

Janusz KONKOL¹
Kamil MUSIAŁ²

WPLYW WIEKU NA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BETONU MODYFIKOWANEGO DODATKIEM METAKAOLINITU

W artykule przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonów modyfikowanych dodatkiem metakaolinitu po 2, 3, 7, 14, 28 i 56 dniach dojrzewania. Dodatek metakaolinitu użyto jako częściowy substytut cementu, dokonując wymiany 10% masy cementu na metakaolinit. Udział ten uznawany jest za optymalny z uwagi na inne niż wytrzymałość na ściskanie właściwości betonu, w tym trwałość betonu modyfikowanego metakaolinitem. Badania przeprowadzono także dla betonu tła, betonu bez dodatku metakaolinitu. Betony wykonano przy założeniu stałego stosunku woda/spoiwo, względnie woda/cement wynoszącego 0,45 oraz przy użyciu cementu portlandzkiego CEM I 32,5R, piasku kwarcowego frakcji do 2 mm oraz grysu bazaltowego frakcji do 16 mm. W celu uzyskania pożądanej konsystencji mieszanki betonowej zastosowano upłynniacz na bazie estrów polikarboksylowych. Uzyskane rezultaty badań potwierdziły wysoką aktywność pucolanową metakaolinitu już we wczesnym okresie dojrzewania betonu. W okresie między 3 a 7 dniem dojrzewania stwierdzono wolniejszy przyrost wytrzymałości na ściskanie w betonie niemodyfikowanym metakaolinitem, podczas gdy w betonie, w którym 10% masy cementu zastąpiono metakaolinitem uwidocznił się znaczący przyrost wytrzymałości na ściskanie. Po 2 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie betonu tła była nieznacznie wyższa od wytrzymałości na ściskanie betonu modyfikowanego. Korzystny wpływ dodatku metakaolinitu wynikający z jego wysokiej aktywności pucolanowej, jak również z uszczelniającego charakteru tego dodatku obserwowano jest zwłaszcza w okresie między 3 a 14 dniem dojrzewania. W tym okresie obserwowano znaczny przyrost wytrzymałości na ściskanie betonu modyfikowanego w porównaniu z wytrzymałością na ściskanie betonu tła. Po 7 i 14 dniach dojrzewania stwierdzono odpowiednio prawie 25% i 21% wzrost wytrzymałości na ściskanie na skutek użycia metakaolinitu.

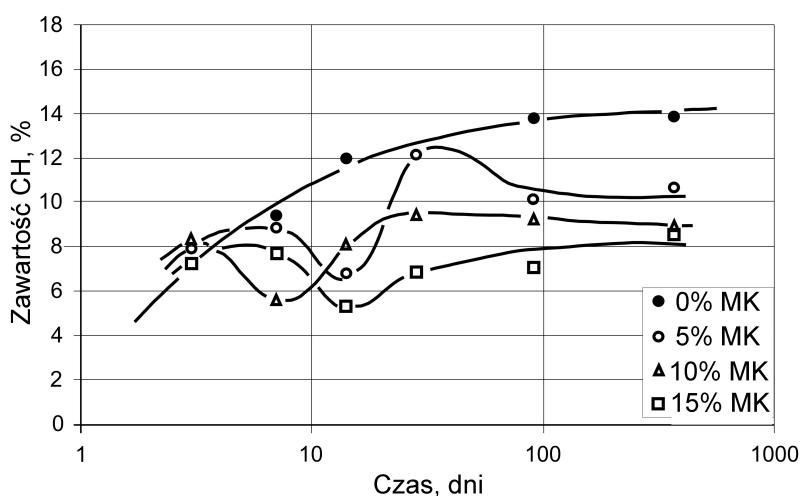
Słowa kluczowe: beton, metakaolinit, prażony kaolin, wytrzymałość na ściskanie, wiek betonu

¹ Autor do korespondencji / corresponding author: Janusz Konkol, Politechnika Rzeszowska, Zakład Inżynierii Materiałowej i Technologii Budownictwa, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów; tel. 178651701; janusz.konkol@prz.edu.pl

² Kamil Musiał, absolwent Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Rzeszowskiej

1. Wprowadzenie

Jak wykazały badania Wilda i Khatiba [1] zachodząca w obecności wody reakcja pucolanowa między produktami reakcji cementu (portlandytem) a aktywnymi składnikami metakaolinitu jest reakcją złożoną (rys. 1). Na złożoność tej reakcji wskazują między innymi tworzące się lokalne ekstrema zawartości wodorotlenku wapnia w stwardniałym zaczynie, czy stwardniającej zaprawie cementowej z dodatkiem metakaolinitu w czasie.



Rys. 1. Zmiana zawartości CH w zależności od czasu twardnienia zaprawy z metakaolinitem (MK), na podstawie pracy [1]

Fig. 1. Change in CH content versus curing time for metakaolin mortar, based on [1]

Badając zaczyny oraz zaprawy Wild i Khatib [1] wykazali, że minimum zawartości CH występuje po 14 dniach wiązania. Świadczy to o intensyfikacji reakcji z udziałem wodorotlenku wapnia w tym właśnie okresie. Potwierdzeniem nasilenia się reakcji pucolanowej są także wyniki badań wytrzymałości na ściskanie. Relatywnie największy przyrost wytrzymałości na ściskanie zaczynów i zapraw stwierdzono bowiem po 14 dniach dojrzewania.

Powstałe na ziarnach metakaolinitu produkty zachodzącej reakcji skutkują jej ograniczeniem w okresie pomiędzy 14 a 28 dniem. Zachodząca nadal po 28 dniu reakcja przejawia się mniejszym przyrostem wytrzymałości na ściskanie zaczynu czy zaprawy niż miało to miejsce w okresie pierwszych 14 dni.

Analiza wyników badań wytrzymałości na ściskanie zapraw modyfikowanych metakaolinitem przeprowadzona przez innych badaczy [2, 3, 4] potwierdziła wysoką aktywność pucolanową metakaolinitu w pierwszych 14 dniach dojrzewania zaprawy. Wild i inni [4] uzyskali wyższą wytrzymałość na ściskanie

zaprawy z metakaolinitem niż zaprawy bez tego dodatku już po 1 dniu dojrzewania, czego nie potwierdziły jednak badania Kadri i innych [2].

Badając zaczyny z metakaolinitem Poon i inni [5] nie stwierdzili powstania lokalnych ekstermów. Obserwowali oni ciągły ubytek CH w czasie. Wyniki Poona i innych są zatem w sprzeczności z wynikami Wilda i Khatiba [1], jak również między innymi Fríasa i Cabrera [6], co świadczy o złożoności tych reakcji i nadal potrzebie badań w tym zakresie.

Obserwowany przez badaczy wzrost wytrzymałości na ściskanie na skutek wprowadzenie metakaolinitu spowodowany jest, jak podają Wild i inni [4] działaniem metakaolinitu jako: wypełniacz, przyspieszacz hydratacji cementu portlandzkiego i przede wszystkim efektem pucolanowym.

W przypadku badań betonów, podobnie jak w przypadku zaczynów i zapraw, obserwowany jest wzrost wytrzymałości na ściskanie na skutek modyfikacji dodatkiem metakaolinitu widoczny już po 3 dniach dojrzewania [7-10]. Niektórzy badawcze wykazują wzrost wytrzymałości na ściskanie już po 1 dniu dojrzewania betonu [4, 8]. Wzrost wytrzymałości na ściskanie betonu modyfikowanego metakaolinitem w porównaniu z wytrzymałością na ściskanie betonu bez tego dodatku po 3 dniach dojrzewania wynosił nawet ponad 51% przy 15% udziale metakaolinitu w stosunku do masy cementu [10], a po 1 dniu prawie 18% przy 10% udziale metakaolinitu w stosunku do masy cementu [4].

Istotnym czynnikiem wpływającym na aktywność pucolanową metakaolinitu jest skład cementu, a zwłaszcza zawartość w nim alitu C_3S , belitu C_2S , C_3A i alkaliów [11, 12]. Lagier i Kurtis [12] twierdzą, że intensywność i szybkość reakcji C_3A jest większa w obecności alkaliów i metakaolinitu o większym rozdrobnieniu. Ostatnio opublikowane wyniki badania potwierdzają znaczny wpływ składu cementu portlandzkiego na przebieg reakcji pucolanowej metakaolinitu z $Ca(OH)_2$. Prowadząc badania zaczynów cementowych ze znacznym udziałem metakaolinitu od 40 do 60% Cyr i inni [11] stwierdzili, że niewielki udział C_3A w cemencie wpływa na znaczne spowolnienie reakcji pucolanowej metakaolinitu z wodorotlenkiem wapnia w porównaniu z pozostałymi cementami. Jako przyczynę takiego zachowania zaczynów cementowo-metakaolinitowych podali przede wszystkim zróżnicowany udział portlandytu i wynikający z tego ewentualny jego deficyt. Celowe jest zatem prowadzenie badań z użyciem lokalnych materiałów: kruszywa, a zwłaszcza cementu i metakaolinitu (w przypadku prezentowanych wyników badań metakaolinitu produkcji krajowej).

Obecnie badania betonów z dodatkiem metakaolinitu dotyczą określania właściwości tych betonów, w tym z uwzględnieniem ich odporności na pękanie, jak również powiązania tych właściwości ze strukturą betonu [13-17]. Dodatek metakaolinitu może stanowić również alternatywę dla powszechnie stosowanego dodatku typu II do betonów – pyłu krzemionkowego [18].

2. Charakterystyka badanych betonów

2.1. Użyte materiały i skład betonów

Do wykonania betonów wykorzystano lokalne kruszywo drobne (piasek frakcji do 2 mm) pochodzące z miejscowości Strzegocice, grys bazaltowy frakcji do 16 mm z miejscowości Wilków oraz cement portlandzki CEM I 32,5R. Zastosowany jako częściowy substytut cementu metakaolinit uzyskano w procesie kalcynacji kaolinu w temperaturze około 800°C (rys. 2). Gęstość objętościowa metakaolinitu wynosi 2,54 kg/dm³, a jego powierzchnia właściwa BET wynosi 10130 m²/kg, co w porównaniu z powierzchnią właściwą cementu jest wartością ponad trzydziestokrotnie większą. Powierzchnia właściwa zastosowanego cementu to 330 m²/kg, a jego gęstość 3,05 kg/dm³. Skład chemiczny metakaolinitu i cementu podano w tab. 1.

Tabela 1. Skład chemiczny metakaolinitu (MK) i cementu

Table 1. Chemical composition of metakaolinite and cement

Materiał	Skład chemiczny, % masy							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
MK	0,44	53,1	42,2	0,45	-	0,26	0,09	0,73
Cement	64,0	21,9	5,1	2,2	3,2	2,4	0,15	0,97

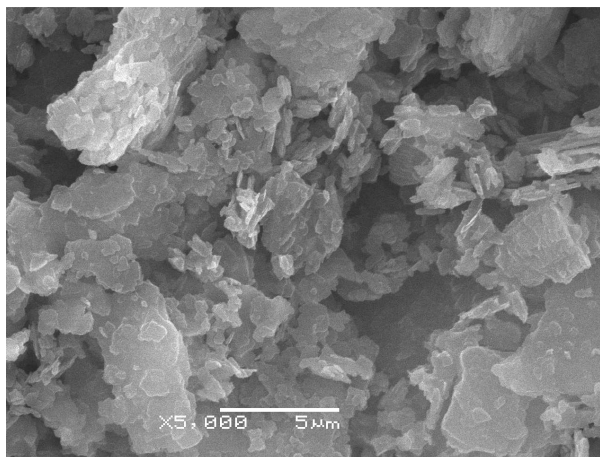
W przypadku metakaolinitu o blaszkowej budowie ziaren (rys. 2) stwierdzono znaczne zróżnicowanie wielkości ziaren od 0,1 μm do 100 μm. Około 20% stanowiły ziarna o wielkości poniżej 1 μm, 60% ziarna o rozmiarach od 1 μm do 10 μm, natomiast 90% ziarna o wielkości poniżej 17 μm (rys. 3).

Wykonano dwie serie betonów, beton niemodyfikowany metakaolinitem oraz beton, w którym 10% masy cement zastąpiono dodatkiem metakaolinitu. Skład obu serii betonów zestawiono w tab. 2. W obrębie każdej serii betonów wykonano po 36 próbek sześciennych o boku 10 cm przeznaczonych do badań wytrzymałości na ściskanie.

Tabela 2. Skład mieszanek betonowych poszczególnych serii betonów na 1 m³

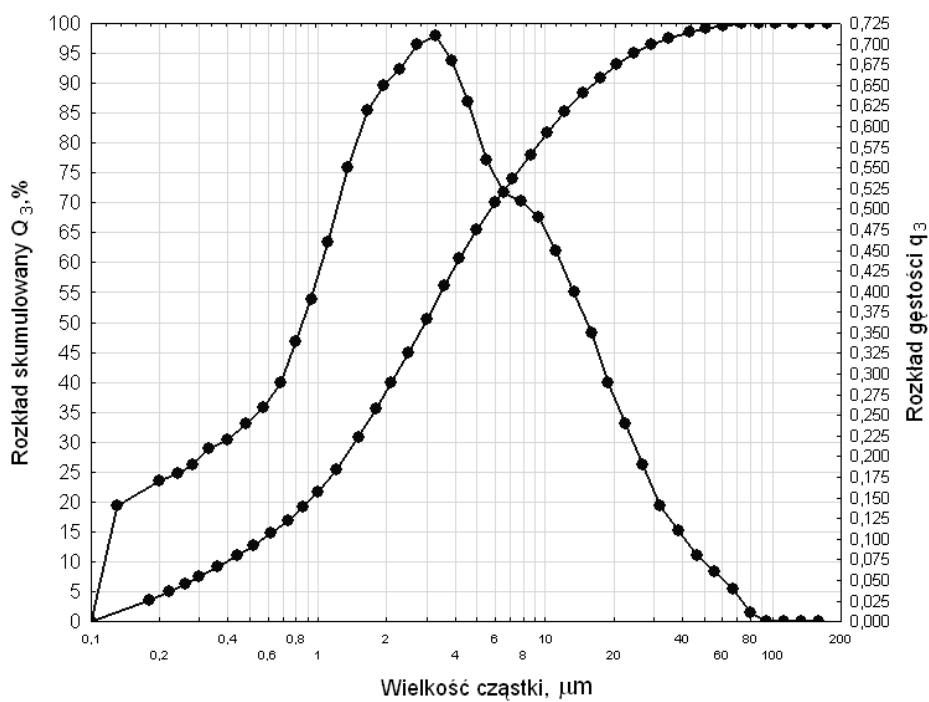
Table 2. The composition of concrete mixes of each series of concrete for 1 m³

Seria betonu	Skład betonu					
	Cement	Woda	MK	Piasek	Grys bazaltowy	Uplynniciacz, % masy spoiwa
I	411,0	185,0	-	603,6	1364,1	0,15
II	369,9	185,0	41,1	603,6	1364,1	0,30



Rys. 2. Mikrostruktura metakaolinitu. Widoczna mikrostruktura ziaren o silnie zróżnicowanych wielkościach

Fig. 2. Microstructure of metakaolinite. The visible microstructure of grains with highly diverse sizes



Rys. 3. Rozkład skumulowany i rozkład gęstości metakaolinitu

Fig. 3. Cumulative distribution and density distribution of metakaolinite

W celu uzyskania zbliżonej konsystencji obu mieszanek betonowych (serii I i II) użyto doświadczalnie ustalonej ilości upłynniacza MasterGlenium 115 na bazie estrów polikarboksylowych. Oznaczenie konsystencji mieszanki betonowej przeprowadzono metodą stolika rozpliwowego przy przyjęciu docelowego rozpliwu wynoszącego $470 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$.

3. Wyniki badań i ich analiza

Przeprowadzone badania konsystencji mieszanki betonowej serii I i II potwierdziły uzyskanie konsystencji określonej metodą stolika rozpliwowego, wyrażonej jako średnica rozpliw mieszanki betonowej $470 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$.

Badania wytrzymałości na ściskanie betonu przeprowadzono, na kostkach sześciennych o boku 0,1 m, po 2, 3, 7, 14, 28 i 56 dniach dojrzewania. Próbkę przechowywano w warunkach powietrzno-wilgotnych przy wilgotności względnej powietrza $>95\%$. Wyniki wytrzymałości na ściskanie betonów wraz z odchyleniem standardowym wartości średniej podano w tab. 3.

Tabela 3. Wytrzymałość betonu na ściskanie po 2-56 dniach dojrzewania wraz z błędem standardowym średniej

Table 3. Compressive strength of concrete after 2-56 days of curing and standard error of the mean

Seria betonu	Wytrzymałość betonu na ściskanie f_c w MPa wraz z odchyleniem standardowym średniej dla betonu dojrzewającego przez					
	2 dni	3 dni	7 dni	14 dni	28 dni	56 dni
I	30,4±0,77	34,7±0,85	36,3±0,56	44,3±1,02	54,1±1,44	60,3±0,95
II	28,9±0,26	32,4±1,34	45,3±0,90	53,3±0,47	59,9±1,04	63,4±1,07

Obliczona na podstawie 6 wyników wytrzymałość średnia na ściskanie okazała się większa w przypadku betonu bez metakaolinitu jedynie po 2 i 3 dniach dojrzewania. Począwszy od 7 dnia włącznie wytrzymałość na ściskanie betonu modyfikowanego metakaolinitem była większa od wytrzymałości na ściskanie betonu niemodyfikowanego. Największy wzrost wytrzymałości na ściskanie, na skutek wprowadzenie do składu betonu dodatku metakaolinitu w ilości 10% w stosunku do masy początkowej cementu stwierdzono pomiędzy 7 a 28 dniem dojrzewania.

Przeprowadzona statystyczna analiza wyników badań wytrzymałości na ściskanie betonów umożliwiła opis wytrzymałości na ściskanie w postaci zależności funkcyjnych uzyskanych metoda estymacji nieliniowej o wysokim współczynniku korelacji R , obliczonym na podstawie 36 wyników dla każdej serii betonu, powyżej 0,99.

Uzyskano zależności postaci:

- dla betonu modyfikowanego dodatkiem metakaolinitu częściowo zastępującego cement w ilości 10% początkowej masy cementu

$$f_c = 62,46 - 42,11 \cdot \exp(-0,1164 \cdot t) \quad (1)$$

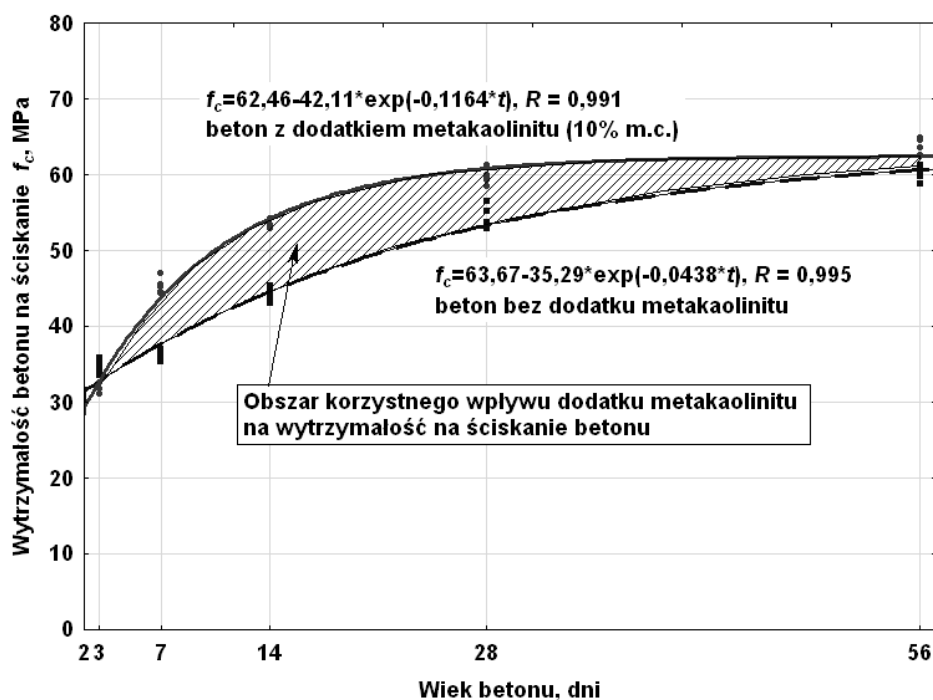
– dla betonu niemodyfikowanego

$$f_c = 63,67 - 35,29 \cdot \exp(-0,0438 \cdot t) \quad (2)$$

gdzie: f_c – wytrzymałość betonu na ściskanie po t dniach dojrzewania, MPa,
 t – wiek betonu, dni.

Na podstawie zależności (1) i (2) (rys. 4) stwierdzono, że tempo przyrostu wytrzymałości na ściskanie betonu z 10% dodatkiem metakaolinitu jest w początkowym okresie dojrzewania betonu większe niż tempo przyrostu wytrzymałości na ściskanie betonu bez dodatku metakaolinitu.

Po 28 dniu dojrzewania obu betonów widoczny jest większy przyrost wytrzymałości na ściskanie betonu modyfikowanego w porównaniu z przyrostem wytrzymałości na ściskanie betonu bez dodatku metakaolinitu. Jednak nadal aż do 56 dnia wytrzymałość na ściskanie betonu z dodatkiem metakaolinitu jest większa niż wytrzymałość na ściskanie betonu niemodyfikowanego (rys. 3, tab. 3).



Rys. 4. Zależność wytrzymałości betonu na ściskanie od wieku betonu

Fig. 4. The dependence of compressive strength of concrete on age

Widoczny na rys. 3 punkt przecięcia zależności (1) i (2) około 3 dnia dojrzwania betonu, wynikający z większego przyrostu wytrzymałości na ściskanie betonu z dodatkiem metakaolinitu, świadczy o wysokiej aktywności pucolanowej dodatku metakaolinitu już w pierwszych dniach dojrzwania betonu. Wzrost wytrzymałości na ściskanie w okresie między 2 a 3 dniem dojrzwania betonu wynosił dla betonu bez dodatku metakaolinitu prawie 5% oraz dla betonu z 10% udziałem dodatku metakaolinitu, użytego jako częściowy substytut cementu, prawie 40%.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że zachodząca w obecności wody reakcja pucolanowa między produktami reakcji cementu CEM I 32,5R, przede wszystkim wodorotlenku wapnia, a aktywnymi składnikami użytego metakaolinitu produkcji krajowej następuje już w pierwszych dniach dojrzwania betonu.

Na podstawie wyników badania wytrzymałości na ściskanie betonów stwierdzono, że intensyfikacja tej reakcji ma miejsce w okresie od 3 do 14 dnia dojrzwania betonu. Zastąpienie części cementu dodatkiem metakaolinitu nie przyczyniło się do znaczącego spadku wytrzymałości na ściskanie betonu po 2 dniach dojrzwania. Po tym okresie wytrzymałość na ściskanie betonu modyfikowanego dodatkiem metakaolinitu była nieznacznie niższa od wytrzymałości na ściskanie betonu odniesienia niemodyfikowanego. Stwierdzono spadek wytrzymałości na ściskanie betonu z metakaolinitem w porównaniu z wytrzymałością na ściskanie betonu bez tego dodatku o zaledwie 1,5%.

W efekcie zachodzących w mikrostrukturze stwardniałego zaczynu cementowego zmian po 7 dniach dojrzwania, beton w którym dokonano wymiany 10% masy cementu na metakaolinit uzyskał wyższą wytrzymałość na ściskanie niż beton bez tego dodatku o prawie 25%. Obserwowany wzrost wytrzymałości na ściskanie tego betonu jest wynikiem aktywności pucolanowej metakaolinitu i uszczelnieniem mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego produktami reakcji metakaolinitu z wodorotlenkiem wapnia, jak również efektem działania metakaolinitu jako przyspieszacza hydratacji cementu portlandzkiego oraz efektem doziarnienia nieprzereagowanymi ziarnami metakaolinitu.

Literatura

- [1] Wild S., Khatib J.M.: Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 27(1), 1997, 137-146.
- [2] Kadri E.H., Kenai S., Ezziane K., Siddique R., De Schutter G.: Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar, *Applied Clay Science*, 53(4), 2011, 704-708.
- [3] Kostuch J.A., Waltersand V., Jones T.R.: High performance concretes incorporating metakaolin: A review, [w:] (eds. K. Ravindra, M. Roderick) *Inter Conference on*

- Concrete 2000: Economic and Durable Construction Through Excellence, University of Dundee, II, 1993, 1779-1811.
- [4] Wild S., Khatib J.M., Jones A.: Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, *Cement and Concrete Research*, 26(10), 1996, 1537-1544.
- [5] Poon C.-S., Lam L., Kou S.C., Wong Y.-L., Wong R.: Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 31(9), 2001, 1301-1306.
- [6] Frías M., Cabrera J.: Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, 561-569.
- [7] Güneysi E., Gesoğlu M., Karaoğlu S., Mermerdaş K.: Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes, *Construction and Building Materials*, 34, 2012, 120-130.
- [8] Güneysi E., Gesoğlu M., Mermerdaş K.: Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin, *Materials and Structures*, 41(5), 2008, 937-949.
- [9] Madandoust R., Mousavi S.Y.: Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin, *Construction and Building Materials*, 35, 2012, 752-760.
- [10] Qian X., Li Z.: The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 31(11), 2001, 1607-1611.
- [11] Cyr M., Trinh M., Husson B., Casaux-Ginestet G.: Effect of cement type on metakaolin efficiency, *Cement and Concrete Research*, 64, 2014, 63-72.
- [12] Lagier F., Kurtis K.E.: Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 37(10), 2007, 1411-1417.
- [13] Konkol J., Prokopski G.: Fracture toughness and fracture surfaces morphology of metakaolinite-modified concrete, *Construction and Building Materials*, 123, 2016, 638-648.
- [14] Konkol J., Prokopski G.: The influence of the age of concretes with FBC fly ash or metakaolinite additives on their strength properties, *Roads and Bridges-Drogi i Mosty*, 13 (1), 2014, 49-67.
- [15] Konkol J.: Wykorzystanie parametrów fraktalnych i stereologicznych do opisu odporności na pękanie betonów modyfikowanych wybranymi dodatkami typu II, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, z 59, nr 3/2012/III, 2012, 223-232.
- [16] Konkol J.: Wpływ wieku betonów modyfikowanych dodatkiem metakaolinitu na ich wytrzymałość na ściskanie i odporność na pękanie, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, z 59, nr 3/2012/III, 2012, 213-222.
- [17] Konkol J., Prokopski G.: Morfologia przełomu oraz odporność na pękanie betonów modyfikowanych dodatkiem popiołu fluidalnego lub metakaolinitu. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Seria Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, z. 58, nr 3/11/III, 2011, 321-330.
- [18] Konkol J.: Metakaolinit i popiół fluidalny jako alternatywne w stosunku do pyłów krzemionkowych dodatki mineralne do betonu, *Inżynieria i Budownictwo*, 9, 2012, 503-507.

EFFECT OF CURING AGE ON THE COMPRESSIVE STRENGTH OF METAKAOLINITE-MODIFIED CONCRETE

Summary

This paper presents the results of the compressive strength test of metakaolinite-modified concretes. The investigations were conducted after 2, 3, 7, 14, 28 and 56 days of concrete curing. The addition of metakaolinite was used as an equivalent of cement, replacing 10% by weight of cement with metakaolinite. This share is considered optimal due to other than the compressive strength of concrete properties, including durability of metakaolinite-modified concrete. Tests were also performed for the concrete without addition of metakaolinite. Concrete was made with the assumption of a constant ratio of water / binder or the water / cement ratio equal to 0.45. Portland cement CEM I 32.5R, up to 2 mm sand, up to 16 mm basalt and metakaolinite were used in the investigations. In order to obtain the desired consistency of the concrete mix, plasticizer based on esters of polycarboxylic acids was used. The results of the research confirmed the high pozzolanic activity of metakaolinite in early concrete curing. After two days of concrete curing the compressive strength of the concrete without metakaolinite was slightly higher than the compressive strength of modified concrete. In the case of metakaolinite-modified concrete it was found that the biggest increment of the compressive strength occurs in the period between 3 and 14 days of concrete curing in relation to the results of the compressive strength of concrete based only on Portland cement. After 7 and 14 days of concrete curing nearly 25% and 21% increases in compressive strength due to the use of metakaolinite were reported.

Keywords: concrete, metakaolinite, calcined kaolin, compressive strength, age of concrete

DOI:10.7862/rb.2016.273

Przesłano do redakcji: 7.07.2016 r.

Przyjęto do druku: 20.12.2016 r.