

METAKAOLINIT JAKO PUCOLANOWY DODATEK DO BETONU - PRZEGLĄD STANU WIEDZY

Dorota MAŁASZKIEWICZ*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Mineralne dodatki do betonu stały się integralnym jego składnikiem. Zastępują one częściowo cement portlandzki, którego produkcja jest energochłonna i uciążliwa dla środowiska naturalnego. Wykorzystywane są materiały naturalne, odpady przemysłowe, produkty uboczne pochodzące z różnych gałęzi przemysłu lub inne materiały, których wyprodukowanie pochłania mniej energii niż produkcja cementu. W ostatnich latach odnotowuje się coraz większe zainteresowanie wykorzystaniem kalcynowanej gliny w postaci metakaolinitu (ang. *metakaolin*) jako pucolanowego dodatku do zapraw i betonów, który pozwala na poprawę parametrów mechanicznych i trwałość kompozytów cementowych. W artykule przedstawiono przegląd stanu wiedzy nad zastosowaniem metakaolinitu jako częściowego zamiennika cementu, szczególnie przydatnego w zaprawach i betonach narażonych na agresywne działanie środowiska. Badania świadczą o tym, że metakaolinit może być efektywnym dodatkiem poprawiającym mikrostrukturę, a tym samym trwałość betonu.

Słowa kluczowe: beton, metakaolinit, właściwości mieszanki betonowej, trwałość betonu.

1. Wprowadzenie

Według normy PN-EN 206:2014 *Beton - Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność* dodatkiem do betonu jest drobnoziarnisty materiał stosowany w celu poprawy pewnych właściwości betonu lub osiągnięcia właściwości specjalnych, i wyróżnia dwa typy dodatków:

- typ I – dodatki prawie obojętne,
- typ II – dodatki o właściwościach pucolanowych lub utajonych właściwościach hydraulicznych.

Dodatki zostały zastosowane w technologii betonu z kilku powodów: poprawienie pewnych właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu, utylizacja odpadów przemysłowych oraz zmniejszenie zużycia cementu. Przemysł cementowy odpowiada za około 5% światowej emisji CO₂. Wyprodukowanie 1 tony klinkieru portlandzkiego uwalnia około 815 kg CO₂, z czego 425 kg pochodzi z rozpadu kamienia wapiennego – głównego surowca stosowanego w produkcji cementu, a 390 kg ze spalania paliwa. (Gartner, 2014). Do atmosfery uwalniane są również SO₃ i NO_x, które mogą powodować efekt cieplarniany i kwaśne deszcze. W celu zmniejszenia tego negatywnego wpływu na środowisko naturalne stosuje się różnego rodzaju dodatki mineralne, którymi zastępuje się w betonie część cementu bądź jako składnik cementu zastępujący częściowo klinkier.

Dodatki pucolanowe, czyli drobno zmielone materiały glinokrzemianowe, stosowali już Rzymianie, na przykład popioły wulkaniczne lub rozdrobnione płytki ceramiczne.

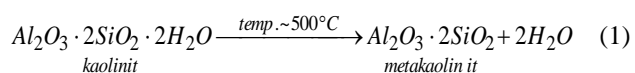
Dodatek z wypalanej gliny powrócił obecnie w postaci metakaolinitu. Artykuł dotyczy wyników badań wpływu tego dodatku na właściwości reologiczne mieszanek betonowych oraz parametry mechaniczne i trwałość stwardniałego betonu przedstawione w literaturze naukowej. Przegląd stanu wiedzy w tym obszarze poprzedza prezentację wyników prowadzonych obecnie badań własnych.

2. Parametry techniczne metakaolinitu

Materiałem charakteryzującym się wysoką pucolanowością jest metakaolinit – minerał powstający w procesie prażenia w temperaturze 700-900 °C naturalnego kaolinitu (Kurdowski, 2010).

Kaolinit jest minerałem ilastym o budowie pakietowej dwuwarstwowej. Wzór krystallochemiczny kaolinitu ma postać $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Podstawowy element strukturalny kaolinitu zbudowany jest z pakietu, w skład którego wchodzi warstwa tetraedryczna krzemowo-tlenowa oraz z oktaedryczna glinowo-tlenowo-wodorotlenowa. Teoretyczny skład chemiczny kaolinitu to: 46,54% SiO₂, 39,5% Al₂O₃ i 13,96% H₂O. Dehydroksylacja kaolinitu zachodzi już w temperaturze 550 °C (Kurdowski, 2010), a proces ten można opisać równaniem:

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: d.malaszkievicz@pb.edu.pl



Powyższa reakcja endotermiczna zmienia strukturę krystaliczną kaolinitu.

Rashad (2013a) porównuje czasy i temperatury prażenia podawane przez wielu badaczy. Większość z nich podaje zakres temperatur 650-850 °C, jako optymalny. Temperatura prażenia ma wpływ na aktywność pucolanową otrzymanego produktu. Pod wpływem temperatury przekraczającej 900 °C metakaolinit ulega spiecznieniu, powstaje mullit, który jest składnikiem inertnym.

Według Badogiannisa i in. (2005) surowcom ubogim w kaolinit wystarczy prażenie w temperaturze 650 °C przez 3 godziny – wytwarzane w tych warunkach wykazują najwyższe pucolanowe właściwości; natomiast surowiec bogaty w gliniany wymaga prażenia w temperaturze 850 °C przez 3 godziny w celu usunięcia niepożądanego SO₃.

Wytwarzanie metakaolinitu jest procesem mniej energochłonnym niż produkcja cementu, ponieważ zarówno temperatura jak i czas wypalania są niższe. Według San Nicolas (2013) wyprodukowanie jednej tony metakolinitu pochłania około 80% mniej energii w porównaniu do wytwarzania cementu.

Dodatki pucolanowe stosowane są w technologii betonu ze względu na ich zdolność do wiązania wodorotlenku wapnia (CH), który jest produktem hydratacji cementu i który częściowo odpowiada za obniżenie trwałości betonu. Obniżenie zawartości CH znacząco poprawia odporność betonu na agresję siarczanową i reakcję alkalia-kruszywo oraz poprawia wytrzymałość mechaniczną dzięki zwiększeniu zawartości fazy C-S-H jako produktu reakcji CH z pucolaną.

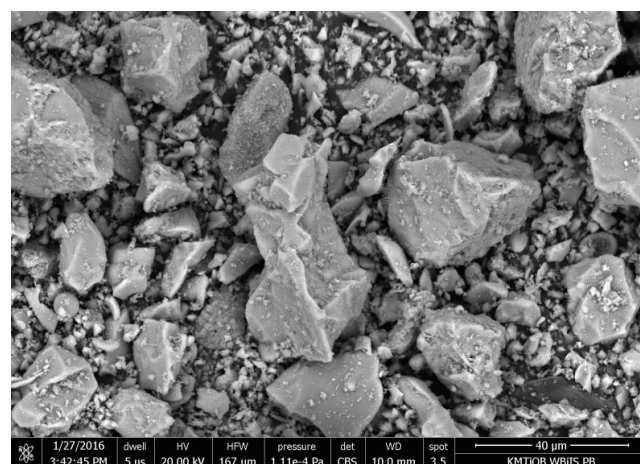
W latach 1962-1972 około 230 tysięcy ton kalcynowanej kaolinitowej gliny zastosowano do betonu wykorzystanego do budowy czterech elektrowni wodnych w Brazylii. Po kilkunastu latach eksploatacji nie zaobserwowano (Saad i in., 1982) korozji w wyniku reakcji alkalia-kruszywo, pomimo zastosowania kruszywa o wysokiej reaktywności. Trwałość konstrukcji przypisuje się właśnie zastosowaniu w betonie kalcynowanej gliny.

Metakaolinit jest materiałem drobnoziarnistym, 99,9% ziaren ma wielkość poniżej 16 μm, przy czym średnia ich wielkość wynosi 3 μm (Siddique i Klaus, 2009). Jego barwa zależy od surowca zastosowanego w produkcji – czyli od rodzaju złoża. Porównanie właściwości fizycznych wybranych dodatków mineralnych przedstawiono w tabeli 1.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1 metakaolinit i pył krzemionkowy mają zbliżoną powierzchnię właściwą, pomimo znacznej różnicy w wielkości pojedynczych ziaren. Pył krzemionkowy ma postać szklistych, zbliżonych do sferycznych, ziaren o średnicy w większości poniżej 0,1 μm. Ziarna metakaolinitu natomiast bardziej przypominają płatki o nieregularnej i znacząco rozwiniętej powierzchni.

Głównymi składnikami metakaolinitu są dwutlenek krzemu (SiO₂) i tlenek glinu (Al₂O₃). Pozostałe tlenki stanowią niewielki udział w ogólnej masie. Przykładowe składy chemiczne cementu portlandzkiego, metakaolinitu oraz innych dodatków do betonu przedstawiono w tabeli 2.

Na rysunkach 1-3 przedstawiono obrazy SEM cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, popiołu lotnego krzemionkowego oraz metakaolinitu.



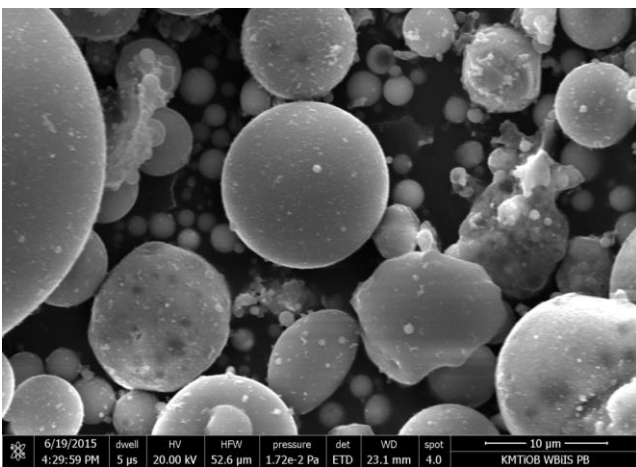
Rys. 1. Obraz SEM cementu portlandzkiego CEM I 42,5R (źródło własne)

Tab. 1. Porównanie właściwości fizycznych dodatków mineralnych (Siddique i Klaus, 2009; Neville, 2012)

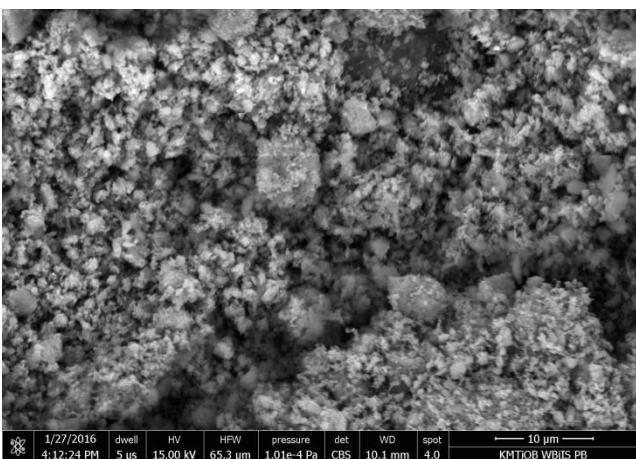
Cecha	Metakaolinit MK	Popiół lotny PL	Pył krzemionkowy PK	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy
Gęstość, g/cm ³	2,60	2,35	2,20	2,90
Gęstość nasypowa, g/cm ³	0,3-0,4		0,5-0,7	
Wielkość ziaren, μm	1-16	1-100	0,03-0,3	<50
Powierzchnia właściwa, m ² /kg	12000-15000	250-600	20000	350-500
Kształt ziarna	nieregularny	kulisty	kulisty	nieregularny

Tab. 2. Przykładowy skład chemiczny cementu portlandzkiego (Neville, 2012), mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego (Jończy i Lata, 2013), metakaolinitu (Ambrose i in., 1994; Wild i Khatib, 1997; Taffraoui i in., 2009), popiołu lotnego (Giergiczny, 2007) oraz pyłu krzemionkowego (Holtzer i in., 2003)

Składnik	CEM I	MGŻW	PL	PK	MK		
	% masowo						
SiO ₂	17÷25	39,57	51,5	92,8	51,52	52,10	58,10
Al ₂ O ₃	3÷8	10,30	27,8	0,48	40,18	41,10	35,14
Fe ₂ O ₃	0,5÷6,0	17,77	7,5	2,20	1,23	4,32	1,21
CaO	60÷67	19,24	4,0	0,29	2,0	0,07	1,15
MgO	0,5÷4,0	5,63	2,5	0,21	0,12	0,19	0,20
Na ₂ O+K ₂ O	0,3÷1,2	0,51	4,1		0,61	0,89	1,12
SO ₃	2,0÷3,5		0,7		0,0	0,0	0,03
TiO ₂		0,59			0,02	2,27	0,81
Straty prażenia		5,82	2,2		3,5	2,01	0,60



Rys. 2. Obraz SEM popiołu lotnego krzemionkowego (źródło własne)



Rys. 3. Obraz SEM metakaolinitu (źródło własne)

O ile w normalizacji europejskiej ujęte są takie dodatki jak popiół lotny (PN-EN 450-1:2012 *Popiół lotny do betonu - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności*), mielony granulowany żużel wielkopiecowy (PN-EN 15167-1:2007 *Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria*

zgodności) czy pył krzemionkowy (PN-EN 13263-1+A1:2010 *Pył krzemionkowy do betonu - Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności*), to nie ma wymagań normowych w stosunku do metakaolinitu jako materiału, który może być stosowany do zaczynów, zapraw bądź betonów cementowych. Materiał ten obecnie nie jest znormalizowanym dodatkiem ujętym w normie PN-EN 206:2014. Wymagania takie zostały przykładowo ujęte w normie amerykańskiej ASTM C618-15 (tab. 3).

Tab. 3. Wymagania dla metakaolinitu według ASTM C 618-15

Wymaganie	Wartość graniczna
Zawartość SiO ₂ , Al ₂ O ₃ i Fe ₂ O ₃	Min. 85%
Zawartość alkaliów	maks. 1,0%
Straty prażenia	maks. 3,0%
Pozostałość na sicie 45 µm, przesiewanie na mokro	maks. 1,0%
Wskaźnik aktywności po 7 dniach (w stosunku do próbki kontrolnej)	85%
Skurcz wysychania badany na beleczkach z zaprawy po 28 dniach	Maks. 0,03%

3. Wpływ metakaolinitu na hydratację zaczynu

Metakaolinit zawiera reaktywne krzemiany i gliniany (AS₂), które w obecności wody reagują z portlandytem CH będącym produktem hydratacji cementu, w wyniku czego powstaje żelowa faza C-S-H oraz fazy krystaliczne zawierające glin, takie jak C₄AH₁₃, C₂ASH₈ i C₃AH₆ (Changling i in., 1995; Zhang i Malhotra, 1995). Reakcja przebiega szybko i już po 3 dniach można wykryć rentgenograficznie obecność tych faz. Budowa krystalicznych produktów zależy głównie od stosunku AS₂/CH i temperatury, w której zachodzi reakcja (Murat, 1983).

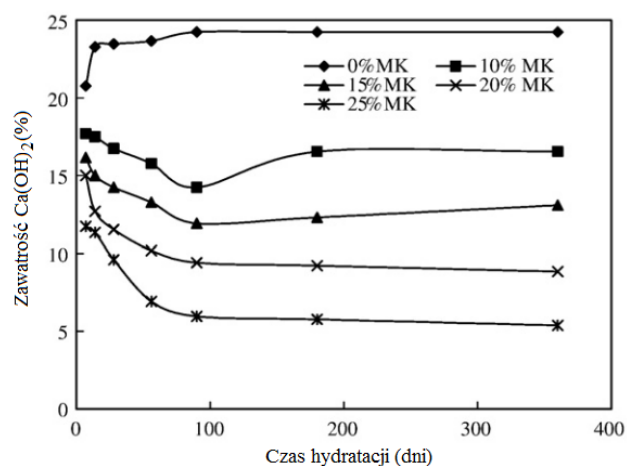
Reaktywności metakaolinitu zależna jest od parametrów zastosowanych przy jego wytwarzaniu

(temperatura i czas wypalania), od czystości surowca oraz stopnia rozdrobnienia. Wpływ może mieć również skład zastosowanego cementu, a w szczególności proporcje alit/belit (Wala i Rosiek, 2003). W tabeli 4 porównano reaktywność dodatków pucolanowych mierzoną tak zwanym testem Chapelle'a (Kostuch i in., 1993) czyli stopniem przereagowania CH na 1 g pucolany w warunkach podwyższonej temperatury.

Tab. 4. Aktywność pucolanowa dodatków do betonu (Asbridge i in., 2001).

Pucolana	Reaktywność, mg Ca(OH) ₂ /g pucolany
Pył krzemionkowy	427
Popiół lotny	875
Metakaolinit	1050

Frias i Cabrera (2000) określili stopień hydratacji zaczynów, w których cement zastępowano metakaolinitem w ilości 10%, 15%, 20% i 25% masowo przy stałym w/s = 0,55. Stopień hydratacji wyrażono całkowitą zawartością CH w stwardniałym zaczynie. Badanie prowadzono do 360 dni. Wyniki przedstawia wykres na rysunku 4. Po około 7 dniach twardnienia następuje spadek zawartości CH w zaczynach zawierających metakaolinit. Przy zawartości dodatku 10% i 15% obserwuje się zmianę przebiegu wykresu po 90 dniach twardnienia, kiedy to następuje wzrost zawartości wodorotlenku wapnia. Punkty zmiany przebiegu wykresu odpowiadają zakończeniu reakcji pucolanowej ze względu na wyczerpanie się w systemie metakaolinitu.



Rys. 4. Zmiana zawartości wodorotlenku wapnia w funkcji czasu (Frias i Caberra, 2000)

4. Wpływ metakaolinitu na właściwości reologiczne zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych.

Wraz ze wzrostem dozowania MK w stosunku do masy cementu obserwuje się spadek konsystencji mieszanki betonowej, a co za tym idzie pogorszenie urabialności oraz wydłużenie czasu wiązania.

Kadri i in. (2011) badali rozplływ zapraw cementowych z dwoma rodzajami metakaolinitu o różnym stopniu rozdrobnienia i z pyłem krzemionkowym. Wszystkie dodatki dozowano w ilości 10% masy cementu. W celu osiągnięcia takiego samego rozplwywu (210±10 mm) zaprawy z pyłem krzemionkowym i metakaolinitem o większej powierzchni właściwej wymagały o 68% więcej superplastyfikatora, a zaprawa z metakaolinitem o mniejszej powierzchni właściwej odpowiednio 46% więcej domieszki w stosunku do zaprawy kontrolnej.

Subasi i Emiroglu (2015) nie zaobserwowali wzrostu zapotrzebowania na wodę do osiągnięcia takiej samej konsystencji zaczynu, jak zaczyn kontrolny, przy zastąpieniu cementu metakaolinitem w ilości do 15%. Próbkę, w których zastąpiono 20%, 25% i 30% cementu wymagały zwiększenia dozowania wody zarobowej o odpowiednio 3%, 3% i 6%.

Sonebi i in. (2013) zaobserwowali, że przy takim samym dozowaniu superplastyfikatora i domieszki modyfikującej lepkość (VMA) do zaczynów cementowych, wraz ze wzrostem zawartości metakaolinitu różnie czas wypływu ze stożka Marsha, granica płynięcia oraz lepkość plastyczna, zmniejsza się natomiast wielkość rozplwywu badana mini-stożkiem.

Sfikas i in. (2014) badali reologiczne właściwości SCC, w których cement bądź mączkę wapienną zastępowano metakaolinitem odpowiednio do maksymalnie 20% i 40% masowo. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu zarówno w stosunku do cementu jak i mączki wapiennej należało zwiększyć ilość superplastyfikatora w celu osiągnięcia takich samych cech reologicznych mieszanki. Zjawisko to należy tłumaczyć większą powierzchnią właściwą i nieregularnym płytkowym kształtem cząstek metakaolinitu. Lepkość wyrażona czasem wypływu V-funnel wzrasta niezależnie od tego, jaki materiał był zastępowany metakaolinitem, ale efekt ten był silniejszy przy zastępowaniu cementu. Nie zaobserwowano wycieku mleczka cementowego (*bleeding*) ani problemów z segregacją składników SCC.

Właściwość SCC, w którym cement zastępowano metakaolinitem (5%, 10%, 15% i 20%), zbadali również Madandoust i in. (2012) przy współczynnikach woda:spoiwo (w/s) równych 0,32; 0,38 i 0,45. We wszystkich przypadkach należało znacząco zwiększyć dozowanie superplastyfikatora w celu uzyskania rozplwywu w przedziale 660-715 mm. Dozowanie to wzrosło z 2,47% do 9,96% (sic!), z 1,73% do 4,89% i z 1,63% do 3,91% odpowiednio dla w/s równego 0,32; 0,38 i 0,45. Maksymalne wartości dozowania superplastyfikatora podano dla 15% zastąpienia cementu metakaolinitem. Pomimo uzyskania zadowolających rozplwywów, wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu znacząco wzrósł czas T500 i czas wypływu mieszanki V-funnel. W przypadku w/s = 0,35 czasy wzrosły odpowiednio z 2,48 s do 7,97 s oraz z 6,1 s do 37,1s, przy w/s = 0,38 odpowiednio z 1,90 s do 6,56 s oraz z 5,2 s do 27,1 s, a przy w/s = 0,45 z 1,30 s do 4,08 s oraz z 5,0 s do 12,9 s. W celu stabilizacji mieszanki (brak bleedingu

i segregacji) do mieszanek bez metakaolinitu należało stosować domieszkę modyfikującą lepkość (przy wszystkich poziomach współczynnika w/s). Natomiast mieszanki z metakaolinitem wykazywały odpowiednią stabilność bez konieczności stosowania tej domieszki.

Wpływ zastąpienia cementu metakaolinitem w ilości 5%, 10% i 15% na wielkość opadu stożka i czas wiązania zbadali Brooks i Johari (2001). Wyniki ich badań zestawiono w tabeli 5. Zastąpienie części cementu metakaolinitem znacząco wpłynęło na konsystencję mieszanki betonowej mierzoną opadem stożka, wydłużeniu uległ zarówno początek jak i koniec wiązania.

Tab. 5. Konsystencja i czasy wiązania betonu z dodatkiem metakaolinitu (Brooks i Johari, 2001)

Skład	Opad stożka (mm)	Początek wiązania (h)	Koniec wiązania (h)
CEM I	100	5,0	7,7
MK5	30	6,42	8,82
MK10	20	6,98	9,42
MK15	5	6,45	9,31

Bai i in. (2003) zastosowali sieci neuronowe w celu przewidywania urabialności mieszanek betonowych zawierających metakaolinit (do 15% masy cementu) i popiół lotny (do 40% masy cementu). Modelowanie okazało się wiarygodne i dokładne. Obrazuje ono, jak sieci neuronowe mogą być wykorzystane do efektywnego przewidywania konsystencji mieszanki mierzonej opadem stożka, wskaźnikiem zagęszczenia oraz czasem Vebe przy szerokim zakresie zmienności składu spoiwa CEM-PL-MK.

Wpływ dodatków w postaci metakaolinitu, szamotu uzyskanego ze zmielenia cegły odpadowej i naturalnej pucolany ze skały pochodzenia wulkanicznego na właściwości reologiczne zapraw i betonów badali Mansour i in. (2013). Zastosowanie metakaolinitu i pucolany spowodowało znaczny wzrost lepkości plastycznej oraz podwyższenie granicy płynięcia w stosunku do betonu porównawczego. Nie zaobserwowano natomiast pogorszenia urabialności zaprawy i betonu po dodaniu szamotu.

Gołaszewski i in. (2005) zaobserwowali, że na właściwości reologiczne zapraw z metakaolinitem ma wpływ zawartość C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie oraz rodzaj zastosowanego superplastyfikatora. Projektując betony z tym dodatkiem należałoby więc również brać pod uwagę aspekt kompatybilności układu cement-metakaolinit-superplastyfikator.

5. Wpływ metakaolinitu na właściwości stwardniałej zaprawy oraz betonu

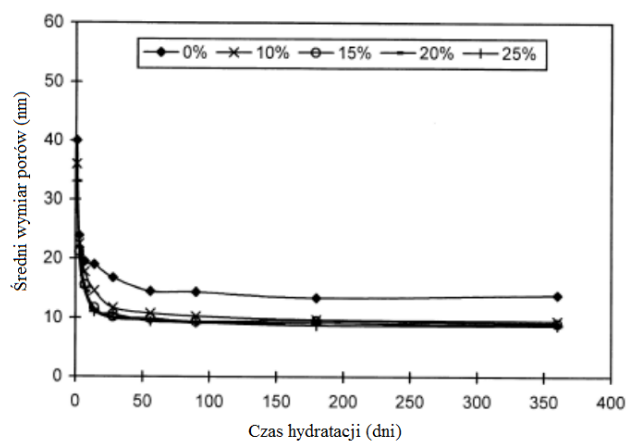
5.1. Porowatość

Kostuch i in. (1993) badali wpływ metakaolinitu na mikrostrukturę i właściwości dyfuzyjne zaczynów.

Odnotowano znaczący spadek średniego wymiaru porów przy zastąpieniu cementu 20% metakaolinitu, jak również zmniejszenie wskaźnika dyfuzji jonów Cl^- i Na^+ oraz nasiąkliwości zapraw.

Khatib i Wild (1996) zbadali objętość i rozkład porów zaczynów cementowych, w których cement zastępowano metakaolinitem w ilości 0%, 5%, 10% i 15%, przy stałym współczynnikiem wodno-spoiwowym ($w/s = 0,55$). Zaobserwowano zmniejszenie wielkości porów w zaczynach z mieszanym spoiwem. Udział porów poniżej 20 nm zwiększył się zarówno wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu, jak również wraz z długością pielęgnacji. Całkowita porowatość zmniejszała się systematycznie wraz z czasem w zaczynach zawierających wyłącznie cement jako spoiwo. W zaczynach z metakaolinitem zaobserwowano nieznaczny wzrost porowatości między 14 i 28 dniem twardnienia, czemu towarzyszył wzrost zawartości wodorotlenku wapnia. Zjawisko to przypisano dwóm czynnikom. Po pierwsze tworzeniu się inhibitującej warstwy z produktów reakcji redukcji na ziarnach metakaolinitu i tym samym zakończeniu reakcji między metakaolinitem a CH oraz uniemożliwieniu dalszego tworzenia się żelu blokującego pory. Inny możliwy powód to przekształcenie C_2ASH_8 i C_4AH_{13} o mniejszej gęstości w hydrogranaty o większej gęstości. Tej zmianie może towarzyszyć spadek objętości fazy stałej i tym samym wzrost porowatości oraz brak wzrostu wytrzymałości. Oba wyżej wymienione zjawiska mogą występować jednocześnie. Całkowita porowatość nieznacznie wzrosła wraz ze zwiększeniem dozowania metakaolinitu.

Frias i Cabrera (2000) ocenili wpływ metakaolinitu na rozkład porów w zaczynach zawierających 0%, 10%, 15%, 20% i 25% tego dodatku. Po 24 godzinach twardnienia wszystkie zaczyny miały podobną porowatość (49-50%). Zaczyny zawierające metakaolinit wykazały się większą całkowitą porowatością w porównaniu do zaczynu cementowego, wzrost ten wyniósł około 16%. Po zastąpieniu części cementu przez metakaolinit zmniejszył się natomiast średni wymiar porów, co przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Średni wymiar porów w zależności od czasu hydratacji i ilości metakaolinitu (Frias i Cabrera, 2000)

Między 7 a 90 dniem twardnienia porowatość żelowa (wielkość porów poniżej 100 Å) zaczynów z metakaolinitem wzrosła, podczas gdy w zaczynach z samym cementem praktycznie nie uległa zmianie. Badania wykazały, że konieczne jest dozowanie metakaolinitu w ilości minimum 15-20% masy cementu aby uzyskać znaczącą poprawę struktury porowatości i zmniejszyć średni wymiar porów (rys. 5). Autorzy nie odnotowali wzrostu zawartości wodorotlenku wapnia między 14 i 18 dniem twardnienia, a w związku z tym nie stwierdzono w tym okresie wzrostu całkowitej porowatości.

Duan i in. (2013) badali porowatość betonów z metakaolinitem (10%) po 3, 7, 28 i 180 dniach twardnienia. Całkowita porowatość i wielkość porów badana po różnych czasach twardnienia w betonie zawierającym metakaolinit była niższa w stosunku do betonu kontrolnego. Świadczy o tym, że dodatek wpłynął pozytywnie na charakterystykę porowatości betonu.

Te różnice w wynikach przytoczonych badań poszczególnych autorów mogą być przypisane różnicom w składzie i rozdrobieniu zastosowanych cementów i metakaolinitów.

Przytoczone wyniki badań jednoznacznie świadczą o tym, że dodatek w postaci metakaolinitu modyfikuje porowatość zaczynów, zapraw i betonów cementowych i znacząco poprawia odporność matrycy na transport wody i dyfuzję szkodliwych jonów, które mogą prowadzić do jej degradacji.

5.2. Skurcz chemiczny i autogeniczny

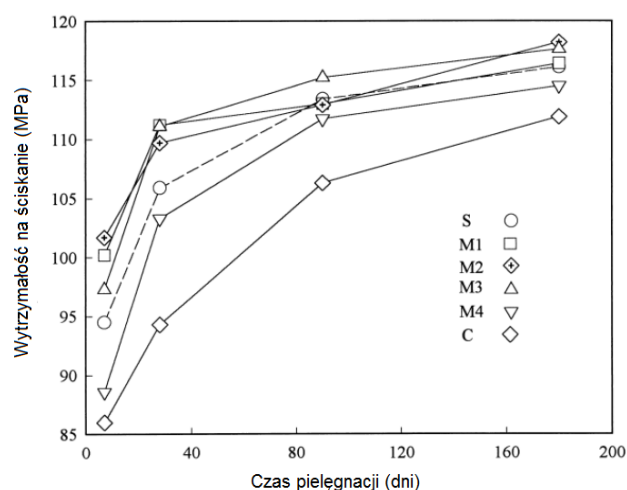
Wild i in. (1996) badali skurcz chemiczny i autogeniczny zaczynów zawierających 5-25% metakaolinitu w stosunku do masy cementu w okresie między 1 a 45 dniem twardnienia. Przy dozowaniu metakaolinitu do 10% zaobserwowano wzrost skurczu autogenicznego niezależnie od czasu hydratacji, natomiast obniżył się on przy wzroście dozowania dodatku. Zaobserwowaną maksymalną wartość skurczu (10% MK) przypisano optymalnej kombinacji efektu hydratacji cementu i reakcji pucolanowej, które to spowodowały usunięcie wolnej wody z systemu. Skurcz chemiczny osiągnął wartość maksymalną przy dozowaniu metakaolinitu między 10% i 15%, przy większej zawartości metakaolinitu nastąpił gwałtowny spadek skurczu. Autorzy wyjaśniają

te zjawiska tworzeniem się większej ilości C_2ASH_8 i zmniejszeniem zawartości C_4AH_13 wraz ze wzrostem udziału metakaolinitu.

5.3. Wytrzymałość kompozytów cementowych

Liczne badania dotyczące rozwoju wytrzymałości zapraw i betonów zawierających metakaolinit świadczą o tym, że przy odpowiednim dozowaniu tego dodatku można uzyskać poprawę właściwości mechanicznych, szczególnie we wczesnych okresach twardnienia (Ramezianpour i Jovein, 2012; Mardani-Aghabaglou i in., 2014; Duan i in., 2013). Ze względu na wytrzymałość długoterminową optymalny poziom zastąpienia cementu przez metakaolinit szacowany jest na 20% (Wild i in., 1996), co przedstawia tabela 6. Autorzy identyfikują trzy podstawowe czynniki odpowiedzialne za rozwój wytrzymałości na ściskanie betonu przy częściowym zastąpieniu cementu metakaolinitem: efekt wypełnienia, przyspieszenie hydratacji cementu, co ma miejsce w pierwszych 24 godzinach oraz reakcja pucolanowa metakaolinitu z CH, której maksimum przypada między 7 a 14 dniem twardnienia.

Curcio i in. (1998) badali rozwój wytrzymałości zapraw, w których 15% cementu zastępowano czterema różnymi metakaolinitami (różniącymi się pochodzeniem i stopniem rozdrobnienia) oraz pyłem krzemionkowym. Wyniki ich badań przedstawia wykres na rysunku 6.



Rys. 6. Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw w zależności od czasu twardnienia i rodzaju dodatku (Curcio i in., 1998): M1-4 – metakaolinit, S – pył krzemionkowy, C – cement

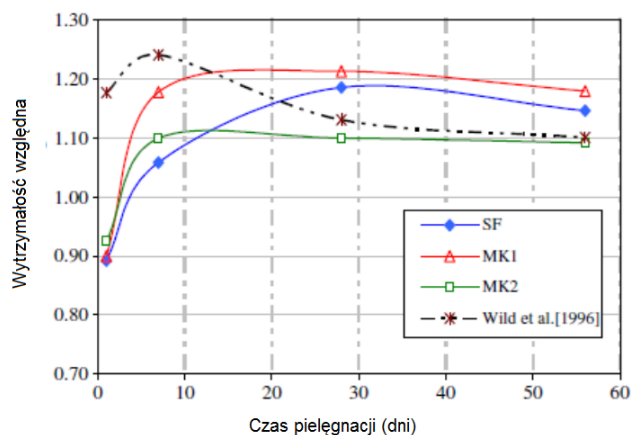
Tab. 6. Wytrzymałość na ściskanie i gęstości betonów z metakaolinitem (Wild i in., 1996)

Metakaolinit %	Gęstość kg/m^3	Wytrzymałość na ściskanie, N/mm^2				
		1 dzień	7 dni	14 dni	28dni	90 dni
0	2490	19,07	50,23	57,10	62,60	72,43
5	2440	21,50	53,80	58,97	63,50	71,63
10	2460	22,43	62,30	69,23	71,00	80,07
15	2470	20,23	64,80	74,67	76,00	83,70
20	2480	19,33	66,47	75,73	82,47	85,13
25	2470	15,73	62,50	69,77	73,93	82,23
30	2480	14,53	60,53	72,33	76,73	81,80

Wytrzymałość zapraw z metakaolinitem była w niektórych przypadkach nawet wyższa, niż zapraw z pyłem krzemionkowym. Badania wykazały, że wszystkie zaprawy z metakaolinitem osiągnęły maksimum aktywności pucolanowej do 28 dnia twardnienia. Po 90 i 180 dniach próbki z metakaolinitem i pyłem krzemionkowym mają podobną wytrzymałość na ściskanie.

Mermerdas i in. (2012) badali wpływ metakaolinitu i kalcynowanych kaolinów na rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów. Stwierdzono, że kalcynowane kaoliny pozyskane z nieprzetworzonych tureckich kaolinów wykazują podobne działanie, jak dostępny na rynku metakaolinit. Betony modyfikowane dodatkami wykazywały wyższe wytrzymałości na ściskanie nawet we wczesnych okresach twardnienia. Optymalne dozowanie kalcynowanego kaolinu wyniosło 15% masy cementu. Udowodniono statystycznie, że na wytrzymałość mają wpływ następujące parametry: skład i stopień rozdrobnienia dodatku, wiek betonu oraz poziom dozowania.

Kadri i in. (2011) badali wpływ metakaolinitów o różnej powierzchni właściwej (MK1 – 19 m²/g i MK2 – 17 m²/g) i bardzo zbliżonym składzie chemicznym oraz pyłu krzemionkowego (SF – 18,2 m²/g) na właściwości zapraw. Na rysunku 7 przedstawiono względną wytrzymałość (w porównaniu z wytrzymałością zapraw bez żadnego dodatku) zapraw modyfikowanych dodatkami w poszczególnych okresach twardnienia. Wykres porównuje również rezultaty otrzymane przez Wild i in. (1996) przy 10% dozowaniu metakaolinitu. Wprowadzenie metakaolinitu wpływa szczególnie korzystnie na wytrzymałość na ściskanie podczas pierwszych 14 dni twardnienia. Po tym okresie dodatek nie powoduje wzrostu wskaźnika rozwoju wytrzymałości. Spadek względnej wytrzymałości po 7 dniach twardnienia zaobserwowany przez Wild i in. (1996) może być podyktowany tym, że te badania były przeprowadzone na betonach o znacznie wyższym w/s = 0,45 i znacznie niższej zawartości spoiwa (350 kg/m³) w porównaniu do badań Kadri i in. (2011) – zaprawy o w/s = 0,36, zawartość spoiwa 680 kg/m³.



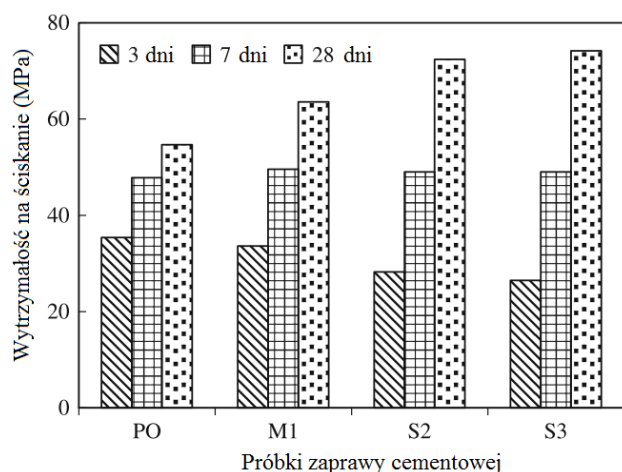
Rys. 7. Zależność wytrzymałości względnej od czasu twardnienia (Kadri i in., 2011)

Subasi i Emiroglu (2015) badali wpływa metakaolinitu na wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw normowych z białym cementem, w których dozowano metakaolinit do 30% masy cementu. W tych badaniach obie wytrzymałości we wszystkich terminach badawczych (do 90 dni) były niższe dla próbek z dodatkiem w porównaniu do próbek kontrolnych. Spadek był tym większy im wyższe było dozowanie metakaolinitu. Należy zaznaczyć, że skład chemiczny zastosowanego w tych badaniach metakaolinitu znacznie różnił się od składu dodatków stosowanych przez innych badaczy: SiO₂ – 35,62%, Al₂O₃ – 11,11%, Fe₂O₃ – 0,29%, CaO – 24,19%.

Badogiannis i in. (2004) badali wytrzymałość na ściskanie betonów zawierających termicznie aktywowany w temperaturze 650 °C przez 3 godziny grecki kaolin o niskiej zawartości kaolinitu lub dostępny na rynku metakaolinit. Dodatki wprowadzono jako substytut cementu lub drobnego kruszywa (odpowiednio 10% i 20% masowo). Uzyskano wyższe wytrzymałości na ściskanie przy zastąpieniu piasku metakaolinitem w porównaniu do betonu kontrolnego i do betonu, w którym cement zastąpiono częściowo metakaolinitem. Badogiannis i Tsivilis (2009) zastępowali cement bądź piasek metakaolinitem w betonach wysokowartościowych. Zauważyli, że beton z metakaolinitem miał nie tylko wyższe wytrzymałości, ale również wykazał się niższą przepuszczalnością jonów chlorkowych, gazoprzepuszczalnością i miał niższą sorpcję.

Rashad (2013b) zbadał wpływ częściowego zastąpienia metakaolinitem kruszywa drobnego na wytrzymałość i odporność na ścieranie betonu. Piasek był zastępowany metakaolinitem w ilości 10%, 20%, 30%, 40% i 50% masowo. Wyniki badań wykazały że wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu i odporność na ścieranie wzrastały wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu do 40% masy piasku. Spadek tych parametrów nastąpił przy dozowaniu 50%. Ścieralność poprawiła się o około 23%, 36% i 46% w stosunku do betonu kontrolnego po odpowiednio 28, 91 i 500 dniach twardnienia przy zastąpieniu piasku 40% metakaolinitu.

Li i Ding (2003) badali zaprawy z dodatkiem metakaolinitu i żuźla wielkopiecowego. Przygotowano cztery serie próbek: kontrolna (PO), 10% metakaolinitu (M1), 10% metakaolinitu i 20% żuźla (S2), 10% metakaolinitu i 30% żuźla (S3). Wytrzymałość na ściskanie zapraw została przedstawiona na rysunku 8. Zaobserwowano, że metakaolinit zwiększa wytrzymałość na ściskanie zaprawy. Probki z metakaolinitem i żużlem charakteryzowały się mniejszą 3 dniową wytrzymałością w porównaniu do zapraw kontrolnej i M1. Jednak już po 7 dniach wytrzymałość zapraw S2 i S3 była nieznacznie wyższa w porównaniu z wytrzymałością zaprawy kontrolnej, zaś po 28 dniach wszystkie modyfikowane zaprawy charakteryzowały się wyższą wytrzymałością. Dyfraktometria rentgenowska wykazała, że zastosowanie metakaolinitu w połączeniu z żużlem powoduje zwiększoną konsumpcję wodorotlenku wapnia.



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie zapraw (Li i Ding, 2003)

Badania wytrzymałości na zginanie próbek wykonanych z zaprawy zostały przedstawione przez Courard i in. (2003). Metakaolinit dozowany w ilości 5-20% masy cementu, jedna seria zawierała naturalny kaolin (10% masowo), nie poddany obróbce termicznej. Dodatek metakaolinitu obniżył wytrzymałość na zginanie po 3 dniach, natomiast po 28 dniach próbki z zawartością od 5 do 15% metakaolinitu miały o około 7% większą wytrzymałość. Zastosowanie naturalnego kaolinu nie poprawiło parametrów mechanicznych zapraw.

Wyniki badań betonów modyfikowanych zróżnicowanym udziałem metakaolinitu produkcji krajowej przedstawione w pracy (Konkol i Pyra, 2014) potwierdzają, że zastąpienie cementu 5% metakaolinitu powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie i wod szczelności betonu. Przy wprowadzeniu 10% i 15% metakaolinitu uzyskuje się znaczne korzyści. Dozowanie 15% metakaolinitu jako zamiennika cementu spowodowało, w porównaniu do betonu referencyjnego, wzrost wytrzymałości na ściskanie o ponad 23%, obniżenie nasiąkliwości o 42,5% oraz mniejszą głębokość penetracji wody pod ciśnieniem o prawie 78%.

W pracy (Konkol, 2012) stwierdzono na podstawie badań, że dodatki w postaci metakaolinitu i popiołu fluidalnego mogą być stosowane jako substytut cementu lub pyłu krzemionkowego.

Obecny trend, aby zmniejszać zawartość klinkieru w cemencie bądź zawartość cementu CEM I w betonie poprzez zastępowanie tych energochłonnych w produkcji materiałów dodatkami mineralnymi stanowi pewien problem w prefabrykacji, jako że wieloskładnikowe spoiwa nie są z reguły szczególnie reaktywne we wczesnym etapie. Wyniki badań wpływu metakaolinitu oraz innych dodatków mineralnych (żużel wielkopiecowy, krzemionka, pył krzemionkowy, kamień wapienny) na wczesną (1-dniową) i 28-dniową wytrzymałość zapraw poddanych naparzeniu przedstawiono w pracach Cassagnabère i in. (2009, 2010). Z punktu widzenia osiągniętych parametrów technicznych zapraw, jak również biorąc pod uwagę aspekt ekologiczny i ekonomiczny, najbardziej obiecującym dodatkiem okazał się metakaolinit. Stwierdzono, że zastąpienie cementu do 25% metakaolinitem w naparzonej zaprawie

spowodowało znaczący wzrost wytrzymałości 1-dniowej oraz podobne wytrzymałości 28-dniowe w porównaniu do zaprawy wykonanej z samym cementem. Na podstawie wyników badań XRD i analizy termicznej (Cassagnabère i in., 2009) zaczynów bez metakaolinitu i z 25% dozowaniem tego dodatku w stosunku do masy cementu, poprawę 1-dniowej wytrzymałości autorzy przypisują wystąpieniu reakcji pucolanowej dzięki aktywacji termicznej metakaolinitu pod wpływem naparzenia (55 °C przez 12,5h). O przebiegu tej reakcji świadczy zmniejszenie zawartości wodorotlenku wapnia oraz wzrost zawartości faz C-S-H i C-A-S-H w stwardniałym zaczynie.

Badania przeprowadzone w warunkach przemysłowych (Cassagnabère i in., 2010), w których zastosowano CEM I 52,5R oraz dostępny na lokalnym rynku metakaolinit dozowany do 25%, wykazały nieznaczny spadek wytrzymałości (poza dozowaniem 17,5%) w stosunku do betonu referencyjnego. Tym niemniej uzyskane rezultaty odpowiadają specyfikowanej 1-dniowej wytrzymałości dla betonów sprężanych.

5.4. Nasiąkliwość

Courard i in. (2003) zaprawy z metakaolinitem i naturalnym kaolinem przechowywali w warunkach laboratoryjnych (20°C, wilgotność względna 60%) Wyniki badania nasiąkliwości przedstawia tabela 7. Wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu nieznacznie rośnie nasiąkliwość zapraw. Spadek nasiąkliwości po 14 miesiącach autorzy przypisują karbonatyzacji zaczynu cementowego.

Tab. 7. Nasiąkliwość zapraw cementowych z CEM I 42,5, metakaolinitem i naturalnym kaolinem po 28 dniach i 14 miesiącach (Courard i in., 2003)

Rodzaj spoiwa	Nasiąkliwość masowa	
	Po 28 dniach	Po 14 miesiącach
CEM I 42,5	8,16	7,82
5% MK	8,39	8,04
10% MK	8,78	8,44
15% MK	9,71	8,77
20% MK	9,70	8,97
Kaolin 10%	9,51	7,90

Do podobnych wniosków doszli Khatib i Clay (2004), którzy badali absorpcję wody w betonach, w których cement zastępowano metakaolinitem do 20%.

6. Trwałość betonów modyfikowanych metakaolinitem

6.1. Dyfuzja jonów chlorkowych

Zastąpienie częściowe cementu metakaolinitem powoduje zmianę struktury porowatości kamienia cementowego (Kostuch i in., 1993; Khatib i Wild, 1996; Frías

i Cabrera, 2000; Duan i in., 2013; Aggelakopoulou i in., 2011), co prowadzi do znaczącej modyfikacji właściwości związanych z transportem wilgoci i dyfuzją szkodliwych jonów. Zmniejszeniu ulega objętość porów kapilarnych wielkości 0,05-10 μm (Sabir i in., 2001), które są odpowiedzialne za przepuszczalność. Poprawa porowatości (przesunięcie w kierunku porów o mniejszej średnicy) dzięki wprowadzeniu metakaolinitu powoduje zmniejszenie wnikania jonów chlorkowych w beton. Znaczące obniżenie wskaźnika dyfuzji jonów chlorkowych uzyskano przy 15% zastąpieniu cementu metakaolinitem.

Coleman i Page (1997) badali stężenie jonów chlorkowych w cieczy porowej zaczynów cementowych z metakaolinitem (0%, 10% i 20% masy cementu) na różnych etapach hydratacji. Dodatek metakaolinitu powodował zmniejszenie w późniejszych terminach stężenia jonów OH^- . Przyczyniał się też do znacznego obniżenia pH roztworu w konsekwencji reakcji pucolanowej. To z kolei skutkuje zmniejszeniem reaktywności alkaalia-kruszywa w betonach zawierających metakaolinit. Zaczyny z metakaolinitem wykazały również wyższą w porównaniu do zaczynów z samym cementem portlandzkim zdolność do wiązania jonów chlorkowych wprowadzonych do zaczynu poprzez zanieczyszczenie wody zarobowej chlorkiem sodu. W ten sposób jony chlorkowe zostały w większym stopniu wyeliminowane z cieczy porowej, co z kolei poprawiło właściwości ochronne stwardniałej matrycy cementowej z metakaolinitem. To w pewnym stopniu kompensuje obniżone pH roztworu i nie powoduje zmiany wskaźnika $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ w zaczynach bez i z metakaolinitem. Pozwala to stwierdzić, że ryzyko korozji stali spowodowane chlorkami przy zastąpieniu cementu portlandzkiego 20% metakolinitu nie powinno wzrosnąć.

W badaniach (Asbridge i in., 2001) oceniano wpływ metakaolinitu (10% masy cementu) i objętościowej zawartości kruszywa na kinetykę dyfuzji jonów chlorkowych w zaprawach cementowych. Dyfuzja

chlorkowa była monitorowana w warunkach stanu ustalonego i nieustalonego. Wyniki badań potwierdziły, że dodatek metakaolinitu spowodował obniżenie wskaźnika dyfuzji jonów chlorkowych w matrycy cementowej oraz korzystnie wpłynął na odporność na transport jonów chlorkowych w strefie kontaktowej zapraw cementowych.

Przenikalność jonów chlorkowych w betonie modyfikowanym metakaolinitem przy współczynniku w/s równym 0,3 i 0,5 zostały przedstawione przez Poon i in. (2006), a wyniki tych badań prezentuje tabela 8. W obu przypadkach wraz ze wzrostem zawartości metakaolinitu spada przenikalność jonów chlorkowych. Przy w/s = 0,3 zastąpienie cementu 10% metakaolinitu pozwala znacząco ograniczyć przenikalność, podczas gdy przy w/s = 0,5 dopiero dozowanie na poziomie 20% daje istotne ograniczenie.

Mardani-Aghabaglou i in. (2014) badali wpływ popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego i metakaolinitu min. na penetrację jonów chlorkowych i odporność na agresję siarczanową zapraw cementowych. Ładunek przepływający przez zaprawy modyfikowane pyłem krzemionkowym, metakaolinitem i popiołem lotnym zmniejszył się odpowiednio o 75%, 65% i 45% w stosunku do zaprawy referencyjnej.

Güneyisi i Mermerdaş (2007) badali właściwości sorpcyjne i dyfuzję jonów chlorkowych w betonach dojrzewających w powietrzu i w wodzie. Cement zastępowano metakaolinitem w ilości 0-20%. Zaobserwowano, że wprowadzenie metakaolinitu znacząco poprawiło wytrzymałość i nieznacznie poprawiło głębokość wnikania jonów chlorkowych i właściwości sorpcyjne. Betony zawierające metakaolinit okazały się jednak bardziej wrażliwe na warunki pielęgnacji. Autorzy przypisują to zmianom kinetyki hydratacji wszystkich materiałów wiążących w betonie i postępowi hydratacji w momencie zaprzestania pielęgnacji.

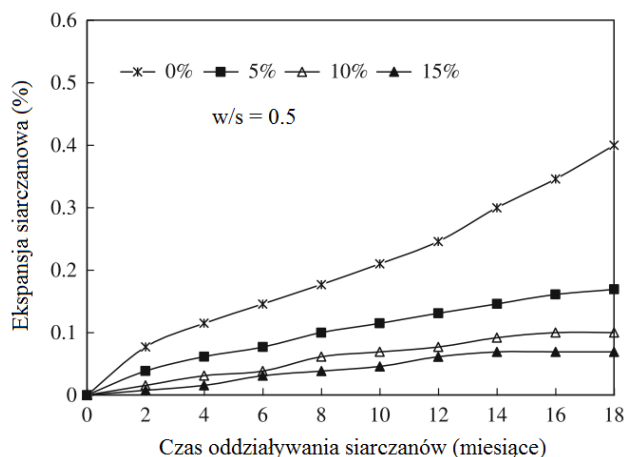
Tab. 8. Przenikalność jonów chlorkowych w betonach kontrolnych i modyfikowanych metakaolinitem (Poon i in., 2006)

Seria	Współczynnik w/s	Zawartość MK, %	Całkowity przepływający ładunek, Coulomb			
			3 dni	7 dni	28 dni	90 dni
1	0,30	0	2461	2151	1035	931
		5	1327	1244	862	646
		10	417	347	199	135
		20	406	395	240	124
2	0,50	0	5312	4054	2971	2789
		5	4215	3765	2079	1065
		10	1580	1247	918	752
		20	751	740	640	580

6.2. Odporność na agresję siarczanową

Podatność zapraw na korozję siarczanową badano (Mardani-Aghabaglou i in., 2014) na podstawie wydłużenia próbek z różnymi pucolanami, przechowywanych w roztworze Na_2SO_4 lub MgSO_4 . Próbkę kontrolną wykazały się największymi zmianami we wszystkich okresach badawczych. Próbkę zawierającą pył krzemionkowy i metakaolinit nie wykazywały oznak zniszczenia po 300 dniach badania, podczas gdy próbki kontrolne i zawierające popiół lotny były poważnie uszkodzone. Ekspansja w roztworze siarczanu sodu była niższa w porównaniu do ekspansji w siarczanie magnezu.

Al-Akhras (2006) badał ekspansję siarczanową przy różnym dozowaniu metakaolinitu. Badania te potwierdziły skuteczność tego dodatku w zabezpieczeniu betonu przed agresywnym działaniem siarczanów. Beton referencyjny okazał się nietrwały w środowisku siarczanowym, próbki osiągnęły maksymalne wydłużenie równe 0,4% i 0,45% po 18 miesiącach przy w/c odpowiednio równym 0,5 i 0,6. Beton, w którym cement zastąpiono metakaolinitem na poziomie 10% i 15% przy oby współczynnikach w/s wykazał się doskonałą odpornością na agresję siarczanową, a wydłużenie wyniosło odpowiednio 0,10% (10% MK) i 0,07% (15% MK) przy w/s = 0,5 oraz 0,13% (10% MK) i 0,10% (15% MK) przy w/s = 0,6. Wyniki dla próbek o w/s = 0,5 przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Wpływ metakaolinitu na agresję siarczanową (Al-Akhras, 2006)

Odporność korozyjną w roztworach Na_2SO_4 i MgSO_4 zapraw z cementów o różnej zawartości C_3A badał Pytel (2005). Metakaolinit dozowano w ilości 20% i 30% masy cementu. Badania potwierdziły, że dodatek metakaolinitu zwiększył odporność zapraw na działanie korozyjne siarczanów, w tym szczególnie MgSO_4 , jednak jego wpływ znacząco zaznacza się dopiero w przypadku dozowania 30%.

6.3. Odporność na korozję spowodowaną reakcją alkalia-kruszywo

Ramlochan i in. (2000) badali skuteczność wysokoreaktywnego metakaolinitu na korozję spowodowaną reakcją alkalia-kruszywo. Mierzyl

ekspansję próbek betonowych i z zapraw zawierających 0-20% tego dodatku jako częściowego zamiennika cementu. Z tych badań wynika, że zastąpienie cementu metakaolinitem w ilości 10-15% jest wystarczające do zahamowania ekspansji spowodowanej reakcją alkalia-kruszywo i po 2 latach badań spęcznienie beleczek betonowych wyniosło <0,04%. Zjawisko to autorzy przypisują wiązaniu alkaliów przez dodatkowe uwodnione fazy i obniżeniu pH cieczy porowej.

Kostuch i in. (1993) wykazali, że pęcznienie betonu powodowane reakcją alkalia-kruszywo może być całkowicie wyeliminowane poprzez zastąpienie cementu 15% metakaolinitu. Produkt reakcji w betonie pozbawionym metakaolinitu został określony jako "żel bogaty w Ca^{2+} ", zawierający niewielkie ilości jonów Na^+ i K^+ , a ilości poszczególnych jonów zależą od proporcji między CH a wolną krzemionką obecną w systemie.

6.6. Odporność na złuszczenia mrozowe

W badaniach (Máca i in., 2014) przygotowano następujące próbki betonowe przy stałym współczynniku w/s: beton referencyjny z CEM I 42,5 (REF), beton z CEM I 42,5 napowietrzony (AE), beton napowietrzony z dodatkiem 5% metakaolinitu zastępującego cement (MK5), beton z 9% metakaolinitu zastępującego cement (MK9). Wyniki przedstawia tabela 9. Wyniki uzyskane w pracy wskazują, że dodatek metakaolinitu wywarł korzystny wpływ na wytrzymałość i odporność na złuszczenia wywołane cyklami zamrażania i rozmrażania w roztworze NaCl.

Tab. 9. Właściwości betonu (Máca i in., 2014)

Właściwość	REF	AE	MK5	MK9
Gęstość pozorna, kg/m^3	2410	2250	2350	2270
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	75,5	52,0	69,5	68,0
Masa złuszczeń po 144 cyklach, g/m^2	980	250,3	93,3	80

6.5. Karbonatyzacja

Pomimo, że dodatki pucolanowe, w tym metakaolinit, powodują zmniejszenie wymiaru porów, w wyniku reakcji puculanowej zmniejsza się zawartość portlandytu i w ten sposób obniża się potencjalne zabezpieczenie przed wnikaniem CO_2 . Wpływ metakaolinitu na karbonatyzację betonu przedstawiono w pracy Kim i in. (2007). Metakaolinit dozowano do 20% masy cementu. Próbkę przechowywano przez 56 dni w komorze klimatycznej, gdzie utrzymywano 5% stężenie CO_2 , 60% wilgotność względną i temperaturę 30°. Stopień karbonatyzacji próbek z metakaolinitem wzrósł o około 20-30% w porównaniu do próbki kontrolnej.

Bucher i in. (2015) badali głębokość karbonatyzacji w betonach wykonanych z CEM I, CEM II A-V oraz CEM II A-LL. Próbkę, w których 15% cementu zastąpiono metakaolinitem poddano karbonatyzacji

w warunkach naturalnych przez okres 2 lat oraz w komorze klimatycznej przy 4% CO₂, 50% wilgotności względnej i temperaturze 20°C. W przypadku zastosowania cementu popiołowego dodatek metakaolinitu spowodował wzrost głębokości karbonatyzacji o około 30% w porównaniu do próbki kontrolnej. Odmienna sytuacja miała miejsce w przypadku zastosowania cementu wapiennego. Głębokość karbonatyzacji była o około 10% mniejsza w odniesieniu do próbki bez dodatku. Mniejszą głębokość strefy zubożenia w tym przypadku należy tłumaczyć interakcją metakaolinitu z kamieniem wapiennym – powstałe uwodnione węglanogliniany wapnia spowolniają przenikanie CO₂ przez matrycę cementową.

Podsumowując wyniki badań trwałości kompozytów cementowych z metakaolinitem można stwierdzić, że materiał ten powoduje istotne zmiany składu chemicznego cieczy porowej w stwardniałej matrycy. Wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu następuje poprawa odporności na agresję siarczanową. Już 10% dodatku wystarcza do uzyskania trwałego materiału w warunkach tego rodzaju zagrożeń. Zastosowanie metakaolinitu w ilości 10-15% masy cementu jest wystarczające do tego, aby ograniczyć niszczące pęcznienie w wyniku reakcji alkalia-kruszywo w betonie. Wraz ze wzrostem zawartości metakaolinitu spada przenikalność jonów chlorkowych. Jego ilość konieczna do uzyskania znaczącego ograniczenia przenikalności zależy od współczynnika w/s. Podobnie jak w przypadku innych dodatków pucolanowych, problemem może być szybszy postęp karbonatyzacji otuliny w przypadku częściowego zastąpienia cementu metakaolinitem. Stanowi to zagrożenie w przypadku elementów zbrojonych. Należałoby w badaniach skoncentrować się nad ustaleniem maksymalnego dopuszczalnego dozowania metakaolinitu ze względu na pH betonu oraz szybkość i głębokość karbonatyzacji.

7. Inne zastosowania

Metakaolinit może być wykorzystywany do produkcji zapraw wapienno-metakaolinitowych. W przypadku remontów obiektów historycznych celowe jest stosowanie materiału wapiennego, bez użycia cementu, który nie był stosowany w budowlach starszych niż około 100 lat. W pracy Tesárek i in. (2005) zastosowano dwa rodzaje metakaolinitu różniące się składem chemicznym i uziarnieniem do modyfikacji zaprawy wapiennej. Stwierdzono, że oba dodatki poprawiły właściwości mechaniczne oraz właściwości cieplne i wilgotnościowe, ale lepsze efekty uzyskano po dodaniu metakaolinitu wypalanego w temperaturze 800-900 °C, niż w niższej temperaturze.

Badania nad możliwością zastosowania takiej zaprawy do restauracji obiektów zabytkowych przedstawiono w pracy Aggelakopoulou i in. (2011). Przygotowano zaprawę, w której spoiwem było wapno hydratyzowane oraz metakaolinit zmieszane w różnych proporcjach. ciągu 12 miesięcy twardnienia wykonywano analizę

termiczną DTA/TG, badano mikrostrukturę wykorzystując porozymetrię rtęciową, oceniano mechaniczne właściwości zapraw. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem dozowania metakaolinitu zwiększeniu ulegały następujące parametry: zawartość wody związanej, moduł sprężystości, wytrzymałość na ściskanie i zginanie. Struktura porowatości przesunęła się w kierunku porów o mniejszych średnicach. Wszystkie zaprawy charakteryzowały się podobnymi właściwościami mechanicznymi i mikrostrukturą, jak tradycyjne materiały, stąd okazały się przydatne do wykorzystania przy naprawach murów historycznych.

Potwierdzają to również wyniki badań przedstawione w pracy Andrejkovičová i in. (2013).

8. Porównanie metakaolinitu z innymi dodatkami

Jak wynika z danych dotyczących typowych składów tlenkowych dodatków mineralnych przedstawionych w tablicy 2, zawartości SiO₂ oraz Al₂O₃ wahają się w szerokim zakresie. Tym niemniej we wszystkich przypadkach podstawowym składnikiem jest krzemionka. Szklista krzemionka w naturalnych pucolanach powstaje w wyniku gwałtownego schłodzenia lawy i na ogół składa się z porowatych kulistych ziaren. Szklista amorficzna faza będąca składnikiem sztucznych pucolan oraz granulowanego żużla wielkopieczowego również powstaje w wyniku gwałtownego schłodzenia. W produkcji metakaolinitu krystaliczna struktura gliny (kaolinitu) jest niszczone w wyniku procesu kalcynacji. Reaktywność pucolan, a co za tym idzie dynamika przyrostu wytrzymałości, w dużej mierze zależy od ich powierzchni właściwej. Przykładowo, w przypadku zastąpienia części cementu popiołem lotnym, wytrzymałość betonu początkowo, a nierzadko również w późniejszych terminach, jest niższa niż dla betonu niemodyfikowanego dodatkiem. Powodem tego jest wolne tempo rozpuszczania się krzemionki, na co wpływ ma stosunkowo niewielka powierzchnia właściwa tej pucolany (300-400 m²/kg). Pył krzemionkowy i metakaolinit charakteryzują się dużym rozdrobnieniem i powierzchnią właściwą około 50 razy większą w porównaniu do popiołu lotnego. Zastępując częściowo cement tymi dodatkami uzyskujemy szybkie przyrosty wytrzymałości. Jednak w przypadku pyłu krzemionkowego i metakaolinitu problemem jest wzrost wodożądności spoiwa i pogorszenie urabialności mieszanek. Konieczne jest więc stosowanie efektywnych upłynniaczy oraz przeprowadzanie badań właściwości reologicznych w celu zaprojektowania optymalnego systemu cement-dodatek-superplastyfikator. Z kolei niektóre popioły lotne poprawiają urabialność mieszanek betonowych.

Takie dodatki jak popiół lotny, pył krzemionkowy i żużel wielkopieczowy są odpadami i w zasadzie nie wymagają dodatkowej obróbki (poza mieleniem żużla) przed użyciem w betonie. W przypadku pyłu krzemionkowego niestety nie przekłada się to na cenę produktu. Metakaolinit jest produktem przemysłowym,

którego wytworzenie jednak jest przyjaźniejsze dla środowiska niż produkcja cementu ze względu na niższą temperaturę procesu i niższą emisję CO₂ (Cassagnabère i in., 2009).

9. Wnioski

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat przeprowadzono liczne badania mające na celu ocenę wpływu metakaolinitu, jako częściowego zamiennika cementu bądź kruszywa, na parametry techniczne zaczynów, zapraw i betonów cementowych. Przytoczone źródła świadczą o tym, że metakaolinit może być stosowany jako efektywny dodatek pucolanowy.

- Metakaolinit poprawia parametry mechaniczne zaczynów, zapraw i betonów cementowych zarówno w początkowym okresie twardnienia, jak i długo-okresowo, może być więc stosowany w prefabrykacji.
- Częściowe zastąpienie cementu metakaolinitem powoduje zasadnicze zmiany składu chemicznego stwardniałego zaczynu cementowego oraz cieczy porowej.
- Metakaolinit modyfikuje strukturę porowości zapraw i betonów cementowych i znacząco ogranicza przepuszczalność, a tym samym ogranicza dyfuzję szkodliwych jonów, w tym chlorkowych, które mogą prowadzić do uszkodzenia matrycy cementowej.
- Metakaolinit jest efektywnym dodatkiem poprawiającym zasadniczo odporność betonu na agresję siarczanową.
- Zastosowanie metakaolinitu w ilości 10-15% masy cementu jest wystarczające do tego, aby ograniczyć niszczące pęcznienie w wyniku reakcji alkalia-kruszywo w betonie.

Problemem w przypadku częściowego zastąpienia cementu metakaolinitem jest pogorszenie urabialności mieszanki oraz obniżenie pH cieczy porowej w betonie w wyniku redukcji zawartości CH, co może doprowadzić do pasywacji stali zbrojeniowej. Pierwszą niedogodność można przezwyciężyć stosując efektywne superplastyfikatory, uwzględniając kompatybilność systemu cement-metakaolinit-domieszka. Jeżeli chodzi o drugą kwestię, to badaniach nad metakaolinitem jako pucolanowym dodatkiem do betonu powinny być prowadzone w kierunku określenia jego maksymalnego dozowania, przy którym nie nastąpi zagrożenie korozją stali zbrojeniowej. Należałoby więc określić wpływ różnych poziomów zastąpienia cementu dodatkiem na pH betonu oraz postęp karbonatyzacji.

Literatura

- Aggelakopoulou E., Bakolas A., Moropoulou A. (2011). Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries. *Applied Clay Science*, 53, 15-19.
- Al-Akhras N. M. (2006). Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 36, 1727-1734.
- Ambroise J., Maximilien S., Pera J. (1994). Properties of metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1, 161-168.
- Andrejkovičová S., Velosa A., Gameiro A., Ferraz E., Rocha F. (2013). Palygorskite as an admixture to air lime-metakaolin mortars for restoration purposes. *Applied Clay Science*, 83-84, 368-374.
- Asbridge A.H., Chadbourn G.A., Page C.L. (2001). Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 31, 1567-1572.
- ASTM C618-15 (2015). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Annual Book of ASTM Standards, *ASTM International*, West Conshohocken.
- Badogiannis E., Papadakis V.G., Chaniotakis E., Tsvivilis S. (2004). Exploitation of poor Greek kaoline: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value. *Cement and Concrete Research*, 34, 1035-41.
- Badogiannis E., Kakali G., Tsvivilis S. (2005). Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 457-562.
- Badogiannis E., Tsvivilis S. (2009). Exploitation of poor Greek kaolins: durability of metakaolin concrete. *Cement and Concrete Composition*, 31, 128-33.
- Bai J., Wild S., Ware J.A., Sabir B.B. (2003). Using neural networks to predict workability of concrete incorporating metakaolin and fly ash. *Advances in Engineering Software*, 34, 663-669.
- Brooks J.J., Johari M.M.A. (2001). Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. *Cement & Concrete Composites*, 23, 495-502.
- Bucher R., Cyr M., Escadeillas G. (2015). Carbonation of Blended Binders Containing Metakaolin. W: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete, Red. K. Scrivener, A. Favier, Springer, 27-33.
- Cassagnabère F., Escadeillas G., Mouret M. (2009). Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. *Construction and Building Materials*, 23, 775-784.
- Cassagnabère F., Mouret M., Escadeillas G., Broilliard P., Bertrand A. (2010). Metakaolin, a F. solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: Mechanical aspects. *Construction and Building Materials*, 24, 1109-1118.
- Changling H., Osbaeck B., Makovicky E. (1995). Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 25 (8), 1691-1702.
- Coleman N.S., Page C.L. (1997). Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 147-154.
- Courard L., Darimont A., Schouterden M., Ferauche F., Willem X., Degeimbre R. (2003). Durability of mortars modified with metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 33, 1473-1479.
- Curcio F., DeAngelis B.A., Pagliolico S. (1998). Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars. *Cement and Concrete Research*, 28(6), 803-809.
- Duan P., Shui Z., Chen W., Shen C. (2013). Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. *Construction and Building Materials*, 44, 1-6.

- Frias M., Cabrera J. (2000). Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30, 561-569.
- Gartner E. (2004). Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cement. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1489-98.
- Giergiczny Z. (2007). Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu. *Beton Technologie Architektura*, 7, 44-48.
- Gołaszewski J., Szwabowski J., Bisok B. (2005). Interaction between cement and superplasticizer in presence of metakaolin. *Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities. Admixture – Enhancing Concrete Performance. W: Proc. of 6th International Conference, Dundee*, 47-58.
- Güneyisi E., Mermerdaş K. (2007). Comparative study on strength, sorptivity, and chloride ingress characteristics of air-cured and water-cured concretes modified with metakaolin. *Materials and Structures*, 40(10), 1161-1171.
- Holtzer M., Rygulski T., Wyrobek A., Drożyński D. (2003). Wpływ dodatku pyłu krzemionkowego na właściwości klasycznych mas formierskich. *Archiwum Odlewnictwa*, 3(9), 197-202.
- Jonczy I., Lata L. (2013). Charakterystyka składu chemicznego żużli konwertorowych i wielkopieczowych. *Górnictwo i Geologia*, 8 (4), 51-61.
- Kadri E-H., Kenai S., Ezziane K., Siddique R., De Schutter G. (2011). Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Applied Clay Science*, 53, 704-708.
- Khatib J.M., Wild S. (1996). Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, 26 (10), 1545-1553.
- Khatib J.M., Clay R.M. (2004). Absorption characteristics of metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 19-29.
- Kim H. S., Lee S-H., Moon H-Y. (2007). Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin. *Construction and Building Materials*, 21, 1229-1237.
- Konkol. J. (2012). Metakaolinit i popiół fluidalny jako alternatywne w stosunku do pyłów krzemionkowych dodatki mineralne do betonu. *Inżynieria i Budownictwo*, 9, 503-507.
- Konkol J., Pyra M. (2014). Wybrane właściwości betonów modyfikowanych zmiennym udziałem dodatku metakaolinitu. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury*, JCEEA, t. XXXI, z. 61 (3/II/14), 287-296.
- Kostuch J.A., Walters G.V., Jones T.R. (1993). High Performance Concrete Incorporating Metakaolin – a review. *Concrete 2000. University of Dundee*, 1799-1811.
- Kurdowski W. (2010). Chemia cementu i betonu. *Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- Li Z., Ding Z. (2003). Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research*, 33, 579-584.
- Máca P., Jandeková D., Konvalinka P. (2014). Wpływ dodatku metakaolinitu na odporność betonu na powstawanie odprysków pod działaniem mrozu. *Cement Wapno Beton*, 1, 1-7.
- Madandoust R., Mousavi S.Y. (2012). Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin. *Construction and Building Materials*, 35, 752-760.
- Mansour M.S., Abadlia M.T., Afalfi A., Ladaoui W. (2013). Reologia zapraw i betonów z dodatkami mineralnymi. *Cement Wapno Beton*, 5, 264-270.
- Mardani-Aghabaglou A., Sezer G.I., Ramyar K. (2014). Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. *Construction and Building Materials*, 70, 17-25.
- Mermedas K., Gesoglu M., Guneyisi E., Ozturan T. (2012). Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. *Construction and Building Materials*, 37, 66-774.
- Murat M. (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related materials. *Cement and Concrete Research*, 13, 259-266.
- Neville A.M. (2012). Właściwości betonu. *Wyd. Polski Cement, Kraków*.
- Poon C.S., Kou S.C., Lam L. (2006). Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, 20, 858-865.
- Pytel Z. (2005). Odporność chemiczna zapraw cementowych z dodatkiem metakaolinitu. *Cement Wapno Beton*, 6, 330-338.
- Ramezani-pour A.A., Jovein H.B. (2012). Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes. *Construction and Building Materials*, 30, 470-479.
- Ramlochan T., Thomas M., Gruber K.A. (2000). The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*, 30, 339-344.
- Rashad A.M. (2013a). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303-318.
- Rashad A.M. (2013b). A preliminary study on the effect of fine aggregate replacement with metakaolin on strength and abrasion resistance of concrete. *Construction and Building Materials*, 44, 487-495.
- Saad M.N.A., de Andrade W.P., Paulon V.A. (1982). Properties of mass concrete containing an activate pozzolan made from clay. *Concrete International*, 4(7), 59-65.
- Sabir B.B., Wild S., Bai J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans concrete: review. *Cement and Concrete Composites*, 23, 221-454.
- San Nicolas R. (2013). Characteristics and applications of flash metakaolins. *Applied Clay Science*, 83-84, 253-262.
- Sfikas I.P., Badogiannis E.G., Trezos K.G. (2014). Rheology and mechanical characteristics of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin. *Construction and Building Materials*, 64, 121-129.
- Siddique R., Klaus J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43, 392-400.
- Sonebi M., Lachemi M., Hossain K.M.A. (2013). Optimisation of rheological parameters and mechanical properties of superplasticised cement grouts containing metakaolin and viscosity modifying admixture. *Construction and Building Materials*, 38, 126-138.
- Subasi A., Emiroglu M. (2015). Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of White Portland cement. *Construction and Building Materials*, 95, 257-268.
- Tafraoui A., Escadeillas G., Lebaill S., Vidal T. (2009). Metakaolin in the formulation of UHPC. *Construction and Building Materials*, 23(2), 669-674.
- Tesárek P., Tydlitát V., Drchalová J., Rovnaníková P., Černý R., (2005). Właściwości zaprawy wapiennej z dodatkiem metakaolinitu. *Cement Wapno Beton*, 4, 175-182.

- Wala D., Rosiek G. (2003). Minerality ilaste jako dodatek pucolanowy do cementów hydraulicznych. *Cement Wapno Beton*, 8/70 (1), 27-33.
- Wild S., Khatib, J.M. (1997). Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 137-146.
- Wild S., Khatib J.M., Jones A. (1996). Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(10), 1537-1544.
- Zhang M.H., Malhotra V.M. (1995). Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 25 (8), 1713-1725.

METAKAOLIN AS A POZZOLANIC ADDITION FOR CONCRETE - REVIEW

Abstract: Mineral additions have become an integral part of concrete technology. They are a partial replacement of Portland cement, the manufacture of which requires high energy consumption and is environmental damaging. These may be naturally occurring materials, industrial wastes, by-products or materials requiring less energy to manufacture. The utilization of calcined clay, in the form of metakaolin, as pozzolanic addition for mortars and concretes has received considerable attention in recent years. It improves mechanical performance and exhibits considerable enhancement in durability properties. This paper presents an overview of the work carried out on the use of metakaolin as partial replacement of cement particularly useful in mortars and concretes subjected to hazardous environment. The literature demonstrates that metakaolin is an effective addition which causes improvement in the pore structure and hence the durability.