

Milena Pavlíková¹, Tomáš Brtník², Martin Keppert¹, Robert Černý¹

¹ Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic

² Department of Steel and Timber Structures, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic

Wpływ metakaolinitu, jako częściowego zamiennika cementu, na właściwości zapraw wysoko-wartościowych

Effect of metakaolin as partial Portland-cement replacement on properties of high performance mortars

1. Wstęp

Dodatek drobno zmielonych materiałów zwanych dodatkami mineralnymi lub uzupełniającymi materiałami wiążącymi do betonu jest powszechną praktyką w nowoczesnej technologii betonu. Najpopularniejsze są popioły lotne i granulowane żużle wielkopiecowe.

Niezależnie od dodatków mineralnych także domieszki chemiczne są niezbędne w nowoczesnej technologii betonu, głównie w celu poprawy urabialności mieszanki betonowej i zmniejszenia stosunku w/c. Ujmując rzecz historycznie stosowanie domieszek jest równie stare jak sama technologia betonu. Rzymianie stosowali tłuszcze roślinne, mleko i krew do poprawy właściwości betonu. Niektóre z tych materiałów organicznych były prawdopodobnie dodawane w celu poprawy urabialności betonu, natomiast krew (hemoglobina) jest bardzo skutecznym środkiem napowietrzającym, poprawiającym odporność na zamrażanie i rozmrażanie (1).

Systematyczne badania domieszek chemicznych rozpoczęły się wraz z zastosowaniem środków napowietrzających w latach trzydziestych (1930), kiedy dodawano łój z byków i otrzymany beton miał znacznie większą odporność na zamrażanie i rozmrażanie (2). Dzisiaj nowoczesne betony zawierają co najmniej jedną lub więcej domieszek.

1. Introduction

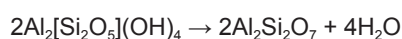
The application of finely ground solid materials, called mineral additions or supplementary cementing materials in the concrete production is an established practice in modern technology. The most popular are fly ash and granulated blastfurnace slag.

Independently of mineral additions also the chemical admixtures are indispensable in the current concrete technology, chiefly to increase the mix workability and decrease the water to cement ratio. Historically, the use of admixture is almost as old as concrete itself. The Romans applied animal fat, milk, and blood to improve their concrete. Some of these organic materials were probably added to improve the concrete workability, while blood (hemoglobin) is a very effective air-entraining agent, improving freezing - thawing resistance. (1).

The systematic study of chemical admixtures began with the introduction of air-entraining agents in the 1930s, where the beef tallow was used and the resulting concrete was much more resistant to freezing and thawing action (2). Most modern concretes contain one or more admixtures in their compositions.

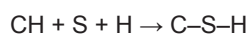
Dodatek mineralnych materiałów pochodzenia wulkanicznego do wapna hydraulicznego stosowany przez Greków, którzy stosowali popiół wulkaniczny z wyspy Santorini. Rzymianie wykorzystali i rozwinęli grecką technologię stosując popioły pochodzące z różnych źródeł. Termin „pucolana” pochodzi od nazwy miasta Puccoli, położonego w zatoce neapolitańskiej, które było źródłem cennych osadów popiołu wulkanicznego (tufu) z góry Wezuwiusza. Nazwa ta jest obecnie stosowana do określenia materiału glinokrzemianowego, który może występować w rozdrobnionej formie lub po zmieleniu do mialkości cementu.

Rzymianie stosowali przepaloną glinę w formie rozdrobnionych płytek ceramicznych jako substytut popiołu wulkanicznego, a dodatek ten powrócił do budownictwa w formie metakaolinitu. Metakaolinit jest wypalonym kaolinitem w temperaturze pomiędzy 500 a 850°C to jest w temperaturze wyższej od dehydroxylacji.

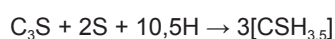


Dodatki mineralne stosowano w różnych celach, w pierwszym rzędzie w celu zastąpienia cementu oraz dla polepszenia urabialności mieszanki betonowej lub poprawy trwałości stwardniałego betonu. Dodatki mineralne są przyjazne dla środowiska nie tylko z tego względu, że odpady zamienia się w wartościowe produkty, lecz także ze względu na zmniejszenie zużycia energii i emisji CO₂, związanej z produkcją betonu.

Mineralne dodatki oddziałują chemicznie z hydratyzującym cementem portlandzkim modyfikując mikrostrukturę zaczynu (3). Główny składnik pucolany, bezpostaciowa lub szklista krzemionka, reaguje z wodorotlenkiem wapnia z utworzeniem uwodnionego krzemianu wapniowego.



Skład C-S-H nie różni się zbytnio od tej fazy utworzonej w trakcie hydratacji cementu portlandzkiego, jednak w przypadku bardzo reaktywnej pucolany o dużej zawartości krzemionki (metakaolinit) stosunek C/S jest inny, bliski 1,0 a H/S jest nieco niższy, co wskazuje na bezpośrednią reakcję pucolanową z alitem:

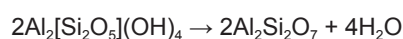


Małe ilości reaktywnego glinu w pucolanie zwykle podstawiają krzem w fazie C-S-H. W przypadku metakaolinitu, który zawiera znaczne ilości reaktywnej krzemionki, mogą zajść dalsze reakcje prowadzące do utworzenia uwodnionych glinianów wapniowych, na przykład C₄AH₁₃ lub ettringitu. Dokładny skład uwodnionych glinianów wapniowych zależy od rodzaju pucolany; a w przypadku metakaolinitu możliwe jest także powstawanie uwodnionego gehlenitu.

Reakcja pucolanowa przebiega z podobną szybkością jak hydratacja C₂S, ciepło reakcji wynosi około – 12 kJ/mol. Dodatek pucolanowy obniża początkowe ciepło twardnienia cementu i zmniejsza początkową wytrzymałość, jednak nie wytrzymałość po dłuższym czasie (4). W związku z tym, że pucolana odgrywa także rolę mikrowypełniacza, porowatość zaczynu ulega zmniejszeniu.

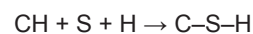
The addition of naturally occurring materials of volcanic origin to hydraulic lime was known to the Greeks, who used a volcanic ash from the island of Santorin. The Romans adopted and extended the Greek technology using ash from a variety of sources. The name “pozzolana” is a corruption of Pozzuoli, a town in the Bay of Naples that was the source of a highly prized deposit of weathered ash (tuff) from Mt. Vesuvius. The name is now applied to any reactive aluminosilicate material, must either occur in a finely divided state or be ground to cement fineness.

Burned clay was used by the Romans in the form of a pulverized broken tile in pottery as a substitute for volcanic ash, and this material has now returned to the construction site in the form of metakaolin. Metakaolin is burnt kaolinite at temperatures between 500 – 850°C, i.e. above the temperature of kaolinite dehydroxylation

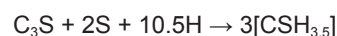


The mineral additions are used for a variety of purposes, primarily to replace cement and to improve the durability of hardened concrete. Mineral additions are environmentally friendly not only because waste products are turned into valuable materials, but also because energy consumption and CO₂ emissions associated with concrete production are reduced.

The mineral additions interact chemically with the hydrating Portland cement to form a modified paste microstructure (3). Major component of pozzolana, the amorphous or glassy silica, reacts with calcium hydroxide being the product of calcium silicates hydrolysis:



The composition of C-S-H is not very different from that formed within regular hydration of Portland cement, however, in the case of very reactive pozzolanas of high silica content (metakaolin), the C/S ratio is significantly different being close to 1.0, and the H/S ratio is slightly lower, which indicates a secondary pozzolanic reaction:



Small quantities of reactive alumina in pozzolana generally substitute silica in the structure of C-S-H. In the case of metakaolin, which contains appreciable quantities of reactive alumina, a separate set of reactions can occur, leading to the calcium aluminate hydrates formation, for example C₄AH₁₃ or ettringite. The exact composition of the calcium aluminate hydrates depends on the particular pozzolana and in the case of metakaolin also gehlenite hydrate may be formed.

The pozzolanic reaction has kinetics similar to the slow rate of hydration of C₂S, the reaction heat is about -12 kJ/mol. The pozzolana addition lowers the amount of early heat evolution and reduces early strength, but not long-term strength (4). Since pozzolana plays also a role of microfiller, the porosity of the paste is reduced, resulting in higher strength and durability in comparison with a plain paste after the comparable time of hardening.

szeniu, co pociąga za sobą wzrost wytrzymałości i trwałości w porównaniu z zaczynem bez dodatków mineralnych.

Wpływ metakaolinitu jako zamiennika cementu portlandzkiego na wytrzymałość na ściskanie betonu był badany na przykład przez Wilda i innych (5). Stwierdzili oni, że korzystny stopień zastępowania cementu wynosi 15-20% oraz, że beton zawierający metakaolinit osiąga dużą wytrzymałość na ściskanie po 2 tygodniach hydratacji, która jest wyższa niż betonu bez dodatków. Korzystny wpływ metakaolinitu na wytrzymałość we wczesnym okresie, została potwierdzona ostatnio przez Cassagnabere i innych (6), w przypadku obróbki parą. Poon i inni (7) wykazali, że metakaolinit wpływa korzystnie nie tylko na wytrzymałość na ściskanie, lecz także na porowatość, która maleje w przypadku większego dodatku tej pucolany. Prowadzi to do zmniejszenia szybkości penetracji chlorków do betonu, co jest bardzo korzystne dla trwałości betonu. Boddy i inni (8) oraz Courard i inni (9) także stwierdzili korzystny wpływ dodatku metakaolinitu na dyfuzję chloru. Zastąpienie cementu na poziomie 10-15% jest zalecane (9) jako optymalny dodatek w celu ograniczenia korozji zapraw cementowych.

Niniejsza praca omawia badania wpływu dodatku metakaolinitu o dużej reaktywności pucolanowej do dwóch rodzajów cementu portlandzkiego. Wpływ metakaolinitu na właściwości drobnoziarnistych mieszanek betonowych badano w oparciu o pomiary wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie po 28 dniach, a także badania gęstości, gęstości nasypowej i porowatości stwardniałych zapraw.

2. Materiały i przygotowanie próbek

2.1. Cement i kruszywa

Stosowano dwa rodzaje cementów portlandzkich (CEM I 42,5 R i 52,5 N) w ilości 440 kg/m³. CEM I 42,5 R pochodził z cementowni Mokra, a CEM I 52,5 N z cementowni Radotin. Właściwości fizyczne i chemiczne cementów podano w tablicy 1.

Piasek kwarcowy 0,2 mm pochodził z zakładu Brněnské písky Inc., filia Bratčice, należącego do grupy Heidelberg Cement. Krzywą ziarnową piasku pokazano na rysunku 1.

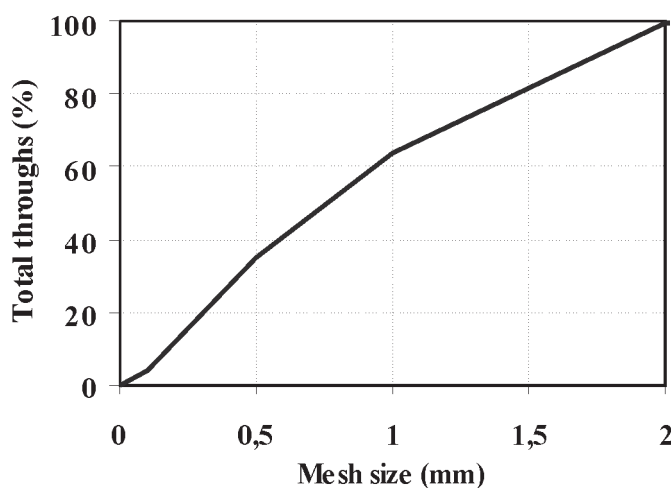
Table 1 / Tablica 1

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTÓW PROPERTIES OF CEMENTS

| Physical properties Właściwości fizyczne | Unit/Jednostki | CEM I 42.5 R | CEM I 52.5 N |
|---|--------------------|--------------|--------------|
| Specific surface Powierzchnia właściwa | m ² /kg | 332 | 376 |
| Water demand/Wodożądność | % | 29.0 | 29.6 |
| Initial setting time/Początek wiązania | min. | 205 | 168 |
| Final setting time/Koniec wiązania | min. | 267 | 224 |
| Volume stability/Stałość objętości | mm | 1.0 | 1.0 |
| Chemical properties Właściwości chemiczne | Unit | CEM I 42.5 R | CEM 52.5 N |
| L.O.I. | % | 1.23 | 3.34 |
| Insoluble fraction Części nierozpuszczalne | % | 3.24 | 1.47 |
| SO ₃ | % | 2.83 | 2.78 |
| Cl | % | 0.050 | 0.049 |
| K ₂ O | % | 0.92 | 0.78 |
| Na ₂ O | % | 0.13 | 0.09 |
| Na ₂ O eq. | % | 0.73 | 0.60 |

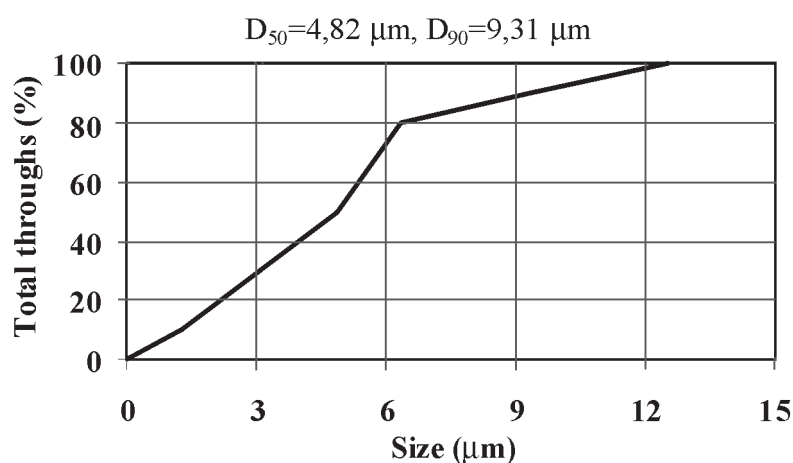
The effect of metakaolin as Portland cement replacement on the compressive strength of concrete was studied for instance by Wild et al. (5). They observed that the optimum replacement level is 15 – 20% and that the compressive strength of metakaolin concrete features a peak in the first 2 weeks of hydration where it is about 30% higher than in concrete without any replacement. The positive effect of metakaolin on early age strength was proved recently by Cassagnabere et al. (6) under steam curing conditions. Poon et al.

(7) showed that metakaolin has a positive effect not only on compressive strength but also on porosity which is reduced with increasing metakaolin replacement. It leads to a lower rate of chloride penetration through the concrete which is beneficial with respect to durability of concrete. Boddy et al. (8) and Courard et al. (9) realized a positive effect of metakaolin replacement on chloride diffusion as well. The replacement level of 10 – 15% was recommended in (9) as optimum for suppression of salt attack on cement mortar.



Rys. 1. Krzywa ziarnowa piasku

Fig. 1. Particle size distribution of the used sand



Rys. 2. Skład ziarnowy metakaolinitu MEFISTO K05

Fig. 2 Particle size distribution of metakaolin MEFISTO K05

Table 2 / Tablica 2

SKŁAD CHEMICZNY METAKAOLINITU MEFISTO K05

CHEMICAL COMPOSITION OF METAKAOLIN MEFISTO K05

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MgO | CaO | L.O.I. | Moisture Wilgość | Specific surface Powierzchnia właściwa |
|--------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------|--------|---------------------|---|
| % by mass/% masowy | | | | | | | | | m ² /g |
| 58.7 | 38.5 | 0.90 | 0.72 | 0.50 | 0.38 | 0.20 | 1.67 | 0.48 | 13.1 |

2.2. Metakaolinit

Metakaolinit MEFISTO K05 dostarczył zakład České lupkové závody Inc., Nové Strašecí. Jego skład ziarnowy zawierał się w przedziale od 3 do 5 µm (rysunek 2). Skład chemiczny metakaolinitu podano w Tablicy 2.

2.3. Superplastyfikator

Stosowano superplastyfikator polikarboksylowy firmy Woerment FM 794, wprowadzając go do mieszanki o stosunku woda/cement 0,33 w ilości 1,0 do 2,0% masy spoiwa.

2.4. Skład mieszanki

Przygotowano mieszanki zaprawowe z dodatkiem i bez metakaolinitu oznaczono odpowiednio RM i CM. Ich skład podano w tablicach 3 i 4.

2.5. Przygotowanie próbek

Zaprawy przygotowano w mieszarce laboratoryjnej mieszając je przez 3 minuty i następnie zagęszczając na stoliku wibracyjnym. Zaprawy zaformowano w formach o wymiarach 40x40x160 mm. Po dwóch dniach beleczki rozformowano i umieszczono na 28 dni w środowisku o dużej wilgotności.

The present work reports on the investigations of the effect of high pozzolana active metakaolin addition to two types of Portland cements. The influence of metakaolin on properties of fine – grained concrete mixtures was followed by testing of flexural and compressive strength (28 days old samples), density, bulk density, and porosity of hardened mortars.

2. Materials and samples preparation

2.1. Cement and aggregates

Two types of Portland cement (CEM I 42.5 R and 52.5 N) were added in the amount of 440 kg/m³. CEM I 42.5 R was produced by Českomoravský cement Mokrý, CEM I 52.5 N by Českomoravský cement Radotín. The physical and chemical properties of both cements are given in Table 1.

The quartz sand of fraction 0/2 mm was produced by Heidelberg Cement Group, Brněnské písky Inc., affiliate Bratčice. The grain – size distribution curve of the applied sand is shown in Fig. 1.

Table 3 / Tablica 3

SKŁAD ZAPRAW ODNIESIENIA BEZ METAKAOLINITU

COMPOSITION OF REFERENCE MORTARS WITHOUT METAKAOLIN

| Mortar Zaprawa | Cement CEM I | FM SP 794 % | w/c | Cement g | Aggregate Kruszywo 0/2 g |
|-------------------|-----------------|----------------------|------|-------------|--------------------------------|
| RM I | 42.5 R | 1.0 | 0.33 | 450 | 1350 |
| RM II | 42.5 R | - | 0.45 | 450 | 1350 |
| RM III | 42.5 R | - | 0.55 | 450 | 1350 |
| RM IV | 52.5 N | 1.0 | 0.33 | 450 | 1350 |
| RM V | 52.5 N | - | 0.45 | 450 | 1350 |
| RM VI | 52.5 N | - | 0.55 | 450 | 1350 |

2.2. Metakaolin

Metakaolin MEFISTO K05 was delivered by České lupkové závody Inc., Nové Strašecí. Its average particle size was in the interval of 3 to 5 µm (Fig. 2). The chemical composition of metakaolin is given in Table 2.

2.3. Superplasticizer

Polycarboxylate superplasticizer Woerment FM 794 was used in the mixtures with water/cement ratio 0.33 in the amount of 1.0 and 2.0% of binder mass.

Table 4 / Tablica 4

SKŁAD ZAPRAW Z CZĘŚCIOWYM ZASTĄPIENIEM CEMENTU METAKAOLINITEM

COMPOSITION OF MORTARS WITH A PARTIAL CEMENT REPLACEMENT BY METAKAOLIN

| Material Zaprawa | Cement CEM I | Metakaolin Metakaolinit % | FM SP 794 % | w/c | Cement g | Metakaolin Metakaolinit g | Aggregates Kruszywo 0/2 g |
|---------------------|-----------------|------------------------------|----------------------|------|----------|---------------------------------|---------------------------------|
| CM1 | 52.5 N | 5 | - | 0.45 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM2 | 52.5 N | 10 | - | 0.45 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM3 | 52.5 N | 15 | - | 0.45 | 382.5 | 67.5 | 1350 |
| CM4 | 52.5 N | 5 | - | 0.55 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM5 | 52.5 N | 10 | - | 0.55 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM6 | 52.5 N | 15 | - | 0.55 | 382.5 | 67.5 | 1350 |
| CM7 | 42.5 R | 5 | - | 0.45 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM8 | 42.5 R | 10 | - | 0.45 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM9 | 42.5 R | 15 | - | 0.45 | 382.5 | 67.5 | 1350 |
| CM10 | 42.5 R | 5 | - | 0.55 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM11 | 42.5 R | 10 | - | 0.55 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM12 | 42.5 R | 15 | - | 0.55 | 382.5 | 67.5 | 1350 |
| CM13 | 52.5 N | 5 | 1.0 | 0.33 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM14a | 52.5 N | 10 | 1.0 | 0.33 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM14b | 52.5 N | 10 | 2.0 | 0.33 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM15a | 52.5 N | 15 | 1.0 | 0.33 | 382.5 | 67.5 | 1350 |
| CM15b | 52.5 N | 15 | 2.0 | 0.33 | 382.5 | 67.5 | 1350 |
| CM16a | 42.5 R | 5 | 1.0 | 0.33 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM16b | 42.5 R | 5 | 2.0 | 0.33 | 427.5 | 22.5 | 1350 |
| CM17 | 42.5 R | 10 | 2.0 | 0.33 | 405.0 | 45.0 | 1350 |
| CM18 | 42.5 R | 15 | 2.0 | 0.33 | 382.5 | 67.5 | 1350 |

3. Metody badań

3.1. Podstawowe właściwości fizyczne

Z właściwości fizycznych oznaczano masę nasypową, gęstość, porowatość otwartą. Każdą próbkę suszono w 110°C w celu usunięcia większej części wody związanej fizycznie, aż do osiągnięcia stałej masy. Gęstość nasypową ρ_b (kg/m³) oznaczano metodą grawimetryczną zgodnie z normą ČSN EN 1936 i obliczano ze wzoru:

$$\rho_b = \frac{m_s}{V_b} \quad [1]$$

gdzie:

m_s – masa wysuszonej próbki, kg

V_b – objętość nasypowa, m³

Dokładność oznaczenia gęstości nasypowej wynosiła $\pm 3\%$.

Gęstość ρ (kg/m³) oznaczano za pomocą piknometru helowego Pycnomatic ATC. Atomy helu są bardzo małe; mogą wnikać nawet do najmniejszych porów. Helowy piknometr oznacza rzeczywistą objętość próbki V (m³), która jest wykorzystywana do obliczeń gęstości z równania:

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad [2]$$

2.4. Mix composition

Cement mortar mixes without and with metakaolin, denoted as RM and CM, respectively, were prepared. Tables 3 and 4 present the exact composition.

2.5. Samples preparation

The tested mixes were prepared using laboratory mixing machine with forced rotation for 3 minutes and then compacted on the jolting table. Each mix was cast in standard moulds, with dimension 40 x 40 x 160 mm. After two days all bars were demoulded and then cured for 28 days in the air of high relative humidity at 20±1°C.

3. Experimental methods

3.1. Basic physical properties

Among the basic properties, the bulk density, matrix density and open porosity were measured. Each sample was dried in a drier at 110°C to remove majority of the physically bound water and to achieve constant mass. Bulk density ρ_b (kg/m³) was determined by the gravimetric method according to the standard ČSN EN 1936 and equation:

Gęstość znaleziona z wykorzystaniem piknometru helowego jest bardzo bliska do rzeczywistej gęstości badanego materiału.

Porowatość p (%) obliczano wykorzystując gęstość ρ i gęstość nasypową ρ_b :

$$p = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho}\right) \cdot 100 \quad [3]$$

Dokładność wynosiła $\pm 3\%$.

3.2. Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość na rozciąganie oznaczano zgodnie z normą ČSN EN 196-1 – Metody badania cementu, część 9.2., przy użyciu maszyny wytrzymałościowej FP 100 z dokładnością $\pm 2\%$. Obciążenie wzrastało równomiernie, a wytrzymałość na rozciąganie R_f (MPa) obliczano z równania:

$$R_f = \frac{1.5F_f l}{b^3} \quad [4]$$

gdzie:

b – długość przekroju poprzecznego próbki, mm, (w tym przypadku 40 mm)

F_f – maksymalne obciążenie, N

l – odległość rolek podporowych, mm

Wytrzymałość na ściskanie oznaczano zgodnie z normą ČSN EN 196-1 – Metody badań cementu, część 9.3., przy użyciu maszyny wytrzymałościowej ED 60, szybkość przyrostu siły była stała. Dokładność pomiaru obciążenia wynosiła $\pm 0,5\%$. Wytrzymałość na ściskanie R_c obliczano zgodnie ze wzorem:

$$R_c = \frac{F_c}{A_p} \quad [5]$$

gdzie:

F_c – maksymalne obciążenie, N

A_p – powierzchnia poddana obciążeniu, mm² (1600 mm² w tych badaniach)

3.3. Porozymetria rtęciowa

Pomiary wykonywano na aparacie Pascal 140 i 440 (Thermo, Włochy) w zakresie ciśnienia od 0,01 do 390 MPa. Napięcie powierzchniowe rtęci wynosiło 480 mNm⁻¹, kąt zwilżania przyjęto 130°.

4. Wyniki doświadczeń i dyskusja

Podstawowe właściwości badanych zapraw podano w tablicach 5 i 6. Każdy wynik jest średnią z pięciu pomiarów. Wszystkie pomiary przeprowadzono w warunkach kontrolowanych w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$ i $30 \pm 5\%$ wilgotności względnej.

Rodzaj cementu wpływa na masę właściwą zapraw tylko w przypadku próbek odniesienia; masa właściwa zapraw z cementu CEM I 52,5 N była znacznie większa. W przypadku zapraw

$$\rho_b = \frac{m_s}{V_b} \quad [1]$$

where:

m_s – mass of dried sample, kg,

V_b – bulk volume, m³,

Bulk density was determined with accuracy $\pm 3\%$.

Density ρ (kg/m³) was determined with the helium pycnometer Pycnomatic ATC. Helium atoms are very small and thus can penetrate even very small pores. Helium pycnometer determines the real volume of the sample V (m³), which is used for density calculation according to the following equation:

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad [2]$$

Density determined by helium pycnometry is very close to the real matrix density of the studied material.

Porosity p (%) was calculated using density ρ and bulk density ρ_b .

$$p = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho}\right) \cdot 100 \quad [3]$$

The accuracy was $\pm 3\%$.

3.2. Mechanical properties

Flexural strength was determined according to the standard ČSN EN 196-1 – Methods of cement testing, part 9.2, using mechanical testing machine FP 100 with measuring accuracy $\pm 2\%$. The load was increased evenly and flexural strength R_f (MPa) was calculated according to the equation:

$$R_f = \frac{1.5F_f l}{b^3} \quad [4]$$

where:

b -- length of the specimen's cross section side, mm (40 mm in this paper),

F_f – maximum load, N

l – distance of supporting rollers, mm

Compressive strength was determined according to the standard ČSN EN 196-1 – Methods of cement testing, part 9.3. The measurement was carried out by the hydraulic testing machine ED 60. The load was increased evenly. The accuracy of the load measurement was $\pm 0.5\%$. The compressive strength R_c was calculated according to the equation:

$$R_c = \frac{F_c}{A_p} \quad [5]$$

where:

F_c -- maximum load, N,

A_p -- effective area, mm², (1600 mm² in this paper).

z metakaolinitem podobnego wpływu nie stwierdzono (z wyjątkiem CM4, która miała większą masę właściwą). Także zawartość metakaolinitu nie miała w tym przypadku większego znaczenia.

Różnice w zmierzonych masach nasypowych i porowatości były większe. Najmniejszą porowatość znaleziono w zaprawach o małym w/c (0,33) i dodatku 10 i 15% metakaolinitu oraz 2% superplastyfikatora. Metakaolinit nie tylko był aktywnym dodatkiem pucolanowym, lecz również stanowił mikrowypełniacz: porowatości zapraw odniesienia (w/c = 0,33) były prawie takie same jak w przypadku zapraw z dodatkiem metakaolinitu i z wyższym w/c. Wpływ ilości superplastyfikatora (1 lub 2%) na porowatość stwierdzono w przypadku zapraw CM16A i CM16B (cement CEM I 42,5 R), w przypadku których większy dodatek domieszki spowodował spadek porowatości o 10%. W przypadku zapraw z cementu CEM I 52,5 N wpływ ten był mniejszy od 3%.

Tablica 6 / Table 6

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW, W KTÓRYCH CZĘŚĆ CEMENTU ZASTĄPIONO METAKAOLINITEM
BASIC PARAMETERS OF MORTARS WITH PARTIAL CEMENT REPLACEMENT BY METAKAOLIN

| Mortar Zaprawa | Cement CEM I | Metakaolin Metakaolinit % | FM SP 794 % | w/c | ρ kg/m ³ | ρ_b kg/m ³ | p % |
|----------------|--------------|---------------------------|-------------|------|--------------------------|----------------------------|-------|
| CM16a | 42.5 R | 5 | 1.0 | 0.33 | 2560.9 | 1969.4 | 23.1 |
| CM16b | 42.5 R | 5 | 2.0 | 0.33 | 2573.2 | 2215.5 | 13.9 |
| CM17 | 42.5 R | 10 | 2.0 | 0.33 | 2540.7 | 2199.7 | 13.4 |
| CM18 | 42.5 R | 15 | 2.0 | 0.33 | 2514.9 | 2198.4 | 12.6 |
| CM7 | 42.5 R | 5 | - | 0.45 | 2512.2 | 2042,0 | 18.7 |
| CM8 | 42.5 R | 10 | - | 0.45 | 2492.5 | 1986.8 | 20.3 |
| CM9 | 42.5 R | 15 | - | 0.45 | 2452.3 | 2047.1 | 16.5 |
| CM10 | 42.5 R | 5 | - | 0.55 | 2515.9 | 1988.4 | 21.0 |
| CM11 | 42.5 R | 10 | - | 0.55 | 2470.1 | 1987.1 | 19.6 |
| CM12 | 42.5 R | 15 | - | 0.55 | 2441.8 | 2001.5 | 18.0 |
| CM13 | 52.5 N | 5 | 1.0 | 0.33 | 2544.1 | 2197.8 | 13.6 |
| CM14a | 52.5 N | 10 | 1.0 | 0.33 | 2474.2 | 2137.6 | 13.6 |
| CM14b | 52.5 N | 10 | 2.0 | 0.33 | 2536.8 | 2257.5 | 11.0 |
| CM15a | 52.5 N | 15 | 1.0 | 0.33 | 2511.4 | 2178.0 | 13.3 |
| CM15b | 52.5 N | 15 | 2.0 | 0.33 | 2522.6 | 2227.8 | 11.7 |
| CM1 | 52.5 N | 5 | - | 0.45 | 2510.6 | 2065.9 | 17.7 |
| CM2 | 52.5 N | 10 | - | 0.45 | 2479.0 | 2047.1 | 17.4 |
| CM3 | 52.5 N | 15 | - | 0.45 | 2521.3 | 2043.3 | 19.0 |
| CM4 | 52.5 N | 5 | - | 0.55 | 2720.9 | 2008.6 | 26.2 |
| CM5 | 52.5 N | 10 | - | 0.55 | 2455.2 | 2013.0 | 18.0 |
| CM6 | 52.5 N | 15 | - | 0.55 | 2500.9 | 2029.5 | 18.9 |

Table 5 / Tablica 5

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW BEZ METAKAOLINITU
BASIC PARAMETERS OF REFERENCE MORTARS WITHOUT METAKAOLIN

| Mortar Zaprawa | Cement CEM I | FM SP 794 % | w/c | ρ kg/m ³ | ρ_b kg/m ³ | p % |
|----------------|--------------|-------------|------|--------------------------|----------------------------|-------|
| RM I | 42.5 R | 1.0 | 0.33 | 2113.5 | 1726.7 | 18.3 |
| RM II | 42.5 R | - | 0.45 | 2135.7 | 1689.2 | 20.9 |
| RM III | 42.5 R | - | 0.55 | 2096.4 | 1683.7 | 19.7 |
| RM IV | 52.5 N | 1.0 | 0.33 | 2493.8 | 1983.1 | 20.5 |
| RM V | 52.5 N | - | 0.45 | 2523.8 | 1962.1 | 22.3 |
| RM VI | 52.5 N | - | 0.55 | 2546.8 | 1964.9 | 22.8 |

3.3. Mercury intrusion porosimetry (MIP)

The measurement was performed by the Pascal 140 and 440 (Thermo, Italy) in a pressure range 0.01 kPa to 390 MPa. Surface tension of mercury was 480 mNm⁻¹, contact angle was assumed to be 130°.

tension of mercury was 480 mNm⁻¹, contact angle was assumed to be 130°.

4. Experimental results and discussion

The basic parameters of studied mortars are summarized in Tables 5 and 6. Each number represents the average of five measured values. The measurements of all parameters took place in controlled climatic conditions at 25±2°C and 30±5% relative humidity.

The type of cement had a systematic effect on mortars density for the reference mortars only; the density of mortars with CEM I 52.5 N was significantly higher. For the mortars with metakaolin a similar effect was not observed (except for CM4 with higher density). Also the amount of metakaolin also was not a decisive factor for density values.

Differences of measured bulk densities and porosities were more significant. The lowest porosity was determined in the mortars with low w/c (0.33) and 10 to 15% of metakaolin and 2% of superplasticizer. Metakaolin was active not only as a pozzolanic addition but also as a microfiller; porosities of reference mortars (w/c = 0.33) were about of the same value as in the case of mortars with added metakaolin and higher w/c. Effect of superplasticizer dosage (1 or 2%) on porosity was detected in mortars CM16A and CM16B (cement CEM I 42.5 R) where the higher dose of superplasticizer led to decrease of porosity

Table 7 / Tablica 7

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ZAPRAW Z CEMENTU CEM I 42,5 R
MECHANICAL PROPERTIES OF MORTARS FROM CEMENT CEM I 42.5 R

| Mortar Zaprawa | Metakaolin Metakaolinit % | w/(c+b) | Compressive Strength Wytrzymałość na ściskanie MPa | Flexural strength Wytrzymałość na rozciąganie MPa |
|-------------------|---------------------------------|---------|--|---|
| RM I | 0 | 0.33 | 76.40 | 8.97 |
| CM16 A | 5 | 0.33 | 60.47 | 8.37 |
| CM16 B | 5 | 0.33 | 74.99 | 10.30 |
| CM17 | 10 | 0.33 | 74.08 | 11.67 |
| CM18 | 15 | 0.33 | 75.98 | 12.08 |
| RM II | 0 | 0.45 | 55.64 | 4.64 |
| CM7 | 5 | 0.45 | 66.95 | 7.04 |
| CM8 | 10 | 0.45 | 70.89 | 6.89 |
| CM9 | 15 | 0.45 | 62.53 | 7.43 |
| RM III | 0 | 0.55 | 44.98 | 5.31 |
| CM10 | 5 | 0.55 | 48.46 | 6.39 |
| CM11 | 10 | 0.55 | 52.29 | 5.94 |
| CM12 | 15 | 0.55 | 53.47 | 5.93 |

Light grey background means 1% of superplasticizer, dark grey 2% of superplasticizer.

Jasnoszare tło oznacza 1% SP, ciemnoszare 2%.

Właściwości mechaniczne zbadano po 28 dniach dojrzewania. Wyniki zebrano w tablicach 7 i 8.

Nie stwierdzono wpływu większego dodatku superplastifikatora na wytrzymałość na ściskanie i otrzymane wyniki nie pozwalają na żadne uogólnienia, natomiast bardzo korzystnie poprawił on urabialność mieszanek. Z tego względu wybrano dodatek 1% w przypadku zapraw jako uzasadniony z uwagi na cenę tej domieszki.

Wpływ ilości dodanego metakaolinitu na wytrzymałość na ściskanie nie zaznaczył się tylko wyraźniej w przypadku próbek z cementu CEM I 42,5 R i w/c = 0,33. We wszystkich innych przypadkach wytrzymałość na ściskanie uległa zwiększeniu przy dodatku 10% lub 15% metakaolinitu jako zamiennika cementu. Z tego względu zastąpienie 10% cementu metakaolinitem można traktować jako korzystne rozwiązanie z punktu widzenia wytrzymałości na ściskanie.

Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie ze wzrostem w/c było znaczne, w zakresie 20-40%. Wybór stosunku w/c = 0,33 był więc uzasadniony jeżeli weźmie się pod uwagę jakość stwardniałej zaprawy i tylko nieco większe wymagania w zakresie technologii produkcji zapraw.

Rodzaj cementu okazał się bardzo ważnym czynnikiem. Zaprawy z cementu CEM I 52,5 N osiągnęły we wszystkich przypadkach większą wytrzymałość na ściskanie niż z cementu CEM I 42,5 R. Ten wpływ zaznaczył się

by 10% absolutnie. In the mortars of cement CEM I 52.5 N this effect was less than 3%.

Mechanical properties were tested after 28 days of curing. The results are summarized in Tables 7 and 8.

The effect of a higher amount of superplasticizer which positively affected the mix workability on the compressive strength was not direct and the obtained results did not allow any generalizations to be made. Therefore, it seemed reasonable to choose 1% dosage for the final mix, considering the price.

The amount of metakaolin as a parameter influencing the compressive strength was not important for the samples made of cement CEM I 42.5 R with w/c = 0.33 only. In all other cases the compressive strength increased up to 10% or 15% of metakaolin as a cement replacement. So, the replacement of 10% of cement by metakaolin could be considered a safe solution from the point of view of compressive strength where the effect of metakaolin was always positive.

The decrease of compressive strength with increasing w/c was quite remarkable, in the range of 20-40%. The value of w/c = 0.33 was then an apparent solution, taking into account the quality of the hardened mixture on one side and the only slightly higher demands on the technology on the other.

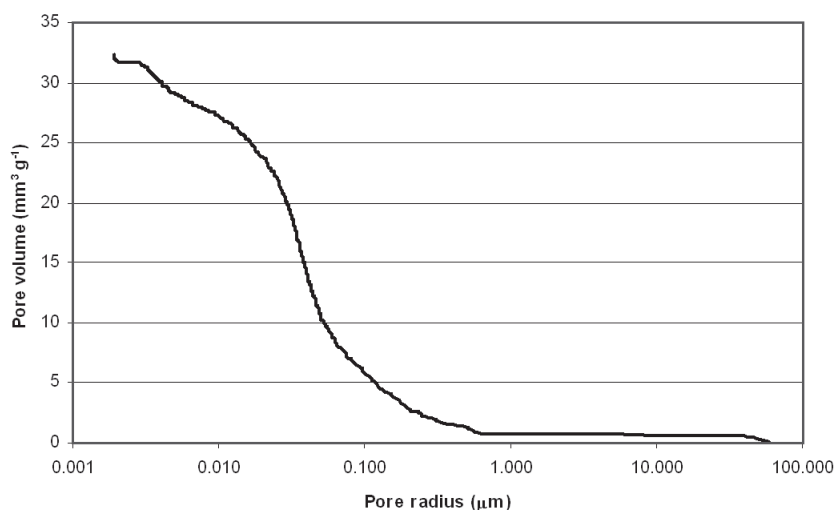
Table 8 / Tablica 8

WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW Z CEMENTU CEM I 52,5 N
MECHANICAL PROPERTIES OF MORTARS FROM CEMENT CEM I 52.5 N

| Material Zaprawa | Metakaolin Metakaolinit % | w/(c+b) | Compressive Strength Wytrzymałość na ściskanie MPa | Flexural strength Wytrzymałość na rozciąganie MPa |
|---------------------|---------------------------------|---------|--|---|
| RM IV | 0 | 0.33 | 76.97 | 10.87 |
| CM13 | 5 | 0.33 | 77.61 | 14.79 |
| CM14 A | 10 | 0.33 | 82.96 | 16.93 |
| CM15 A | 15 | 0.33 | 83.16 | 16.60 |
| CM14 B | 10 | 0.33 | 81.11 | 16.00 |
| CM15 B | 15 | 0.33 | 77.56 | 13.63 |
| RM V | 0 | 0.45 | 64.05 | 7.63 |
| CM1 | 5 | 0.45 | 64.20 | 8.19 |
| CM2 | 10 | 0.45 | 69.26 | 8.19 |
| CM3 | 15 | 0.45 | 71.51 | 9.37 |
| RM VI | 0 | 0.55 | 52.11 | 7.35 |
| CM4 | 5 | 0.55 | 49.42 | 7.46 |
| CM5 | 10 | 0.55 | 59.14 | 7.29 |
| CM6 | 15 | 0.55 | 61.43 | 7.54 |

Light grey background means 1% of superplasticizer, dark grey 2% of superplasticizer.

Jasnoszare tło oznacza 1% SP, ciemnoszare 2%.



Rys. 3. Sumaryczna objętość porów w próbce CM14A

Fig. 3. Cumulative pore volume of material CM14A

wyraźniej przy $w/c = 0,33$. W przypadku zapraw rokujących osiągnięcie lepszych właściwości, o których wspomnianych wcześniej, przyrost wytrzymałości na ściskanie wyniósł 10%.

Wpływ metakaolinitu na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu jest większy niż na wytrzymałość na ściskanie; wzrost sięgał 50%. Także zwiększenie w/c zaznacza się wyraźniejszym spadkiem wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu niż na ściskanie, nawet do 60%. Wpływ superplastyfikatora i rodzaju cementu na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu był podobny jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie.

Biorąc pod uwagę poprawę właściwości zapraw z jednej strony i spodziewany wzrost ceny spowodowany stosowaniem większej ilości metakaolinitu i superplastyfikatora z drugiej; mieszanka CM14A może być rozpatrywana jako najbardziej obiecująca z punktu widzenia właściwości mechanicznych i porowatości. Została ona przygotowana z cementu portlandzkiego CEM I 52,5 N, przy czym 10% cementu zostało zastąpione metakaolinitem, a wskaźnik w/c wyniósł 0,33 oraz 1% superplastyfikatora dodano w celu poprawy właściwości reologicznych mieszanki. Rozkład porów w tej zaprawie pokazano na rysunku 3. Wyniki potwierdziły, że zaprawa CM14A była dostatecznie zwarta (sumaryczna objętość porów wynosiła $32,3 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), matryca zawierała pory żelowe natomiast udział porów kapilarnych był pomijalnie mały. Zapowiada to małą szybkość transportu wody i w konsekwencji dobrą trwałość. Przebieg krzywych intruzji/ekstruzji wskazuje na znaczną zawartość porów o kształcie „butelki atramentu”.

5. Wnioski

Zbadano wpływ metakaolinitu jako dodatku pucolanowego do zapraw o wysokich właściwościach. Beton wysokowartościowy wytwarza się zwykle o stosunku w/c od 0,25 do 0,4 stąd zastosowano $w/c = 0,33$, jako wartość podstawową. Przygotowano również mieszanki o wyższym w/c (0,45 i 0,55) bowiem spodziewano się lepszych właściwości reologicznych i urabialności bez konieczności

The type of cement was found to be a very important parameter. The mortars of CEM I 52.5 N achieved in most cases higher compressive strengths than those with CEM I 42.5 R. This effect was more pronounced for $w/c = 0.33$. For the most prospective mortars from the point of view of the previously mentioned parameters the increase of compressive strength was approximately 10%.

The effect of metakaolin on flexural strength was more pronounced than on compressive strength; the increase was up to 50%. Also, the increase of w/c was manifested by a more remarkable decrease of flexural strength than compressive strength, up to 60%. The effects of the superplasticizer and type of cement were for flexural strength similar to compressive strength in a qualitative way.

Taking into account the improvement of the properties of mortars on one hand and the expected increase of price due to the use of higher amounts of metakaolin and superplasticizer on the other, the mix CM14A could be considered as the most promising material with respect to its mechanical properties and porosity. It was prepared using Portland cement CEM I 52.5 N, 10% of cement was replaced by metakaolin, the value of w/c was 0.33, and 1% of superplasticizer was used to improve the rheological properties of the mixture. The pore size distribution of this mortar is shown in Fig. 3 in the form of a cumulative curve. The results proved that the mortar CM14A was sufficiently compact (total pore volume was $32.3 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). The matrix contained gel pores while the content of capillary pores was negligible. This promises low water transport rate and, consequently, good durability properties. The shape of intrusion/extrusion record indicated a high content of “ink-bottle pores”.

5. Conclusions

The effect of metakaolin as a pozzolanic addition in high performance cement mortars was studied. High performance concrete is commonly produced with $w/c = 0.25 - 0.4$, hence $w/c = 0.33$ was used as the basic value. The mixtures with higher w/c (0.45 and 0.55) were prepared as well because better rheology and workability without any need of plasticizer were expected. The preparation technology was subject of optimization, taking into consideration the improvement of the properties of mortars on one hand and the expected increase of price due to the use of higher amounts of metakaolin and superplasticizer on the other. The amount of metakaolin as a partial Portland cement replacement, the type of cement and amount of superplasticizer were the main variables, basic physical properties and mechanical properties served as the decision criteria. The main results can be summarized as follows:

- The experimental results confirmed that low w/c , thus using superplasticizer, was a necessity when a high performance mortar was to be prepared, regardless of the use of metakaolin.

ści stosowania plastyfikatora. Technologia produkcji została także zoptymalizowana w celu poprawy właściwości zapraw, a także mając na uwadze spodziewany wzrost kosztów, ze względu na stosowanie większego dodatku metakaolinitu i superplastyfikatora. Głównymi zmiennymi była ilość metakaolinitu jako zamiennika cementu portlandzkiego, rodzaj cementu i zawartość superplastyfikatora, a właściwości fizyczne zapraw stanowiły kryteria wyboru. Główne wyniki można podsumować następująco:

- Stosowanie niskiego stosunku w/c, a więc dodatek superplastyfikatora był konieczny w przypadku wytwarzania zapraw o wysokich właściwościach, niezależnie od stosowania metakaolinitu. Zaprawy z większym stosunkiem w/c nie spełniały wymagań w zakresie właściwości mechanicznych.
- Częściowe zastąpienie cementu metakaolinitem pozwala na poprawę wytrzymałości na ściskanie o 10%, a na rozciąganie przy zginaniu o 50%. Wpływ metakaolinitu okazał się we wszystkich przypadkach korzystniejszy w odniesieniu do wytrzymałości na rozciąganie, co ma korzystne znaczenie szczególnie w przypadku budowy dróg. Zastąpienie 10-15% cementu metakaolinitem wydaje się optymalne, natomiast zaprawy, w których zastąpiono 10% cementu wykazywały lepsze właściwości i poprawa występowała w regularniejszym stopniu.
- Rodzaj cementu okazał się bardzo ważnym czynnikiem. Zaprawy z cementu CEM I 52,5 N osiągnęły w większości przypadków większą wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie niż uzyskane z cementu CEM I 42,5R. Wpływ ten zaznaczał się wyraźniej przy w/c = 0,33.
- Wpływ większego dodatku superplastyfikatora na porowatość był zawsze korzystny, jednak wzrost tak wytrzymałości na ściskanie jak i na rozciąganie nie był zbyt duży. Z tego względu wydaje się, że wybór 1% domieszki jest rozsądny, jeżeli weźmie się pod uwagę koszt zaprawy.

The mortars with higher w/c did not meet the required values of mechanical properties.

- The partial replacement of cement by metakaolin enabled the authors to improve the compressive strength up to 10% and flexural strength up to 50%. The effect of metakaolin was in all cases more significant for flexural strength, which is favorable in road construction, in particular. Replacement of 10–15% of cement by metakaolin seemed to be the optimum, while the mortars with 10% replacement featured more improved parameters and the improvement was observed more regularly.
- The type of cement was found to be a very important parameter. The mortars from CEM I 52.5 N achieved in most cases higher compressive and flexural strength than those with CEM I 42.5 R. This effect was more pronounced for w/c = 0.33.
- The influence of a higher amount of superplasticizer on the porosity was always positive but for both the compressive and flexural strength its effect was negligible. Therefore, it seemed reasonable to choose 1% dosage, considering the price of the mix.

Acknowledgements

This research has been supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, under project No ME 08009.

Literatura / References

1. S. Mindess, J. F. Young, D. Darwin, Concrete. Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ, 2003.
2. J. R. Jones, Metakaolin as a Pozzolanic Addition to Concrete. Structure and Performance of Cements, Spon Press, London, pp. 372-398, 2002.
3. F. Massazza, Properties and Application of Natural Pozzolanas Structure and Performance of Cements, Spon Press, London, pp. 326-352, 2002.
4. S. L. Sarkar, S. N. Ghosh, Mineral Admixtures in Cement and Concrete. Vol. 4, Progress in Cement and Concrete, ABI Books, New Delhi, India, 1993.
5. S. Wild, J. M. Khatib, A. Jones, Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 26, pp. 1537 – 1544, 1996.
6. F. Cassagnabere, G. Escadeillas, M. Mouret, Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. Construction and Building Materials, Vol. 32, pp. 775 – 784, 2009.
7. C. S. Poon, S. C. Kou, L. Lam, Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. Construction and Building Materials, Vol. 20, pp. 858 – 865, 2006.
8. A. Boddy, R. D. Hooton, K. A. Gruber, Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin. Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp. 759 – 765, 2001.
9. L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, R. Degeimbre, Durability of mortars modified with metakaolin. Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp. 1473 – 1479, 2003.