

Wpływ dodatku metahaloizytu na właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego

The influence of metahalloysite addition on the properties of autoclaved aerated concrete

1. Wprowadzenie

W ostatnim okresie prowadzone są liczne badania związane z zastosowaniem różnych dodatków mineralnych w technologii autoklawizowanych betonów komórkowych (1-4). Przegląd literatury wykazuje, że przy wytwarzaniu betonu komórkowego można wykorzystać między innymi granulowany żużel wielkopiecowy oraz różne rodzaje popiołów lotnych, w tym także popioły lotne z palenisk fluidalnych (5-8). Czasem bada się wpływ tych dodatków na stopień przemian fazy C-S-H w tobermoryt. Na przykład Klimesh i Ray (9), badając wpływ metakaolinitu na przemiany fazowe w układzie cement-piasek kwarcowy wykazali, że zastąpienie cementu metakaolitem w ilości nie przekraczającej 12% powoduje wzrost intensywności refleksów tobermorytu. Jednak dalsze zwiększenie zawartości metakaolinitu powoduje zmniejszenie intensywności tych refleksów, co jest związane z obecnością nieprzereagowanego metakaolinitu w próbce.

Bardzo ważnym zagadnieniem w produkcji tych betonów jest stosowanie dodatków zawierających znaczne ilości jonów glinu. Stwierdzono bowiem, że w przypadku tych dodatków w roztworze zasadowym w porach betonu powstają jony glinianowe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, które przyspieszają syntezę tobermorytu, a jony glinu zostają wbudowane w tę fazę, podstawiając krzem w tetraedrach mostkowych (10). Tobermoryt, w którym część jonów krzemu została zastąpiona jonami glinu wykazuje niewielkie zmiany strukturalne, spowodowane większym promieniem jonowym glinu w stosunku do krzemu (11, 12).

Celem pracy była ocena wpływu dodatku metahaloizytu, zastępującego część cementu, na właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego, wytwarzanego w laboratorium. Badania właściwości fizycznych betonu obejmowały oznaczenie przewodnictwa cieplnego, gęstości oraz wytrzymałości na ściskanie. Program doświadczeń obejmował także zbadanie wpływu dodatku metahaloizytu na skład fazowy oraz mikrostrukturę próbek betonu komórkowego.

1. Introduction

Nowadays, there are numerous studies concerning the new different additives for autoclaved aerated concrete [AAC] production (1-4). These works have shown that granulated blast furnace slag, sepiolite, siliceous fly ash and fly ash from fluidized bed combustion can be used as additives for AAC production (5-8). Sometimes, the influence of these additives on transformation rate of C-S-H phase to tobermorite is studied. For example Klimesh and Ray (9) studied the influence of metakaolinite on the system cement-quartz sand and they have shown that replacement of cement by metakaolinite in amount not exceeding 12% causes an increase in the intensity of tobermorite peaks. However, further increase of metakaolinite addition has given the reduction of tobermorite peaks intensity, which was associated with the occurrence of unreacted metakaolinite in the sample.

Very important issue in the production of AAC is the application of additives with high content of aluminium ions. It was stated that in the case of these additives the aluminato ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ in concrete pore solution are formed, which accelerate synthesis of tobermorite and Al^{3+} ions are incorporated in this phase, substituting Si^{4+} , in bridging tetrahedra (10). Tobermorite, in which a part of silicon ions were replaced by aluminium ions, shows some structural changes, caused by greater aluminium ionic radius in relation to silicon ion (11, 12).

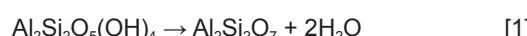
The aim of this work was the assessment of the influence of metahalloysite addition, replacing some part of cement in AAC produced in laboratory, on its properties. In the presented work the physical properties of concrete were examined, including the determination of thermal conductivity, density and compressive strength. Testing program included also the determination of the metahalloysite influence on the phase composition and microstructure of autoclaved aerated concrete samples.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały

Surowcami do otrzymania próbek betonu komórkowego były: przemysłowy cement CEM II/A-V o powierzchni właściwej 430 m²/kg, przemysłowe wapno palone o zawartości 89% aktywnego CaO, piasek kwarcowy frakcji ≤ 0,5 mm, gips o zawartości CaSO₄·2H₂O większej od 80% oraz proszek glinowy. Zastosowane materiały spełniały wymagania normowe dla surowców stosowanych w tej technologii. Jako środek powierzchniowo-czynny zastosowano Sulfapol w ilości 1,5 dm³/m³.

Metahaloizyt, który otrzymano przez dehydroksylację haloizytu, zastosowano jako dodatek zastępujący cement (13). Reakcję tę można przedstawić w postaci schematycznego równania:



W wyniku dehydroksylacji haloizytu w strukturze warstwy oktaedrycznej powstają luki o nieregularnych kształtach, w których mogą lokować się różnego rodzaju jony, a nawet cząsteczki (14).

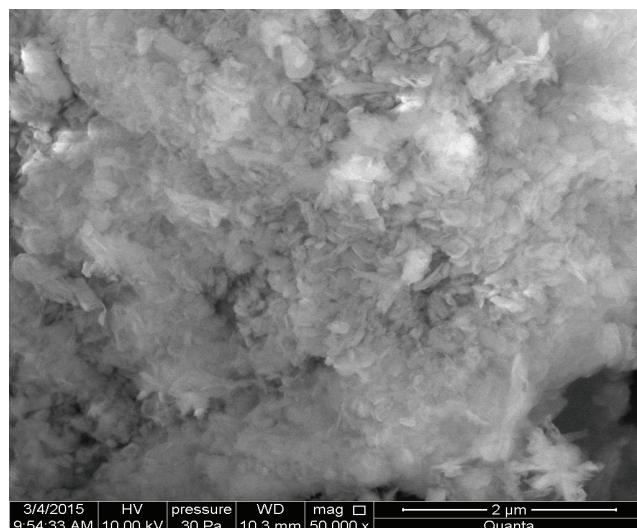
Naturalny haloizyt, zastosowany do otrzymania metahaloizytu, pochodził z kopalni Dunino, koło Legnicy. Metahaloizyt otrzymał po prażąc haloizyt w temperaturze 750°C, przez 2 godziny. Skład chemiczny metahaloizytu podano w tablicy 1, a jego mikrostrukturę pokazano na rysunku 1. Metahaloizyt jest fazą amorficzną, a ziaren o budowie rurkowej, typowej dla haloizytu, nie stwierdzono.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY METAHALOIZYTU

CHEMICAL COMPOSITION OF METAHALLOYSITE

Składniki / Components, %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	MnO
49,6	41,54	5,66	1,98	0,79	0,25	0,08	0,063	0,063	0,046



Rys. 1. Mikrostruktura metahaloizytu

Fig. 1. Microstructure of metahalloysite

2. Materials and methods

2.1. Materials

Materials used for preparation of aerated concrete samples were: industrial cement CEM II/A-V with specific surface area of 430 m²/kg, industrial quicklime with 89% of CaO, quartz sand with grain size ≤ 0.5 mm, gypsum with content of CaSO₄·2H₂O > 80% and aluminium powder. Used raw materials met the standard requirements for raw materials applied in this technology. Sulfapol in amount of 1.5 dm³/m³ was used as a surfactant.

Metahaloizyt, used as additive replacing cement, was obtained by dehydroxylation of haloizite (13). This reaction can be presented as the schematic formula:



The structural gaps in octahedral layer with irregular shapes, in which various types of ions and molecules may be located, are formed in metahaloysite, as a result of dehydroxylation (14).

Natural haloizyt, used to obtain the metahaloysite, came from Dunino mine, near Legnica. Metahaloysite was obtained by thermal treatment of haloizite at the temperature of 750°C for 2 hours. Chemical composition of metahaloysite is given in Table 1.

The microstructure of metahaloysite is shown in Fig. 1.

Metahaloysite is amorphous and the particles with tubular morphology, typical for haloizite, are not found.

Raw mixes of AAC with density class 500 were prepared in laboratory. These samples contained 2.5%, 5.0%, 7.5% and 10% of metahaloysite, which replaced cement. Water to binder ratio equal 0.47 was constant. Binder compositions and mixes designations with variable metahaloysite content are shown in Table 2.

Preparation method of concrete mixes was as follows: sand slurry, water and surfactant agent were mixed in a mixer for 2 minutes, and then, after addition of the binder with metahaloysite, the mix was homogenized for 3 minutes. The last component added to the mixer was the suspension of aluminium powder in water solution of surfactant agent, and the mass was mixed for additional 1.5 minutes. Afterwards, the mix was cast in moulds of 10x10x10 cm and stored in curing chamber for 3 hours at the temperature of 60°C and relative humidity higher than 90%. After this curing and demoulding the samples were placed in autoclave for 8 hours, in saturated steam, at the temperature of 180°C.

Wytwarzane w laboratorium próbki betonu komórkowego, należały do klasy gęstości 500. Próbki te zawierały dodatek metahaloizytu w ilości 2,5%; 5,0%; 7,5% oraz 10%, którym zastępowano cement. Stosunek wody do spoiwa był stały i wynosił 0,47. Skład spoiwa oraz oznaczenia mieszanek betonowych, ze zmienną zawartością metahaloizytu podano w tablicy 2.

Masę betonową przygotowywano w mieszarce uśredniając przez 2 minuty szlam piaskowy, wodę oraz domieszkę powierzchniowo-czynną, a następnie po dodaniu spoiwa wraz z metahaloizytem, mieszając przez kolejne 3 minuty. Jako ostatni składnik do mieszarki wprowadzano proszek aluminiowy w formie zawiesiny w roztworze wodnym domieszki powierzchniowo-czynnej i mieszano przez 1,5 minuty. Uzyskaną masę umieszczało w formach o wymiarach 10x10x10 cm, w których dojrzewały przez 3 godziny w komorze w temperaturze 60°C i wilgotności względnej 90%. Następnie próbki wyjmowano z form i poddawano autoklawizacji przez 8 godzin, w nasyconej parze wodnej, w temperaturze 180°C.

2.2. Metody badań

Oznaczano następujące właściwości fizyczne betonu komórkowego: wytrzymałość na ściskanie oraz gęstość, na kostkach o boku 100 mm, zgodnie z normą PN-EN 771-4:2012. Do pomiaru wytrzymałości na ściskanie stosowano prasę Tecnost, przy czym wilgotność próbek wynosiła $6 \pm 2\%$. Przewodność cieplna oznaczono zgodnie z normą PN ISO 8301. Jakościowy skład fazowy betonu oznaczano rentgenograficznie, na aparacie EMPYREAN firmy PANalytical. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono pod elektronowym mikroskopem skaningowym Quanta 250 FEG.

3. Wyniki badań

3.1. Właściwości fizyczne

Wszystkie oznaczenia wykonywano na sześciu próbkach. Średnią gęstość, przewodność cieplną oraz wytrzymałość na ściskanie próbek betonu z różną zawartością metahaloizytu, przedstawiono w tablicy 3.

Jak to wynika z danych zawartych w tablicy 3, wszystkie próbki osiągnęły założoną gęstość, wymaganą dla odmiany 500. Według normy PN-EN 771-4:2012, gęstość autoklawizowanego betonu komórkowego nie powinna przekraczać $\pm 50 \text{ kg/m}^3$ w stosunku do deklarowanej wartości.

Wytrzymałość na ściskanie próbek betonu komórkowego z dodatkiem metahaloizytu zmieniała się wraz ze zwiększeniem

Tablica 2 / Table 2

OZNACZENIE PRÓBEK AUTOKLAWIZOWANEGO BETONU KOMÓRKOWEGO ORAZ SKŁAD SPOIWA

DESIGNATIONS OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE SAMPLES AND BINDER COMPOSITIONS

Składniki / Components ^{1,2,3}	Oznaczenie próbek / Samples designation				
	MH 0	MH 2,5	MH 5	MH 7,5	MH 10
	Zawartość składników / Component contents, %				
Cement / Cement	52,0	49,5	47,0	44,5	42,0
Wapno / Quicklime	38,85	38,85	38,85	38,85	38,85
Gips / Gypsum	9,15	9,15	9,15	9,15	9,15
Metahaloizyt / Metahalloysite	0	2,5	5	7,5	10

Przypisy: ¹ stosunek woda/spoiwo był stały i wynosił 0,47 / water/binder ratio was constant equal 0.47, ² dodawano środek powierzchniowo-czynny Sulfapol w ilości 1,5 dm³/m³ / Sulfapol in amount of 1.5 dm³/m³ was used as a surfactant, ³ dodawano stałą ilość proszku glinowego / constant amount of aluminium powder was added

2.2. Methods

The following physical properties of laboratory prepared concrete samples were tested: compressive strength and density according to PN-EN 771-4:2012, on 100 mm cubes. For compressive strength determinations the press Tecnost was applied, and the samples have the humidity of $6 \pm 2\%$. Thermal conductivity was examined in accordance with PN ISO 8301. Qualitative phase composition of the obtained samples was determined using the EMPYREAN diffractometer of PANalytical. For the microstructure observation the scanning electron microscope Quanta 250 FEG was applied.

3. Results

3.1. Physical properties

In all measurements six samples were tested. The average bulk density, thermal conductivity and compressive strength of the concrete specimens, with variable contents of metahaloisite, are shown in Table 3.

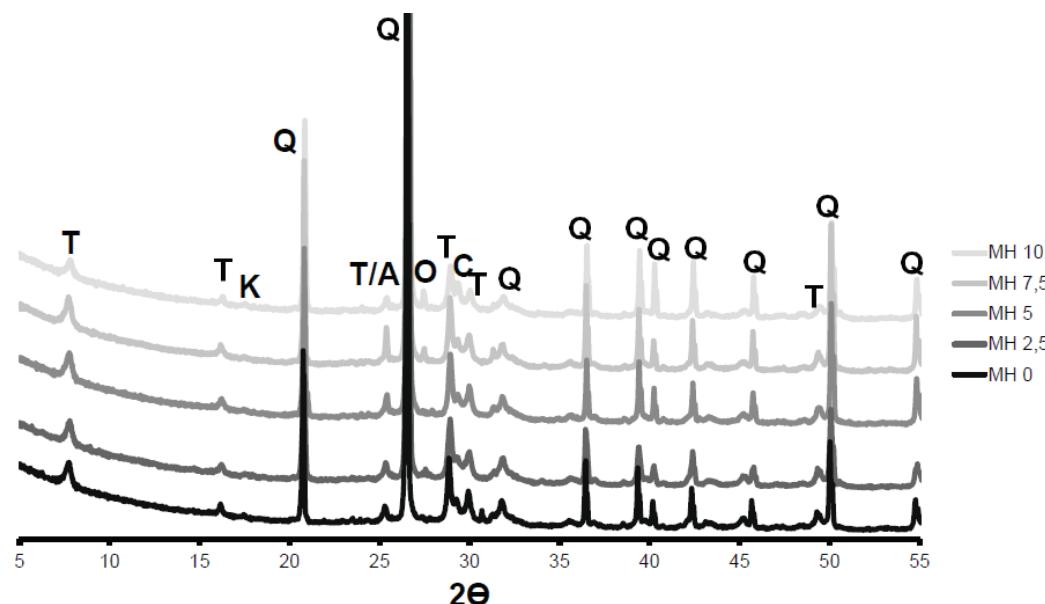
As is shown in Table 3, all samples reached the density required in the recipe for type 500 of AAC. According to PN-EN 771-4:2012,

Tablica 3 / Table 3

GĘSTOŚĆ, PRZEWODNOŚĆ CIEPLNA I WYTRZYMAŁOŚĆ PRÓBEK AUTOKLAWIZOWANEGO BETONU KOMÓRKOWEGO

DENSITY, THERMAL CONDUCTIVITY AND COMPRESSIVE STRENGTH OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE SAMPLES

Oznaczenia próbek Sample designations	Gęstość Density kg/m ³	Przewodność cieplna Thermal conductivity W/(m·K)	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength MPa
MH 0	480	0,138	2,7
MH 2,5	480	0,137	2,9
MH 5,0	470	0,137	3,0
MH 7,5	480	0,138	3,1
MH 10	490	0,139	3,1



Rys. 2. Dyfraktogramy próbek betonu z różną zawartością metahaloizytu. T - tobermoryt, Q - kwarc, K - katoit, A - anhydryt, C - kalcyt, O - ortoklaz

Fig. 2. XRD patterns of the concrete samples with different metahalloysite content, T - tobermorite, Q - quartz, K - katoite, A - anhydrite, C - calcite, O - orthoclase

jego udziału w spoiwie. W przypadku próbki z dodatkiem 2,5% metahaloizytu wytrzymałość była nieznacznie większa od próbki referencyjnej. Natomiast zastąpienie 5% cementu metahaloizitem spowodowało zwiększenie wytrzymałości o 11%. Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie o 15% miały natomiast próbki z dodatkiem 7,5% i 10% metahaloizytu.

Współczynnik przewodności cieplnej próbek betonowych mieścił się w granicach $0,137 \div 0,139 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ i był właściwy dla odmiany 500 ABK. Największy współczynnik przewodzenia ciepła miała próbka z 10% dodatkiem metahaloizytu.

3.2. Jakościowy skład fazowy próbek

Dyfraktogramy próbek betonu z różną zawartością metahaloizytu pokazano na rysunku 2. Dyfraktogramy próbek betonowych z dodatkiem metahaloizytu są typowe dla betonu komórkowego. We wszystkich próbkach stwierdzono występowanie głównych refleksów tobermorytu [$28,97^\circ$, $7,82^\circ$, $29,96^\circ$ i $50,14^\circ$]. Ich intensywność rosła wraz ze wzrostem dodatku metahaloizytu, jednak w przypadku największej jego zawartości w próbce MH10, intensywność ta była najmniejsza. W próbce tej występował także refelek katoitu o niewielkiej intensywności.

W celu wyjaśnienia różnej wytrzymałości na ściskanie próbek dokonano szczegółowej obserwacji głównego refeleksu tobermorytu [rysunek 3]. Wykazała ona, że refelek o największej intensywności występuje w próbce MH 7,5, która ma również największą wytrzymałość na ściskanie. Jednakże taką samą wytrzymałość miała próbka MH10, z najmniejszą intensywnością refeleksu tobermorytu. Z pewnością jest to związane z innymi czynnikami, które mają wpływ na wytrzymałość badanego betonu komórkowego (15).

the density of autoclaved aerated concrete should not exceed $\pm 50 \text{ kg/m}^3$ from declared value.

The compressive strength of concrete samples with metahalloysite were changing with an increase in percentage of this additive in the binder. In the case of concrete sample with 2.5% of metahalloysite, the compressive strength was a slightly higher, compared to the reference sample [MH 0]. The cement replacement by 5% of metahalloysite caused the compressive strength increase of 11%. An increase of compressive strength by 15% was obtained for samples with 7.5% and 10% of metahalloysite addition.

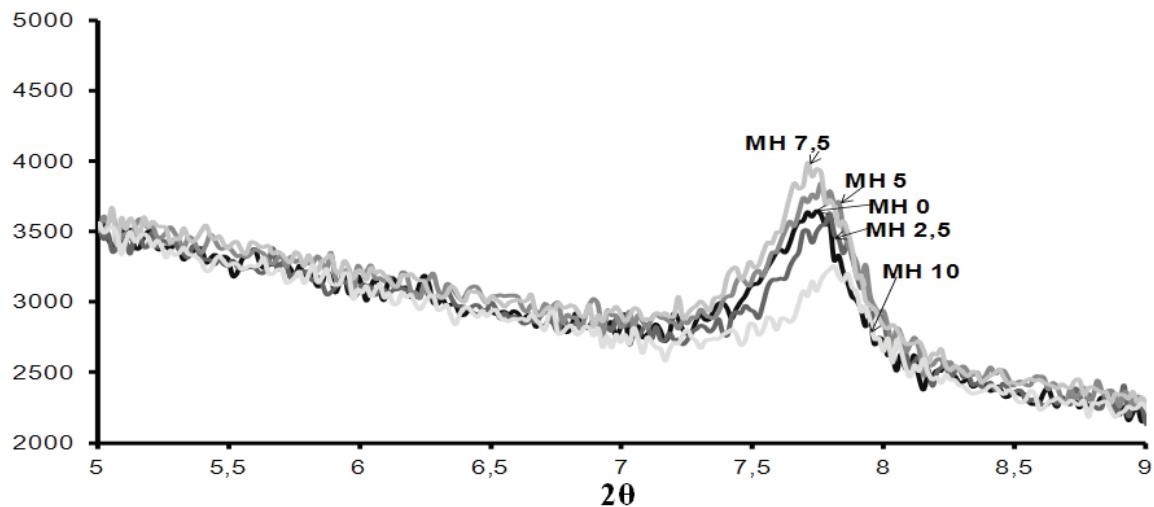
Thermal conductivity coefficient for concrete samples was in the range of $0.137 \div 0.139 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and it is proper for 500 class of AAC. The highest value of thermal conductivity coefficient was obtained for the sample with 10% of metahalloysite addition.

3.2. Qualitative phase composition

The XRD patterns of the samples with different metahalloysite addition are shown in Fig. 2.

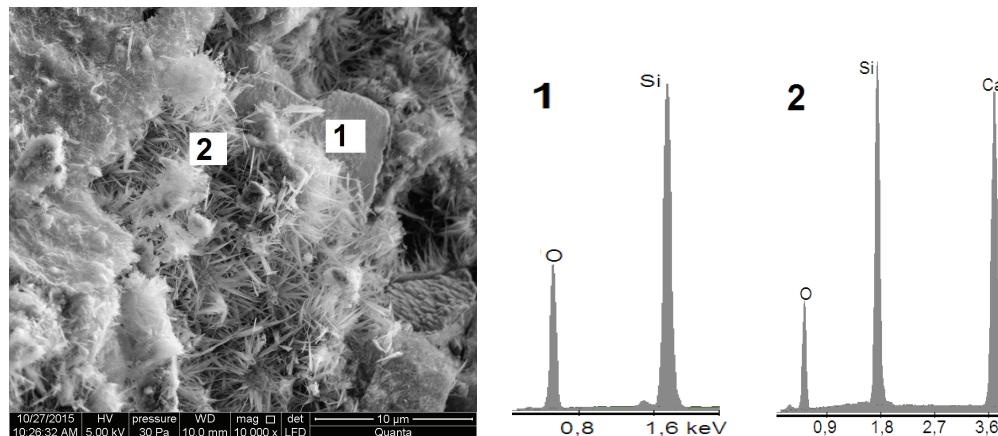
The XRD patterns of the concrete samples with metahalloysite addition are typical for AAC. The main peaks of tobermorite [28.97° , 7.82° , 29.96° and 50.14°] in all samples are present. Their intensities are increasing with metahalloysite addition, however, for its highest content i.e. MH10, are the lowest. In this sample the peak of katoite of very low intensity was appearing.

The detailed examination of the main tobermorite peak intensity, [Fig. 3] was in order to explain the differences in compressive strength of concrete samples. This analysis has shown that the highest peak intensity has the sample MH 7.5, which has also the highest compressive strength. However, the same compressive



Rys. 3. Dyfraktogramy w zakresie kątów 2θ $7,5^{\circ}$ — 9° próbek betonu z różną zawartością metahaloizytu

Fig. 3. X-ray diffraction patterns in the range of the angles 2θ of $7,5^{\circ}$ — 9° of autoclaved aerated concrete with different metahalloysite content



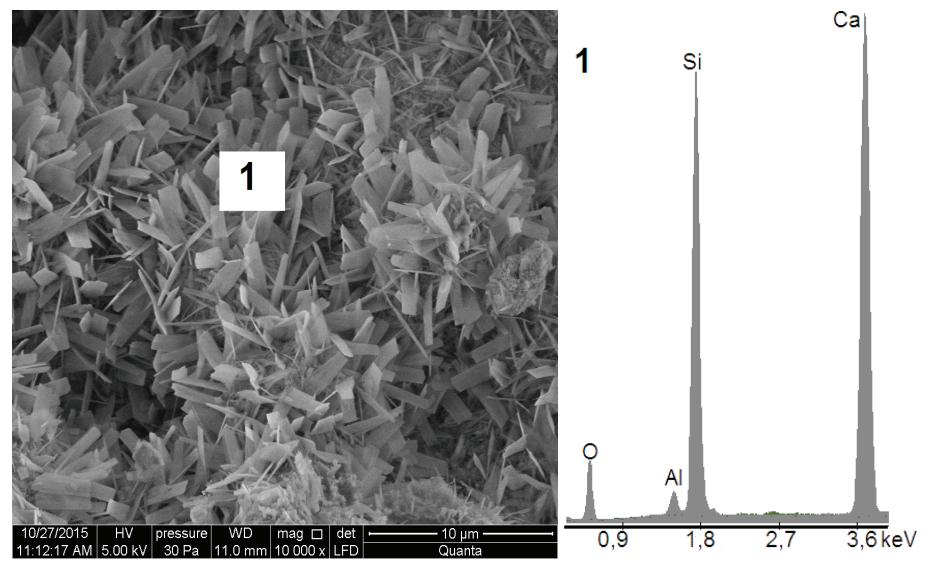
Rys. 4. Mikrostruktura próbki referencyjnej [MH 0], 1) mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1, 2) mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2

Fig. 4. Microstructure of reference sample [MH 0], 1) EDS in point 1, 2) EDS in point 2

3.3. Mikrostruktura

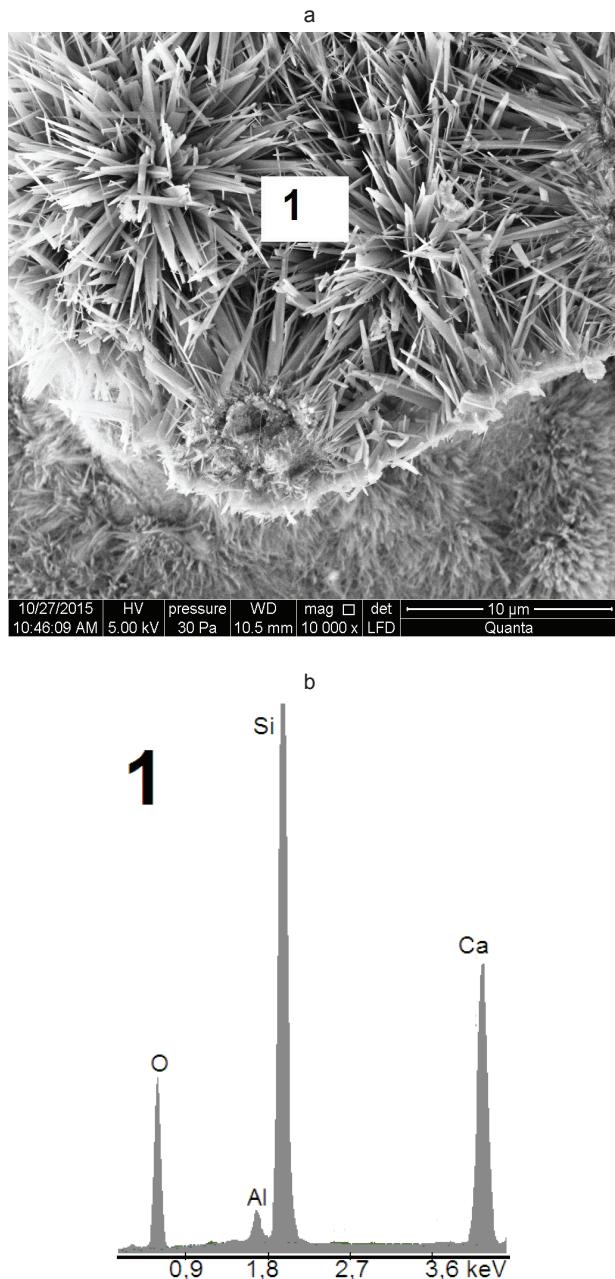
Na rysunkach 4-7 przedstawiono przykładowe mikrostruktury próbek betonu wraz z mikroanalizami rentgenowskimi, otrzymane pod elektronowym mikroskopem skaningowym. W próbce referencyjnej stwierdzono dużą zawartość fazy C-S-H w postaci włóknistych kryształów o małym stosunku C/S, której mikroanalizę pokazano na rysunku 4.2. Próbka ta zawiera również dużo ziaren kwarcu, którego przykład pokazano w punkcie 1, a jego mikroanalizę rentgenowską na rysunku 4.1.

Mikrostruktura próbki z 5% dodatkiem metahaloizytu zawiera dużo kryształów tobermorytu, występującego w postaci krótkich blaszek [rysunek 5]. Tobermoryt ten ma w swojej strukturze jony glinu [mikroanaliza rentgenowska na rysunku 5].



Rys. 5. Mikrostruktura próbki MH 5, b) mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1

Fig. 5. Microstructure of the sample MH 5, b) EDS in point 1

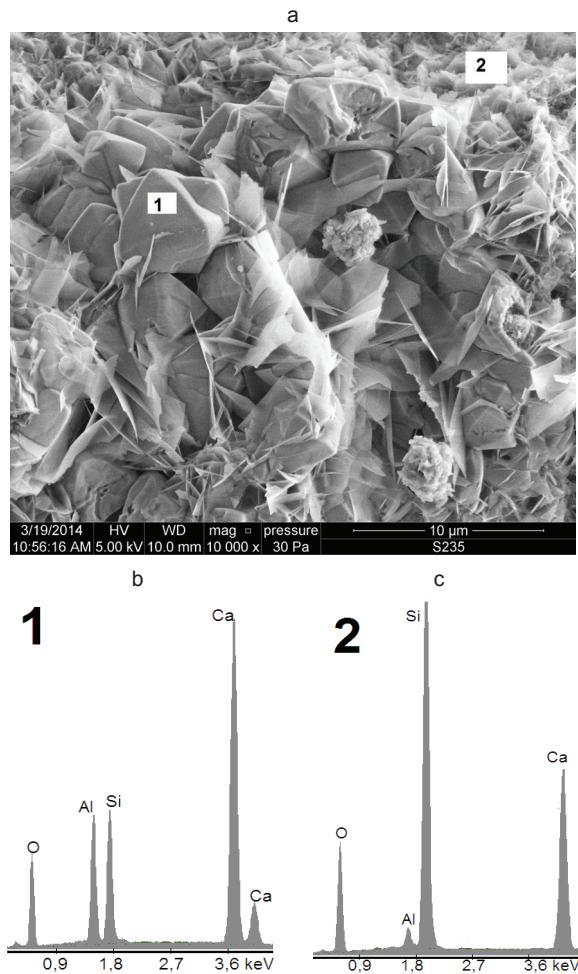


Rys. 6. a) Mikrostruktura próbki MH 7,5, b) mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1

Fig. 6. a) Microstructure of sample MH 7.5, b) EDS in point 1

Próbka z dodatkiem 7,5% metahaloizytu ma bardzo zbliżoną mikrostrukturę [rysunek 6], jednak kryształy tobermorytu mają w tym przypadku nieco inną morfologię i tworzą bardziej wydłużone blaszki.

Obserwacje pod mikroskopem skaningowym wykazały, iż dominującymi produktami w próbce MH10 są hydrogranat z szeregu hibschit-katoit o wzorze $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{3-x}](\text{OH})_{4x}$ [$x=1,5 \div 3$ katoit, $x=0,2 \div 1,5$ hibschit] oraz tobermoryt [mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2, rysunek 7]. Jak stwierdził Diamond (16), pierwsza faza pojawia się, gdy stosunek molowy $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ przekroczy 0,15. Inni badacze wykazali natomiast, że katoit powstaje pierwszy, przed tobermorytem (17-21). Mikroanaliza w punkcie 1 na rysunku 7b, wykazała dużą zawartość glinu, odpowiednią dla tego hydrogranatu.



Rys. 7. a) Mikrostruktura próbki MH 10, b) mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1, c) mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2

Fig. 7. a) Microstructure of the sample MH 10, b) EDS in point 1, c) EDS in point 2

strength has also the sample MH 10 with the lowest tobermorite peak intensity. Evidently, it is caused by others factors which are influencing the strength of this aerated concrete (15).

3.3. Microstructure

The microstructure examples coupled with EDS are shown in Figs. 4-7. The sample MH 0 has high content of C-S-H phase needles with low C/S ratio, which EDS is shown in Fig. 4.2. This sample is also rich in quartz which is typical for AAC and an example is shown as point 1 and EDS in Fig. 4.1.

The microstructure of sample with 5% of metahalloysite addition is reach in tobermorite crystals of plates morphology [Fig. 5]. This tobermorite contains in its structure aluminium ions [EDS in Fig. 5].

Very similar microstructure has the sample with 7.5% of metahalloysite [Fig. 6], however, the tobermorite crystals have a little different morphology, forming more elongated plates.

The observations under the scanning electron microscope indicated that dominant products in sample MH10 was hydrogranet, from the series of hibschite-katoite, with the formula

4. Omówienie wyników badań

Wyniki badań wykazały, że metahaloizyt może być stosowany do produkcji betonu komórkowego, jako zamiennik cementu. Dodatek metahaloizytu zastępującego cement wpływa na mikrostrukturę, skład fazowy oraz właściwości fizyczne próbek betonowych. Intensywność refleksów tobermorytu jest większa w próbkach z dodatkiem metahaloizytu wynoszącym od 2,5% do 7,5% masy cementu. Wytrzymałość na ściskanie próbek betonowych z dodatkiem 5% oraz 7,5% metahaloizytu jest wyraźnie większa w porównaniu do próbki odniesienia [MH 0]. Zastąpienie cementu przez metahaloizyt w ilości 7,5% [próbka MH 7,5] spowodowało zwiększenie wytrzymałości o 15%. Dalsze zwiększanie zawartości metahaloizytu w spoiwie nie powoduje wzrostu wytrzymałości na ściskanie próbek betonu, a próbka MH10 ma taką samą wytrzymałość jak próbka MH7,5, jednak intensywność refleksów tobermorytu jest w przypadku tej próbki znacznie mniejsza.

Natomiast w próbce MH10 powstał hydrogranat, a tobermoryt miał mniejszą zawartość glinu [rysunek 7, mikroanaliza w punkcie 2]. Jak stwierdzili Matsui i in. (15), na wytrzymałość betonu komórkowego wpływa wiele różnych czynników. Zatem, do wyjaśnienia ich wpływu, konieczne jest wykonanie dalszych badań.

Wyniki badań właściwości fizycznych betonu komórkowego z różną zawartością metahaloizytu wykazały, że najkorzystniejsze właściwości miała próbka z 7,5% dodatkiem metahaloizytu, zastępującego cement w spoiwie.

Literatura / References

1. G. Zapotoczna-Sytek, S. Balkovic, Autoklawizowany beton komórkowy, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
2. M. Jatymowicz, J. Siejko, G. Zapotoczna, Technologia autoklawizowanego betonu komórkowego, Wydawnictwo ARKADY, Warszawa 1979.
3. N. Narayanan, K. Ramamurthy, Structure and properties of aerated concrete: a review., *Cem. Concr. Comp.*, **22**, 321 (2000).
4. N. Narayanan, K. Ramamurthy, Microstructural investigations on aerated concrete, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 457 (2000).
5. J. Małolepszy, Ł. Gołek, Wpływ mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego na właściwości mieszanki betonu komórkowego, Dni Betonu, s. 965, Wisła 2004.
6. K. Łaskawiec, P. Gębarowski, G. Zapotoczna-Sytek, J. Małolepszy, Zastosowanie popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych do produkcji betonów komórkowych, *Cement Wapno Beton*, **79**, 14 (2012).
7. I. Demir, M. Savaş, H. Yaprak, O. Doğan, G. Özal, Wpływ sepiolitu na właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego, *Cement Wapno Beton*, **82**, 359 (2015).
8. A. Łagosz, P. Szymański, P. Walczak, Wpływ własności popiołów lotnych na właściwości z autoklawizowanego betonu komórkowego, V Międzynarodowa Konferencja dotycząca Autoklawizowanego Betonu Komórkowego, s. 117, Bydgoszcz 2011.
9. D. S. Klimesh, A. Ray, Autoclaved cement-quartz pastes with metakaolin additions, *Adv. Cem. Based Materials*, **7**, 109 (1998).

$\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{3-x}](\text{OH})_{4x}$ [$x = 1.5 \div 3$ katoite, $x = 0.2 \div 1.5$ hibschite] and tobermorite [EDS, point 2 in Fig. 7]. As Diamond stated (16), the hydrogarnet is formed when molar ratio $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ exceeds 0.15. Other authors found that katoite is crystallizing first, before tobermorite (17-21). EDS in point 1 in Fig. 7b is showing the high aluminium content, appropriate for this hydrogarnet.

4. Summary

The test results have shown that metahalloysite can be used in autoclaved aerated concrete production, as cement replacement. The metahalloysite addition has the influence on the microstructure, phase composition and properties of the autoclaved concrete. The intensity of tobermorite peaks for samples with metahalloysite addition from 2.5% to 7.5% replacing cement are higher. The compressive strength of concrete samples with 5% and 7.5% of metahalloysite addition is noticeably higher than the reference sample [MH 0]. Replacement of 7.5% of cement by metahalloysite [sample MH 7.5] caused the highest increase in compressive strength by 15%. Further increase in metahalloysite content in binder did not cause the compressive strength increase and the sample MH 10 has the same strength as MH 7.5, but the intensity of tobermorite peaks was much lower.

However, in the sample MH 10 hydrogarnet phase was formed and tobermorite has had lower content of aluminium [Fig. 7, EDS point 2]. As Matsui et al. (15) were stating that are many factors influencing the AAC strength. Thus for their influence explaining further experiments must be undertaken.

The physical properties examination of concrete samples with variable metahalloysite addition has shown that the best results were obtained for sample with 7.5% metahalloysite addition, which was replacing cement in the binder.

10. D. S. Klimesh, A. Ray, DTA-TG study of the CaO-SiO₂-H₂O and CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O systems under hydrothermal conditions, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **56**, 27 (1999).
11. Matsui et al., In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, Cem. Concr. Res., **41**, 510 (2011).
12. D. S. Klimesh, A. Ray, DTA-TG evaluations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system treated hydrothermally, Thermochimica Acta, **334**, 115 (1999).
13. L. Stoch, Minerale i laste. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
14. S. Guggenheim et al., Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy, Clays and Clay Minerals, **54**, 761 (2006).
15. K. Matsui, A. Ogawa, J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, Influence of addition of Al compound and gypsum on tobermorite formation in autoclaved aerated concrete studied by *in situ* X-ray diffraction, Cement Wapno Beton, special issue, 3 (2011)
16. S. Diamond, Material Research and Society Symposium Proceedings, **2** (1981).
17. D. S. Klimesh, A. Ray, Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-SiO₂-H₂O system, Cem. Concr. Res., **28** (9), 1309 (1998).
18. D. S. Klimesh, A. Ray, Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving, Cem. Concr. Res., **28**, 317 (1998).
19. R. Siauciunas, A. Baltusnikas, Influence of SiO₂ modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, Cem. Concr. Res., **33**, 1789 (2003).
20. C. A. Rios, C. D. Williams, M. A. Fullen, Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system: A comparative study, App. Clay Science, **43**, 228 (2009).
21. D. S. Klimesh, A. Ray, Hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in unstirred metakaolin-lime-quartz slurries, Cem. Concr. Res., **28**, 1109 (1998).