

Wpływ metakaolinitu na proces hydratacji cementu

1. Wstęp

Popularność betonu, jako materiału budowlanego pozwalającego w szeroki sposób kształtować wytwarzane z niego konstrukcje, uzasadnia potrzebę ciągłego rozwoju technologicznego. Koszty uzyskiwania głównego składnika cementu portlandzkiego – klinkieru oraz możliwość uzyskiwania szczególnych właściwości mieszanki betonowej, istotne z punktu widzenia specjalistycznych zastosowań, uzasadniają konieczność badania możliwości pozyskiwania nowych surowców do ich wytwarzania. Dodatkowo istotny aktualnie problem ograniczania, w związku z regulacjami Unii Europejskiej, emisji CO₂ występującej w dużych ilościach podczas produkcji klinkieru stanowi kolejny argument za koniecznością ograniczania ilości klinkieru w masie cementu na korzyść innych składników.

Składnikami takimi mogą być materiały o właściwościach pucolanowych, a więc przejawiające skłonność do twardnienia w obecności wodorotlenku wapnia. Koszt wytwarzania jest mniejszy niż zwykłego PC [16]. Aktualnie w Polsce wykorzystywane są w ten sposób przede wszystkim popioły lotne krzemionkowe. Prowadzi się również prace nad wdrożeniem popiołu lotnego wapiennego. Nie są nazywane jednak, w myśl normy na cementy powszechnego użytku PN-EN 197-1, pucolanami. Traktuje je ona jako odrębną grupę składników głównych, podobnie jak pył krzemionkowy (D), wyróżnia natomiast pucolany naturalne (P) i pucolany naturalne wypalane (Q). Dopuszcza ona dodanie do 35% lub nawet w cementach pucolanowych do 55% tych składników [23].

2. Właściwości wiążące aktywowanych termicznie minerałów ilastych

Zostało wykazane, że wypalone minerały ilaste już w temperaturze pokojowej łatwo reagują z Ca(OH)₂, charakteryzując się więc właściwościami pucolanowymi. Zawierają one aktywne formy tlenków glinu i krzemu, a produktami ich reakcji z CH są uwodnione krzemiany wapnia, gliniany wapniowe oraz glinokrzemiany wapnia, które pod względem składu chemicznego oraz właściwości przypominają produkty hydratacji cementu portlandzkiego. Charakterystyczną cechą budowy skał ilastych jest forma pakietowa. Badania potwierdzają, że zniszczenie na drodze prażenia struktur krystalicznych minerałów ilastych

stanowi bardzo efektywny sposób aktywowania ich właściwości pucolanowych [10] [19] [21].

Przeprowadzono badania mające na celu porównanie różnych minerałów ilastych pod kątem ich zastosowań, po dokonaniu odpowiedniej obróbki termicznej, jako materiałów o właściwościach pucolanowych [10] [15]. Obok kaolinitu badano właściwości montmorillonitów, illitów, smektytów, sepiolitów [21]. Podobne właściwości wytrzymałościowe do metakaolinitu uzyskano dla prażonego illitu. Stwierdzono, że najlepsze właściwości wytrzymałościowe dają wypalone montmorillonit i kaolinit. Należy zaznaczyć, że o ile te pierwsze dają lepsze właściwości w początkowych okresach twardnienia (do siedmiu dni), o tyle prażone kaolinity przejawiają lepsze właściwości w dłuższym okresie [21]. Należy jednak nadmienić, że ze względu na większe zróżnicowanie montmorillonitu pod kątem składu mineralnego, a co za tym idzie kłopot z otrzymywaniem materiału o stabilnych parametrach, kaolinit wydaje się być minerałem zdecydowanie najbardziej perspektywicznym w kontekście wykorzystania go po przetworzeniu, jako pucolanowego dodatku do cementu [10].

3. Metakaolinit – właściwości i wytwarzanie

3.1 Budowa i skład

Metakaolinit (MK) jest to w przeważającej swej masie bezpostaciowy materiał otrzymywany na skutek wypalania kaolinitu w temperaturze wyższej od dehydroksylacji. Biały, drobny proszek o średnicy kilku mikrometrów (99% < 16 μm) – blisko dziesięciokrotnie mniejszej od ziaren cementu portlandzkiego oraz kaolinitu. Badania nad nim przeprowadzał już Le Chatelier. Jego gęstość względna wynosi 2,5 g/cm³ [18] [19]. Charakterystyczną cechą jest bardzo wysoka powierzchnia właściwa, sięgająca kilkunastu tysięcy cm²/g [14]. Barwa porównywalna jest do barwy cementów białych. Fakt ten może mieć znaczenie z użytkowego punktu widzenia, bowiem dodatek tej substancji do cementu nie powoduje jego ciemnienia [3] [19]. Omawiany surowiec to glinokrzemian o wzorze Al₂O₃*2SiO₂ (AS₂). Dodatkowo materiał ten zawiera domieszki różnych tlenków. Przykładowy skład różnych metakaolinitów wykorzystywanych przez różnych badaczy zaprezentowany zostały w tabeli 1. Głównym składnikiem jest krzemionka obejmująca ponad połowę masy metakaolinitu. Wala i Rosiek podają, iż zawartość jej waha się w granicach od 50 do 60,5%. Kolejnym istotnym składnikiem jest dwutlenek glinu. Ponadto występują również takie substancje, jak żelazo, magnez, wapń [13] [14].

3.2 Potencjalne źródła pozyskiwania surowca

Zasadniczo MK wytwarzany jest na drodze prażenia glin kaolinitowych, istnieją jednak inne potencjalne źródła jego uzyskiwania. Kaolin to minerał z grupy minerałów ilastych o strukturze warstwowej. Jest głównym budulcem kaolinitów, lecz również ważnym składnikiem wielu innych skał ilastych. Wymienia-

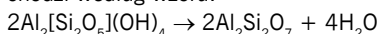
Tabela 1. Skład metakaolinitu wg różnych autorów

Składnik (%)	Sabir i in. [16]	Ambroise i in. [1]	Pavlik i in. [14]
SiO ₂	52,1	51,52	56,0
Al ₂ O ₃	41,0	40,18	37,0
Fe ₂ O ₃	4,32	1,23	2,4
CaO	0,07	2,0	2,4
MgO	0,19	0,12	0,3
TiO ₂	-	2,27	0,2
Na ₂ O	0,89	0,08	0,3
K ₂ O		0,53	0,6
Strata prażenia	0,6	2,01	0,6

ne są również w kontekście wytwarzania MK ziemie laterytowe. Krystalizuje w układzie trójskośnym lub jednoskośnym. Występują kaolinity o strukturze uporządkowanej, z reguły gruboziarniste, oraz nieuporządkowanej, bardziej drobnoziarniste. Pakiety kaolinitu układają się w formie 1:1 (typ pakietu), naprzemiennie występujących warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych. Polskie złoża kaolinitu zlokalizowane są na Dolnym Śląsku. Są to, z jednej strony związane z masywami granitoidowymi Strzegom-Sobótka i Strzelin-Żulowa, złoża o genezie rezydualnej. Tego typu złoża występują również na obszarze Pogórza Łzerskiego oraz przedpola Gór Sowich i w rejonie Wądroża Wielkiego. W rejonie Bolesławca występują piaskowce kaolinitowe powstałe na skutek wietrzenia pokryw rezydualnych [9] [10] [19] [21]. Innymi możliwymi źródłami pozyskiwania surowca do wytwarzania metakaolinitu, szczególnie interesującymi, patrząc przez pryzmat aspektu ekologicznego, jest przetwarzanie odpadów porolniczych lub przemysłowych, takich jak na przykład płonej skały z urorku kopalni węgla kamiennego – karbońskich tępów składowanych na hałdach górniczych, gdzie minerały ilaste stanowią 30-50% odpadów [20], czy z kaolinitu będącego produktem poobpadowym przemysłu chemicznego. W Hiszpanii prowadzone były badania nad możliwością wykorzystania odpadów z przemysłu papierniczego oraz recyklingu papieru. Największe ilości kaolinitu w skali światowej wykorzystywane są właśnie przy produkcji papieru [4] [9] [16].

3.3 Warunki powstawania

Reakcja chemiczna podczas powstawania MK zachodzi według wzoru:



Ze względu na to, iż wykorzystanie metakaolinitu do produkcji cementu wiąże się z koniecznością termicznego przetworzenia surowców zawierających kaolinit, co generuje koszty, istotne jest otrzymanie optymalnych z punktu widzenia technologicznego warunków prażenia. Temperatura i czas prażenia nie są jednolite i zależą w dużej mierze od charakterystyki materiału początkowego. Większość autorów podaje, iż dla osiągnięcia optymalnych właściwości minerał ten należy wyprażać przez 2-4 godziny w temperaturze od 450 do 850°C. Shvarzman i in. na podstawie badań wpływu efektu prażenia na przebieg procesu dehidroksylacji i przechodzenia w formę bezpostaciową materiałów naturalnych i sztucznych powstałych na bazie kaolinitu stwierdzili, że do 450°C poziom dehidroksylacji jest niższy niż 0,18. Powyżej tej temperatury rośnie gwałtownie, by dojść do poziomu 0,95 przy 570°C i osiągnąć postać amorficzną powyżej 700°C. Jednak Murat i Driouche zalecają dla kaolinitu zawierającego niemal czysty kaolinit warunki 700-760°C przez 24 godziny [9] [17].

Z punktu widzenia warunków technologicznych wytwarzania MK istotne są: skład chemiczny – zwłaszcza zawartość domieszek podstawianych izomorficznie pierwiastków, temperatura oraz czas prażenia. Niezbędne są one dla zmian strukturalnych polegających na rozpadzie struktury krystalicznej i powstaniu wysokoreaktywnej bezpostaciowej substancji. Temperatura wpływa na amorfizację fazy MK [11]. Rozpadowi budowy warstwowej towarzyszy gwałtowny spadek porowatości. Badania dowodzą jednak, że podczas obróbki termicznej kaolinit nie

traci całkowicie swojej struktury. Za pomocą badań rentgenowskich stwierdzono, że w metakaolinitie występują jeszcze resztki pakietowych struktur kaolinitu. Brindley i Nakahira po przeprowadzeniu badań rentgenograficznych dowiedli, że w strukturze MK części glinotlenowe, łącząc się krawędziami, tworzą dwuwymiarową sieć nałożoną na posiadającą podobną symetrię warstwę krzemotlenową, o innej symetrii niż w kaolinitie – przejście w trakcie hydroksylacji Al-O-OH z warstwy trygonalnej w heksagonalną [11]. Proces rozpadu grup wodorotlenowych rozpoczyna się powyżej 400°C. Błaszczyk i Pampuch [2] podają, że w temperaturze 450-500°C przeobrażeniu podlega ok. 85% kaolinitu. Maksymalne natężenie tego efektu występuje w okolicy 580°C. Należy dodać, że wraz z rosnącą temperaturą następuje ponowne porządkowanie struktury prażonego materiału poprzez fazy spinelowe do faz krystalicznych, czemu towarzyszy spadek aktywności chemicznej związany z powstawaniem silniejszych wiązań chemicznych związanych z tworzeniem się nowych struktur. Około 950°C następuje krystalizacja mullitu ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). W temperaturze 1200-1300°C następuje krystalizacja krystobalitu z nadmiaru bezpostaciowej krzemionki w nieco słabszej niż wcześniej reakcji egzotermicznej [4] [10] [13] [15] [17].

4. Hydratacja cementu z udziałem MK

Badania składu chemicznego roztworów wypełniających pory zaczynów cementowych zawierających MK po hydratacji wykazały, że proces ten powoduje obniżenie pH, a więc również zmniejszenie stężenia jonów wodorotlenowych. Jest to wynik zmniejszającej się zawartości jonów wapniowych w wyniku reakcji pucolanowej [21]. Największa aktywność reakcji pucolanowej zależy od jego składu chemicznego, temperatury prażenia surowca ilastego zawierającego kaolinit, istotnym parametrem jest również zawartość składników takich jak kwarc. Nie jest również obojętnym dla aktywności reakcji pucolanowej metakaolinitu skład cementu portlandzkiego, do którego dodano ten składnik. Istotnym czynnikiem dla tej reakcji jest proporcja w tym cemencie alitu i belitu [21]. Wiąże się to z różną ilością wodorotlenku wapnia powstającego podczas hydratacji cementu. Jak wiadomo, portlantyd powstaje w największych ilościach w wyniku hydratacji C_3S , dlatego też większa zawartość tej fazy sprzyja efektywności dodanego metakaolinitu. Przebieg tej reakcji może być również warunkowany właściwościami naturalnego kaolinitu, z którego uzyskany został MK. Wpływ może mieć również: rozmiar ziaren, charakter substancji zanieczyszczających kaolinit [21] oraz charakter krystalizacji [9].

Jako aktywatory reakcji MK z CH mogą być używane wodorotlenek sodu, węglan sodu, potas, wodorotlenek wapnia, gips [4]. Badania hydratacji w warunkach hydraulicznych prowadziło wielu badaczy [4] [7]. Stwierdzili oni występowanie struktur fazowych w procesie reakcji MK z CH w obecności lub bez aktywatora NaOH oraz przy dodatku siarczanów takich jak β -anhydryt czy Na_2SO_4 . We wczesnym okresie hydratacji (pierwszych 24 h) zasadniczo zachodzą trzy główne procesy. Są to: formowanie się ettringitu, tworzenie C-S-H i C_4AH_{13} oraz przechodzenie ettringitu w monosiarzan [4] [21].

Właściwości stwardniałego zaczynu zależą bardzo silnie od wartości współczynnika CH/MK. Przy małej zawar-

tości wodorotlenku wapniowego formowana w takiej reakcji faza C-S-H charakteryzuje się niską gęstością i wysoką powierzchnią właściwą, podczas gdy przy wzroście ilości CH wartości te również rosną. W mieszaninach bogatych w Ca podstawową fazą krystaliczną jest hydrat gelenitu. W mieszaninie MK z wapnem C_2ASH_8 współistnieje z uwodnionymi krzemianami z grupy tobermorytu. Postać tobermorytu zależy od stosunku AS_2/CH . Gdy jest on niski, powstaje faza krystaliczna, natomiast wraz ze wzrostem tego wskaźnika fazy te stają się mniej uporządkowane [9] [11] [22].

Wyniki badań termogravimetrycznych 10% mieszaniny MK z CH wykazały obecność C-S-H, C_2ASH_8 i C_4AH_{13} . Frias i in. stwierdzili, iż przy tej ilości MK nie jest łatwo wyróżnić poszczególne fazy, które jednak stają się wyraźne, gdy wskaźnik MK rośnie do 20 lub 30%. Stralingit nie powstaje jako faza krystaliczna. Pomiędzy 250°C a 430°C stwierdził występowanie stabilnej fazy orto C_3ASH_6 – hydrogranatu. Badacz podaje, iż powstawanie tej fazy jest skorelowane z zawartością MK, co według niego świadczy o tym, że faza ta jest produktem reakcji pucolanowej. Najbardziej efekt ten jest wyraźny przy 20% dodanego metakaolinitu. Zawartość węglanów stwierdzono jedynie przy ilości MK pomiędzy 0 a 10% [6] [8].

Temperatura, w warunkach której zachodzą procesy wiązania, jest niezwykle ważnym czynnikiem. Wzrost jej powoduje również podniesienie tempa procesu hydratacji. Frias i in. piszą, że warunkuje ona kolejność i rodzaj powstających faz tak wyraźnie, iż nie może nie zostać wzięta pod uwagę w trakcie ustalania warunków hydratacji zaczynu zawierającego MK, ponieważ mają one istotne znaczenie dla właściwości zaczynu i gotowego już betonu. Tak: inaczej przebiega ten proces w temperaturze pokojowej, kiedy to produktami reakcji MK z $Ca(OH)_2$ i wodą, są takie fazy jak C-S-H, C_4AH_{13} , C_2ASH_8 . Inaczej natomiast już w wyższych temperaturach – około 50°C krystalizują hydrogranaty $C_3AS_{0+33}H_{5+33}$. Ilość powstałych hydrogranatów wzrasta wraz ze wzrostem temperatury hydratacji. Łaskawiec podaje, że podczas hydratacji w temperaturze 55°C w mieszaninie bogatej w wapń głównymi fazami powstającymi są hydrogranaty i żel, do wyczerpania się CH, oraz uboższy w CH hydrat gelenitu. Brak jest natomiast gelenitu oraz C_4AH_{13} . Większość glinu jest w fazie C-S-H i tworzy z nią roztwór stały w mieszaninach uboższych w CH. Faza C_4AH_{13} staje się metastabilna podczas zjawiska przesylenia fazy ciekłej w stosunku do CH, jest to związane z wysokim stężeniem jonów Ca^{2+} i OH^- [3] [11] [12]. Przy temperaturze hydratacji 60°C obserwowano współwystępowanie faz orto oraz metastabilnych, nie zaobserwowano jednak tworzenia się hydrogranatu z C_2ASH_8 oraz C_4AH_{13} . Natomiast w mieszance cementu z MK stwierdzono wyraźne zmiany w kinetyce reakcji – bardzo powolną krystalizację startlingitu oraz brak krystalizacji C_4AH_{13} [6] [7].

Podsumowując, można stwierdzić, że wpływ warunków termicznych, w jakich zachodzi proces hydratacji, jest bardzo istotny. Sekwencja tworzenia się faz wraz ze wzrostem temperatury, a co za tym idzie kształtowanie się właściwości tak powstałego materiału nie zostały jednak do końca rozpoznane. Stanowi to więc potencjalne pole do dalszych badań.

5. Właściwości cementów i betonów z dodatkiem MK

Opisane powyżej procesy zachodzące podczas twardnienia mieszanki cementowej z dodatkiem metakaolinitu mają wpływ na kształtowanie się właściwości produktu końcowego. Wśród najważniejszych efektów stosowania MK do cementu wymienić należy wpływ na skład fazowy produktów hydratacji cementu oraz mikrostruktury. W efekcie kompozyty cementowe i betonowe mogą wykazywać dużą wytrzymałość początkową, jak i zwiększoną trwałość.

Istotnym parametrem decydującym o trwałości kompozytów cementowych i betonowych zawierających metakaolinit jest jego porowatość, a w szczególności mikroporowatość stwardniałego zaczynu z udziałem MK wpływ ma przede wszystkim powstawanie w wyniku reakcji pucolanowej fazy C-S-H [12]. W jej następstwie zmniejsza się ilość porów kapilarnych, a wzrasta ilość porów żelowych. Własność ta jest szczególnie korzystna w strukturalnie słabszych – bardziej porowatych obszarach granicznych pomiędzy zaczynem cementowym a ziarnami kruszywa [12].

Frias podaje, że dodatek do 20% MK do zaprawy cementowej nie wpływa na wartość porowatości całkowitej, która wynosi od 30 do 34%. Nie oznacza to jednak braku wpływu metakaolinitu na strukturę porów w zaczynie. Ulega ona bowiem zmianie, która najlepiej ilustrowana jest przez wartość średniej porowatości. Wraz ze wzrostem zawartości MK od zera do 25% wielkość średnicy porów spada z 34,6 nm do około 13 nm, co stanowi redukcję o 63% tej wartości. Dopiero dodatek 25% palonego kaolinitu skutkuje obniżeniem wartości porowatości całkowitej do około 29%. Fakt ten autor tłumaczy dwójakim wpływem, jaki na strukturę porową mieszanki cementowej wywierają pucolany. W tym przypadku MK działa jak wypełniacz, odgrywając istotną rolę w redukcji całkowitej porowatości [6].

Jak podaje de Silva i Glosser, wytrzymałość jest ściśle związana ze zmniejszaniem mikroporowatości za sprawą obecności MK. Na parametr ten wpływ mają zasadniczo takie czynniki, jak ilość dodanego MK – zasadniczo w większości cytowanych badań było to od 5 do 25%. Istotnym również dla wytrzymałości zaczynu jest skład cementu portlandzkiego, do którego dodano ten składnik [4]. Ambroise i in., badając właściwości stwardniałego zaczynu cementu z dodatkiem MK, stwierdzili największy przyrost wytrzymałości na poziomie zastąpienia cementu przez 10% MK [1]. Podobnie Palikova i in. piszą, iż optymalną z punktu widzenia wytrzymałości jest ilość 15%, jednak po dodaniu 10% MK uzyskuje się lepsze właściwości i większą regularność zmiany parametrów zaprawy. Podają również, że wytwarzanie betonów o wysokich właściwościach pociąga za sobą konieczność stosowania większego współczynnika wodnocementowego, co z kolei implikuje konieczność stosowania superplastyfikatora. Warto zwrócić uwagę, że wytrzymałość mieszaniny MK i CH zależy od wskaźnika W/S (woda/MK+CH) i spada wraz z jego wzrostem, co wiąże się ze wzrostem porowatości. Jeżeli chodzi o zależność pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi a wskaźnikiem MK/CH to w okresie 28 dni od początku czasu wiązania osiąga ona najwyższą wartość, a następnie spada wraz ze wzrostem ilości wodorotlenku wapnia [9] [13].

Murat napisał, że dla mieszaniny MK z wapnem znaczącą rolę odgrywały warunki, w jakich zachodził proces wiązania. Wytrzymałość próbek wiążących w warunkach hermetycznych przy temperaturze 20°C znacznie przekraczała wartości tego parametru dla próbki suszonej z dostępem do powietrza [9]. Fortes-Revilla i in. prowadzili badania zapraw wapiennych z dodatkiem metakaolinitu pod kątem ich przydatności jako zapraw naprawczych, do spoinowania oraz do rekonstrukcji zabytków. Podają oni, że osiągają one wymagane wytrzymałości po 15 dniach, a parametry takie jak wytrzymałość i porowatość wiążą się wprost proporcjonalnie ze współczynnikiem MK+SL/piasek. W zaprawach takich ważny jednak jest również wpływ superplastyfikatora [5]. Silvca zwraca natomiast uwagę, że dodatek aktywatora CaSO₄ powoduje dodatkowo powstanie takich związków, jak ettringit i monosiarczan, dzięki czemu wzrasta wytrzymałość na ściskanie [3].

5.1 Odporność na działanie substancji agresywnych

Zwiększona odporność na działanie substancji agresywnych związana jest z opisanym powyżej wpływem MK na mikroporowatość stwardniałej mieszanki cementowej, jak i składu fazowego produktów hydratacji cementu.

Na Uniwersytecie w Toronto [3] przeprowadzono badania odporności betonów zawierających różne ilości MK. Agresji chlorkowej poddawane były betony o współczynniku w/c zawierające 8 i 12% wysokoreaktywnego MK i odpowiednie próbki porównawcze. Dokonano oceny właściwości badanych betonów na podstawie takich cech, jak przepuszczalność chlorków, oporność elektryczna, dyfuzja chlorków po 28 dniach, dyfuzja chlorków po 90 dniach na podstawie pozornego współczynnika dyfuzji, dyfuzja chlorków po 90 dniach na podstawie złożonego współczynnika dyfuzji. Wyniki badań pokazują, że najbardziej odporne na wnikanie chlorków okazały się próbki betonu zawierające 12% MK o współczynniku w/c 0,3%, a najslabiej cementu porównawczego [8].

Badania wykazały zwiększoną odporność cementu z dodatkiem 10% metakaolinitu na działanie kwasu mlekowego i siarczanu amonu symulujących agresywne środowisko rolnicze. Liczne badania potwierdziły wzrost odporności na agresję siarczanową, korespondujący ze wzrostem zawartości metakaolinitu [8] [16].

6. Podsumowanie

Użyteczność metakaolinitu jako pucolanowego dodatku do betonu została udowodniona wynikami licznych badań, częściowo pokazanych w toku niniejszej pracy. Należy jednak wziąć pod uwagę, iż jego zastosowanie ma wpływ na różne właściwości tak powstałego cementu. Zmienia się, na przykład, charakterystyka porowatości, przyrostu wytrzymałości czy skurczliwości. Korzyści z zastosowania MK jako jednego z dodatków pucolanowych do cementu, zastępujących częściowo klinkier, którego produkcja jest droga i wiąże się z emisją dużej ilości dwutlenku węgla, są obiecujące. Korzyści te stają się bardziej wyraźne, gdy weźmie się pod uwagę możliwość pozyskiwania tego materiału z różnego rodzaju odpadów po produkcji przemysłowej. Tego rodzaju zastosowanie przyczyniłoby się również do ich zagospodarowania zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju.

mgr inż. Paweł Lis

**Institut Ceramiki i Materiałów Budowlanych
Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie**

Literatura

- 1 Ambrose J., Maximilien S., Pera J., *Properties of metakaolin blended cements*, *Advanced Cement Based Materials* 1994, 1, 161-168
- 2 Błaszczak K., Pampuch R., *Study of the reaction series Kaolinite-metakaolin by infrared spectroscopy and dissolution technique*, *Mineralogia Polonica* vol. 3, 1972
- 3 Boddy A., Hooton R.D., Gruber K.A., *Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin*, *Cement and Concrete Research* 31, (2001) str. 759-765
- 4 De Silva P.S., Glasser F.P., *Pozzolanic activation of metakaolin*, [w:] *Advances in Cement Research* 1992, 4, No. 16
- 5 Fortes-Revilla C., Martinez-Ramirez S., Blanco-Varela M.T., *Modeling of slaked lime-metakaolin mortar engineering characteristics in terms of process variables*, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 28 (5), 2006. pp. 458-467
- 6 Frias M., *The effect of metakaolin on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature*, [w:] *Advances in Cement Research* 2006, 18, No 1, str 1-6
- 7 Frias M., Sanches de Rojas M.I., Carbera J., *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water system*, *Cement and Concrete Research* 32, (2002) str. 133-136
- 8 Jaromniak A., Michalak E., *Metakaolin - nowy dodatek doskonalący cechy betonu cementowego*, *Inżynieria i Budownictwo*, 2/99 str.85-88
- 9 Murat M., *Hydration reaction and hardening of calcinated clays and related minerals : I. Preliminary investigation on metakaolinite*, *Cement and Concrete Research*, 13, 511-518 (1983).
- 10 He C., Osbaeck B., Makovicky E., *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessment and technological effects*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No 8, str. 1691-1702, 1995
- 11 Łaskawiec K., *Wpływ fluidalnych popiołów z węgla brunatnego na skład fazowy i właściwości betonu komórkowego*, rozprawa doktorska, AGH 2010
- 12 Małolepszy J. *at All., Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań*, AGH, Kraków 2004
- 13 Pavlikova M. *at All, Wpływ metakaolinitu, jako częściowego zamiennika cementu, na właściwości zapraw wysokowartościowych*, *Cement-Wapno-Beton*, Nr 3, 2009, str. 113-122
- 14 Pavlik Z., Pavlikova M., Benesova H., Mihulka J., Fiala L., Cerny R., *Effect of metakaolin addition on the moisture and chloride transport and storage properties of high performance concrete*, *The 10th International Conference Vilnius*, 2010
- 15 Pytel Z., Małolepszy J., *Wpływ warunków prażenia gliny kaolinitowej na jej właściwości pucolanowe*, *Cement-Wapno-Beton*, Nr 3, 1999, str. 80 -83
- 16 Sabir B.B., Wild S., Baj J., *Metakaolin calcinated clays as pozzolan for concrete – A review* *Cement and Concrete Composites*, Vol. 23 (6), 2001. pp. 441-454
- 17 Shvarzman A., Kovler K., Grader G.S., Shter G.E., *The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activation of kaolinite*, *Cement and Concrete Research*, 33, (2003) str. 405-416
- 18 Sidique R., Klaus J., *Influence of the metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review*, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 392-400
- 19 Sikora W., Helios-Rybicka E., *Surowce ilaste*, Skrypty uczelniane AGH, 1994
- 20 Skarżyńska K.M., *Odpady powęglowe i ich zastosowanie w inżynierii lądowej i wodnej*, Wydawnictwo AR, Kraków 1997
- 21 Wala D., Rosiek G., *Minerały ilaste jako dodatek pucolanowy do cementów hydraulicznych*, *CWB* 2003
- 22 S. Wild, J.M. Khatib, L.J. Rose, *Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement-metakaolin pastes*, *Advances in Cement Research* 1998, 10, No 3, 109-119
- 23 EN 197-1:2011

Niniejsza publikacja została zrealizowana w ramach pracy statutowej nr 3NS13012 ICiMB OSiMB w Krakowie