

dr inż. Małgorzata Gołaszewska^{1*)}

ORCID: 0000-0002-5249-2639

dr inż. Jacek Gołaszewski¹⁾

ORCID: 0000-0003-4110-5581

Effect of metakaolin and zeolite as cement-reducing additives on the properties of ecological cement composites

Wpływ metakaolinu i zeolitu jako dodatków zmniejszających ilość cementu na właściwości ekologicznych kompozytów cementowych

DOI: 10.15199/33.2024.09.03

Abstract. In the study, the effects of metakaolin MK and zeolite Z on cement paste and mortar properties were determined. Blends with different proportions of MK and Z were introduced instead of cement in amounts of up to 40%. It was found that the MK/Z blends delayed the setting time, reduced the amount of hydration heat released and reduced the consistency of the mortars, decreased the early and 28-day strength, with little effect on the 90-day strength, and reduced the shrinkage of the mortars. The intensity of the above-mentioned effects increases with an increase in the amount of MK/Z blend and/or an increase in the amount of Z in the blend. The synergistic effect resulting from the simultaneous introduction of MK and Z is not considerable, but by appropriately selecting the proportions of the MK/Z mixture, the properties of cement and cement composites can be modified and the amount of clinker or cement can be significantly reduced without affecting the strength.

Keywords: metakaolin; zeolite; cementitious composites; cement replacement.

Streszczenie. W badaniach określono wpływ metakaolinu MK i zeolitu Z na właściwości zaczynów i zapraw cementowych. Mieszanki o różnych proporcjach MK i Z wprowadzono zamiast cementu w ilości do 40%. Stwierdzono, że opóźniają one czas wiązania, zmniejszają ilość wydzielonego ciepła hydratacji i pogarszają konsystencję zapraw, zmniejszają wytrzymałość wczesną i 28-dniową, w małym stopniu wpływają na wytrzymałość 90-dniową oraz zmniejszają skurcz zapraw. Intensywność wymienionych efektów zwiększa się wraz ze wzrostem ilości mieszaniny MK/Z i/lub ilości Z. Efekt synergii wynikający z jednoczesnego wprowadzenia MK i Z nie jest duży, ale odpowiednio dobierając proporcje mieszaniny MK/Z, można korygować właściwości cementu i kompozytów cementowych i bez pogorszenia ich wytrzymałości znacznie zmniejszyć ilość odpowiednio klinkieru lub cementu.

Słowa kluczowe: metakaolin; zeolit; kompozyty cementowe; zamiennik cementu.

The environmental impact of concrete, expressed in terms of its carbon footprint, is large. It is mainly due to the fact that the basic ingredient of concrete is cement, whose production (or more precisely, the production of clinker) results in very high CO₂ emissions. Therefore, reducing the carbon footprint of concrete can be achieved primarily by reducing the consumption of cement in concrete and/or reducing the amount of clinker in cement. The simplest, most effective, and now common way to reduce the consumption of clinker and cement is to partially replace them with active mineral additives [1, 2]. For this purpose, fly ash, ground granulated blast furnace slag, and silica dust are most commonly used. Among the less commonly used additives, metakaolin MK and zeolite Z deserve more attention. Metakaolin is a mineral formed by dehydration of natural kaolinite at 700 – 800°C. Zeolites are a group of aluminosilicate minerals with different chemical compositions, properties, and crystal forms. In both cases, their main components are SiO₂ and Al₂O₃. It should be noted that MK and Z, however, differ

Wpływ betonu na środowisko, wyrażany jego śladem węglowym, jest duży. Wynika on przede wszystkim z tego, że podstawowym składnikiem betonu jest cement, którego produkcja, a ściślej mówiąc produkcja klinkieru, skutkuje bardzo dużą emisją CO₂. Zmniejszenie śladu węglowego betonu można więc uzyskać przede wszystkim przez zmniejszenie zużycia cementu w betonie i/lub ilości klinkieru w cemencie. Najprostszym, najbardziej efektywnym i obecnie powszechnie stosowanym sposobem zmniejszenia zużycia klinkieru i cementu jest częściowe ich zastąpienie aktywnymi dodatkami mineralnymi [1, 2]. W tym celu najczęściej stosowane są popioły lotne, zmielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz pył krzemionkowy. Spośród rzadziej stosowanych dodatków na uwagę zasługują metakaolin MK i zeolit Z. Metakaolin jest minerałem powstającym w procesie odwodnienia naturalnego kaolinitu w temperaturze 700 – 800°C, natomiast zeolity to grupa minerałów glinokrzemianowych o różnym składzie chemicznym, właściwościach i postaci kryształów. Głównymi składnikami obu dodatków mineralnych są SiO₂ i Al₂O₃. Należy przy tym zwrócić uwagę, że MK i Z różnią się jednak istotnie właściwościami, przede wszystkim powierzchnią wla-

¹⁾ Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa

^{*)} Correspondence address: malgorzata.golaszewska@polsl.pl

significantly in their properties, especially specific surface area, structure and grain shape. The use of MK and Z in cementitious composites brings with it a number of advantages due primarily to their pozzolanic activity and, especially in the case of MK, the high fineness of their grains. Thanks to the pozzolanic reaction, at the expense of the C-H phase, additional C-S-H and C-S-A-H phases are formed, which significantly improves the pastes resistance to chemical aggression and increases its tightness, especially in the contact zone.

The possibilities and effects of MK and Z have been the subject of numerous studies, the results of which are summarized, for example, in [3 – 8]. These studies generally confirm the beneficial effect of MK and Z on the tightness of concrete, so that the mechanical characteristics of mortar and concrete are also improved. Their watertightness and resistance to environmental aggression are increased, as well as their adhesion to reinforcement and fibers. At the same time, due to the different and variable properties of MK and Z, their effects on the characteristics of mortars and concretes can vary over a wide range, especially the consistency of the mix and the strength development.

The use of MK usually decreases the workability of mortars and concrete mixes, with some studies finding no or even a favorable effect of MK on workability if its amount does not exceed 20% [6 ÷ 8]. This is attributed to the presence of MK's spherical grains and filler effect, which offset the negative effect of its large specific surface area on water-binding capacity. The addition of MK also makes the concrete mix more cohesive, making it easier to pump and place. Therefore, MK is considered a useful additive for use in self-compacting concrete (SCC). The use of Z significantly deteriorates the workability of mortars and concrete mixtures even when its amount is less than 20% [3 ÷ 5]. This is because, unlike MK, Z grains are characterized by a porous structure and irregular shape, which significantly increases their water-binding capacity. At the same time, binding a large amount of water, Z exhibits a stabilizing effect on the mixture, counteracting its sedimentation and leakage of cement paste. This makes it potentially useful for shaping the properties of concrete mixtures, including SCC mixtures. It is also believed that Z's ability to bind water gives it the potential to be used to achieve an internal curing [3 ÷ 5].

The effect of MK on cement setting time is ambiguous [6 ÷ 8]. When it is used in an amount of about 5%, it can accelerate, while a larger amount has no effect or retards cement setting. The addition of Z usually accelerates cement setting proportionately to the amount introduced [3 ÷ 5]. The presence of MK or Z delays and lowers the maximum heat release of cement, and reduces the amount of heat release after 72 – 168 h of hydration. Relative to the reference concrete, the addition of MK has little effect on the strength development, while the addition of Z, especially in amounts greater than 10%, can reduce strength up to 28 days [3 ÷ 8]. However, after 90 days, the strength of concrete with MK or Z additive is usually higher than that of the reference concrete. So far, not too many studies do not give a clear answer in terms of the effect of MK and Z on shrinkage; both an increase and decrease in shrinkage have been observed as a result of their use [3, 7].

ściwą, strukturą i kształtem ziaren. Stosowanie MK i Z w kompozytach cementowych niesie ze sobą wiele korzyści wynikających przede wszystkim z ich aktywności pucolanowej oraz dużej mialkości ziaren, szczególnie w przypadku MK. Dzięki reakcji pucolanowej powstaje dodatkowa liczba C-S-H i C-S-A-H kosztem fazy C-H, co znacznie poprawia odporność zaczynu na agresję chemiczną oraz zwiększa jego szczelność, przede wszystkim w strefie kontaktowej.

Możliwości i efekty stosowania MK i Z były przedmiotem wielu badań, których wyniki podsumowano np. w [3 – 8]. Badania te potwierdzają korzystny wpływ MK i Z na szczelność betonu, dzięki czemu poprawie ulegają również cechy mechaniczne zaprawy i betonu. Zwiększa się ich wodoszczelność i odporność na agresję środowiskową, a także przyczepność do zbrojenia. Jednocześnie ze względu na różne i zmienne właściwości MK i Z, ich wpływ na cechy zapraw i betonów może się zmieniać. Dotyczy to przede wszystkim konsystencji mieszanki i kinetyki rozwoju wytrzymałości.

Stosowanie MK pogarsza zwykle urabialność zapraw i mieszanek betonowych, ale w części badań stwierdzono niewielki lub nawet korzystny wpływ MK na urabialność w przypadku, gdy jego ilość nie przekracza 20% [6 ÷ 8]. Przypisuje się to obecności kulistych ziaren MK oraz efektowi wypełnienia, które równoważą negatywny wpływ jego dużej powierzchni właściwej na wodoządnosc. Dodatek MK powoduje również zwiększenie spoiwości mieszanki betonowej, dzięki czemu jest ona łatwiejsza do pompowania i układania, dlatego też uważany jest za przydatny do stosowania w betonie samozagęszczalnym (SCC). Stosowanie zeolitu znacznie pogarsza urabialność zapraw i mieszanek betonowych nawet wtedy, gdy jego ilość jest mniejsza niż 20% [3 ÷ 5]. W odróżnieniu od metakaolinu, ziarna zeolitu charakteryzują się bowiem porowatą strukturą i nieregularnym kształtem, co znacznie zwiększa ich wodoządnosc. Wiążąc dużą ilość wody, Z wykazuje przy tym działanie stabilizujące mieszanke betonową, przeciwdziałając sedimentacji i wyciekowi z niej zaczynu. Dzięki temu zeolit jest przydatny do kształtowania właściwości mieszanek betonowych, w tym mieszanek SCC. Uważa się również, że zdolność Z do wiązania wody umożliwia jego wykorzystanie do uzyskania efektu pielęgnacji wewnętrznej [3 ÷ 5].

Wpływ metakaolinu na czas wiązania cementu jest niejednoznaczny [6 ÷ 8]. W przypadku, gdy jest on stosowany w ilości ok. 5%, może przyspieszać, natomiast przy większej ilości nie wpływa lub opóźnia wiązanie cementu. Dodatek zeolitu zwykle przyspiesza wiązanie cementu proporcjonalnie do wprowadzonej ilości [3 ÷ 5]. Obecność MK lub Z opóźnia i zmniejsza maksimum wydzielania ciepła cementu oraz ilość wydzielonego ciepła po 72 – 168 h hydratacji. W porównaniu z betonem referencyjnym dodatek MK w małym stopniu wpływa na kinetykę przyrostu wytrzymałości, natomiast dodatek Z, szczególnie w ilości większej od 10%, może zmniejszyć wytrzymałość nawet do 28 dnia [3 ÷ 8]. Po 90 dniach wytrzymałość betonu z dodatkiem MK lub Z jest jednak zwykle większa niż betonu referencyjnego. Dotychczasowe, niezbyt liczne badania nie dają jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej wpływu MK i Z na skurcz, ponieważ stwierdzono zarówno zwiększenie, jak i zmniejszenie skurczu w wyniku ich stosowania [3, 7].

Analysis of the effects of the addition of MK and Z leads to the conclusion that there is the potential to shape the properties of the concrete mix and concrete in the early period of its maturation through the simultaneous use of these additives in appropriately selected proportions. The benefits of such an action have been demonstrated in [9], and include the possibility of producing green concrete with more additives. The purpose of the research undertaken was to determine the effect of using MK and Z mixtures as a substitute for clinker or cement on selected properties of cement and cement mortars and thus verify the possibility of shaping the properties of the concrete mix and concrete.

Tests

Tests were performed on pastes or mortars of composition according to [10], introducing MK or Z or their mixture in place of cement in amounts up to 40% by weight. Therefore, the results of the tests can be interpreted in terms of the possibility of using MK, Z and their mixture as the main component of cement according to [11] and/or as a type II mineral additive introduced into concrete as a replacement for part of the cement according to [12]. The test plan and the compositions of the mortars tested are shown in Table 1. Commercial cement CEM I 52.5 R, aluminosilicate – metakaolin MK and clinoptilolite zeolite Z with properties shown in Table 2 and CEN norm sand with properties according to [11] were used. A superplasticizer based on polycarboxylate ethers was used to ensure adequate workability of the mortars over the entire range of MK and/or Z amounts tested.

The study determined the effects of MK, Z and MK/Z mixtures on the following properties: the amount of water needed to obtain a cement paste of standard consistency (water demand), the setting time and heat of hydration of cement, the consistency of cement pastes, and the flexural strength, compressive strength and shrinkage of hardened mortars. The hydration and setting time of cement were determined by the Vicat method according to [13]. The hydration heat of cement at 72 h was determined by the isothermal method according to [14] using a TAM Air calorimeter.

Analiza efektów dodania metakaolinu i zeolitu prowadzi do wniosku, że istnieje potencjał do kształtowania właściwości mieszanki betonowej oraz betonu we wczesnym okresie jego dojrzewania przez jednoczesne stosowanie tych dodatków w odpowiednio dobranych proporcjach. Korzyści z takiego działania wykazano w [9]. Obejmują one m.in. możliwość produkowania betonu ekologicznego z dużą ilością dodatków. Celem podjętych przez nas badań było określenie wpływu zastosowania mieszaniny MK i Z jako zamiennika klinkieru lub cementu na wybrane właściwości cementu oraz zapraw cementowych i w ten sposób zweryfikowanie możliwości kształtowania właściwości mieszanki betonowej i betonu.

Badania

Badania wykonano na zaczynach lub zaprawach o składzie zgodnym z [10], wprowadzając MK, Z lub ich mieszaninę w ilości do 40% masowo zamiast cementu. W związku z tym wyniki badań można interpretować w kategoriach możliwości zastosowania MK, Z i ich mieszaniny jako głównego składnika cementu wg [11] i/lub jako dodatku mineralnego typu II, wprowadzanego do betonu zamiast części cementu zgodnie z [12]. Plan badań oraz skład badanych zapraw przedstawiono w tabeli 1. Wykorzystano cement CEM I 52,5 R, glinokrzemian (metakaolin) i zeolit klinoptilolitowy Z, o właściwościach przedstawionych w tabeli 2 oraz piasek normowy CEN o właściwościach wg [11]. W celu zapewnienia odpowiedniej urabialności zapraw w całym badanym zakresie ilości MK i/lub Z zastosowano superplastyfikator na bazie eterów polikarboxylo-

wych.

W badaniach określono wpływ MK, Z i ich mieszanin MK/Z na następujące właściwości: ilość wody potrzebnej do uzyskania zaczynu o konsystencji normowej (wodożądność); czas wiązania i ciepło hydratacji cementu; konsystencja zapraw oraz wytrzymałość na zginanie, ściskanie i skurcz stwardniałych zapraw. Wodożądność i czas wiązania cementu określono metodą Vicata zgodnie z [13], ciepło hydratacji cementu w czasie 72 h metodą izometryczną zgodnie z [14], stosując kalorymetr TAM Air, a kon-

Table 1. Research plan and mortar compositions

Tabela 1. Plan badań i skład zapraw

Sample code/Kod próbki	Minerals composition [%]/ Składniki mineralne [%]			Mortar composition [g/batch]/ Skład zaprawy [g/zarób]					
	CEM I	MK	Z	CEM I	MK	Z	P	W	SP
CEM I	100	0	0	450	0	0			
90 CEM I + 10 MK	90	10	0	405	45	0			
80 CEM I + 20 MK	80	20	0	460	90	0			
90 CEM I + 10 Z	90	0	10	405	0	45			
80 CEM I + 20 Z	80	0	20	460	0	90	1250	225	2,25
80 CEM I + 10 MK + 10 Z	80	10	10	460	45	45			
70 CEM I + 20 MK + 10 Z	70	20	10	315	90	45			
70 CEM I + 10 MK + 20 Z	70	10	20	315	45	90			
60 CEM I + 20 MK + 20 Z	60	20	20	270	90	90			

CEM I – cement, MK – metakaolin, Z – zeolit, P – standard sand/piasek normowy, W – water/woda, SP – superplasticizer/superplastyfikator

Table 2. Properties of cement and mineral additives

Tabela 2. Właściwości cementu i dodatków mineralnych

Material/ Material	Chemical composition [% mass/ Skład chemiczny [% masowo]							Density [g/cm ³]/ Gęstość [g/cm ³]	Specific surface area [cm ² /g]/ Powierzchnia właściwa [cm ² /g]
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O		
CEM I 52,5 R	20,1	4,5	3,3	64,9	1,4	2,8	0,9	3,15	4 595
Metakaolin (MK)	53	41,0	1,4	0,1	0,2	0,2	0,9	2,69	20 000
Zeolite (Z)	66	12,5	1,5	0,1	2	0,2	0,5	2,30	13 500

The consistency of the cement pastes was determined by the following methods: flow table according to [15] and penetrometer according to [16]. Flexural and compressive strengths of mortars were determined after 3, 7, 26 and 90 days according to [10]. Shrinkage of mortars up to day 28 was determined on beams of $40 \times 40 \times 160$ mm in a Graf-Kaufman apparatus. The prisms were stored in a climate chamber at 20°C and 60% relative humidity. All results presented are the average of testing at least three samples.

Test results and their discussion

The introduction of MK or Z or their mixture MK/Z in place of cement increases the water demand of the paste in direct proportion to their amount, and consequently negatively affects the consistency of mortars, reducing their flow diameter and depth of penetration (Figures 1 and 2). The consistency of cement pastes with MK, Z or a mixture of MK/Z is inversely proportional to their water content (Figure 2c). The effect of MK on paste's water demand and mortar consistency is much weaker than that of Z. For example, the introduction of 10 or 20% MK increases pastewater demand by 4.3 or 8.6%, respectively, and reduces mortar flow diameter by 3 or 18%, while the introduction of an analogous amount of Z will increase water demand by 12.8 or 27.6% and reduce flow diameter by 25 or 37%. The higher water demand of MK and Z and, at the same time, their negative effect on mortar consistency is a consequence of their large specific surface area, and, in the case of Z, additionally the irregular shape of the grains and their porous structure. MK grains, on the other hand, are spherical, which partially offsets the effect of its large specific surface area. The more Z the MK/Z mixture contains, the greater its water demand and the more it decreases the consistency of the mortar.

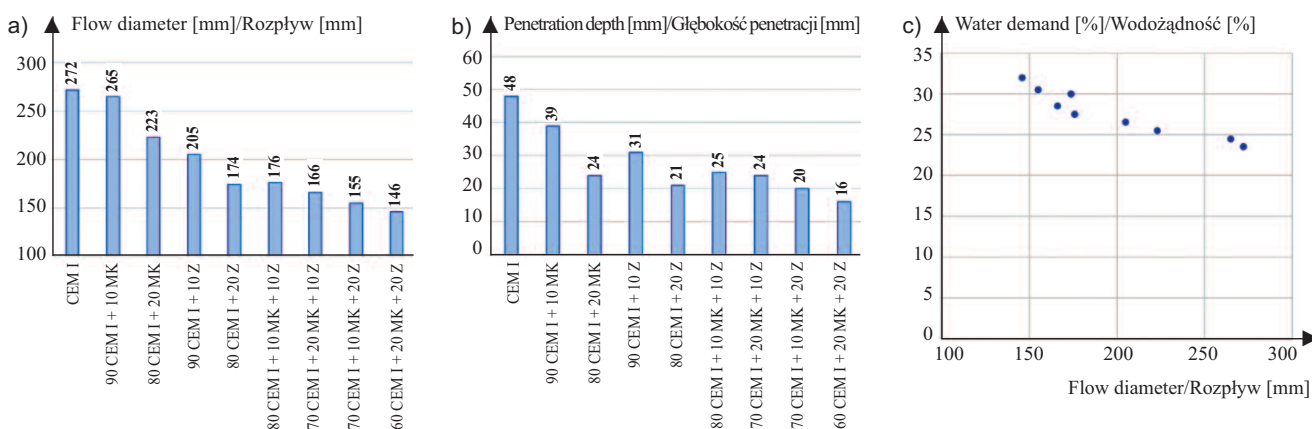


Fig. 2. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on consistency of mortar tested by flow table (a) and penetrometer (b), as well as a relationship between the water demand of MK, Z and mix of MK/Z on mortar consistency (c)

Rys. 2. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na konsystencję zaprawy określonej za pomocą stolika rozplywu (a) i penetrometru (b) oraz zależność wpływu wodożądności MK, Z i mieszaniny MK/Z na konsystencję zaprawy (c)

systemację zapraw metodami: stolika rozplywu zgodnie z [15] i penetrometru zgodnie z [16]. Wytrzymałość na zginanie i ścislenie zapraw oznaczono po 3, 7, 26 i 90 dniach zgodnie z [10]. Skurcz zapraw do 28 dnia określono na beleczkach o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm w aparacie Graf-Kaufmana. Beleczyki przechowywano w komorze klimatycznej w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 60%. Wszystkie przedstawione wyniki są średnią z badania co najmniej trzech próbek.

Wyniki badań i ich dyskusja

Wprowadzenie MK lub Z lub ich mieszaniny MK/Z zamiast cementu zwiększa wodożądność zaczynu wprost proporcjonalnie do ich ilości, a w konsekwencji negatywnie wpływa na konsystencję zapraw, zmniejszając ich rozplyw i głębokość penetracji (rysunki 1 i 2). Konsystencja zapraw z dodatkiem MK, Z lub mieszaniny MK/Z jest odwrotnie proporcjonalna do ich wodożądności (rysunek 2c). Wpływ MK na wodożądność zaczynu i konsystencję zaprawy jest znacznie słabszy niż wpływ Z, np. wprowadzenie 10 lub 20% MK zwiększa wodożądność zaczynu odpowiednio o 4,3 lub 8,6% i zmniejsza rozplyw zaprawy o 3 lub 18%, podczas gdy wprowadzenie analogicznej ilości Z zwiększa wodożądność o 12,8 lub 27,6%, a zmniejsza rozplyw o 25 lub o 37%. Zwiększona wodożądność i jednocześnie negatywny wpływ metakaolinu oraz zeolitu na konsystencję zaprawy jest konsekwencją ich dużej powierzchni właściwej, a w przypadku zeolitu dodatkowo nieregularnego kształtu ziaren i ich porowatej struktury. Ziarna MK są natomiast kuliste, co częściowo niweluje wpływ jego dużej powierzchni właściwej. Im więcej zeolitu zawiera mieszanina MK/Z, tym większa jest jej wodożądność i tym bardziej pogarsza ona konsystencję zaprawy.

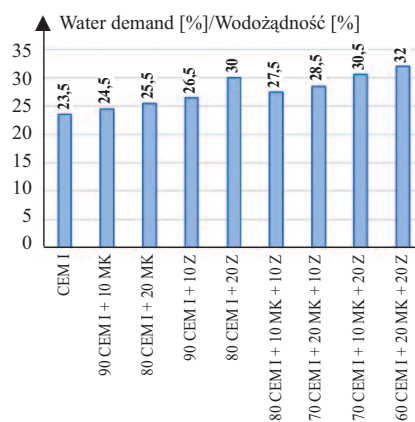


Fig. 1. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on water demand of paste

Rys. 1. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na wodożądność zaczynu

The introduction of MK in an amount of up to 20% does not significantly affect the initial setting time, while the addition of the same amount of Z shortens it markedly, by about 25% (by about 85 min) (Fig. 3). At the same time, the amount of Z introduced (10 or 20%) does not affect the setting time of the paste. The addition of MK/Z mixture in the amount of 20 – 40% of cement reduces the setting time of the paste. The amount of MK/Z mixture introduced does not significantly affect the setting time of paste, it is similar to the setting time of paste with Z (differs by no more than 20 min). This indicates that the effect of Z on setting time dominates over the effect of MK.

The introduction of MK, Z and MK/Z mixtures reduces the amount of heat released and slows down the kinetics of its release in the early period of cement hydration (Figure 4). The amount of heat released decreases in proportion to the amount of additive introduced. In the initial period, up to 24 hours of hydration, in the presence of MK, the amount of heat released is significantly lower than in the presence of Z, long-term this effect disappears.

It is also worth noting that in the first 24 h, the amount of heat released, both in the use of MK and Z, is less than what is indicated by the degree of cement replacement, but after 72 h it balances out. On the other hand, in the case of MK/Z mixtures, the amount of heat released is greater than that implied by the degree of cement replacement. The addition of MK or Z prolongs the 2nd stage and 3rd stage of cement hydration, delaying the onset and lowering the maximum of heat release. The addition of MK delays the maximum of heat release by about 100% (by 10 h), and the addition of Z by about 50% (5 h), while lowering it by about 20 and 30%, respectively. In the case of MK/Z mixtures, the dominant influence of Z is noteworthy – the heat release kinetics of cements with MK/Z mixtures is similar to that of cements with Z addition.

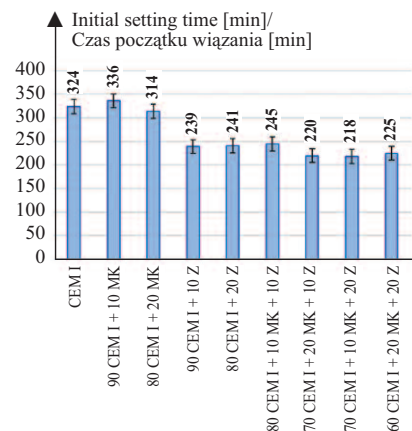


Fig. 3. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on the setting time of cement

Rys. 3. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na czas wiązania cementu

Wprowadzenie MK w ilości do 20% nie wpływa istotnie na czas początku wiązania cementu, natomiast dodatek takiej samej ilości Z skraca go aż o ok. 25% (o ok. 85 min) (rysunek 3). Ilość wprowadzonego Z (10 lub 20%) nie wpływa przy tym na czas wiązania zaczynu. Dodatek mieszaniny MK/Z w ilości 20 – 40% masy cementu skraca czas wiązania zaczynu. Jest on zbliżony do czasu wiązania zaczynów z zeolitem (różni się nie więcej niż o 20 min). Wskazuje to, że wpływ zeolitu na czas wiązania dominuje nad wpływem metakaolinu.

Zastosowanie MK, Z i mieszanin MK/Z powoduje zmniejszenie ilości

wydzielonego ciepła, a także proporcjonalnie do ilości wprowadzonego dodatku spowolnienie kinetyki jego wydzielania we wczesnym okresie hydratacji cementu (rysunek 4). W początkowym okresie, do 24 h hydratacji, w obecności MK ilość wydzielonego ciepła jest wyraźnie mniejsza niż w obecności Z. W dłuższym czasie efekt ten zanika.

Należy podkreślić, że w pierwszych 24 h ilość wydzielonego ciepła zarówno w przypadku stosowania MK, jak i Z, jest mniejsza, niż to wynika ze stopnia zastąpienia cementu, natomiast po 72 h się równoważy. W przypadku mieszaniny MK/Z ilość wydzielonego ciepła jest natomiast większa, niż wynikałoby to ze stopnia zastąpienia cementu. Dodatek MK lub Z wydłuża II i III etap hydratacji cementu, opóźniając wystąpienie i obniżając maksimum wydzielania ciepła. Dodatek MK opóźnia maksimum wydzielania ciepła o ok 100% (o 10 h), a dodatek Z o ok. 50% (5 h), jednocześnie obniżając je odpowiednio o ok. 20 i 30%. W przypadku mieszaniny MK/Z zwraca uwagę dominujący wpływ Z – kinetyka wydzielania ciepła cementów z dodatkiem mieszanin MK/Z jest zbliżona do kinetyki wydzielania cementu z dodatkiem Z.

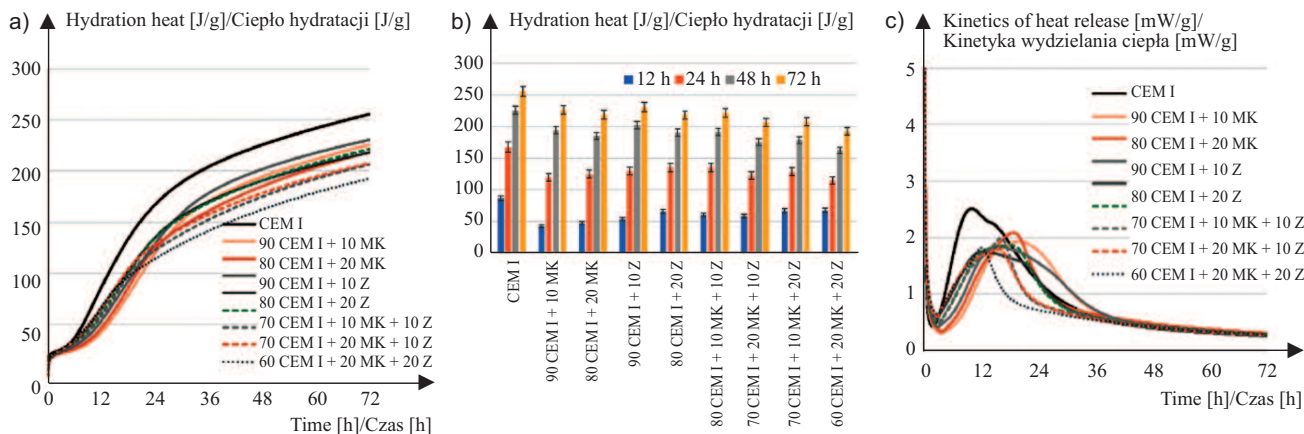


Fig. 4. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on the hydration heat (a), (b) and kinetics of heat release (c)

Rys. 4. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na ciepło hydratacji cementu (a) oraz (b) i kinetykę jego wydzielania (c)

The introduction of MK generally does not significantly affect the flexural and compressive strengths of the mortar, only with the addition of 20% slightly, about 10%, lowers strength after 3 and 7 days (Figures 5 and 6). The introduction of Z decreases the strength of mortar in proportion to its amount. This is especially visible for strength after 3 and 7 days, and in the case of compressive strength also after 28 days (for example, the compressive strength of mortar with 20% Z after 3, 7 and 28 days is lower than that of CEM I mortar by 22, 23 and 16%, respectively). However, the effect of Z on mortar strength disappears after 90 days of curing. The introduction of the MK/Z mixture reduces the flexural and compressive strengths of mortars in proportion to the amount of MK/Z mixture until the 28th day of curing. After 90 days, the effect of the introduction of the MK/Z mixture on strength disappears, remaining significant only at the largest, 40% addition (the flexural and compressive strength of this mortar is then lower than that of mortar with CEM I by 10 and 15%, respectively).

The amount of MK and Z in the MK/Z mixture does not significantly affect the strength of mortars.

The introduction of MK or Z or MK/Z mixtures increases the shrinkage of mortars after 3 days; it is about 10 to 20% greater than that of CEM I mortar (Figure 7). The presence of MK or Z does not significantly affect shrinkage at later dates. In the case of mortars with MK/Z mix, however, the shrinkage after 7 and 28 days is up to 20% lower than that of CEM I mortars, the less the more mixture was brought out. It can also be seen that for the same amount of MK/Z mixture, the shrinkage is lower when more Z is included in the mix. This effect requires further research to clarify its mechanism.

The research confirms the nature of the effect of MK and

Zastosowanie MK do zaprawy nie wpływa istotnie na jej wytrzymałość na zginanie i ściskanie, jedynie przy dodatku 20% wytrzymałość jest mniejsza o ok. 10% po 3 i 7 dniach (rysunki 5 i 6). Wprowadzenie Z obniża natomiast wytrzymałość zaprawy proporcjonalnie do jego ilości. Dotyczy to szczególnie wytrzymałości po 3 i 7 dniach, a w przypadku wytrzymałości na ściskanie również po 28 dniach, np. wytrzymałość na ściskanie zaprawy zawierającej 20% Z jest mniejsza po 3, 7 i 28 dniach od wytrzymałości zaprawy CEM I odpowiednio o 22, 23 i 16%. Wpływ Z na wytrzymałość zapraw zanika jednak po 90 dniach dojrzewania. Wprowadzenie mieszaniny MK/Z zmniejsza wytrzymałość na zginanie i ściskanie zaprawy proporcjonalnie do jej ilości aż 28. dnia dojrzewania. Po upływie 90 dni wpływ mieszaniny MK/Z na wytrzymałość praktycznie pozostaje tylko przy dodatku 40%. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zaprawy jest wtedy mniejsza od wytrzymałości zaprawy z CEM I odpowiednio o 10 i 15%. Ilość MK i Z w mieszaninie MK/Z nie wpływa istotnie na wytrzymałość zaprawy.

Wprowadzenie MK lub Z lub mieszanin MK/Z zwiększa skurcz zapraw po 3 dniach. Jest on 10 – 20% większy od skurczu zaprawy CEM I (rysunek 7). Obecność MK lub Z nie wpływa istotnie na skurcz w późniejszym czasie. W przypadku zapraw z mieszaninami MK/Z skurcz po 7 i 28 dniach jest jednak nawet do 20% mniejszy niż skurcz zapraw CEM I i tym mniejszy, im więcej mieszaniny wprowadzono. Można również zauważyć, że przy tej samej ilości mieszaniny MK/Z skurcz jest mniejszy wówczas, gdy w mieszaninie jest więcej zeolitu. Efekt ten wymaga dalszych badań w celu wyjaśnienia jego mechanizmu.

Badania potwierdzają przedstawiony w [3 ÷ 8] charakter wpływu MK i Z na właściwości zaczynów i zapraw, a przede wszystkim ich silną

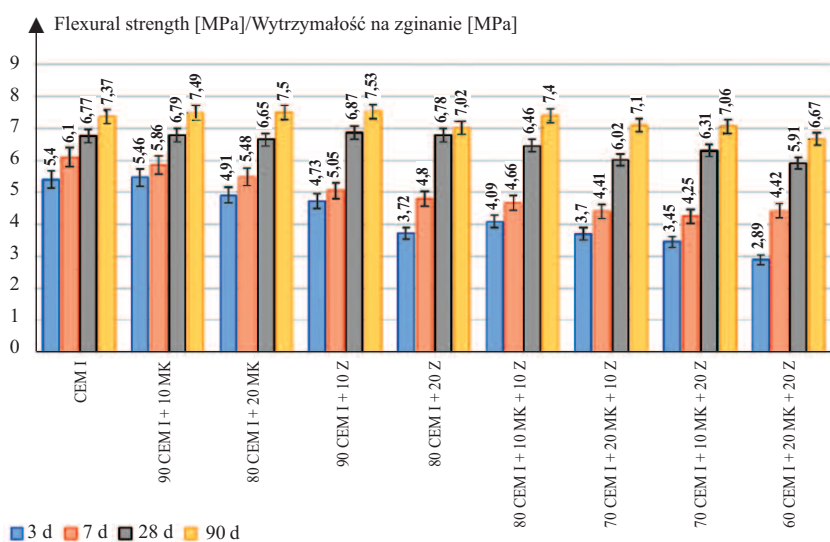


Fig. 5. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on flexural strength of mortars
Rys. 5. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na wytrzymałość na zginanie zapraw

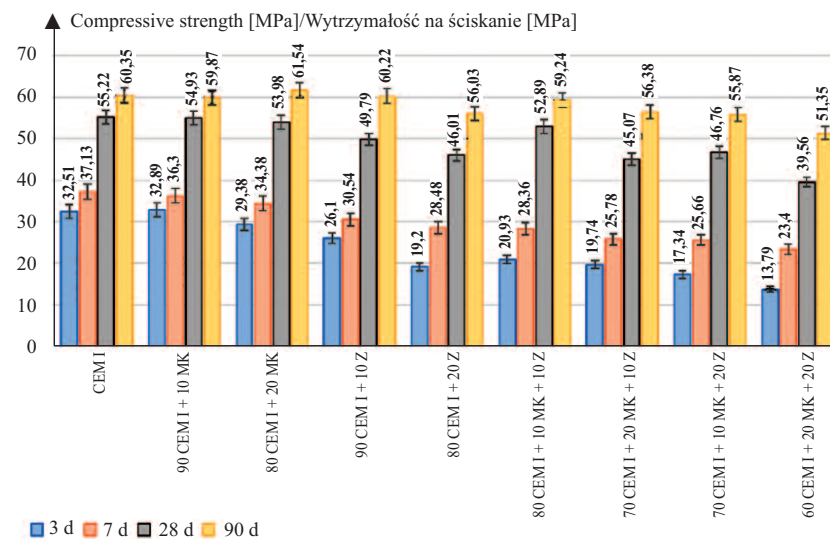


Fig. 6. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on the compressive strength of mortars
Rys. 6. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na wytrzymałość na ściskanie zapraw

Z on the properties of pastes and mortars as presented in [3 ÷ 8], especially their strong pozzolanic activity. In particular, the research confirms that Z affects the properties of cement and mortar much more strongly than MK. The effect of the studied MK/Z mixtures on the properties of cement composites is also dominated by the presence of Z, even when it is used in smaller

amounts than MK. The synergistic effect of the simultaneous application of MK and Z was observed only in the case of mortar shrinkage, which is significantly lower as a result of the MK/Z mixture. At the same time, it should be noted that the negative effect of MK/Z mixtures on the workability of the mortar can be offset by the use of polycarboxylate superplasticizers. Since MK/Z mixtures shorten the setting time of cement, it is possible to use these superplasticizers even in high dosage and avoid the typically high setting delay. Due to the reduction in the amount of heat released during the setting and hardening of the cement, the use of MK/Z mixtures reduces the risk of scratching of the solid structure. At the same time, one must reckon, especially with a larger MK/Z mixture and/or a larger amount of Z, with lower dynamics of strength buildup. However, the influence of the MK/Z mixture on the kinetics of the hydration process and the amount of heat released and the strength of the concrete can be to some extent regulated by appropriately selecting the MK – Z ratio. As a particularly technically favorable effect of using the MK/Z mixture, the possibility of reducing shrinkage with its help should be pointed out.

Conclusions

The study determined the effect of using mixtures of metakaolin MK and zeolite Z on selected properties of paste and mortar. Based on them, it can be concluded that:

- MK/Z mixture introduced instead of cement in the amount of up to 40% delays the setting time, reduces the amount of heat of hydration released, increases the water demand of cement and worsens the consistency of mortars, reduces the early and 28-day strength of mortars, with little effect on the 90-day strength, and reduces the shrinkage of mortars;
- the intensity of the above effects is directly proportional to the amount of MK/Z introduced;
- the dominant influence on the effects of adding the MK/Z mixture is the amount of Z.

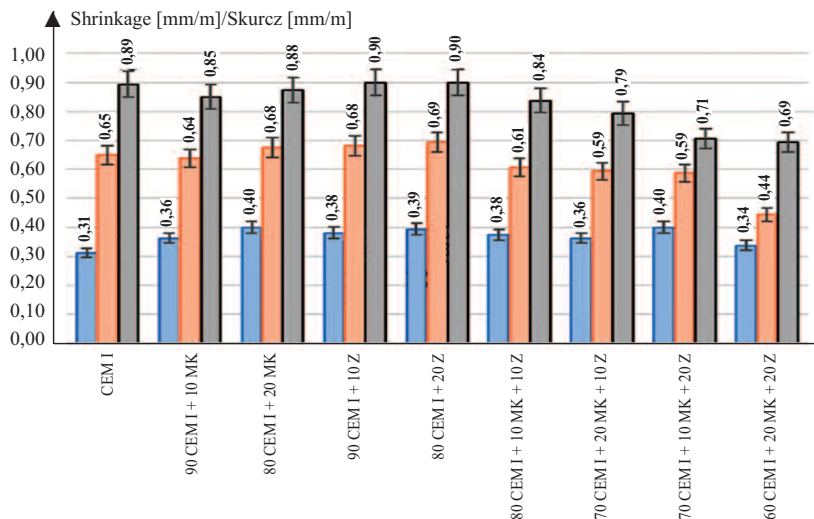


Fig. 7. Effect of MK, Z and mix of MK/Z on the shrinkage of mortars

Rys. 7. Wpływ MK, Z i mieszanin MK/Z na skurcz zapraw

aktywność pucolaniczną oraz to, że zeolit znacznie silniej wpływa na właściwości cementu i zaprawy niż metakaolin. Wpływ badanych mieszanin MK/Z na właściwości kompozytów cementowych jest również zdominowany przez obecność Z, nawet wtedy, gdy jest on stosowany w mniejszej ilości niż MK. Efekt synergii wynikający z jednoczesnego

stosowania MK i Z zaobserwowano jedynie w przypadku skurczu zapraw, który w wyniku stosowania mieszaniny MK/Z jest wyraźnie mniejszy. Należy przy tym zaznaczyć, że negatywny wpływ mieszanin MK/Z na urabialność mieszanki betonowej może być zniwelowany przez stosowanie superplastyfikatorów polikarboxylowych. W związku z tym, że mieszaniny MK/Z skracają czas wiązania cementu, możliwe jest stosowanie tych superplastyfikatorów nawet w dużej ilości i uniknięcie typowego wtedy dużego opóźnienia wiązania. Ze względu na zmniejszenie ilości wydzielanego ciepła podczas wiązania i twardnienia cementu, stosowanie mieszanin MK/Z obniża ryzyko zarysowania konstrukcji masywnej. Należy się przy tym liczyć, szczególnie przy dużej ilości mieszaniny MK/Z i/lub Z z mniejszą dynamiką narastania wytrzymałości. Wpływ mieszaniny MK/Z na kinetykę procesu hydratacji, ilość wydzielanego ciepła oraz wytrzymałość betonu można jednak do pewnego stopnia regulować, odpowiednio dobierając proporcje MK i Z. Jako szczególnie korzystny technicznie efekt stosowania mieszaniny MK/Z należy wskazać możliwość redukcji skurczu.

Wnioski

W badaniach określono wpływ zastosowania mieszanin metakaolinu MK i zeolitu Z na wybrane właściwości zaczynu i zaprawy. Na ich podstawie stwierdzono, że:

- mieszanina MK/Z wprowadzona zamiast cementu w ilości do 40% opóźnia czas wiązania, zmniejsza ilość wydzielonego ciepła hydratacji, zwiększa wodochłonność cementu i pogarsza konsystencję zapraw, zmniejsza wytrzymałość wczesną i 28-dniową zapraw, w małym stopniu wpływając na wytrzymałość 90-dniową oraz zmniejsza skurcz zapraw;
- intensywność wymienionych efektów jest wprost proporcjonalna do wprowadzonej ilości MK/Z;
- dominujący wpływ na efekty dodania mieszaniny MK/Z ma ilość Z.

By properly selecting the proportions of the MK/Z mixture, the amount of cement/clinker can be significantly reduced without significantly compromising the strength of cement composites, thus providing the opportunity to produce cements and concretes with reduced environmental impact.

Received: 23.06.2024
Revised: 19.08.2024
Published: 23.09.2024

Odpowiednio dobierając proporcje mieszaniny MK/Z, można znacznie zmniejszyć ilość cementu/klinkieru bez istotnego pogorszenia wytrzymałości kompozytów cementowych, dając tym samym możliwość produkcji cementów i betonów o obniżonym wpływie na środowisko.

Wpłynął do redakcji: 23.06.2024 r.
Otrzymano poprawiony po recenzjach: 19.08.2024 r.
Opublikowano: 23.09.2024 r.

Literature

- [1] Kanamarlapudi L, Jonalagadda KB, Jagarapu DCK, Eluru A. Different mineral admixtures in concrete: a review. *SN Appl. Sci.* 2020 <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2533-6>.
- [2] Chica L, Alzate A. Cellular concrete review: New trends for application in construction. *Constr. Build. Mater.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.136>.
- [3] Alexa-Stratulat S.-M, Olteanu I, Toma A.-M, Pastia C, Banu O.-M, Corbu O.-C, Tom I.-O. The Use of Natural Zeolites in Cement-Based Construction Materials – A State of the Art Review. *Coat.* 2024. <https://doi.org/10.3390/coatings14010018>.
- [4] Tran YT, Lee J, Kumar P, Kim K.-H, Lee SS. Natural zeolite and its application in concrete composite production. *Compos. B Eng.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.084>.
- [5] Shekarchi M, Ahmadi B, Azarhomayun F, Shafei B, Kiuomarsi M. Natural zeolite as a supplementary cementitious material – A holistic review of main properties and applications. *Constr. Build. Mater.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133766>.
- [6] Wild S, Khatib JM, Jones A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cem. Concr. Res.* 1996. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00148-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00148-2).
- [7] Małaszkiwicz D. Metakaolinit jako pucolanowy dodatek do betonu – przegląd stanu wiedzy. *Civil and Environmental Engineering/Budownictwo i Inżynieria Środowiska.* 2015; 6, 81 – 94.
- [8] Homayoonmehr R, Ramezani-pour AA, Mirdarsoltany M. Influence of metakaolin on fresh properties, mechanical properties and corrosion resistance of concrete and its sustainability issues: A review. *J. Build. Eng.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103011>.
- [9] Gowram I, Beulah M, Sudhir MR, Mohan MK, Jain D. Efficacy of Natural Zeolite and Metakaolin as Partial Alternatives to Cement in Fresh and Hardened High Strength Concrete. *Advances in Mater. Sci. Eng.* <https://doi.org/10.1155/2021/4090389>.
- [10] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczenie wytrzymałości.
- [11] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [12] PN-EN 206:2014-04 Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [13] PN-EN 196-3:2016. Metody badania cementu – Część 3: Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości.
- [14] PN-EN 196-11:2019-1 Metody badania cementu – Część 11: Ciepło hydratacji – Metoda kalorymetrii izotermicznej.
- [15] PN-EN 1015-3:2000/A2:2007 Metody badań zapraw do murów – Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu).
- [16] PN-EN 1015-4:2000 Metody badań zapraw do murów – Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą penetrometru).