

## Metakaolin jako dodatek pucolanowy modyfikujący właściwości zapraw

## Metakaolin as a pozzolan for high-performance mortar

**Słowa kluczowe:** Cement, metakaolin, pH, przewodnictwo, skurcz, wytrzymałość na ściskanie

**Keywords:** Cement, metakaolin, pH, conductivity, Shrinkage, compressive strength

### 1. Wprowadzenie

Beton jest najpowszechniej stosowanym w budownictwie materiałem. Wytwarzanie cementu stanowi jednakże poważne obciążenie dla środowiska naturalnego, z uwagi na znaczne zużycie energii i emisję gazów cieplarnianych, głównie CO<sub>2</sub>, do atmosfery (1 tona wyprodukowanego klinkieru równoważna jest 1 tonie CO<sub>2</sub> wyemitowanego do atmosfery (1)). Zastosowanie dodatków mineralnych jako zamienników klinkieru stało się jednym z głównych sposobów poprawy „eko – efektywności” cementów (2).

Metakaolin zastosowano całkiem niedawno jako bardzo aktywny chemicznie, wydajny materiał pucolanowy, zastępujący część cementu w betonie. Jest to drobno zdyspergowany produkt dehydroksylacji kaolinu, otrzymywany w wyniku wygrzewania w zakresie 600-800°C (3). Głównym składnikiem metakaolinu jest krzemionka, która reaguje z Ca(OH)<sub>2</sub> z utworzeniem, w normalnej temperaturze, żelu C-S-H. Metakaolin zawiera również tlenek glinu, który reaguje z CH dając dodatkowe produkty zawierające Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w tym C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>, i C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (1, 2).

Mając na uwadze poprawę właściwości zapraw, a z drugiej strony spodziewany wzrost kosztów wynikający z zastosowania sporych ilości metakaolinu i superplastyfikatorów, Pavlikova (4) doszła do wniosku, że zaprawa sporządzona z cementu CEM I 52,5 N, 10% metakaolinu, przy w/c = 0,33 i z 1% superplastyfikatora powinna być uważana za materiał niezwykle obiecujący pod względem właściwości mechanicznych i porowatości. I rzeczywiście, Ambrose (5) i Siddique (6) uzyskali bardzo dobre wyniki wytrzymałościowe po 28 dniach twardnienia zaprawy z metakaolinem. Courard (7) i Janotka (8) stwierdzili, że metakaolin powoduje zmniejszenie wytrzymałości w czasie do 28 dni. Wild (9) wykazał, że skurcz autogeniczny wzrasta z udziałem metakaolinu do 10% masy spoiwa, a następnie maleje ze zwiększeniem udziału dodatku. Badogiannis (10) stwierdził, że wodożądność cementów wieloskładnikowych z metakaolinem jest znacznie większa niż wodożądność cementów bez dodatków, jak również wykazują one dłuższy czas wiązania.

### 1. Introduction

Nowadays concrete is the most widely used construction material. However, the manufacture of Portland cement has an important effect on the environment due to high energy consumption and the emission of greenhouse gas into the atmosphere, mainly CO<sub>2</sub> [1 ton of clinker produced = 1 ton of CO<sub>2</sub> released (1)]. The use of mineral additions as a partial substitution of Portland cement clinker has become one of the chief ways to obtain more eco-efficient cements (2).

Recently, the metakaolin has been introduced as a highly active and effective pozzolana for the partial replacement of cement in concrete. It is an ultrafine material produced by the dehydroxylation of a kaolin precursor upon heating at the temperature range of 600-800°C (3). Metakaolin is a silica-based product that, on reaction with Ca (OH)<sub>2</sub>, produces C-S-H gel at ambient temperature. Metakaolin also contains alumina that reacts with CH to produce additional alumina-containing phases, including C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>, and C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (1, 2).

Taking into account the improvement of the properties of mortars on one hand and the expected increase of price due to the use of higher amounts of metakaolin and superplasticizer on the other, Milena Pavlíková (4) concluded that the mortar prepared using Portland cement CEM I 52.5 N, 10% of metakaolin, w/c = 0.33, and 1% of superplasticizer could be considered as the most promising material with respect to its mechanical properties and porosity. Indeed AMBROSE (5) and Siddique (6) obtain good mechanical strengths at 28 days of mixed mortars with metakaolin. Courard (7) and Janotka (8) found that the metakaolin induces a decrease in the strengths of mortar until 28 days. Moreover, Wild (9) showed that the autogenous shrinkage increased with increase in MK content up to maximum at 10% MK, and then decreased for higher MK contents. Badogiannis (10) found that blended cement containing MK demands significantly more water than the relatively pure cement and the setting time is increased.

W prezentowanej pracy omówiono wyniki badań wpływu metakaolinu (MK), jako dodatku pucolanowego o zwiększonej aktywności, do cementu i zaprawy. Przeprowadzono eksperymenty porównawcze dla cementów z 0% MK oraz zawierających 10% MK. Analizowano przewodnictwo, pH, czas wiązania, skurcz i wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zapraw.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

W badaniach zastosowano cement CEM I 52,5R spełniający wymagania normy NF EN 197-1 (11), zmielony do powierzchni właściwej 420 m<sup>2</sup>/kg, jak również piasek normowy (EN 196-1) (13) o wielkości ziarn 0/2mm, ciężarze właściwym 2,6 g/cm<sup>3</sup> i nasiąkliwości 1,2%. Metakaolin otrzymano przez prażenie kaolinu w temperaturze 700°C. Kaolin pozyskano ze złoża w rejonie Jijel w Algierii (12). Zastosowano też superplastyfikator polikarboxylanowy DP20, który wprowadzano w ilości 2% masy spoiwa, przy współczynniku w/c wynoszącym 0,30.

Właściwości fizyczne materiałów oraz skład chemiczny przedstawiono w tablicach 1 i 2. Morfologię metakaolinu obserwowano pod elektronowym mikroskopem skaningowym (JEOL JSM-6301F-); zdjęcia pokazano na rysunku 1.

Z obserwacji pod mikroskopem skaningowym wynika, że cząstki metakaolinu zbudowane są z przylegających do siebie lametek. Taki kształt sprzyja zachowaniu płynności mieszanki betonowej.

Tablica 1 / Table 1

#### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE MATERIAŁÓW

#### PROPERTIES OF MATERIALS

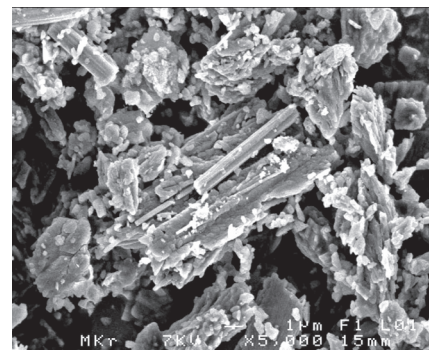
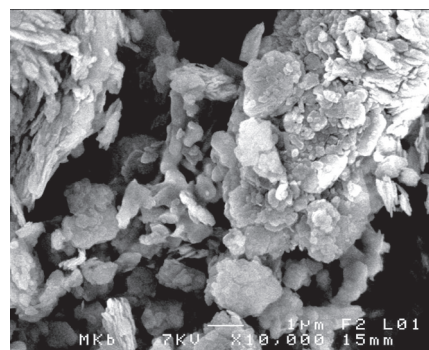
| Material/Material                                   | Cement | Piasek Sand | MK    |
|---|--------|-------------|-------|
| powierzchnia właściwa fineness, cm <sup>2</sup> /g  | 4200   | –           | 18000 |
| ciężar właściwy specific gravity, g/cm <sup>3</sup> | 3,15   | 2,61        | 2,54  |
| wodożądność, water demand, %                        | 27,4   | –           | 28,6  |
| frakcja < 10 μm, % mass passing 10 μm, % by mass    | –      | –           | 50    |
| frakcja < 2 μm, % masy passing 2 μm, % by mass      | –      | –           | 12    |

Tablica 2 / Table 2

#### SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW

#### CHEMICAL COMPOSITION OF MATERIALS

| Składnik, % masy Oxides, % by mass | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | PF Loss on ign. |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|
| CEM I                              | 19,85            | 4,80                           | 2,75                           | 63,60 | 1,45 | 3,45            | 0,90             | 0,15              | 2,20            |
| MK                                 | 57,235           | 35,36                          | 1,18                           | 1,33  | 0,21 | 0,31            | 1,13             | 0,15              | 2,01            |



Rys. 1. Morfologia metakaolinu (x 5 000, x 10 000)

Fig. 1. Morphology of metakaolin (x 5 000, x 10 000)

The present work reports on the investigations of the effect of high pozzolan active metakaolin addition to cement and mortar. A comparative experimental study was conducted between reference cement with 0% MK and a cement containing 10% MK. Properties as conductivity, pH, setting time, shrinkage and compressive strength of hardened mortars are analyzed.

## 2. Materials and samples preparation

### 2.1. Materials

In this study, CEM I 52.5R cement complying with NF EN 197-1 (11) is preferentially used with a specific surface of 420 m<sup>2</sup>/kg. The sand is standard siliceous sand (EN 196-1) (13) of 0/2 mm size with a specific gravity and water absorption of 2.6 and 1.2%, respectively. Metakaolin was obtained by calcining kaolin at a temperature of 700°C. The kaolin was extracted from the deposit in the region of JIJEL (ALGERIA) (12), Polycarboxylate plasticizer DP20 was used in the mixture with water/cement ratio 0.30 in the amount of 2% of binder mass. The morphology of metakaolin, observed by scanning electron microscopy SEM (JEOL JSM-6301F-), is illustrated in Fig. 1. The physical properties and chemical composition of these materials are summarized in Tables 1 and 2.

## 2.2. Przygotowanie zawiesin wodno – spoiwowych

W szklanych pojemnikach mieszano 20 g cementu lub 20 g mieszanki zawierającej 10% metakaolinu z 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej.

## 2.3. Przygotowanie zaczynów cementowych

Zaczyny cementowe z metakaolinem lub bez sporządzano z właściwą ilością wody określaną według normy NF EN 196-1 (13). Zaczyn kontrolny oznaczono jako CR zaczyn cementowy z metakaolinem jako CMK.

## 2.4. Przygotowanie zapraw

Zaprawę kontrolną bez metakaolinu sporządzono według normy NF EN 196-1 (13) z trzech części wagowych piasku, jednej części cementu i połowy ilości wody w stosunku do cementu. Zaprawa z 10% udziałem metakaolinu zawierała piasek i spoiwo (cement z metakaolinem) w takich samych proporcjach, jak mieszanka kontrolna (W/C = 0,50) (tablica 3).

## 3. Metody badań

### 3.1. Właściwości fizyczne

Przewodnictwo elektryczne zawiesin cementowych oraz pH mierzono przy pomocy konduktometru CDM210 i pH-metru PHM210. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20°C. Początek i koniec wiązania, oznaczone odpowiednio jako IS i FS wyznaczono zgodnie z normą EN 196-1 (13) za pomocą aparatu Vicata. Zaprawy przygotowane według normy NF EN 196-1 (13), formowano w postaci belek 4 x 4 x 16 cm, które po wytrząsaniu na standardowej wytrząsarce przechowywano przez okres 24h w pomieszczeniu klimatyzowanym w temperaturze 20°C, przy wilgotności względnej 95%. Belki zaprawy wyjęto następnie z form i umieszczono w pomieszczeniu o temperaturze 20°C, przy wilgotności względnej 50%. Badanie wytrzymałości przeprowadzono po 2, 4, 8, 16 i 28 dniach. Pomiar skurczu przeprowadzono na trzech próbkach według normy francuskiej NF P 15-433. Aparat zastosowany w tym celu wyposażony był w komparator umożliwiający pomiar z dokładnością do 0,005mm.

### 3.2. Właściwości mechaniczne

Próbki dojrzewające 1, 3, 7, 14, 21 i 28 dni poddano czteropunktowemu zginaniu, a następnie badaniu wytrzymałości na ściskanie według normy NF EN 196-1 (13). Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie obliczano jako średnie arytmetyczne wyników dla połówek trzech belek 4 x 4 x 16 cm.

## 4. Omówienie wyników badań

### 4.1. Wpływ metakaolinu na przewodnictwo i pH zawiesin cementowych

Przebieg zmian przewodnictwa w funkcji czasu pokazano na rysunku 2, natomiast zmiany pH na rysunku 3. W przypadku oby-

From this analysis, it appears that the metakaolin particles have lamellar faces adhering to each other (SEM observations). The observed shape of the particles favors concrete flowability.

## 2.2. Preparation of cement suspensions

In a glass container, 20 g of cement alone or 20 g of a mixture of cement and 10% of metakaolin was suspended in 100 cm<sup>3</sup> of distilled water.

## 2.3. Preparation of cement pastes

Cement pastes with and without metakaolin were prepared using an amount of water corresponding to demand water according to NF EN 196-1 (13). Reference cement paste is designed CR and cement paste + metakaolin CMK.

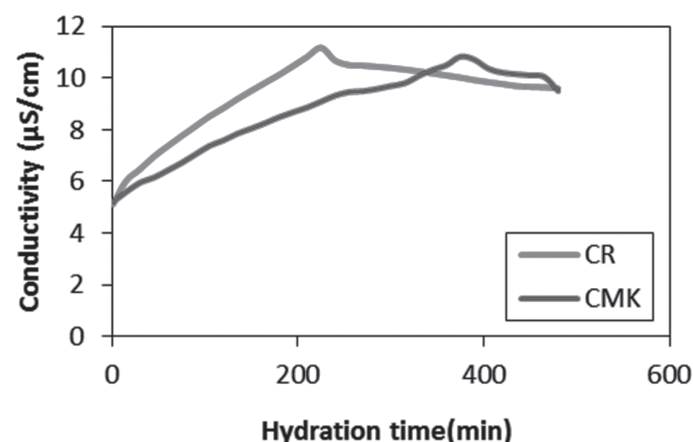
## 2.4. Mortar mixtures

The reference mix without MK, designed according to NF EN 196-1 (13), was composed of three parts by mass of sand, one part of cement and a half part of water. Mix with 10% MK contained the same mass proportions of sand, binder (cement /MK) and water as the reference mix (W/C = 0.30) Table 3.

## 3. Experimental methods

### 3.1. Physical properties

CDM210 conduct-meter and pH-meter PHM210 were used to measure changes of electrical conductivity and pH of cement suspensions. All measurements were carried out at 20°C. The initial and final setting time designed IS and FS respectively, were determined for cement pastes according to EN 196-1 (13) using the Vicat needle test (standard Vicat test). After the mixing complied with NF EN 196-1 (13), the mortar was placed in 4 x 4 x 16 cm<sup>3</sup> moulds using vibration (48 Hz, 1.6 g) and stored 24 h in a conditioned room (20°C, 95% RH). The mortar prisms were removed from the molds and kept in a dry room (20°C, 50% RH)



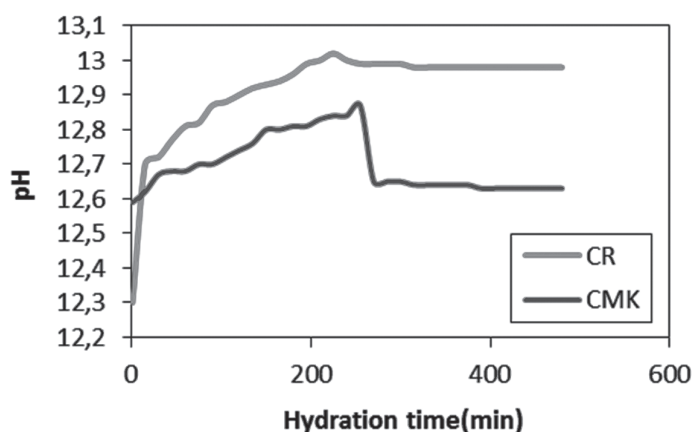
Rys. 2. Przewodnictwo elektryczne zawiesin cementu bez dodatku (CR) i cementu z metakaolinem (CMK)

Fig. 2. Electrical conductivity of suspensions of cement CR and cement +MK

dwu zawiesin przewodnictwo początkowo wzrasta, osiąga wartość maksymalną, a następnie maleje. Zjawisko przesylenia roztworu (zjawisko Le Chateliera), które poprzedza krystalizację C-S-H zachodzi wcześniej w zawieszynie cementu, niż w zawieszynie mieszaniny cementu z metakaolinem. Podobnie pH wzrasta szybciej w przypadku cementu bez dodatku. Ale maksymalna wartość pH w zawieszynie cementu wynosi 13 i ustala się po około 4 godzinach, podczas gdy zawieszyna z kaolinem osiąga pH 12,65 po 8 godzinach. Wzrost przewodnictwa związany jest ze wzrostem stężenia i ruchliwości jonów w roztworze ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) (14). Spadek przewodnictwa wynika z utworzenia i stopniowego wzrostu ilości produktów hydratacji cementu (ettringitu, portlandytu, C-S-H) przebiegającego z przechwytywaniem jonów z roztworu (15). Przewodnictwo zawieszyny cementu z metakaolinem jest mniejsze niż zawieszyny cementu bez dodatku. Jest możliwe, że w zawieszynie z metakaolinem stężenia jonów potasu i sodu są mniejsze.

#### 4.2. Wpływ metakaolinu na czas wiązania zaczynu cementowego

Rys. 4 ilustruje wpływ metakaolinu na czas wiązania zaczynu cementowego. Wyniki wskazują na znaczne wydłużenie czasu wiązania w zaczynach z metakaolinem. Opóźnienie wiązania można wytłumaczyć chemisorpcją jonów  $\text{Ca}^{2+}$  na powierzchni cząstek metakaolinu. Jawed i Skalny (16) sugerują, że hydratacja krzemianów wapnia jest w zasadzie procesem rozpuszczania i wytrącania, a w kontakcie z wodą Ca i Si z powierzchni  $\text{C}_3\text{S}$  uwalniane są do fazy ciekłej i następuje wytrącanie C-S-H o bardzo małej rozpuszczalności. Zmiany stosunku C/S na powierzchni w funkcji czasu wykazują, że w pierwszych sekundach procesu na powierzchni  $\text{C}_3\text{S}$  (lub  $\text{C}_2\text{S}$ ) tworzy się warstwa bogata w Si, na której ma miejsce chemisorpcja jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Szybkość rozpuszczania krzemianów wapnia i skład chemiczny C-S-H zależą w pewnym stopniu od składu fazy ciekłej, skąd wynika zmiana stosunku C/S i wbudowywanie się różnych obcych jonów w strukturę C-S-H. Obecność tych jonów w fazie ciekłej oddziałuje również na nukleację i wzrost kryształów innych produktów hydratacji.



Rys. 3. Zmiany pH w zawieszynie cementu bez dodatku (CR) i cementu z metakaolinem (CMK)

Fig. 3. pH evolution of suspensions of cement CR and cement +MK

until being tested at 2, 4, 8, 16 and 28 days. Shrinkage measurement was performed on three replicate samples mortar according to NF P 15-433. Apparatus used is equipped with a comparator for making measurements with accuracy up to 0.005 mm.

### 3.2. Mechanical properties

At ages of 1, 3, 7, 14, 21 and 28 days, compression and four-point bending tests were performed in accordance with French NF EN 196-1 (13). For a given mortar, an average strength was calculated from three measurements on half prisms  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  for the compression.

## 4. Experimental results and discussion

### 4.1. Effect of metakaolin on the conductivity and pH of the cement suspensions

Evolution of conductivity with time is shown in Fig. 2 and evolution of pH in Fig. 3. For both suspensions, the conductivity increases initially, reaches a maximum and then decreases. The phenomenon of supersaturating of the solution (Le Chatelier phenomenon) which precedes the crystallization of CSH is earlier with the cement only than mixing cement and metakaolin. The pH rises faster here too with cement alone. But the pH stabilization occurs at 13 for cement alone and at 12.65 for the mixture. Stabilization takes place at about four hours after suspending for cement alone and eight hours with metakaolin. The increase of conductivity is due to the growth of the ions concentration and mobility of ions dissolved in water ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) (14). The decrease of conductivity is due to the formation and accumulation of cement hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H) resulting from the consumption of ions (15). Conductivity of CMK suspension is lower than that of CR. It is possible that the concentration of K and Na ions are decreased in CMK suspension.

### 4.2. Effect of metakaolin on setting times of the cement pastes

Fig. 4 shows the effect of metakaolin on setting times of cement pastes. The results show that metakaolin increases significantly the setting time. One of the explanation of the setting delay of cement paste is the chemisorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the surface of metakaolin. Jawed and Skalny (16) suggest that the hydration calcium silicates is essentially a dissolution-precipitation process. Upon contact with water, the Ca and Si from  $\text{C}_3\text{S}$  surface are released into the liquid phase and are reprecipitated as less soluble C-S-H. The variations of surface Ca/Si ratio with time indicates that in the early seconds a Si-rich layer is formed on the  $\text{C}_3\text{S}$  (or  $\text{C}_2\text{S}$ ) surface on which  $\text{Ca}^{2+}$  ions chemisorb. The rate of calcium silicate dissolution and the chemical composition of the precipitated C-S-H are greatly influenced by the ionic composition of the liquid phase, a resulting in the change in C/S ratio and the incorporation of various solution species in the C-S-H. The presence of various ionic species in the liquid phase also affects the nucleation and growth of various hydration products.



Tablica 3 / Table 3

SKŁAD ZAPRAW I OZNACZENIA SKŁADNIKÓW, g

DESIGNATION AND THE MIXTURE PROPORTIONS, g

| Zaprawa / Mortar                              | MR   | MMK  |
|---|------|------|
| Cement  | 900  | 810  |
| Piasek/Sand                                   | 2700 | 2700 |
| Metakaolin/MK                                 | -    | 90   |
| Superplastyfikator,<br>Superplasticiser, DP20 | 5,4  | 5,4  |

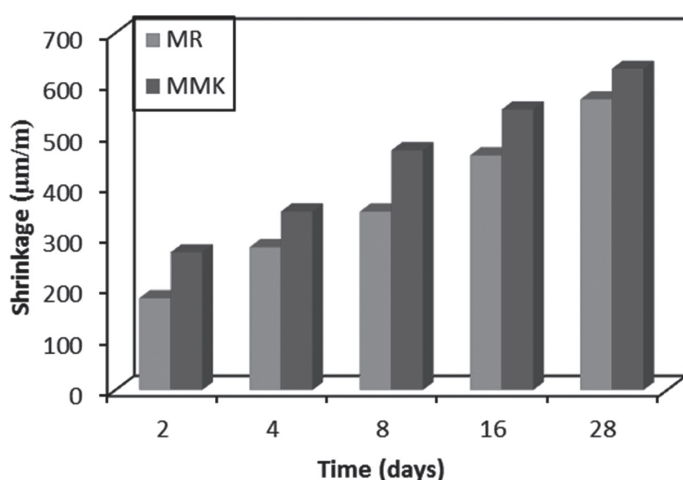
Ponadto, Badogiannis i inni (15) ustalili, że cementy z metakaolinem są znacznie bardziej wodożądne niż cement bez dodatku i dlatego też cement zawierający 10% metakaolinu wykazuje opóźnienie wiązania.

#### 4.3. Wpływ metakaolinu na skurcz zaprawy

Wpływ metakaolinu na skurcz zaprawy przedstawiono na rysunku 5. Wyniki wskazują, że skurcz ten wzrasta z czasem. Skurcz samorzutny (autogeniczny), który zachodzi wskutek wiązania wody produkty hydratacji, zwiększa się po wprowadzeniu metakaolinu. Podobne dane opublikowane zostały przez Wilda i współautorów (9), jak również przez Brooksa i Megata Johari (17).

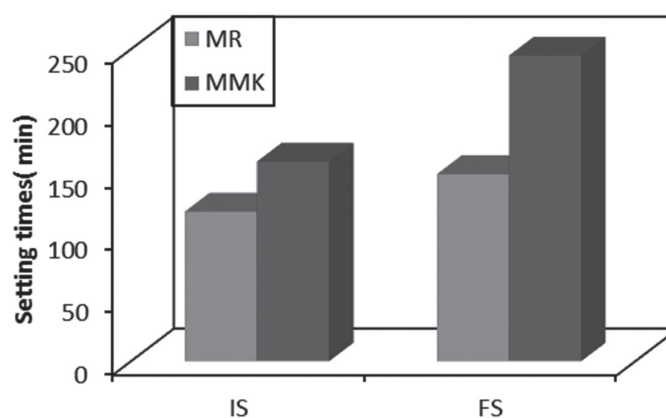
#### 4.4. Wpływ metakaolinu na wytrzymałość zapraw

Narastanie wytrzymałości zapraw przedstawiono na rysunkach 6 i 7. Wprowadzenie 10% metakaolinu do cementów powoduje zmniejszenie wytrzymałości na zginanie i na ściskanie w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla próbek kontrolnych, ale różnice te są niewielkie i maleją z czasem dojrzewania. To wskazuje na właściwości puzolanowe dodatku. Po 28 dniach wytrzymałości stają się niemal identyczne. Narastanie wytrzymałości zaprawy kontrolnej zależy głównie od szybkości hydratacji cementu, podczas gdy w przypadku zaprawy z metakaolinem uwzględ-



Rys. 5. Skurcz zapraw w funkcji czasu

Fig. 5. Evolution of shrinkage of mortars



Rys. 4. Wpływ metakaolinu na czas wiązania zaczynu cementowego

Fig. 4. Influence of metakaolin on setting time of cement pastes

Moreover, Badogiannis et al (15) concluded that MK blended cements demand significantly more water than relatively pure cement; and cements with 10% metakaolin generally, exhibited a delay of setting.

#### 4.3. Effect of metakaolin on the shrinkage of mortar

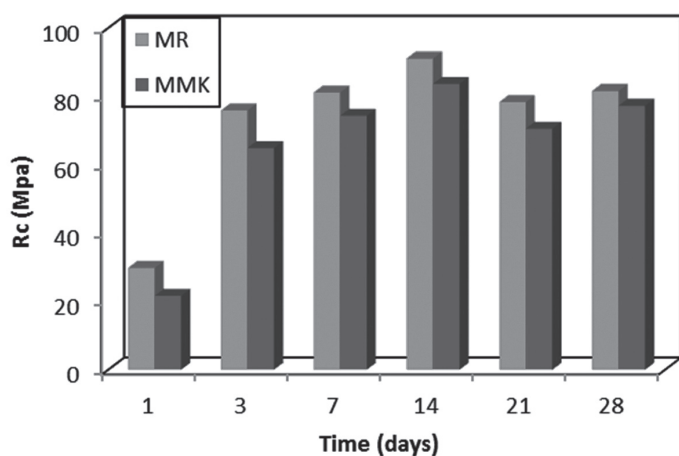
Effect of metakaolin on the shrinkage of mortar is shown in Fig. 5. The results obtained show that mortars develop a shrinkage increasing with time. Autogenous shrinkage, which occurs due to the lowering of cement paste relative humidity, increased with the addition of metakaolin. The similar result has been found by Wild et al (9) and Brooks et Megat Johari (17).

#### 4.4. Effect of metakaolin on mechanical strengths of mortar

The development of mechanical responses is shown in Figs. 6 and 7. The incorporation of 10% MK in cement induces a decrease of compressive and flexural strengths. The strengths  $R_c$  and  $R_f$  of samples containing metakaolin is lower than those of reference mortar, but the difference is very limited and decreasing over time. This suggests that the metakaolin has a pozzolanic effect. At 28 days, strengths are virtually identical. The rate of strength development of the reference mortar depends mainly on the hydration rate of clinker while it depends on the combination of cement hydration and pozzolanic activity (which is lower in the case) of addition for a mortar containing the metakaolin. 10% MK is considered as the rate that gives promising results in enhancing mechanical strengths after 28 days. The similar results have been found by Milena Pavlíková (4), where the compressive and flexural strengths of mortars prepared with CEM I 52.5 N and W/C = 0.33, increased up to 10% or 15% of metakaolin. So, the replacement of 10% MK could be considered a safe solution from the point of view of compressive strength where the effect of metakaolin was always positive.

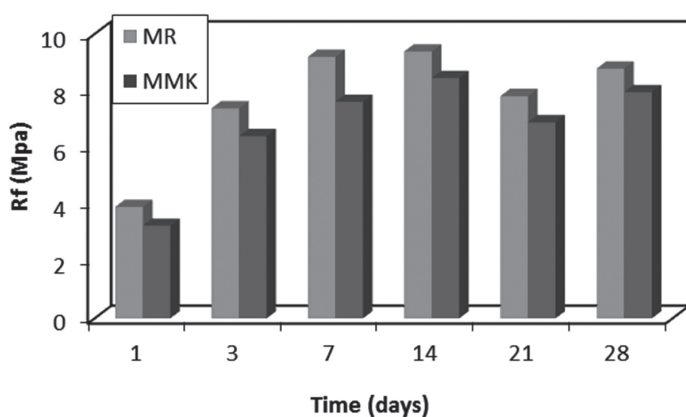
## 5. Conclusions

The use of metakaolin MK as replacement of cement in mortar and concrete has gained significant importance because of the



Rys. 6. Wytrzymałości na ściskanie zapraw z metakaolinem

Fig. 6. Evolution of compressive strength of mortars



Rys. 7. Wytrzymałości na zginanie zapraw z metakaolinem

Fig. 7. Evolution of flexural strength of mortars

nić należy, obok szybkości hydratacji cementu, reakcję pucolanową dodatku, która przebiega z opóźnieniem. Dziesięcioprocentowy dodatek metakaolinu jest zdaniem autorów właściwy, aby uzyskać wyrównanie wytrzymałości po 28 dniach twardnienia. Podobne wyniki podaje Pavlíková (4), która stwierdziła zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie dla zapraw sporządzonych z cementu CEM I 52,5 N przy  $w/c = 0.33$ , zawierających 10% lub 15% metakaolinu. Tak więc zastąpienie 10% cementu metakaolinem można rozważać jako bezpieczne z punktu widzenia zachowania wytrzymałości na ściskanie.

## 5. Wnioski

Zastosowanie metakaolinu jako zamiennika części cementu w betonie zyskuje na znaczeniu z uwagi na wymagania dotyczące ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju w odniesieniu do konstrukcji budowlanych.

Wyniki badań laboratoryjnych wskazują wyraźnie, że podstawienie 10% cementu metakaolinem powoduje zmniejszenie wczesnych wytrzymałości na ściskanie i zginanie, ale to zmniejszenie nie jest duże i po 28 dniach różnica staje się niewielka.

requirements of environmental protection and sustainable construction in the future.

Laboratory tests show clearly that substitution of cement by 10% of metakaolin induces a decrease of compressive and flexural strengths at early age but this decrease is fading with the shelf life: it is almost low at 28 days.

This phenomenon is easily explained by the pozzolanic effect always delayed in time. In the case of the metakaolin, this time is relatively small, about a month. The shrinkage is pretty important and increases in time. It is  $600 \mu\text{m/m}$  at 28 days. It is therefore essential to take account of the shrinkage for uses in cases of restrained shrinkage (e.g. presence of reinforcements). Setting time is also elongated, about 1 hour extra for final setting; this is not usually very disabling. The pH is reduced by this addition. Nevertheless it is sufficient for the reinforced concrete frames are passivated. The longer-term tests are needed to confirm these early results.

Presently, MK is more expensive than PC; even though its processing involves moderately low temperatures and its overall production cost is significantly less than that PC. Wider realization of benefits of MK in mortar and concrete will lead to greater demands and this inevitably drive costs down.

## Acknowledgements

The authors are very grateful to Laboratory of Génie Civil, Génie Mécanique, INSA de Rennes for supporting the present research.

## Literatura / References

1. E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cement. *Cem. Concr. Res.*, **34**, pp. 1489-1498 (2004).
2. C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: action, reactivity assessment and technological effects. *Cem. Concr. Res.*, **25**, pp. 1691-1702 (1995).
3. D. S. Klimesch, A. Ray, Autoclaved cement- quartz pastes with metakaolin additions. *Cem. Bas. Mat.*, **7**, pp. 109-118 (1998).
4. M. Pavlíková, T. Brtník, M. Keppert, R. Černý, Effect of metakaolin as partial Portland-cement replacement on properties of high performance mortars. *Cement Wapno Beton.*, **3**, pp. 115-122 (2009).
5. J. Ambroise, S. Maximilien, J. Pera, Properties of MK Blended cement. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, **1**, pp.161-168 (1994).
6. R. Siddique, J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Appl. Clay Sci.*, **43**, pp. 392-400 (2009).
7. L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, R. Degeimbre, Durability of mortars modified with metakaolin. *Cem. Concr. Res.*, **33**, pp. 1473-1479 (2003).
8. I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayova, C. Varga, Metakaolin sand-blended-cement pastes : Rheology, hydration process and mechanical properties. *Constr. Build. Mat.*, **24**, pp. 791-802, (2010).
9. S. Wild, J. Khatib, L. J. Roose, Chemical and autogenous shrinkage of portland cement-metakaolin pastes. *Advanced Cement and Research*, **10**, pp. 109-119 (1998).

Zjawisko to można łatwo wyjaśnić na gruncie reakcji pucolanowej, która jest zawsze opóźniona w stosunku do hydratacji cementu. W przypadku metakaolinu opóźnienie to jest stosunkowo niewielkie, około jednego miesiąca. Skurcz jest dość znaczny i zwiększa się z czasem, osiągając 600  $\mu\text{m/m}$  po 28 dniach twardnienia. Dlatego też powinien być uwzględniony w przypadku gdy wymagane jest jego ograniczenie (np. w betonie zbrojonym). Czas wiązania ulega wydłużeniu; koniec wiązania następuje z godzinnym opóźnieniem, co nie jest kłopotliwe. Dodatek metakaolinu zmniejsza pH, ale pomimo tego zachowane są warunki pasywacji stali zbrojeniowej, co jednakże należy sprawdzić w badaniach próbek dojrzewających przez długi okres czasu.

Metakaolin jest obecnie droższy od cementu portlandzkiego, chociaż jego otrzymanie w stosunkowo niskiej temperaturze i całkowite koszty produkcji są mniejsze niż w przypadku cementu. Lepsze poznanie korzyści wynikających z zastosowania metakaolinu doprowadzi z pewnością do zwiększenia zapotrzebowania na ten materiał i niewątpliwie obniży jego cenę.

10. E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou, E. Chaniotakis, S. Tsivilis, Metakaolin as a main cement constituent exploitation of Greek kaolins. *Cem. Concr. Compos.*, **27**, pp. 197-203 (2005).
11. NF EN 197-1: Cement-part 1: Composition, specification and conformity of cement, AFNOR 2001.
12. D. Merabet, H. Belkacemi, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie). *Annales de chimie*, **28**, pp. 61-83 (2003).
13. NF EN 196-1: Method of testing cement-part 1: Determination of strength, AFNOR 2006.
14. M. S. Morsy, Effect of temperature on electrical conductivity of blended cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, **29**, pp. 603-606 (1999).
15. H. Hodne, A. Saasen, The effect of cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oil well cement slurries. *Cem. Concr. Res.*, **30**, pp.1767-1772 (2000).
16. I. Jawed, J. Skalny, Effect of Fly Ash on Tricalcium Silicate Hydration, in Effect of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete, S. Diamond and D.M. Roy (Editors), Proceedings, 1981 Annual Mtg., Mater. Res. Soc., in press.
17. J. J. Brooks, M. A. Megat Johari, effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. *Cem. Concr. Compos.*, **23**, pp. 495-502 (2001).