieszanki betonowej ma wpływ kilka czynników. Są to: ilość i rodzaj domieszki zwiększającej lepkość, współczynnik w/c, zawartość superplastyfikatora oraz skład cementu (12-15).

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu cementu, zawierającego dodatek granulowanego żużla wielkopiecowego, w betonach do robót podwodnych, na wymywalność mieszanki betonowej.

2. Materiały

Do sporządzenia mieszanek betonowych stosowano cement przemysłowy CEM I 42,5 R (CEM I), o powierzchni właściwej 440 m²/kg. Do cementu CEM I dodawano granulowany żużel wielkopiecowy o powierzchni właściwej 440 m²/kg, oraz żużel dodatkowo zmielony w laboratorium do powierzchni 540 m²/kg. Skład chemiczny cementu i żużla przedstawiono w tablicy 1.

Do badań sporządzono mieszanki betonowe do robót podwodnych, o następującym składzie: spoiwo 500 kg/m³, woda 170 kg/m³, kruszywo naturalne 1680 kg/m³. Uziarnienie wykorzystanego kruszywa przedstawiono na rysunku 1.

ate flowability of an underwater concrete mix while retaining its anti-washout properties requires the use of a superplasticizer together with a viscosity enhancing admixture [VEA]. Flowability is ensured by polycarboxylate-based superplasticizers, while a VEA contains a wide group of compounds. These are divided into 5 groups according to Ramachandran's classification (7). First we have water-soluble synthetic and natural organic polymers [A], next – water-soluble flocculants [B], and emulsions of organic materials composed of very fine particles [C]. Group D consists of non-organic water-swellaable materials with a substantial surface area, while group E includes materials – also with a large surface area that increase the percentage of fine particles, such as fly ash, hydrated lime or diatomaceous earth.

On the other hand, Kawai (8) classifies admixtures according to polymer types. The first group consists of natural polymers including starch, natural rubbers and plant-based protein. The second group encompasses semi-synthetic polymers containing derivatives of starch and cellulose ether. The third group are ethylene-based synthetic polymers.

It is commonly assumed that the way these admixtures work is by “networking” grains of binder by long polymer chains. Chains of polymers interlace fine grains of cement, which in turn leads to increased viscosity of the paste (9). At the same time, fine particles introduced to cement as mineral additives – i.e. silica dust, finely ground blast-furnace slag and fly ash – are thought to play a significant role in increasing the anti-washout properties of underwater concrete mixes (10,11).

It needs to be observed that the washout of a concrete mix can be affected by several factors. These are: the quantity and type of the used VEA, w/c ratio, superplasticizer content and cement composition (12-15).

The paper presents the results of tests carried out to evaluate the effects of cement containing granulated blast-furnace slag in underwater concrete on the washout of the concrete mix.

2. Materials

The concrete mixes were made from CEM I 42.5 R [CEM I] with a specific surface area of 440 m²/kg. To CEM I granulated blast-furnace slag, with a specific surface area of 440 m²/kg was added, and slag that had been additionally ground in a laboratory, to a specific surface area of 540 m²/kg. The chemical compositions of the cement and slag are presented in Table 1.

The underwater concrete mixes used in the tests had the following composition: 500 kg/m³ of binder, 170 kg/m³ of water, 1680 kg/m³ of natural aggregate. The grain-size distribution of the aggregate is presented in Figure 1.

The chemical admixtures were: polycarboxylate superplasticizer [SP] with the addition of 2% of cement mass, and a viscosity enhancing admixture [VEA] based on cellulose derivatives, in the content of 0.75% of cement mass.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU CEM I 42,5 R i ŻUŻLA, % mas.

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT CEM I 42.5 R AND SLAG, % by mas

| Składniki / Components | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O _e | SO ₃ |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|--------------------------------|-----------------|
| CEM I 42.5 R | 19.52 | 6.23 | 2.79 | 62.75 | 1.37 | 0.83 | 0.72 | 2.58 |
| żużel / slag | 38.61 | 7.76 | 0.98 | 40.04 | 9.13 | 0.30 | 0.44 | 0.09 |

Jako domieszki chemiczne stosowano superplastyfikator polikarboksyłanowy (SP) w ilości 2% masy cementu, oraz domieszkę zwiększającą lepkość (DZL) na bazie pochodnych celulozy, w ilości 0,75% masy cementu.

Sporządzono mieszanki betonowe, w których jako spoiwo stosowano CEM I (MI), CEM I z dodatkiem żużla w ilości 20% masowych (MC20) i 50% masowych (MC50), oraz z cementu CEM I z dodatkiem dodatkowo zmielonego żużla w ilości 50% masowych (MF50) i 60% masowych (MF60).

W przypadku wszystkich mieszanek superplastyfikator dodawano wraz z wodą zarobową, natomiast DZL wcześniej, do suchych składników.

3. Metody

Badania składu ziarnowego cementu wykonano za pomocą laserowego analizatora cząstek - Mastersizer 3000, metodą na mokro. Jako dyspergator wykorzystano izopropanol.

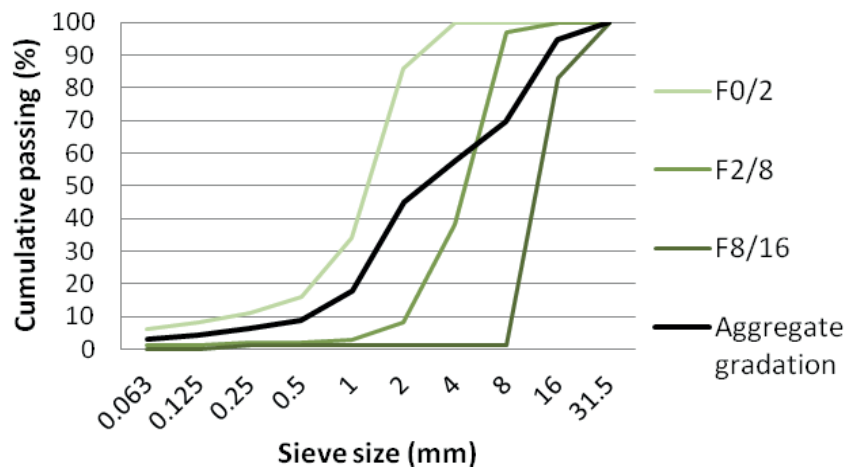
Badanie wymywalności zaczynu z mieszanki betonowej przeprowadzono zgodnie z normą CRD-C 61-89A (16). Metoda ta polega na oznaczeniu ubytku masy mieszanki betonowej umieszczonej w perforowanym pojemniku, na skutek trzykrotnego zanurzenia na głębokość 1,7 m, w tubie wypełnionej wodą.

Badania ciepła hydratacji spoiw przeprowadzono w mikrokalorymetrze izotermicznym typu C-80, firmy SETARAM. W badaniach zaczynów cementowych zachowano jednakową metodę przygotowania próbki analitycznej oraz jednakowe warunki pomiaru, w temperaturze 21°C±1°C. Pomiar ciepła hydratacji przeprowadzono przy w/c=0,4. Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów $dQ/dt = f(t)$ oraz $Q = f(t)$.

Konsystencję normową, wodożądność, oraz początek i koniec czasu wiązania spoiw wyznaczono zgodnie z normą PN-EN 196-3 + A1:2011 Cement Metody Badań. Cz. 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.

4. Wyniki badań i dyskusja

Analizę składu ziarnowego cementu CEM I 42,5 R i żużla przedstawiono na rysunkach 2 i 3 oraz w tablicy 2. Jak wynika z badań,



Rys. 1. Uziarnienie kruszywa

Fig. 1. Grain size distribution of aggregate

The binders in the prepared concrete mixes were CEM I [MI], CEM I with the addition of 25 % by mass of slag by mass [MC20] and 50% by mass [MC50], and CEM I with an addition of 50 % by mass finely ground slag [MF50] and 60% by mass [MF60].

In all of these mixes, the superplasticizer was added with mixing water, whereas VEA was added to dry components beforehand.

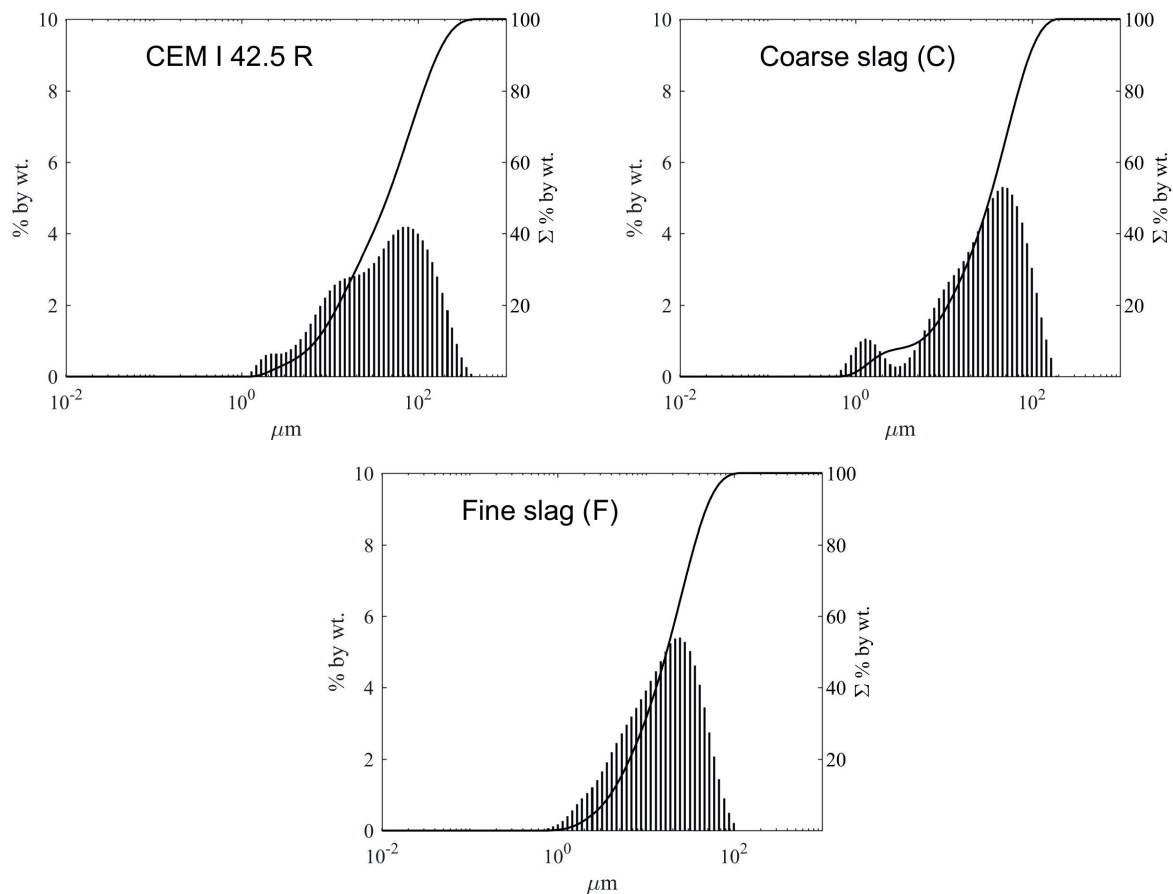
3. Methods

The evaluation of the grain size distribution of the binders was carried out under wet conditions with the laser particle size analyser, Mastersizer 3000. The dispersant used was isopropyl alcohol.

The cement paste washout from the concrete mix was analysed in accordance with CRD-C 61-89A standard (16). This method consists in determining the loss of mass of concrete mix placed in the perforated container, as a result of submerging the container in a tube filled with water at the depth of 1.7 m three times.

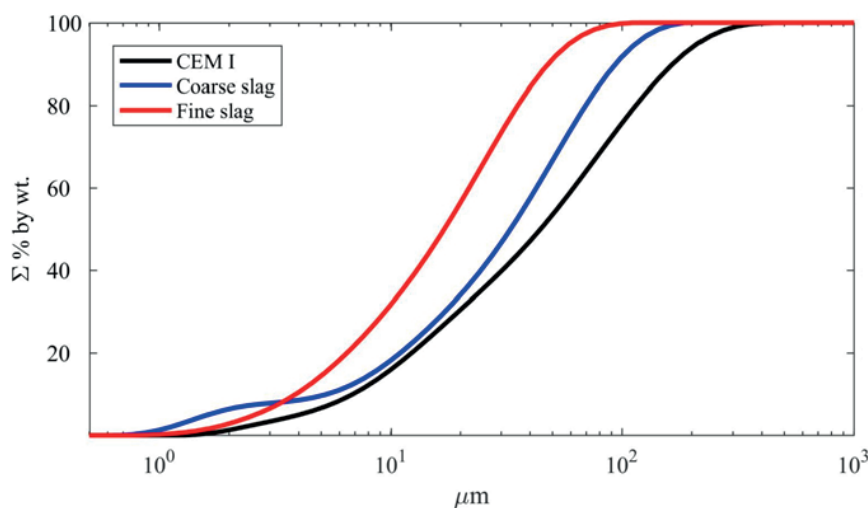
An analysis of the hydration heat of binders was conducted in the C-80 isothermal calorimeter from SETARAM. The tests of the cement pastes were carried out with the use of the same method of analytic sample preparation, and under uniform measurement conditions of 21°C±1°C. The hydration heat measurement was made at w/c=0.4. The results of the tests are presented in the form of $dQ/dt = f(t)$ and $Q = f(t)$ plots.

The standard consistency, water demand as well as the initial and final setting times of binders, were determined according to PN-EN



Rys. 2. Uziarnienie cementu CEM I 42.5 R i żużła

Fig. 2. Graining of cement CEM I 42.5 R and slag



Rys. 3. Krzywe ziarnowe cementu CEM I 42,5 R i żużła

Fig. 3. Grain-size distribution of cement CEM I 42.5 R and slag

cement portlandzki CEM I 42,5 R zawiera znacznie mniej cząstek drobnych, mniejszych od 20 μm , niż żużel (C), pomimo, że zarówno cement jak i żużel mają taką samą powierzchnię właściwą według Blaine'a, wynoszącą 440 m^2/kg .

Wyniki badań wymywalności mieszanek betonowych przedstawiono w tabelicy 3. Jak wynika z badań, największą wymywalność ma mieszanka betonowa (MI) z cementu CEM I, wynoszącą 2,7%.

196-3 + A1:2011 Methods of testing cement. Part 3: Determination of setting times and soundness.

4. Results and discussion

The grain size distribution of CEM I 42.5 R and slag is depicted in Figures 2 and 3 and in Table 2. It follows from the analysis that Portland cement CEM I 42.5 R contains significantly less fine particles with sizes smaller than 20 μm than slag [C], even though both the cement and slag have the same specific Blaine surface area of 440 m^2/kg .

The results of the analysis of concrete mix washout are presented in Table 3. As it follows from the tests, the highest washout = 2.7% – was obtained for a concrete mix [MI], from cement CEM I. The addition of slag noticeably decreases washout; all the more so, the higher the fineness of the added slag and the greater the slag addition, the lower the washout, as depicted in Table 3.

The examination of the grain size distribution of slags with different specific surface areas showed that slag with a greater specific surface area contains significantly more fine particles than cement. The analysis of the content of fine particles in a range up to 20 μm is presented in Table 2.

Tablica 2 / Table 2

UZIARNIENIE CEMENTU CEM I 42,5 R I ŻUŻLA

GRAINING OF CEMENT CEM I 42.5 R AND SLAG

| Spoiwa / Binders | Dv(10) | Dv(50) | Dv(90) | Zawartość cząstek / Content of particles | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--|--------|--------|
| | | | | <5 µm | <10 µm | <20 µm |
| | µm | | | (%) | | |
| Żużel (C) / Coarse slag (C) | 4.9 | 42 | 59 | 10 | 18 | 36 |
| Żużel (F) / Fine slag (F) | 3.9 | 17 | 48 | 15 | 31 | 59 |
| Cement (CEM I) | 6.8 | 38 | 68 | 7 | 16 | 32 |

Dv(10), Dv(50), Dv(90) – średnica cząstek poniżej której przypada odpowiednio 10%, 50% i 90% cząstek.

Dv(10), Dv(50), Dv(90) – 10%, 50% and 90% of particles respectively are below this particle diameter.

Dodatek żużla wyraźnie zmniejsza wymywalność, tym bardziej im większy jest stopień rozdrobnienia tego żużla oraz im większy jest jego dodatek – tablica 3.

Badania składu ziarnowego żużla o różnej powierzchni właściwej wykazały, że żużel o większej powierzchni właściwej zawiera znacznie więcej cząstek drobnych niż cement. Analizę zawartości cząstek drobnych w zakresie do 20 µm przedstawiono w tablicy 2.

Dodatek do cementu żużla (C) o mniejszej zawartości cząstek drobnych, w ilości 20% mas. i 50% mas. zmniejsza wymywalność mieszanki betonowej w stosunku do mieszanki referencyjnej w niewielkim stopniu, odpowiednio o 0,5% i 0,7%. Znaczną poprawę odporności na wymywanie stwierdzono w mieszankach betonowych, w których zastosowano cement z dodatkiem żużla (F), o większej powierzchni właściwej. Żużel ten zawiera prawie dwukrotnie większą ilość cząstek o średnicy mniejszej od 5 µm i niemal trzykrotnie większą zawartość cząstek mniejszych od 10 µm niż żużel (C). W tym przypadku wymywalność mieszanki betonowej, przy zawartości żużla wynoszącej 50% mas. wynosi zaledwie 0,9%.

Można zatem stwierdzić, że zwiększenie w mieszance betonowej ilości cząstek drobnych, w wyniku dodatku żużla do cementu, powoduje zwiększenie odporności na wymywanie, tym większe im większa jest ilość cząstek drobnych, mniejszych od 20 µm – rysunek 4. Z porównania wymywalności mieszanek betonowych MF50 i MC50, zawierających taką samą ilość żużla wynoszącą 50% mas. wynika, że wymywalność mieszanki zawierającej żużel o większym stopniu rozdrobnienia, a więc o większym udziale cząstek drobnych, jest o 1,1% mniejsza.

Zmniejszenie wymywalności mieszanek betonowych do robót podwodnych, ze zwiększeniem zawartości cząstek drobnych w cemencie CEM I, spowodowane dodatkiem żużla, można wyjaśnić biorąc pod uwagę określoną we wcześniejszej pracy (17) strukturę cząsteczek stosowanej domieszki DZL.

Budowę cząsteczek DZL określono na podstawie spektroskopii w podczerwieni i analizy termogravimetrycznej TGA/DTG. Stwierdzono, że domieszka DZL zawiera 42,2% fazy organicznej polimerowej i 53,6% węgla wapnia, z niewielką domieszką krzemianów i/lub glinokrzemianów. Określony na podstawie tych analiz budowę

Tablica 3 / Table 3

WYMYWALNOŚĆ MIESZANEK BETONOWYCH

WASHOUT OF CONCRETE MIXES

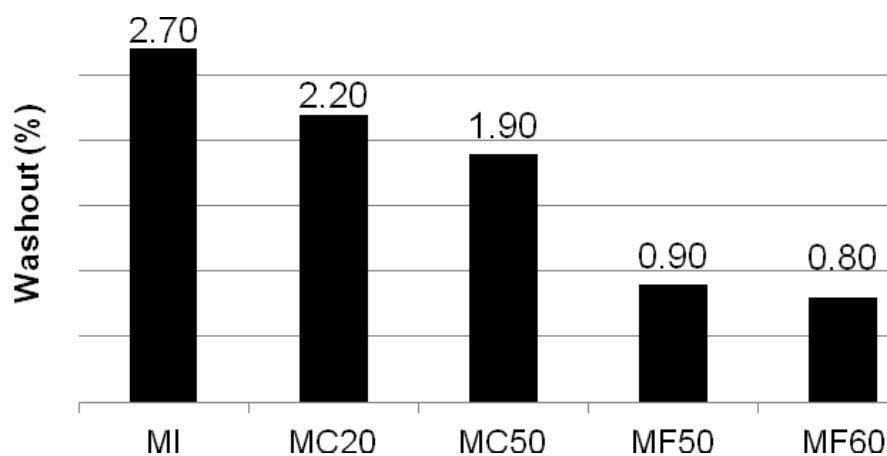
| Mieszanka betonowa Concrete mix | Wymywalność / Washout % |
|------------------------------------|----------------------------|
| MI | 2.7 |
| MC20 | 2.2 |
| MC50 | 1.9 |
| MF50 | 0.9 |
| MF60 | 0.8 |

The addition of slag [C] with lower content of fine particles – 20% and 50% to cement decreases the washout of the concrete mix in relation to the reference sample only to a small extent – by 0.5% and 0.7% respectively. A significant improvement in resistance to washout was observed in the case of concrete mixes containing cement with the addition of slag [F] with a higher specific surface area. This slag has almost twice the content of particles with a diameter smaller than 5 µm and nearly three times the content of particles smaller than 10 µm than slag [C]. In this case, the washout of the concrete mix with slag content of 50% is only 0.9%.

Therefore, it may be concluded that increasing the content of fine particles in a concrete mix, by adding slag to cement, causes an increase in washout resistance – the higher the content of fine particles smaller than 20 µm, the higher the resistance to washout – as presented in Fig. 4. The comparison of the washout characteristics of concrete mixes MF50 and MC50, containing the same amount of slag – 50% – showed that the washout of a mix containing fine slag, i.e. with a higher percentage of fine particles, is lower by 1.1%.

The decrease in the washout of underwater concrete mixes along with an increase in the content of fine particles in binder, caused by an addition of slag, may be explained by taking into consideration the structure of molecules of the applied VEA, determined in an earlier work (17).

The structure of VEA molecules was identified based on infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis [TGA/DTG]. It was



Rys. 4. Wymywalność mieszanek betonowych

Fig. 4. Washout of concrete mixes

cząstek polimeru DZL można przedstawić następująco: Jak widać cząsteczka polimeru DZL zawiera trzy rodzaje łańcuchów – pochodnych celulozy, pełniących różne funkcje w zawiesinach cementowych. Łańcuch eterów metylocelulozy odpowiedzialny jest za rozpuszczanie DZL w wodzie i tworzenie koloidu, który zwiększa lepkość ośrodka i przyczynia się do retencji wody w układzie. Następuje to dzięki powstawaniu wiązań wodorowych cząsteczek wody z atomami tlenu grup metoksylowych.

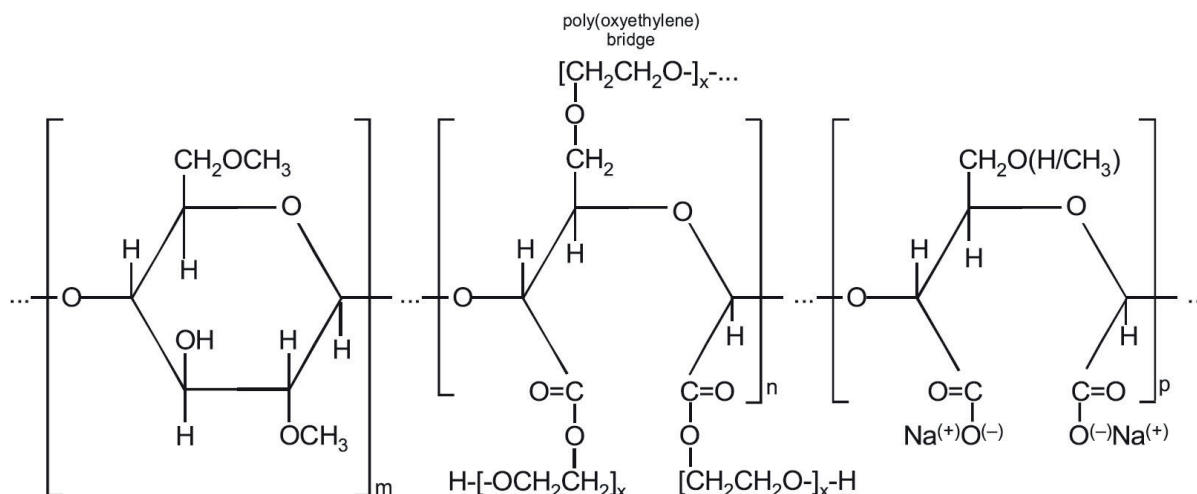
Łańcuchy eterów poli(oksyetylenowych) celulozy w środowisku wodnym ulegają hydratacji, a każdy atom tlenu grupy eterowej C-O-C może wiązać dwie cząsteczki wody wiązaniem wodorowym. W związku z tym łańcuch poli(oksyetylenowy) ulega wyprostowaniu i przechodzi z postaci skłębionej w stanie suchym, do postaci łańcuchowej, w środowisku wodnym. Ponadto łańcuchy poli(oksyetylenowe) uczestniczą w tworzeniu wiązań poprzecznych – mostków, między sąsiednimi łańcuchami metylocelulozy, dzięki czemu powstaje sieć przestrzenna łańcuchów metylocelulozy z łańcuchami polieterowymi. Gęsta sieć długich łańcuchów metylocelulozy i poli(oksyetylenowych) stanowi pułapkę dla bardzo drobnych frakcji cementu i dodatków mineralnych, a wiązania

established that the VEA contained 42.2% of polymer organic phase and 53.6% of calcium carbonate with a small admixture of silicates and/or aluminosilicates. The structure of VEA polymer molecules determined according to this method can be presented in Fig.5:

As can be seen, the molecule of a VEA polymer contains three types of chains – cellulose derivatives, that fulfill different functions in cement suspensions. The chain of methylcellulose ethers is responsible for dissolving VEAs in water and formation of colloid, which increases the viscosity of the polymer and contributes to water retention in the system. This happens thanks to the formation of hydrogen bonds between water molecules and atoms of oxygen of methoxyl groups.

The chains of poly(oxyethylene) ethers of cellulose in aqueous environments undergo hydration, and each oxygen atom of the C-O-C ether group can bond two water molecules by a hydrogen bond. This results in the straightening of the poly(oxyethylene) chain, which transitions from a coil in a dry state to a chain-like structure in an aqueous environment. Moreover, poly(oxyethylene) chains take part in creating lateral bonds – bridges between neighbouring methylcellulose chains, resulting in the formation of a spatial network of methylcellulose chains with polyether chains. The dense network of long methylcellulose and poly(oxyethylene) chains constitutes a trap for very fine fractions of cement and mineral additives, while hydrogen bonds, formed by water molecules with the ether groups of methylcellulose and polyethylene oxide chains, contribute to water retention in the system and to an increase in the viscosity of the environment.

The spatial network forming between methylcellulose chains and polyethylene oxide chains suppresses the migration of water molecules, cement grains and other fine fractions in the concrete mix, thus increasing its resistance to washout. As test results indicate,



Rys. 5. Przepuszczalna struktura polimeru DZL, gdzie: $m=p=40-50$, $n=3$, $x=25-30$ (17)

Fig. 5. The proposed structure of increasing viscosity polymer; $m=p=40-50$, $n=3$, $x=25-30$ (17)

Tablica 4 / Table 4

WYNIKI BADAŃ CIEPŁA HYDRATACJI CEMENTÓW Z DODATKIEM ŻUŻLA

HEAT OF HYDRATION OF CEMENT WITH SLAG ADDITION

| Skład spoiwa / Binder composition | Ciepło hydratacji po czasie / Hydration heat after time J/g | | | | | |
|------------------------------------|--|------|------|------|------|-------|
| | 5 h | 10 h | 15 h | 20 h | 25 h | 48 h |
| CEM I 42.5 R (50%) + C (50%) | 15.5 | 33.8 | 50.9 | 68.7 | 77.6 | 98.6 |
| CEM I 42.5 R (50%) + C (50%) + AWA | 14.9 | 31.9 | 47.6 | 65.1 | 74.7 | 98.1 |
| CEM I 42.5 R (50%) + F (50%) | 13.7 | 30.3 | 48.6 | 69.0 | 78.8 | 104.4 |
| CEM I 42.5 R (50%) + F (50%) + AWA | 9.2 | 24.0 | 39.7 | 58.2 | 69.8 | 95.4 |

wodorowe utworzone przez cząsteczki wody z grupami eterowymi łańcuchów metylocelulozy i politlenku etylenu, przyczyniają się do retencji wody w układzie oraz wzrostu lepkości środowiska.

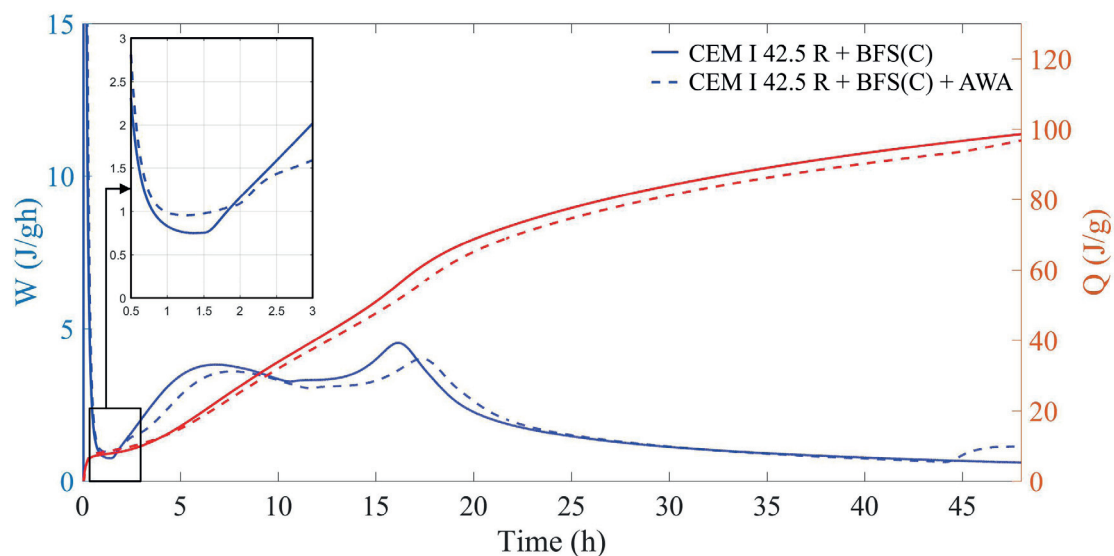
Tworząca się sieć przestrzenna łańcuchów metylocelulozy z łańcuchami politlenku etylenowego, hamuje migrację cząsteczek wody, do ziaren cementu i innych drobnych frakcji mieszanki betonowej, przez co zwiększa jej odporność na wymywanie. Jak wynika z badań włączenie do tej sieci drobnych cząstek żużla, zwiększa jeszcze bardziej odporność na wymywanie mieszanki betonowej.

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych zaczynów z cementu CEM I 42,5 R z dodatkiem 50% mas. żużla (C), lub z dodatkiem 50% mas. żużla zmielonego (F) bez i z domieszką DZL (rysunki 6 i 7), wykazały, że DZL w niewielkim stopniu wpływa na opóźnienie procesu hydratacji cementu. Wskazuje na to wydłużenie okresu indukcji o około 20 minut, w stosunku do próbki cementu bez domieszki zawierającego żużel (C) i około 30 minut dla cementu z dodatkiem żużla zmielonego (F). Widać to wyraźnie na powiększeniu fragmentu krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementów przedstawionych na rysunkach 6 i 7. Ponadto występuje przesunięcie maksimum efektów wydzielania ciepła w stronę

the introduction of fine slag particles to this network increases the concrete mixes resistance to washout even more.

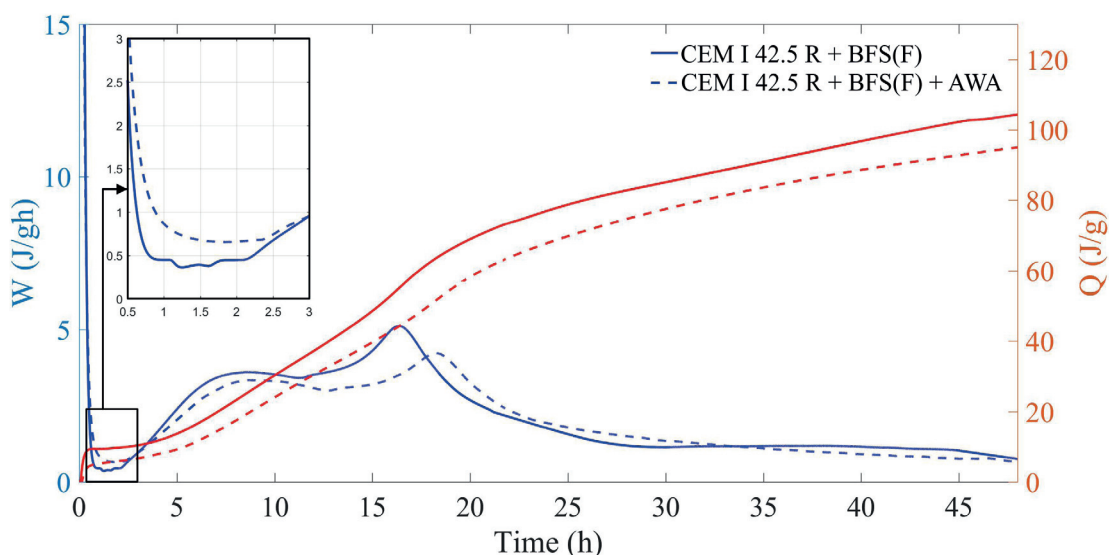
The microcalorimetry of cement pastes from CEM I 42.5 R with an addition of 50% of slag [C], or 50% of ground slag [F] without and with a VEA [Figs. 6 and 7] showed that VEA slightly delays the cement hydration process. This is evidenced by approx. 20 additional minutes of the induction period in relation to the cement sample without admixture, containing slag [C], and approx. 30 additional minutes in the case of cement with the addition of ground slag [F]. This is clearly visible in the enlarged fragment of the curves for the rates of heat evolution during the hydration of cements, presented in Figs. 6 and 7. Moreover, the maxima of heat evolution effects are shifted towards a longer period, by approx. 30 minutes for cement with added slag [C] and by approx. 40 minutes for cement with added ground slag.

The total heat evolved within 48 hours in the case of cements with slag [C] and ground slag [F], with and without VEA, differs slightly – Figs. 6 and 7, Table 4. The addition of VEA reduces the total amount of evolved heat of hydration within 48 h by 5 J/g to 7 J/g, however, this difference is higher for cement with ground slag [F].



Rys. 6. Wpływ domieszki zwiększającej lepkość na szybkość wydzielania ciepła i ciepło hydratacji cementu CEM I 42,5 R z dodatkiem żużla (C)

Fig. 6. The influence of the addition of increasing viscosity admixture on the rate of hydration heat evolution and heat evolution of CEM I 42.5 R with slag addition (C)



Rys. 7. Wpływ domieszki zwiększającej lepkość na szybkość wydzielanie ciepła i ciepło hydratacji cementu CEM I 42,5 R z dodatkiem zmielonego w laboratorium żużla (F)

Fig. 7. The influence of addition of the increasing viscosity admixture on the rate of hydration heat evolution and heat evolution of CEM I 42.5 R with ground additionally slag addition (F)

dłuższego czasu, o około 30 minut dla cementu z dodatkiem żużla (C) i około 40 minut dla cementu z dodatkiem żużla zmielonego F.

Całkowite wydzielone ciepło w czasie 48 godzin cementów z żużlem (C) i żużlem dodatkowo zmielonym (F), bez i z domieszką DZL, różnią się nieznacznie – rysunki 6 i 7, tablica 4. Przy czym dodatek domieszki DZL zmniejsza całkowitą ilość wydzielonego ciepła hydratacji w ciągu 48 h o 5 J/g do 7 J/g, jednak różnica ta jest większa dla cementu z żużlem zmielonym dodatkowo (F).

Wyniki badań kalorymetrycznych wskazujące na zmniejszenie stopnia hydratacji cementu w przypadku dodatku DZL, potwierdziły przyjęty w pracy (17) mechanizm działania domieszki, polegający na hamowaniu migracji wody do ziaren cementu i innych drobnych cząstek, prawdopodobnie w wyniku tworzącej się sieci przez łańcuchy metylocelulozy i politlenku etylenowego. Powoduje to wzrost lepkości środowiska. Ramachandran (7), klasyfikując domieszki DZL w jednej z grup wymienia materiały o znacznym udziale cząstek drobnych, zwiększających lepkość ośrodka, do których można zaliczyć małe cząstki w żużlu i w cemencie.

Wyniki badań wodożądności i czasu wiązania cementów przedstawiono w tablicy 5 i na rysunku 8. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia żużla w cemencie, powoduje zwiększenie wodożądności spoiwa z 26,0% do 27,0%. Natomiast wprowadzenie domieszki DZL powoduje zwiększenie wodożądności o 1,5% dla cementu zawierającego żużel (C), a dla cementu z dodatkiem żużla zmielonego (F) o 1,0%.

Wyniki oznaczeń czasu wiązania cementów wykazały, że domieszka

The results of the calorimetric measurements that show the decrease in the level of cement hydration in the presence of VEA confirmed the principle of the behaviour of the admixture assumed in work (17), which consists of inhibiting the migration of water to cement grains and other fine particles, probably as a result of a network formed by chains of methylcellulose and polyethylene oxide. This in turn causes an increase in the viscosity of the environment. When classifying VEAs, in one of the groups Ramachandran (7) listed materials with a substantial percentage of fine particles that increase the viscosity of the polymer, and small particles of slag and cement may just fall into that category.

The results of the tests of water demand and setting times of the cements are presented in Table 5 and Fig. 8. An increase in the fineness of slag in cement results in an increase in the water demand of the binder from 26.0% to 27.0%. On the other hand, addition of VEA results in an increase in water demand by 1.5% for the cement containing slag [C] and by 1.0% for the cement with the addition of ground slag [F].

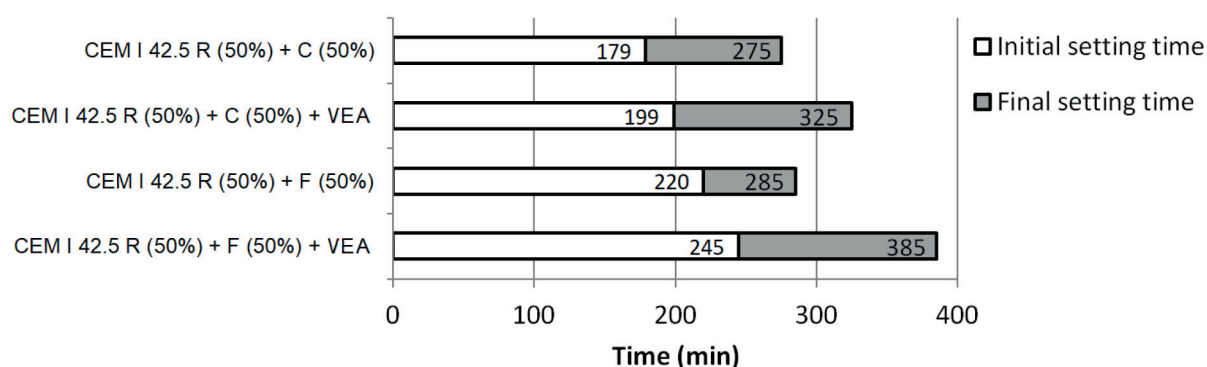
The determination of the setting times of cement showed that VEAs retard the setting time of cements. The initial setting time of cement, both with the addition of slag [C] and ground slag [F] is

Tablica 5 / Table 5

WODOŻĄDNOŚĆ I CZASY WIĄZANIA CEMENTÓW

WATER DEMAND AND SETTING TIME OF CEMENT

| Skład spoiwa Binder composition | Wodożądność Water demand % | Początek wiązania Initial setting time min | Koniec wiązania Final setting time min |
|------------------------------------|----------------------------------|--|--|
| CEM I 42.5 R (50%) + C (50%) | 26.0 | 179 | 275 |
| CEM I 42.5 R (50%) + C (50%) + AWA | 27.5 | 199 | 325 |
| CEM I 42.5 R (50%) + F (50%) | 27.0 | 220 | 285 |
| CEM I 42.5 R (50%) + F (50%) + AWA | 28.0 | 245 | 385 |



Rys. 8. Początek i koniec czasu wiązania cementów

Fig. 8. Setting time of cements

DZL opóźnia czas wiązania cementów. Początek wiązania cementu zarówno z dodatkiem żużla (C) jak i dodatkowo zmielonego (F) jest dłuższy, odpowiednio o 20 minut i 25 minut, natomiast koniec wiązania jest dłuższy odpowiednio o 50 minut i 100 minut. Zwiększenie końca wiązania jest większe o 50 minut dla cementu zawierającego żużel, o większym rozdrobnieniu.

Wyniki badań czasu wiązania badanych spoiw, bez i z domieszką DZL potwierdzają wpływ tej domieszki na szybkość hydratacji cementu, równoznaczne ze zmniejszeniem stopnia hydratacji. Jest on tym większy im większy jest udział cząstek drobnych w żużlu, w przypadku badanych próbek.

5. Wnioski

Wielkość wpływu żużla wielkopieczowego w cemencie na wymywalność mieszanek betonowych do robót podwodnych, związany jest głównie ze stopniem rozdrobnienia tego dodatku.

Odporność na wymywanie mieszanki betonowej do robót podwodnych, zawierającej granulowany żużel wielkopieczowy, jest tym większa, im większa jest zawartość cząstek drobnych w żużlu, szczególnie mniejszych od 20 μm , a także im większa jest jego zawartość w cemencie.

Przy ocenie wpływu stopnia rozdrobnienia spoiwa i dodatku żużla do cementu na wymywalność mieszanki do robót podwodnych, lepszym czynnikiem jest zawartość cząstek drobnych, niż powierzchnia właściwa spoiwa.

Dodatek domieszki DZL do cementu powoduje opóźnienie procesu jego hydratacji, a tym samym zwiększenie czasu wiązania, które jest tym większe, im więcej jest cząstek drobnych w żużlu.

Duża odporność na wymywanie mieszanek betonowych do robót podwodnych, szczególnie mniejsza od 1%, uzyskana w wyniku stosowania dodatku żużla do cementu, wykazuje, że mieszanki te mogą być stosowane w szczególnie trudnych środowiskach wodnych, bez ryzyka zagrożenia dla występującej tam flory i fauny.

20 minutes and 25 minutes longer respectively, whereas the final setting time is 50 minutes and 100 minutes longer respectively. The setting time is prolonged by 50 minutes in the case of cement containing slag, with higher fineness.

The results of the measurement of the setting time of the tested binders, with and without VEA, confirm the effect of that admixture on the rate of hydration of cement, equivalent to the decrease in hydration level. For the tested samples, the setting time increases with the percentage of fine particles in slag.

5. Conclusions

The effect of the addition of blast furnace slag to cement on the washout of underwater concrete mixes largely depends on the fineness of that additive.

Resistance to the washout of underwater concrete mixes containing granulated blastfurnace slag, increases along with an increase in the content of fine particles in the slag, especially those smaller than 20 μm , and along with an increase in the slag content in the concrete.

When evaluating the effect of the level of fineness of the binder and the addition of slag to cement on the washout of an underwater mix, we concluded that the content of fine particles is a better factor than the binder specific surface area.

The addition of a VEA to cement results in retardation of the cement hydration process, and at the same time prolongs the setting time, which increases with an increase of the fine particle content in slag.

The high resistance to washout of underwater concrete mixes, especially lower than 1%, obtained as a result of adding slag to cement, proves that these types of mixes may be applied in particularly difficult aqueous environments, without posing a threat to aquatic plants and animals.

Acknowledgements

The tests presented herein were financed by the statutory funds of the Ministry of Science and Higher Education NBS 16/18.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków statutowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego NBS 16/18.

Literatura / References

1. X. Y. Sam, B. C. Gerwick, Underwater concrete - mix design and construction practices, Inc. San Francisco, CA, USA.
2. S. Kańka, M. Rysiewicz, Experience with concreting the foundation of a cylindrical intake tower using underwater concrete, *Inżynieria i Budownictwo*, **67**, 10, 519-522 (2011) (in Polish).
3. M. A. Kamal, Underwater Concrete Technologies in Marine Construction. *The Masterbuilder*, February, 100-106 (2016).
4. A. Bittner, In construction site of Second World War Museum in Gdansk. *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, 7-8, 30-33 (2015) (in Polish).
5. B. C. Gerwick, T. C. Holland, Concrete placed under water. The Aberdeen Group, Publication C860943 (1986).
6. 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*, 41 (1999).
7. V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook*. Noyes Publications, William Andrew 1984.
8. T. Kawai, Non-Dispersible Underwater Concrete Using Polymers. *Marine Concrete*, International Congress on Polymers in Concrete, Brighton, England 1987.
9. N. Van Chanh, Design and construction of antiwashout underwater concrete. The 3rd ACF International Conference-ACF/VCA, Ho Chi Minh, Vietnam, 356-364 (2008).
10. K. H. Khayat, M. E. I. Gattoui, C. Nmai, Effect of silica fume and fly ash replacement on stability and strength of fluid concrete containing anti-washout admixture, superplasticizer and other chemical admixtures in concrete. Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Singapore, 695-718 (1997).
11. S. Grzeszczyk, B. Skaliński, The influence of anti-washout admixtures on the properties of self-flowing underwater concrete mix. 4th International Conference Non-Traditional Cement & Concrete, Bilek and Kersner (Eds.), 392-399, Brno, Czech Republic 2011.
12. K. M. Yousri, Self-flowing underwater concrete mixtures. *Magazine of Concrete Research*, **60**, 1, 1-10 (2008).
13. K. H. Khayat, M. Sonebi, A. Yahia, C. B. Skaggs, Statistical models to predict flowability, washout resistance and strength of underwater concrete. In *Production Methods and Workability of Concrete*, 463-481. Glasgow 1996.
14. K. H. Khayat, A. Yahia, M. Sonebi, Applications of statistical models for proportioning underwater concrete, Fourth International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, 95-113, Japan 1998.
15. E. Horszczaruk, I. Flis, S. Wąż, *Betony podwodne-właściwości, projektowanie, technologie*. Materiały Konferencyjne Stowarzyszenia Producentów Cementu, 1-17, Polski Cement, Dni Betonu, Wisła 2004.
16. CRD C61-89A Test method for determining the resistance of freshly-mixed concrete to washing out in water, US Army Experiment Station, Handbook for Concrete, Vicksburg, Mississippi 1989.
17. S. Grzeszczyk, K. Jurowski, K. Bosowska, M. Grzymek, The role of nanoparticles in decreased washout of underwater concrete, *Construction and Building Materials*, **203**, 670-678 (2019).