

Janusz KONKOL¹
Marcin PYRA²

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW MODYFIKOWANYCH ZMIENNYM UDZIAŁEM DODATKU METAKAOLINITU

W referacie przedstawiono wyniki badań betonów wykonanych na cemencie CEM I 32,5R, kruszywie grubym granitowy i o zróżnicowanym udziale dodatku metakaolinitu MK, zastosowanego jako substytut cementu. Dodatek metakaolinitu użyto w ilości 5, 10, 15, 20 i 25% masy spoiwa, tj. odpowiednio od 5,3 do 33,4% masy cementu. Wykazano znaczący wpływ zmiany udziału metakaolinitu na badane cechy betonów, tj.: wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość i wodoprzepuszczalność. Zwiększenie udziału metakaolinitu od 5 do 15% m. s. skutkowało wzrostem wytrzymałości na ściskanie betonów. Wzrost wytrzymałości betonu z 15% udziałem metakaolinitu w stosunku do betonu referencyjnego wyniósł ponad 23%. Dalsze zastąpienie cementu dodatkiem MK nie wpłynęło na zmianę wytrzymałości na ściskanie, co potwierdził wynik testu równości średnich. Podobne relacje obserwowano w przypadku badań nasiąkliwości betonów. Nasiąkliwość betonu z 15% udziałem MK wyniosła 2,3%, co było znaczną poprawą w stosunku do betonu referencyjnego bez dodatku, dla którego uzyskano nasiąkliwość wynoszącą 4%. Dalszy wzrost udziału dodatku metakaolinitu z 15 do 25% spowodował nieznaczne zmniejszenie nasiąkliwości do 2,1%. Wyniki badań wodoprzepuszczalności wykazały ciągłą poprawę szczelności betonu na skutek zwiększenia udziału metakaolinitu. Najmniejszą głębokość penetracji wody pod ciśnieniem, wynoszącą 10 mm, uzyskano w przypadku betonu o 25% udziale MK. Za optymalny udział dodatku metakaolinitu, ze względu na badane właściwości, uznano udział 15% m. s. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej podano zależności funkcyjne opisujące zmianę wytrzymałości na ściskanie od zmiennego udziału dodatku metakaolinitu.

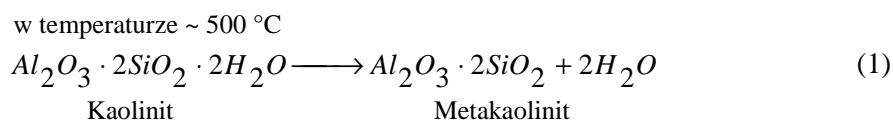
Słowa kluczowe: beton, dodatek pucolanowy, metakaolinit, wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość, wodoprzepuszczalność.

¹ Autor do korespondencji: dr inż. Janusz KONKOL, Katedra Inżynierii Materiałowej i Technologii Budownictwa, Politechnika Rzeszowska, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. (17) 865-1701, e-mail: janusz.konkol@prz.edu.pl.

² Mgr inż. Marcin Pyra, absolwent Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Rzeszowskiej.

1. Wprowadzenie

Metakaolinit jest cenionym dodatkiem do betonów. Jego właściwości pucolanowe powodują, że z powodzeniem może być stosowany nie tylko jako dodatkowy składnik betonów poprawiający szczelność, ale również może pełnić rolę substytutu cementu. Jako produkt handlowy pojawił się w USA w połowie lat 90. dwudziestego wieku, a jest wytwarzany w procesie prażenia kaolinitu (dehydroksylacji) w temperaturze około 800°C. Kaolinit należy do minerałów ilastych o budowie pakietowej dwuwarstwowej. Wzór krystalochemiczny pakietu kaolinitu ma postać $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, a element strukturalny kaolinitu zbudowany jest z warstwy tetraedrycznej krzemowo-tlenowej oraz z warstwy oktaedrycznej glinowo-tlenowo-wodorotlenowej. Wiązania poszczególnych pakietów są tak silne, a odległość między nimi tak mała, że niemożliwe jest zwiększenie przestrzeni międzypakietowych oraz wniknięcie w tę przestrzeń wody. Dehydroksylacja kaolinitu zachodzi już w temp. 550°C [1], a proces ten można opisać równaniem:



Podstawowymi minerałami wiążącymi cementu portlandzkiego są alit ($3CaO \cdot SiO_2$) i belit ($2CaO \cdot SiO_2$), które przy udziale wody i zachodzących reakcji tworzą uwodnione krzemiany wapnia. W wyniku zachodzących w cemencie portlandzkim reakcji alitu i belitu wydzielane są znaczne ilości wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$. Metakaolinit, zawierający aktywne formy tlenków glinu i krzemu, w obecności wody wchodzi w reakcję z wodorotlenkiem wapnia, w wyniku której powstają produkty zbliżone pod względem struktury i składu chemicznego do produktów hydratacji cementu portlandzkiego [2]. Obecność produktów reakcji metakaolinitu już po trzech dniach dojrzewania potwierdziły badania rentgenograficzne przeprowadzone przez Kurdowskiego i Pomadowskiego [3]. Jakość produktów hydratacji zależy w znacznym stopniu od zawartości $Ca(OH)_2$. Zatem można podejrzewać, że przy znacznych zawartościach metakaolinitu w stosunku do ilości cementu ilość wodorotlenku wapnia będzie niewystarczająca aby doprowadzić do reakcji całości metakaolinitu. Wówczas nieprzereagowana część metakaolinitu będzie pełnić tylko rolę wypełniacza. Określa się, że optymalna zawartość metakaolinitu wynosi 10 do 15% masy spoiwa. Jako graniczną wartość udziału metakaolinitu, powodującego całkowite usunięcie $Ca(OH)_2$, Kostuch i in. [4] podali udział 20% metakaolinitu w stosunku do masy spoiwa.

Metakaolinit jest produktem przyjaznym ludziom i środowisku, gdyż jego produkcja związana jest z mniejszą emisją CO_2 do atmosfery, aniżeli produkcja cementu [5]. Ograniczenie emisji CO_2 nie jest jedyną korzyścią płynącą z zasto-

sowania tego dodatku jako zamiennika cementu. Metakaolinit działa korzystnie na wzrost parametrów wytrzymałościowych betonów, w tym wytrzymałości na ściskanie i odporności na pękanie [6-9], poprawia także szeroko rozumianą trwałość betonu [10,12,14-18].

Jak wykazali w swoich badaniach Ponn i in. [10] najkorzystniejszym udziałem dodatku metakaolinitu w aspekcie wytrzymałości na ściskanie jest 10% jego udział, co potwierdziły badania betonów o $w/s = 0,3$ i $0,5$. Wild i in. [11] natomiast stwierdzili, że optymalnym jest udział 20%. Wytrzymałość betonu z taką zawartością była największa zarówno po 7, 14, 28 i 90 dniach dojrzewania. Jedynie po 1 dniu dojrzewania najlepszym okazał się beton z 10% udziałem MK. Liczne publikacje wskazują za optymalny 15 % udział MK [13-15].

W pracy poddano badaniu betony o zawartości metakaolinitu do 25% masy spoiwa (do 33,4% m.c.) pod względem wpływu tego dodatku na wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość i wodoprzepuszczalność betonów. Badania przeprowadzono na krajowym kruszywie granitowym i dostępnym w sprzedaży metakaolinitie. Prowadzenie badań opartych o krajowe surowce jest celowe, gdyż zarówno kruszywo, jak i dodatek metakaolinitu może różnić się właściwościami w zależności od miejsca pochodzenia, jak również w przypadku metakaolinitu od zastosowanego procesu produkcji [19,20].

2. Plan i metodyka badań

Badania przeprowadzono dla zmiennej zawartości metakaolinitu wynoszącej od 5 do 25% masy spoiwa. Wykonano także mieszankę z betonu referencyjnego niezawierającego w swym składzie metakaolinitu. Skład mieszanek betonowych na 1 m^3 zestawiono w Tabeli 1.

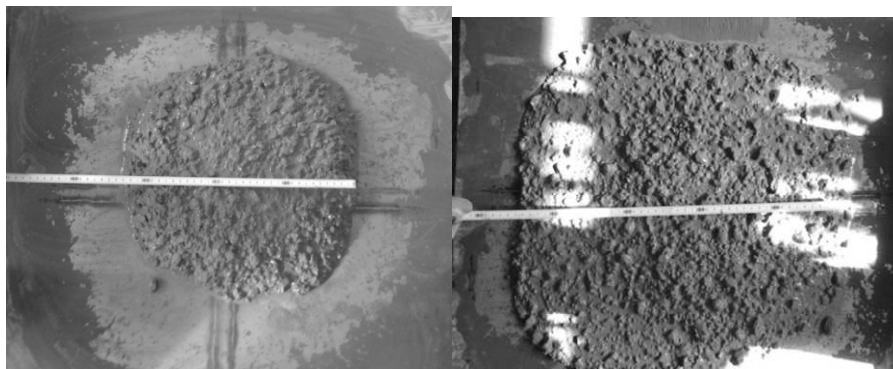
Tabela 1. Skład mieszanek betonowych poszczególnych serii betonów

Table 1. The composition of each series of concrete mixes

Symbol mieszanki betonowej	Skład na 1 m^3 mieszanki betonowej, kg					
	Cement	Metakaolinit (% m.s. /% m.c.)*	Spoivo łącznie	Woda	Piasek	Granit
B_0	503,4	0,0	503,4	201,4	290,8	1350,8
B_5	478,2	25,2 (5/5,3)				
B_10	453,1	50,3 (10/11,1)				
B_15	427,9	75,5 (15/17,6)				
B_20	402,7	100,7 (20/25,0)				
B_25	377,5	125,9 (25/33,4)				
* - wartości w nawiasach podają udziały procentowe dodatku MK odpowiednio w odniesieniu do spoiwa i cementu						

Do badań zastosowano cement portlandzki CEM I 32,5R, metakaolinit Astra MK-40 zawierający 53% SiO_2 i 42% Al_2O_3 , grys granitowy frakcji do 16 mm Strzegom i piasek kwarcowy do 2 mm z m. Strzegocice.

Przyjęto założenie utrzymania stałej konsystencji wszystkich mieszanek betonowych. Za optymalny przyjęto rozpliw na stoliku rozpliwowym według PN-EN 12350-5 wynoszący 460 mm. Wielkość rozpliwu była kontrolowana, doświadczalnie ustaloną ilością domieszki superplastyfikatora SuperFlow 40, aż do uzyskania żądanej konsystencji (rys. 1).



Rys. 1. Badanie konsystencji mieszanki betonowej: mieszanka betonowa bez domieszki (po lewej stronie), mieszanka betonowa z ostateczną dawką domieszki (po prawej stronie).

Fig. 1. The test consistency of concrete mix: concrete mix without admixture (on the left), concrete mix with a final dose admixture (on the right)

Dla każdej mieszanki betonowej zgodnie z PN-EN 12390-6:2001 obliczono gęstość pozorną. Gęstość metakaolinitu wynosząca $2,53 \text{ kg/dm}^3$, mniejsza od gęstości cementu równej $3,05 \text{ kg/dm}^3$, wpłynęła na zróżnicowanie gęstości pozornej badanych mieszanek betonowych.

Po 28 dniach dojrzewania betonów, przechowywanych w warunkach powietrzno-wilgotnych przy wilgotności względnej powietrza $>95\%$, przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości i wodoprzepuszczalności. Do badań wytrzymałości na ściskanie, dla każdej serii betonów, wykonano po 8 próbek sześciennych o boku $0,1 \text{ m}$.

3. Wyniki badań i ich analiza

Otrzymane wyniki rozpliwu mieszanki betonowej (Tabela 2) w zależności od udziału metakaolinitu i zastosowanej ilości upłynniacza SuperFlow 40 pozwoliły na podanie zależności (2), pozwalającej na określenie koniecznej ilości upłynniacza SuperFlow 40 w celu uzyskania pożądanej konsystencji mieszanki betonowej, charakteryzującej się rozpliwem około 460 mm (rys. 2).

$$U = 0,30 + 0,018 \cdot MK \quad (2)$$

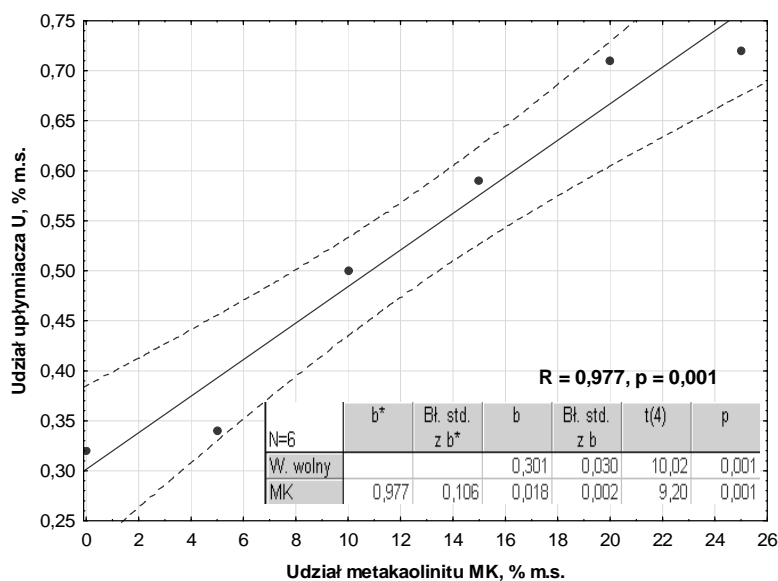
gdzie: U – udział procentowy upłynniacza, % m.s.,
 MK – udział procentowy metakaolinitu, % m.s.

Tabela 2. Wyniki badania konsystencji mieszanki betonowej

Table 2. The results of the test consistency of concrete mix

Symbol mieszanki betonowej	Udział upłynniacza (% m.s.)	Rozpływ, mm			Klasa konsystencji
		Pomiar 1	Pomiar 2	Średni	
B_0	0,32	480	440	460	F3
B_5	0,34	440	450	445	F3
B_10	0,50	420	460	440	F3
B_15	0,59	460	470	465	F3
B_20	0,71	480	460	470	F3
B_25	0,72	470	460	465	F3

Większy udział metakaolinitu, z uwagi na większą wodożądność tego dodatku w stosunku do wodożądności użytego cementu, powoduje wzrost zapotrzebowania na upłynniacz. Niewielka ilość użytej domieszki upłynniającej, pozwalającej na osiągnięcie pożądanego rozptywu, wskazuje na dużą efektywność zastosowanego upłynniacza wraz z dodatkiem metakaolinitu.



Rys. 2. Liniowa zależność między zawartością dodatku a ilością domieszki

Fig. 2. The linear correlation between the additive content and the amount of admixture

Wyniki badania gęstości pozornej mieszanek betonowych zestawiono w Tabeli 3. Stwierdzono zmniejszenie gęstości pozornej mieszanki betonowej na skutek dodatku MK. Zmiana gęstości jednak wynosiła zaledwie od 0,7% do 1,9% w stosunku do gęstości mieszanki betonowej bez dodatku MK.

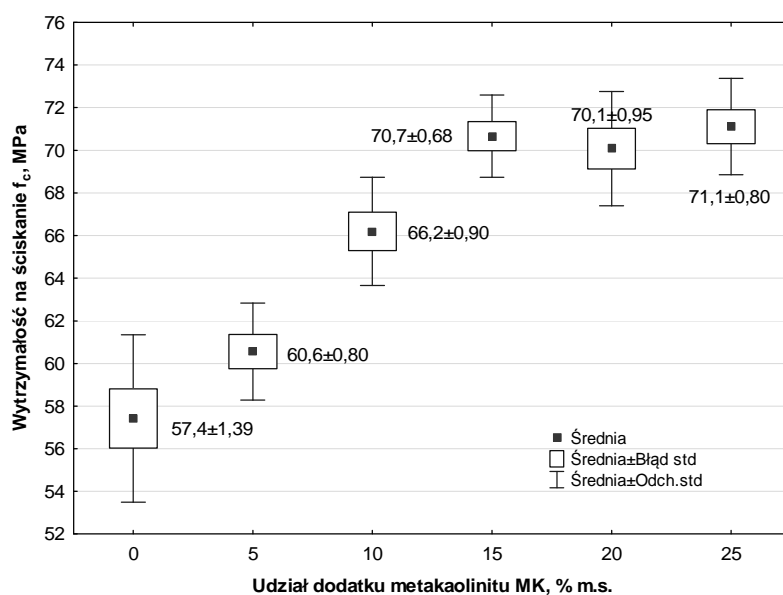
Tabela 3. Wyniki badań wybranych cech betonów modyfikowanych dodatkiem MK

Table 3. The results of selected characteristics of concretes modified with the addition of MK

Symbol mieszanki betonowej	Badana cecha		
	Gęstość pozorna, kg/m^3	Nasiąkliwość, % ^{*)}	Głębokość penetracji wody, mm ^{*)}
B_0	2437	4,0	90
B_5	2419	4,0 (4,2)	70 (75)
B_10	2412	3,6	40
B_15	2414	2,3 (2,1)	20 (21)
B_20	2393	2,6	25
B_25	2390	2,1 (2,5)	10 (15)

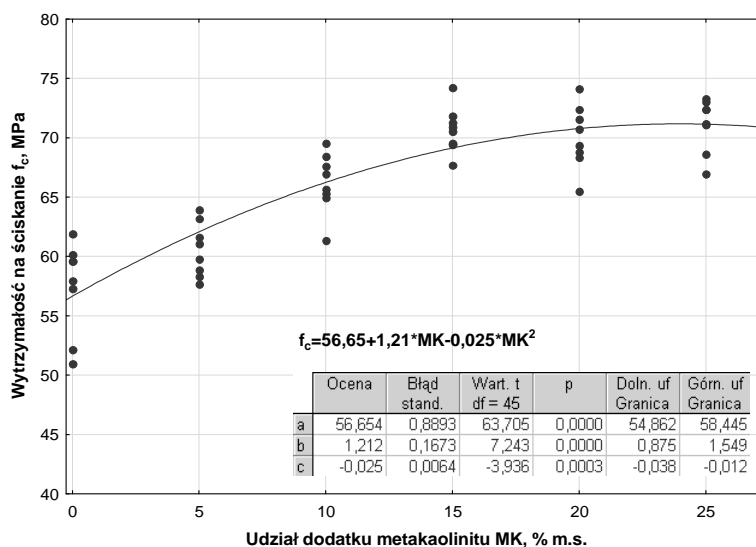
^{*)} – wartości w nawiasach uzyskano w innych badaniach betonów o takim samym $w/c = 0,4$ i przyjętym rozplywie 500 mm.

Na rys. 3. Przedstawiono rezultaty badania wytrzymałości na ściskanie betonów, określając miarę położenia (wartość średnią) oraz miary rozrzutu (odchylenie standardowe i błąd standardowy).

Rys. 3. Wykres rozrzutu wytrzymałości na ściskanie f_c Fig. 3. Scatter diagram of the compressive strength f_c

Testem Browna-Forsythe'a na jednorodność wariancji stwierdzono, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wariancji. Uzyskany krytyczny poziom istotności wyniósł $p = 0,63$ i jest większy od przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0,05$.

Przeprowadzono także analizę równości średnich (analizę wariancji) będącą jednocześnie testem na istotność wpływu wielkości wejściowej (zmienny udział MK) na wartości wielkości wyjściowej (wytrzymałość na ściskanie f_c). Uzyskany bliski zeru krytyczny poziom istotności p świadczy o wysoce statystycznie istotnym wpływie zmiany udziału metakaolinitu na wytrzymałość na ściskanie betonów po 28 dniach dojrzewania. Na tej podstawie należy odrzucić również hipotezę statystyczną zakładającą równość średnich.



Rys. 4. Równania regresji opisujące zależności wytrzymałości na ściskanie f_c od udziału dodatku metakaolinitu

Fig. 4. Regression equations describing depending the compressive strength f_c to the additive content of metakaolinite

Dalsza analiza statystyczna umożliwiła uzyskanie zależności wytrzymałości na ściskanie, po 28 dniach dojrzewania, od udziału dodatku metakaolinitu w postaci funkcji aproksymującej (3) (rys. 4).

$$f_c = 49,96 + 7,32 \cdot MK - 0,632 \cdot MK^2 \quad (3)$$

gdzie: f_c – wytrzymałość na ściskanie betonu po 28 dniach dojrzewania, MPa,
 MK – udział procentowy metakaolinitu, % m.s.

Uzyskano dopasowanie wielomianem stopnia drugiego o współczynniku korelacji $R = 0,888$, przy udziale wariancji wyjaśnionej 78,9%.

Zastosowanie 10 % ilości metakaolinitu spowodowało ponad 15% wzrost wytrzymałości na ściskanie f_c w stosunku do betonu referencyjnego niemodyfikowanego. Wzrost natomiast udziału MK do 15% skutkowało ponad 23% wzro-

stem wytrzymałości na ściskanie. Dalszy wzrost udziału metakaolinitu do 25% m.s. nie wpłynął znacząco na zmianę wytrzymałości na ściskanie w stosunku do betonu z 15% udziałem MK, co potwierdził wynik testu równości średnich.

Znaczące zmiany struktury betonów na skutek dodatku metakaolinitu stwierdzono także na podstawie uzyskanych wyników badań nasiąkliwości i wodoprzepuszczalności (Tabela 3). Obserwowano zmniejszenie nasiąkliwości i głębokości penetracji wody pod ciśnieniem w miarę wzrostu udziału MK do 15% m.s. W betonach o 20% udziale MK stwierdzono nieznaczne pogorszenie mierzonych parametrów. Betony z największym udziałem metakaolinitu (25% m.s.) uzyskały najlepsze właściwości pod względem wodoszczelności, jednak nasiąkliwość tych betonów w niektórych przypadkach zwiększyła się (Tabela 3). Za optymalny udział ze względu na nasiąkliwość i wodoprzepuszczalność betonów modyfikowanych metakaolinitem przyjęto udział 15%.

4. Podsumowanie

Przedstawione w pracy wyniki badań betonów modyfikowanych zróżnicowanym udziałem metakaolinitu produkcji krajowej potwierdzają, że już zastąpienie cementu 5% ilością metakaolinitu powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie i wodoszczelności betonu. Znaczące korzyści uzyskuje się jednak przy udziale 10% i 15% metakaolinitu w stosunku do masy spoiwa. Wymiana 15% masy cementu na metakaolinit spowodowała, w porównaniu do betonu referencyjnego bez dodatku, wzrost wytrzymałości na ściskanie o ponad 23%, obniżenie nasiąkliwości o 42,5% oraz mniejszą głębokość penetracji wody pod ciśnieniem o prawie 78%.

Badania potwierdziły zatem, że zastosowany metakaolinit może być z powodzeniem stosowany jako substytut cementu, a jego optymalna ilość wynosi 15% masy spoiwa.

Dzięki swoim właściwościom pucolanowym dodatek metakaolinitu wpływa na wzrost wytrzymałości na ściskanie betonu przez uszczelnienie struktury betonu, tworząc jednocześnie barierę dla przenikającej wody.

Literatura

- [1] Kurdowski W.: *Chemia cement i betonu*, Wydawnictwo Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków-Warszawa, 2010, s. 728.
- [2] Kurdowski W.: Uwodnione gliniany wapniowe w zaczynie cementowym – przegląd stanu zagadnienia, *Cement Wapno Beton*, 5, 2009, s. 255-266.
- [3] Kurdowski W., Pomadowski H.: Influence of Portland Cement Composition on Pozzolanic Reactivity of Metakaolin, *Silicates Ind.*, 66, 2001, s. 85-90.
- [4] Kostuch J.A., Waltersand V., Jones T.R.: High performance concretes incorporating metakaolin: A review, in: K. Ravindra, M. Roderick (Eds.), *Inter Conference on Concrete 2000: Economic and Durable Construction Through Excellence*, University of Dundee, II, 1993, s. 1779-1811.

- [5] Cassagnabère F., Escadeillas G., Mouret M.: Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete, *Construction and Building Materials*, 23 (2), 2009, s. 775-784.
- [6] Mostafa N.Y., Mohsen Q., El-Hemaly S.A.S., El-Korashy S.A., Brown P.W.: High replacements of reactive pozzolan in blended cement: Microstructure and mechanical properties, *Cement and Concrete Research*, 32, 2010, s. 386-391.
- [7] Konkol J.: Wykorzystanie geometrii fraktalnej do określenia odporności na pękanie betonu modyfikowanego metakaolinitem, *Budownictwo i Architektura*. 12(3). 2013, s. 177-184.
- [8] Konkol J.: Metakaolinit i popiół fluidalny jako alternatywne w stosunku do pyłów krzemionkowych dodatki mineralne do betonu, *Inżynieria i Budownictwo* 9, 2012, s. 503-507.
- [9] Konkol J.: Wykorzystanie parametrów fraktalnych i stereologicznych do opisu odporności na pękanie betonów modyfikowanych wybranymi dodatkami typu II, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, seria Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, z 59, nr 3/2012/III, s. 222-232.
- [10] Poon C.S., Kou S.C., Lam L.: Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakolin and silica fume concrete, *Construction and Building Materials*, 20, 2006, s. 858-865.
- [11] Wild S., Khatib J.M., Jones A.: Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, *Cement and Concrete Research*, 26, 1996, 1537-1544.
- [12] Siddique R., Kaur A.: Effect of metakaolin on the near surface characteristics of concrete, *Materials and Structures*, 44 (1), 2011, s. 77-88.
- [13] Madandoust R., Mousavi S.Y.: Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin, *Construction and Building Materials*, 35, 2012, s. 752-760.
- [14] Ramezaniapour A.A., Bahrami J.H.: Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes, *Construction and Building Materials*, 30, 2012, s. 470-479.
- [15] Pytel Z.: Odporność chemiczna zapraw cementowych z dodatkiem metakaolinitu, *Cement Wapno Beton*, 6, 2005, s. 330-338.
- [16] Khatib J.M., Wild S.: Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar, *Cement and Concrete Research*, 28 (1), 1998, s. 83-92.
- [17] Boddy A., Hooton R.D., Gruber K.A.: Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 31, 2001, s. 759-765.
- [18] Güneyisi E., Mermerdaş K.: Comparative study on strength, sorptivity, and chloride ingress characteristics of air-cured and water-cured concretes modified with metakaolin, *Materials and Structures*, 40 (10), 2007, s. 1161-1171.
- [19] Pytel Z., Małolepszy J.: Wpływ warunków prażenia gliny kaolinowej na jej własności pucolanowe, *Cement-Wapno-Beton*, 3, 1999, s. 48-50.

- [20] Pavlíková M., Brtník T, Keppert M., Černý R.: Wpływ metakaolinitu, jako częściowego zamiennika cementu, na właściwości zapraw wysoko-wartościowych, Cement Wapno Beton, 9, 2009, s. 113-122.

SELECTED PROPERTIES OF CONCRETES MODIFIED WITH VARYING CONTENT OF METAKAOLINITE ADDITIVE

Summary

The paper presents the results of the study performed on concretes made of cement CEM I 32,5 R, coarse granite aggregate and diverse content addition metakaolinite MK, used as a substitute for cement. Metakaolinite additive was used in an amount of 5, 10, 15, 20 and 25% by weight of the binder.

It has been shown that the change in the metakaolinite content has a significant influence on the test characteristics of concrete, i.e. compressive strength, water absorption and water permeability.

Increasing the content of metakaolinite from 5% to 15% resulted in an increase of the compressive strength of concrete. The increase in strength of concrete with a 15% metakaolinite content relative to the reference concrete was more than 23%. Further replacement of cement did not affect the change in compressive strength.

Similar relationships were observed for studies of absorption of concrete. Water absorption of concrete with 15% of the MK was 2.3%, which was a significant improvement compared to the reference concrete without the addition. A further increase of the additive caused a slight decrease to 2.1% water absorption. The results of permeability studies showed continuous improvement in concrete tightness as a result of increasing the content of metakaolinite.

The optimal content of metakaolinite addition in relation to the properties investigated was the content of 15% by weight of the binder.

On the basis of statistical analysis functional dependencies describing the change in the compressive strength in relation to the varying content of metakaolinite addition were presented.

Keywords: concrete, pozzolanic additive, metakaolinite, compressive strength, water absorption, water permeability.

DOI:10.7862/rb.2014.95

Przesłano do redakcji: 05.12.2014 r.

Przyjęto do druku: 18.12.2014 r.