

**Michal Bačuvčík<sup>1</sup>, Ivan Janotka<sup>1,2</sup>, Eva Smrčková<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Building Testing and Research Institute, Bratislava, Slovakia

<sup>2</sup>Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Bratislava, Slovakia

## **Betony o dużej wytrzymałości z cementu portlandzkiego z dodatkiem metakaolinu uzyskanego z piasków kaolinowych ze złoża w pobliżu Lučenec na Słowacji**

### **High - strength concrete from Portland cement with addition of metakaolin obtained of kaolin sand from deposit near Lučenec in Slovakia**

**Słowa kluczowe:** Słowa klucze: cement, piasek kaolinowy, metakaolin, beton wysokowartościowy

**Keywords:** cement, kaolin sand, metakaolin, high performance concrete

#### **1. Wstęp**

Światowa produkcja cementu w 2013 roku wynosiła około 4 miliardy ton (1). Do produkcji tony cementu portlandzkiego (OPC) zużywa się około 4,2 GJ energii, emitując przy tym do atmosfery około 0,8-1,0 tony dwutlenku węgla (2). Roczna produkcja cementu odpowiada za około 5-8% antropogenicznej emisji CO<sub>2</sub> (3). Nie dziwi więc, że obecnie pojawia się coraz więcej rozwiązań mających na celu zmniejszenie zużycia energii oraz produkcji „ekologicznych” cementów. Z tego powodu uboczne produkty z innych przemysłów lub naturalne składniki mineralne są stosowane jako dodatki do cementu, zastępując cement portlandzki w betonie (4-6). Cementownie produkują cementy wieloskładnikowe zawierające różne dodatki mineralne, a szczególnie krzemionkowe popioły lotne, granulowane żużle wielkopiecowe, metakaolin (MK), diatomity, a nawet pyły krzemionkowe, pomimo ich wysokiej ceny (7). Materiały te są określane mianem pucolan (8-16). Obecne wiadomości na temat MK skupiają się na właściwościach pucolanowych komercyjnie dostępnych metakaolinów o dużej czystości oraz ich wpływie na hydratację cementów i właściwości betonów.

#### **1. Introduction**

World cement production was represented approximately 4 billion tonnes in 2013 (1). About 4.2 GJ energy is required to produce 1 tonne of ordinary Portland cement (OPC), resulting in approximately 0.8 - 1.0 tonne of carbon dioxide emission to the atmosphere (2). Global annual production of cement accounts for about 5 - 8% of the global anthropogenic CO<sub>2</sub> emission (3). It is not surprising that in recent times there has been a lot of interest in the development of less energy consuming and more ecological cements. To this respect, industrial by-products or natural mineral additives can be used as supplementary cementitious materials (SCM), replacing OPC in concrete (4-6). Cement plants produce blended cements containing various mineral additives such as siliceous fly ash, granulated blast furnace slag, metakaolin (MK), diatomite and even silica fume, because the last one is expensive (7). These materials are specified as pozzolanas (8-16). The current knowledge on MK is dominantly focused on the pozzolanic behaviour of high - purity commercial MK and its effect on cement hydration and concrete properties.

Zadowalające informacje o stosowaniu kaolinów o małej zawartości kaolinitu w technologii betonów są rzadkie. Badiogiannis i in. (17) badali efekt zastosowania czterech MK, otrzymanych z kaolinów o różnej zawartości kaolinitu, która wahała się pomiędzy 38 a 52%. Wynikiem ich pracy było stwierdzenie, że zamiana piasku metakaolinem powoduje wzrost wytrzymałości betonów po wszystkich okresach dojrzewania w stosunku do próbek referencyjnych. W przypadku gdy metakaolin zastępował cement, zwiększenie wytrzymałości występowało dopiero po 2 dniach. Badiogiannis i in. (18) udowodnili, że ubogi metakaolin może mieć dobre właściwości pucolanowe i można go stosować do produkcji betonów dobrej jakości. Dalsze badania są jednak wymagane i wydają się obiecujące.

W tej sytuacji wydają się interesujące badania słowackiego kaolinu o małej zawartości kaolinitu wynoszącej około 50%, jako surowca do produkcji MK. Ilościowy skład fazowy metakaolinu określono rentgenograficznie stosując program Rock Jock (19). Ze względu na jednakową zawartość piasku i kaolinitu w próbce, surowiec ten nazwano „piaskiem kaolinowym” i taka nazwa będzie stosowana w dalszej części artykułu.

Oszacowane roczne wydobycie piasku kaolinowego w Wyśnym Petrovecu przekraczają 2 miliony ton. Materiał ten po obróbce termicznej, nie nadaje się dla przemysłu ceramicznego ani szklarskiego (20). W poprzednich pracach (21, 22) badano metakaolin otrzymany z piasków kaolinowych pochodzących z tego złoża, po prażeniu przez godzinę w 650°C. W badaniach tych oszacowano po raz pierwszy reaktywność pucolanową metakaolinów dodawanych do cementu portlandzkiego. Badania przeprowadzono na zaczynach, przy stałym stosunku w/c równym 0,5.

Na podstawie otrzymanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

- właściwości pucolanowe badanego metakaolinitu są porównywalne z komercyjnie dostępnymi metakaolinitami oraz lepsze od powszechnie stosowanych w przemyśle cementowym krzemionkowych popiołów lotnych. Ich zastosowanie daje lepszą wytrzymałość zapraw po długim okresie twardnienia, próbki z większą zawartością metakaolinitu o drobniejszym uziarnieniu wykazywały lepsze właściwości pucolanowe,
- zaczyny cementowe z dodatkiem metakaolinu odpowiadały modelowi Herschel-Bulkley’a, w zależności od zawartości metakaolinitu wzrost progu ścinania zaczynów cementowych sześciokrotnie przewyższał wartość osiąganą przez cementy referencyjne (22), prawdopodobnie metakaolin z większą powierzchnią właściwą dawał większy wzrost progu ścinania,
- na podstawie badań mikrokalorymetrycznych stwierdzono, że dodatek metakaolinu produkowanego z piasku kaolinowego, zawierającego mniej niż 40% masowych kaolinitu, zastępującego cement portlandzki w spoiwie wydłuża okres indukcji o około 2 godziny
- i zmniejsza maksymalną ilość wydzielonego ciepła; dla porównania dodatek piasku metakaolinowego zawierającego więcej niż 40% masowych metakaolinitu skraca znacznie okres

Satisfactory information concerning the use of poor kaolins in concrete technology is still rare. Badiogiannis et al. (17) studied the effect of four MKs, produced from kaolin with kaolinite content between 38% and 52% by mass, on cement hydration and found that when MK replaces sand, higher strength than OPC concrete are obtained at all ages, up to 90 days. When MK replaces cement, its positive effect on concrete strength generally can appear after 2 days. However, Badiogiannis et al. (18) have shown that poor metakaolin can be highly reactive pozzolanic material, which can be used for concrete production and has excellent performance. Although deeper investigations are required; their exploitation seems to be promising.

This situation makes interesting the examination of Slovakian poor kaolin, with kaolinite contents up to 50% by mass, as raw material for MK production. The quantitative mineralogical composition of metakaolin was determined by X-ray diffraction analysis, applying the Rock Jock program (19). Due to about the approximate equal share of sand and kaolin, this raw material was called “metakaolin sand”, which is also used in this study.

Calculated annual supplies of kaolin sand in Vyšný Petrovec are slightly higher than 2 million tonnes. This material is not suitable for ceramic and glass industry, after thermal treatment (20). In the previous works metakaolin obtained from poor kaolin sand from aforementioned deposit, heated for hour at 650°C, were studied (21, 22). The aim of these studies was to assess for the first time the pozzolanic reactivity of this metakaolin added to composite Portland cement and examined in form of paste with constant water to binder ratio of 0.5. Based on the results of a series of tests, the following conclusions were drawn:

- pozzolanic activity of metakaolin is comparable to commercial metakaolin and higher than that of employed in industry siliceous fly ash, which is increasing mortar strength after longer hardening period; samples with the highest metakaolin content and fineness are showing the highest pozzolanic property;
- composite cement pastes with metakaolin addition fit the Herschel-Bulkley model; depending on the metakaolin contents yield stress value of cement pastes may be increased up to 6 times in comparison to the reference paste of PC, without mineral addition (22), probably the metakaolin with higher specific surface area is increasing the yield stress value;
- calorimetric measurements have shown that the addition of metakaolin produced from kaolin sand, containing less than 40% by mass of kaolinite, replacing OPC as binder is increasing the induction period by 2 hours and decreasing the maximum heat evolution rate; by contrast, the addition of metakaolin sand containing over 40% by mass of metakaolin shortens significantly the induction period and is increasing the maximum heat evolution rate;
- addition of the metakaolin sand reduces the heat released during the hydration process in comparison to the Portland cement paste;
- addition of metakaolin sand is decreasing the strength, and this decrease is higher as the metakaolin sand content increases;

- indukcji i zwiększa ciepło hydratacji,
- dodatek piasku metakaolinowego zmniejsza ciepło hydratacji w porównaniu do zaczynu z cementu portlandzkiego,
- dodatek piasku metakaolinowego zmniejsza wytrzymałość; to zmniejszenie jest proporcjonalne do ilości wprowadzonego dodatku,
- reaktywność pucolanowa piasku metakaolinowego przy stałym w/c równym 0,5 powoduje poprawienie struktury porów, a przepuszczalność betonu maleje.

Dodatek metakaolinu dobrej jakości generalnie zmniejsza urabialność świeżej mieszanki betonowej, w miarę rosnącego zastępowania cementu (23). Powierzchnia właściwa metakaolinu, która jest zazwyczaj większa niż cementu, poprawia wytrzymałość na ściskanie, zginanie i rozciąganie oraz zwiększa moduł elastyczności (24). Poprawa poszczególnych właściwości zależy od stopnia zastępowania cementu metakaolinem (23, 24). Ilość dodawanego superplastyfikatora, wymagana dla osiągnięcia tego samego stopnia ciekłości mieszanki betonowej zawierającej różne dodatki metakaolinu musi być większa w porównaniu do mieszanki referencyjnej. Jednakże w niektórych przypadkach odpowiedni dodatek superplastyfikatora nie ulega znacznemu zwiększeniu. Stwierdzono spadek ciekłości wynoszący od 2 do 32 mm, gdy zastępowanie cementu przez metakaolin wynosiło od 5% do 35% masowych (25). Inne badania wykazują zmiany rozptywu mieszanki z 240 mm do 225 mm, 195 mm do 155 mm dla 0,5%, 10% i 15% zastępowania cementu przez metakaolin (26). Kilka wstępnych prób dodatku różnych ilości MK w przedziale od 5% do 15% masowych dowiodło, że najlepszą zawartością jest 7,5% masowych. Jednakże, niezbędny jest dodatek superplastyfikatora w ilości 0,73% masowych cementu, w celu zapewnienia wymaganej urabialności i wytrzymałości (27).

Stosowanie BWW wzrasta ponieważ wymaga tego przemysł budowlany. Beton ma w inwestycjach budowlanych decydujący wpływ na koszty. Można go często produkować z lokalnych surowców, nawet o miernej jakości. Jednakże obawy o środowisko związane z dużym zużyciem energii i emisją CO<sub>2</sub> w procesie produkcji cementu spowodowały zmniejszenie zużycia cementu dzięki zastosowaniu dodatków mineralnych przy jego produkcji. Obecny kierunek rozwojowy zakłada wytwarzanie betonów przyjaznych dla środowiska o zmniejszonych kosztach, ale o odpowiedniej trwałości. Zwiększona trwałość betonów wysokowartościowych jest spowodowana zmniejszeniem stosunku wodno-cementowego (spoiwowego), w porównaniu do zwykłego betonu. Podczas gdy zwykły beton ma przeważnie stosunek w/c 0,5 w betonie wysokowartościowym stosunek ten powinien wynosić około 0,3. Równocześnie dzięki temu jest on mniej przepuszczalny dla wody. Drugim ważnym czynnikiem mniejszej przepuszczalności tego betonu są właściwości pucolanowe metakaolinu co zmienia korzystnie strukturę porowatości betonu (28). Beton wysokowartościowy z dodatkiem metakaolinu w ilości od 5% do 15% zastępującego cement portlandzki, o stosunku wodno-spoiwowym 0,3 ma rozptyw 100 ± 25 mm i projektowaną wytrzymałość 90 MPa (29). Zastąpienie 10% cementu metakaolinem zapewnia najlepszą

- pozzolanic reactivity of metakaolin sands at the constant water to binder ratio of 0.5 causes pore structure refinement and permeability decreases.

High purity metakaolin addition generally reduces workability of fresh concrete with the increase of cement replacement (23). Metakaolin specific surface area, which is usually higher than that of cement, improves compressive strength, flexural and tensile strength as well as modulus of elasticity (24). The increase of individual properties depends upon replacement level of PC by metakaolin (23, 24). The dosage of superplasticizer, required for the same slump values of fresh concrete mixture containing different addition of metakaolin, must be higher as compared to the reference concrete. However, in certain cases the appropriate dosage of superplasticizer is not much higher. It was found that slump loss was in the range of 2 mm - 32 mm when the cement replacement by metakaolin was in the range of 5% - 35% by mass (25). Other study has reported the slump loss values as 240 mm, 225 mm, 195 mm and 155 mm for 0.5%, 10% and 15% replacement of cement by metakaolin (26). Several preliminary mixture trials with PC replaced by metakaolin in various levels, in the range between 5 % and 15 % by mass, have shown that the best content of metakaolin is 7.5% by mass. However, simultaneously the superplasticizer must be used at 0.73% by mass of cement to give desired workability and strength properties (27).

The high - strength concrete usage is increasing because of the construction industry demand. In all construction works, considering costly issue, concrete is important which governs the total cost of the project. Concrete can generally be produced of locally available ingredients, even of lower mineralogical or chemical purity. However, environmental concerns, stemming from the high energy expense and CO<sub>2</sub> emission associated with cement manufacture have brought about pressures to reduce cement consumption by the use of supplementary cementitious materials. The current trend developments include ecofriendly concretes with reduced costs but prolonged durability. The increased durability of high - strength concrete is caused by much lower water to cement or binder ratios, compared to approximately 40 MPa normal - strength ordinary concretes. While ordinary concrete has water to binder ratio mostly about 0.50, the high - strength alternate needs water to binder ratio of around 0.3. This is the reason, for which it is less permeable opposite to ordinary concrete. The second important reason of the reduced permeability is that the metakaolin has a pozzolanic reactivity bringing positive effects on resulting properties of concrete (28). High - strength concrete with addition of commercial metakaolin of local origin in amounts of 5% to 15% by mass, replacing OPC made with constant water to binder ratio of 0.3 is characterized by slump values of 100 ± 25 mm and target strength up to 90 MPa (29). The 10% by mass replacement is assuring the best compressive strength. Splitting tensile strength and dynamic modulus of elasticity have followed the same trend of compressive strength, showing the highest values at 10% by mass of cement replacement. Metakaolin was found to reduce water permeability, absorption capacity and chloride permeability

wytrzymałość. Wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości dynamicznej wykazują te same zmiany jak wytrzymałość na ściskanie, osiągając największą wartość w przypadku 10% zastąpienia cementu. Stwierdzono, że metakaolin zmniejsza przepuszczalność wody, zmniejsza jej absorpcję, a także przepuszczalność chlorków w miarę zwiększania jego dodatku do betonu. Może być to spowodowane aktywnością pucolanową jak również efektem wypełniacza, którym są drobnych cząstki metakaolinu, przyczyniające się do zmniejszania przepuszczalności oraz porowatości betonu. Po przekroczeniu 10% progu zastępowania cementu wytrzymałość na ściskanie ulega zmniejszeniu, jednak wciąż pozostaje na wyższym poziomie niż betonu referencyjnego. Badania pokazują również, że często lokalny metakaolin nadaje się do produkcji BWW (29, 30).

Beton wysokowartościowy, w którym cement zastąpiono metakaolinem w ilości 5%, 7,5% i 10% badali Muthupriya i in. (31). Beton ten dobrze spełniał wymagania ważne w przypadku zastosowań strukturalnych, mianowicie świeża mieszanka betonowa była odporna na segregację, a mała wielkość cząstek MK zmniejszała porowatość strefy przejściowej zaczynu ze zbrojeniem, wzmacniając w ten sposób wiązanie między zaczynem a stalą oraz między zaczynem a kruszywem. Korzystna zawartość MK zastępującego cement z punktu widzenia maksymalnej wytrzymałości wynosiła 7,5%. Zastosowanie metakaolinu spowodowało zwiększenie zwartości mikrostruktury matrycy cementowej, co poprawiło trwałość, jednakże dodatek MK zmniejsza składową plastyczność betonu. Stopień absorpcji wody był większy w porównaniu do betonu referencyjnego (31).

Zastosowanie metakaolinu w zwykłym betonie oraz w BWW prowadzi do następujących korzyści: uśrednienie mieszanki jest znacznie łatwiejsze; początek wiązania cementu ulega skróceniu; ciepło hydratacji zmniejsza się co prowadzi do zmniejszenia skurczu i pozwala na kontrolę powstawania rys; zapewnia większą wytrzymałość wczesną, co umożliwia szybsze usuwanie szalunków, a tym samym przyspieszenie produkcji; wytrzymałość po 28 dniach jest większa o około 20%; zwiększeniu ulega szczelność matrycy przez co przepuszczalność dla wody i substancji agresywnych, między innymi chlorków jest utrudniona, zwiększa się trwałość betonu (32, 33); zapobiega występowaniu reakcji wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką w kruszywie (34); odporność na absorpcję i mniejszy skurcz autogeniczny; zwiększenie wytrzymałości resztkowej betonu ogniotrwałego po wypaleniu znacznie wzrasta, typowo zmniejsza się tylko o 50% po prażeniu w 800°C; przekroje poprzeczne betonowych elementów konstrukcyjnych można bezpiecznie zmniejszyć co przyczynia się do oszczędności betonu i lepszej ekonomiczności budowy; korzystny wpływ na właściwości mechaniczne dzięki poprawie mikrostruktury betonu, co powoduje jego większą trwałość (35). Mając na uwadze te zalety beton z dodatkiem MK może być wykorzystywany do konstrukcji tam, mostów, akweduktów, dróg, konstrukcji służących do magazynowania wody, wysokich budynków, podłóg przemysłowych, tuneli, betonów masywnych, elektrowni jądrowych, elementów konstrukcyjnych, tam w przypadku których wymagany jest niewielki przekrój (28).

Celem pracy jest potwierdzenie słuszności wybranej przeróbki

as the replacement percentage is increasing. This may be due to pozzolanic activity as well as filler effect of metakaolin particles, which have substantially reduced the permeability or porosity of concrete. Beyond 10% by mass cement replacement, the strength was decreased but still remained higher than in reference mixture of Portland cement. The investigation showed that also the local metakaolin has the potential to produce high - strength and high - performance concrete (29, 30).

High - performance reinforced concrete columns (HPRC) of the binder, in which cement was replaced by metakaolin at the share equal to 5%, 7.5% and 10% by mass, are produced (31). This concrete was fulfilling well the properties important for structural applications, namely fresh concrete mixture is less prone to segregation and the small size of MK particles diminish the porosity of the interfacial transition zone, thus strengthening the bond between concrete and steel reinforcement as well as with aggregate. Optimum percentage of MK for getting maximum strength is 7.5% by mass of replaced PC by metakaolin; the use of MK results in denser microstructure of concrete matrix, which enhance the durability properties; however, the addition of MK increases the brittleness of the concrete; rate of water absorption is lower compared to the control OPC concrete (31).

The use of metakaolin in ordinary, high - strength concrete and shotcrete provides following benefits (28): homogenisation is much easier in the mixer with less dusting; the initial setting time is accelerated; the heat of hydration is decreased leading to lower shrinkage with cracks control; the high early strength is assured, which allows quicker removing of formwork, and thus enhancing the production rate; the 28-days compressive strength is increasing in average of approximately 20%; the improved water tightness is assured and increased resistance to corrosive media attack among other to chlorides promoting concrete with greater durability (32, 33) and the alkali - aggregate reaction is prevented (34); the high abrasion resistance and lower autogenous shrinkage are assured; the residual strength of refractory concrete after firing can be significantly increased, typically the decrease of about 50% of strength after heating to 800°C; the cross - sectional areas of concrete structural members can be reduced safely, which can give saving in concrete and its better economically application; better for gunite and lesser rebound, so used in shotcrete with reduced wastage; reflects the changes with beneficial impact on mechanical properties and microstructure formation that leads in the final effect to higher durability (35). Bearing in mind the above advantages, concrete containing metakaolin can be used for the construction of dams; bridges; aqueducts; roads; water retaining and off shore structures; high rise buildings; industrial flooring; warehouses; container depots; subsurface linings such as tunnels; mass concreting; nuclear power stations; structural members; where the cross section is required to be small (28).

The aim of this paper is to show a proposal for processing metakaolin sand containing approximately 50% by mass of metakaolin and 50% by mass of sand in high - strength concrete and to present its advantageous properties important for industrial scale application.

piasku metakaolinowego zawierającego w przybliżeniu 50% masowych metakaolinu i 50% piasku do produkcji betonu o dużej wytrzymałości oraz uzyskanie korzystnych właściwości ważnych dla zastosowań przemysłowych.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

W badaniach stosowano przemysłowy cement CEM I 42,5R zgodny z normą STN EN 197-1. Właściwości cementu przedstawiono w tablicy 1.

Piasek kaolinowy do badań pochodził ze złoża Vyšný Petrovec, zlokalizowanego w pobliżu Lučenec. Zmieszany piasek kaolinowy o ziarnach mniejszych od 0,063 mm prażono przez dwie godziny w temperaturze 650°C, w celu otrzymania piasku metakaolinowego.

Zastosowano żwir rzeczny z Dunaju pobrany w Nove Kosiariska, w pobliżu Bratisławy. Kruszywa spełniają wszystkie wymagania stawiane przez normę STN EN 12620 + A1 (36).

W badaniach stosowano superplastyfikator naftalenowo-formaldehdowy.

### 2.2. Metody

Piasek metakaolinowy, po mieleniu przez 15 minut, przesiano przez sito 0,063 mm. Proszek ten posłużył do oznaczenie składu chemicznego i fazowego uzyskanego metakaolinu. Skład fazowy oznaczono na dyfraktometrze marki Philips stosując promieniowanie  $\text{CuK}_\alpha$  i filtr Ni. Analizę termiczną wykonywano na aparacie marki Netzsch STA 449 F3 Jupiter, próbkę ogrzewano z prędkością 10°C/min, w atmosferze powietrza. Aktywność pucolanową piasku metakaolinowego oznaczono metodą Frattiniego (37). Oznaczenie polegało na sporządzeniu mieszaniny 1 g piasku metakolinowego z 75 ml nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i przetrzymywanie jej w temperaturze 40°C przez 28 dni. Po 1, 7 i 28 dniach oznaczano stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$  w fazie ciekłej zawiesiny (38).

### 2.3. Przygotowanie betonów

Próbki betonu przygotowano zgodnie z normą STN EN 12390-2 (39). Z mieszanki betonowej sporządzano kostki o boku 150 mm lub beleczki 100x100x400 mm i zagęszczano na stole wibracyjnym (40 Hz). Próbki przechowywano przez 24 godziny w formach w temperaturze 20°C ± 1°C i wilgotności względnej 100%. Po rozformowaniu próbki dojrzewały w wodzie w temperaturze 20°C ± 1°C przez 1, 27 lub 89 dni, do czasu badania.

Tablica 1 / Table 1

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU  
BASIC PROPERTIES OF CEMENT CEM I 42.5 R

Chemical analysis Analiza chemiczna	Content, Zawartość, %	After, days Czas, dni	Strength, Wytrzymałość, MPa	
			Compressive Ściskanie	Flexural Zginanie
Loss on ignition Straty prażenia	1.93	1	14.2	3.8
Insoluble residue Pozostałość nierozpuszczalna	1.48			
$\text{SiO}_2$	20.87	2	36.0	7.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.72			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.58	3	43.1	9.6
$\text{CaO}$	61.33			
$\text{MgO}$	2.58	28	56.2	11.4
$\text{SO}_3$	2.43			

## 2. Experiments

### 2.1. Materials

Industrial Portland cement CEM I 42.5 R according to STN EN 197-1 was used (7). The main properties of cement are listed in Table 1.

Kaolin sand taken from the local source Vyšný Petrovec situated near to Lučenec was chosen for investigation. The ground kaolin sand with grading below 0.063 mm was heated for 2 hours at 650°C, to produce metakaolin sand.

The gravel from Danube River in Nové Košariská, situated near to Bratislava was used as aggregate. All aggregate properties met the requirements of STN EN 12620 + A1 (36).

Naphthalene formaldehyde superplasticizer was also applied for concrete preparation.

### 2.2. Methods

Metakaolin sand was ground for 15 minutes and separated on a 0.063 mm sieve to produce the powder applicable for the phase composition and chemical analysis determination. Philips diffractometer for XRD analyses was used;  $\text{CuK}_\alpha$  radiation and Ni - filter were applied. For thermal analysis (TG-DTA) Netzsch apparatus STA 449 F3 Jupiter was applied and the heating rate of 10 °C/min in air was chosen. Pozzolanic reactivity of metakaolin sand was determined according to Frattini test (37). The test consisted of mixing 1 g of metakaolin sand with 75 ml of lime saturated solution at 40 ± 1°C and curing for 1, 7 and 28 days in this solution. At the end of each of these periods,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  concentrations in solution were measured (38).

### 2.3. Casting and curing of concrete

Concrete specimens were produced according to STN EN 12390-2 [39]. Concrete mix was placed into steel moulds of 150 mm<sup>3</sup> cubes

## 2.4. Badanie świeżej mieszanki betonowej oraz twardniałego betonu

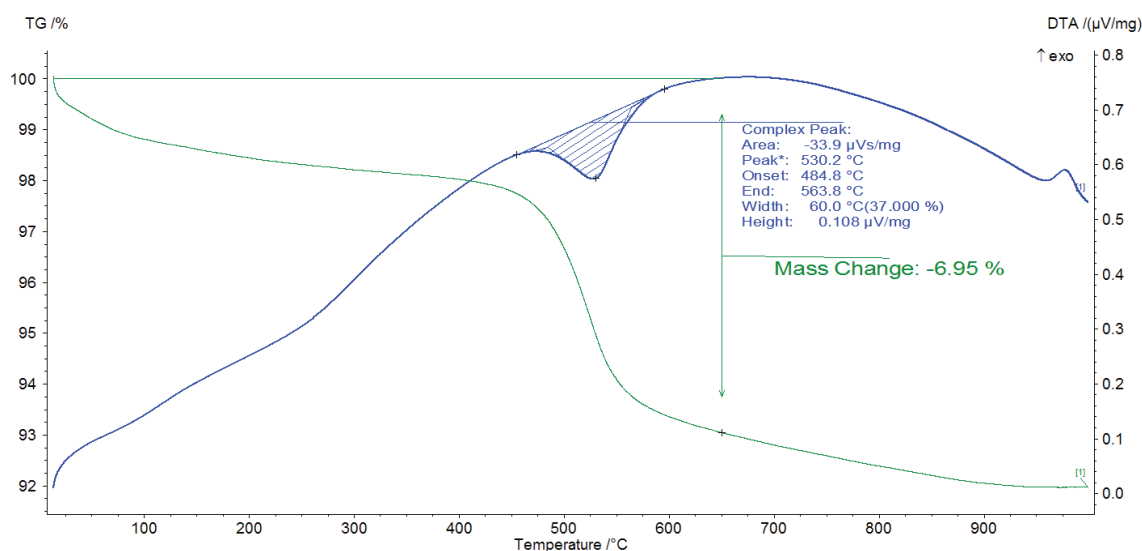
Konsystencję świeżej mieszanki betonowej oznaczano zgodnie z normą STN EN 12350-2 (metoda opadu stożka Abramsa). Gęstość świeżej mieszanki betonowej badano zgodnie z normą STN EN 12350-6, a zawartość powietrza zgodnie z normą STN EN 12350-7 (40-42). Wytrzymałość na ściskanie oznaczano na kostkach po 2, 28 i 90 dniach (43), moduł sprężystości (Younga i dynamiczny) (44-46), podciąganie kapilarne (47) oraz głębokość penetracji wody pod ciśnieniem (48) badano zgodnie z normami podanymi w literaturze. Zbadano odporność na zamrażanie i rozmrażanie zgodnie z normami (49-51); po 28 dniach dojrzewania w wodzie połowę próbek poddano 50 cyklom zamrażania i rozmrażania: 2 godziny w  $-20^{\circ}\text{C}$  i 4 godziny w  $20^{\circ}\text{C}$ . Przeprowadzono badania mrozoodporności w obecności środków odladzających (52). Pozostałą część próbek przechowywano w wodzie do czasu badań porównawczych. Rozkład wielkości porów zbadano za pomocą porozymetru rtęciowego Quantachrome Poremaster 60 GT.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Produkcja metakaolinu z piasku kaolinowego

Metakaolin otrzymano przez prażenie zmielonego piasku kaolinowego o rozmiarze ziaren  $<0,063\text{ mm}$  w temperaturze  $650^{\circ}\text{C}$  przez 2 godziny. Metakaolin składał się w 50% z piasku kwarcowego, który stosowano jako kruszywo drobne. W piasku obok kwarcu występowały ślady muskowitu, co wykazały badania rentgenograficzne.

Krzywe DTA/TG przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Endotermiczny pik, którego maksimum przypada w  $530^{\circ}\text{C}$  jest związany z przemianą polimorficzną kwarcu  $\beta \rightarrow \alpha$  oraz z dehydroksylacją kaolinitu. Z krzywej TG obliczono zawartość kaolinitu w próbce, którego zawartość oszacowano na 45%.



Rys. 1. Krzywe DTA/TG piasku kaolinowego

Fig. 1. DTA/TG curves of kaolin sand

or  $100 \times 100 \times 400\text{ mm}$  prisms and compacted on a jolting table ( $40\text{ Hz}$ ). The specimens were cured for 24 hours in the air at  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$  and 100 % R. H. After demoulding they were placed in water at  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$  for 1, and 27 or 89 days, until testing time.

### 2.4. Testing of fresh and hardened concrete

The consistency of fresh concrete was estimated by slump test STN EN 12350-2, volume density according to STN EN 12350-6 and air content in the fresh mixture according to STN EN 12350-7 were measured (40 – 42). Compressive strengths of concrete on cubes after 2, 28 and 90 days were tested (43), dynamic and Young's elasticity modulus (44 – 46), suction capacity (47), penetration depth of water under pressure (48) were tested. Resistance to freezing and thawing according the given standards (49 – 51); after 28 days of water curing half of the prisms was subjected to 50 freezing and thawing cycles: 2 hours in frost at  $-20^{\circ}\text{C}$  and 4 hours in water at  $+20^{\circ}\text{C}$  and the resistance to de-icing salts was also tested (52); the second half of samples was cured in water until testing period.

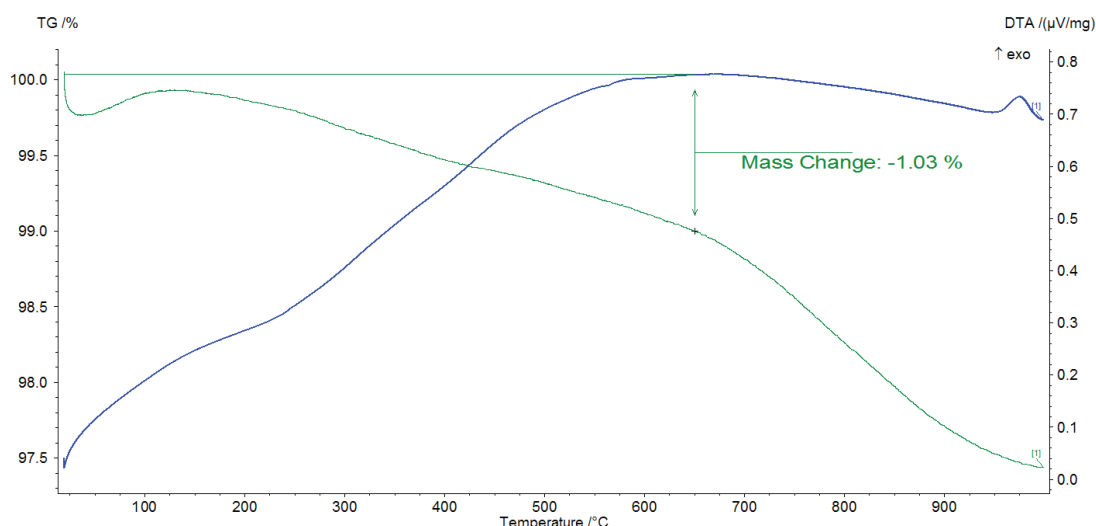
Basic parameters of the pore structure were examined with mercury intrusion porosimetry using the high-pressure porosimeter Quantachrome Poremaster 60 GT.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Production of metakaolin from kaolin sand

The metakaolin was obtained by burning of the ground kaolin sand to grain size below  $0.063\text{ mm}$  at  $650^{\circ}\text{C}$  for 2 hours. This metakaolin contained 50% of quartz sand which was regarded as an inert material i.e. the filler. Apart of quartz this sand contained the trace of muscovite which was confirmed by XRD.

The curves of thermal analysis are shown in Figs. 1 and 2. The endothermic peak with maximum at  $530^{\circ}\text{C}$  is linked with  $\beta \rightarrow \alpha$



Rys. 2. Krzywe DTA/TG piasku metakaolinowego

Fig. 2. DTA/TG curves of metakaolin sand

Tablica 2 / Table 2

AKTYWNOŚĆ PUCOLANOWA PIASKU METAKAOLINOWEGO

POZZOLANIC REACTIVITY OF METAKAOLIN SAND

Sample Próbka	Consumed CaO (mM/L)/1 g metakaolin sand in the saturated Ca(OH) <sub>2</sub> solution Związane CaO (mM/L)/1 g piasku metakaolinowego w nasyconym roztworze Ca(OH) <sub>2</sub>					
	1 <sup>st</sup> day/dni		7 <sup>th</sup> day/dni		28 <sup>th</sup> day/dni	
	mM/L/1g	%	mM/L/1g	%	mM/L/1g	%
Metakaolin sand Piasek metakaolinowy	18,25	82	18,38	82	19,55	87

Mały pik w temperaturze około 1000°C [rysunek 2] jest typowy dla kaolinitu podanego obróbce termicznej. Związany jest on z powstawaniem spinelu o zdefektowanej strukturze (56).

Aktywność pucolanowa oznaczona metodą Frattiniego ma ważne znaczenie, określające jakość piasku metakaolinowego; uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 2. Potwierdzają one dobre właściwości pucolanowe piasku metakaolinowego, składającego się z około 50% metakaolinu i 50% piasku.

### 3.2. Skład mieszanki betonowej

Składy mieszanki betonowej przedstawiono w tablicach 3 i 4. Beton wykonano ze spoiwa, w którym część cementu zastąpiono piaskiem metakaolinowym ma następujący skład [tablica 4]: w przypadku 10% dodatku zastępującego cement zastosowano podwójną ilość piasku metakaolinowego. Połowa dodatku zastępuje cement [40 kg] a druga połowa [40 kg] zastępuje piasek. Zawartość kruszywa drobnego 0/4 mm została zastąpiona dokładnie taką samą ilością piasku, pochodzącego z piasku metakaolinowego. Krzywa uziarnienia kruszyw 0/16 mm odpowiednio skorygowana nadal spełnia wymagania normy STN EN 206 (57).

quartz polymorphic transformation and with dehydroxylation of kaolinite. From the TG curve it can be calculated that the kaolinite content in the sample of kaolin sand is about 45%.

The small peak at 1000°C is also typical for kaolinite transformation during thermal treatment and is caused by spinel formation, with defected structure (56).

The pozzolanic reactivity measured by Frattini test, another important indicator of the quality of metakaolin sand, is presented in Table 2. Pozzolanic reactivity determination of metakaolin sand, containing approximately 50% by mass of metakaolin with approximately the same content of sand is showing that this material has good pozzolanic properties.

### 3.2. Concrete mixture composition

The compositions of concrete mixtures are presented in Tables 3 and 4. Concrete produced of the binder, in which a part of cement was replaced by metakaolin sand has the following composition [Table 4]: for 10% replacement of cement a double dosage of metakaolin sand is applied, in which it is assumed that half of this metakaolin addition is replacing cement [40 kg] and 40 kg is replacing sand. The content of the fine aggregate fraction 0/4 mm is reduced exactly by the same amount of sand, which was added with metakaolin sand. Grain size curve of aggregates 0/16 mm adjusted by such a way still meets the requirements of STN EN 206 (57).

The following rules were respected for mutual comparability of the results: the same content of cement (RC) and cement + metakaolin (MC): 400 kg/m<sup>3</sup> in total, the same amount of superplasticizer and the same total percentage of the aggregate fractions and identical

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD BETONU REFERENCYJNEGO (RC)

COMPOSITION OF REFERENCE CONCRETE (RC)

Constituent Składnik	Content in kg/ m <sup>3</sup> of concrete Zawartość w kg/m <sup>3</sup> betonu
Cement CEM I 42.5 R	400
Water / Woda	139
Superplasticizer / Superplastyfikator	12 l
Aggregate 0/4 mm Kruszywo 0/4 mm	963
Aggregate 4/8mm Kruszywo 4/8 mm	385
Aggregate 8/16 mm Kruszywo 8/16 mm	576
Water to cement ratio Stosunek wodno-cementowy	0.35

W przypadku porównywania składów dwu betonów – RC i MC stosowano następujące zasady: taki sam udział cementu (RC) oraz cementu i metakaolinu (MC): 400 kg/m<sup>3</sup>, taka sama ilość superplastyfikatora, taka sama krzywa uziarnienia oraz taki sam stosunek wodno spoiwowy równy 0,35. Wprowadzenie do mieszanki betonowej piasku metakolinowego pozwala na wytworzenie betonu spełniającego wszystkie standardowe wymagania, pozwalające stosować go w praktyce.

### 3.3. Właściwości betonu

Główne właściwości świeżej mieszanki betonowej jak i stwardniałego betonu przedstawiono w tablicach 5 do 11 oraz pokazano na rysunku 4.

Konsystencja, gęstość i zawartość powietrza w świeżych mieszankach betonowych są prawie jednakowe. Beton MC ma większą wytrzymałość na ściskanie zarówno po krótkim jak i po długich okresach hydratacji. Większa wytrzymałość na ściskanie po długich okresach dojrzewania jest wynikiem zachodzącej reakcji pucolanowej.

Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem jest zgodna z wymaganiami normy STN EN 12390-8 (48); maksymalna dopuszczalna wielkość wynosi 50 mm. Nasiąkliwość spełnia wymagania stawiane przez STN EN 206/NA (57); maksymalna dopuszczalna nasiąkliwość wynosi 6% masowych.

Tablica 5 / Table 5

WŁAŚCIWOŚCI ŚWIEŻEJ MIESZANKI BETONOWEJ I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BETONU

PROPERTIES OF CONCRETE MIXTURES AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CONCRETE

Concrete type Beton	Slump (Abrams' test), Opad stożka, mm	Bulk density, Gęstość, kg/m <sup>3</sup>	Air content, vol. % Zawartość powietrza %	Compressive strength, Wytrzymałość na ściskanie, MPa		
				2 days dni	28 days dni	90 days dni
RC	220	2440	0.8	41.9	54.9	66.9
MC	245	2440	0.8	43.0	66.5	70.2

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD MIESZANKI BETONOWEJ (MC) ZE SPOIWEM METAKOLINOWYM ZASTĘPUJACYM CEMENT

COMPOSITION OF CONCRETE (MC) FROM THE BINDER WITH METAKALOLIN REPLACING CEMENT

Constituent Składnik	Content in kg/m <sup>3</sup> of concrete Zawartość w kg/ m <sup>3</sup> betonu
Cement CEM I 42.5 R	360
Metakaolin sand Piasek metakaolinowy	80*
Water / Woda	139
Superplasticizer / Superplastyfikator	12 l
Aggregate 0/4 mm Kruszywo 0/4 mm	923*
Aggregate 4/8mm Kruszywo 4/8 mm	385
Aggregate 8/16 mm Kruszywo 8/ 16 mm	576
Water to binder ratio Stosunek wodno- spoiwowy	0.35

\*Uwaga: dodatek piasku metakaolinowego zakłada zawartość piasku na poziomie 50%; połowa jest traktowana jak spoiwo a połowa zastępuje kruszywo drobne, którego ilość zmniejszyła się o 40 kg. Takie podejście daje możliwość porównania uzyskanych wyników z metakaolinem wytworzonym z surowca zawierającego 100% metakaolinu.

water to binder ratio equal 0.35. The addition to concrete mixture composition of metakaolin sand, as performed, enables to produce a concrete complying with all standard requirements, which allows this concrete suitable for use in practice.

### 3.3. Properties of concrete

The main properties of fresh and hardened concretes are reported in Tables 5 to 11 and shown in Fig. 3.

Consistencies, bulk densities and air contents of concrete mixtures are similar or even the same; MC concrete shows increased early and long - term compressive strength. Strength increment after longer period is the effect of pozzolanic reaction of metakaolin with cement.

Penetration depth of water under pressure is in compliance with the requirement given in STN EN 12390-8 (48) of maximum penetration depth ≤ 50 mm. Suction capacities are fulfilling the



Tablica 6 / Table 6

GŁĘBOKOŚĆ PENETRACJI WODY POD CIŚNIENIEM I PODCIĄGANIE KAPILARNE BETONU PO 28 DNIACH TWARDNIENIA

28-DAYS CONCRETE WATER PENETRATION UNDER PRESSURE AND SUCTION CAPACITY

Concrete type Beton	Maximum penetration depth, Maksymalna głębokość penetracji, mm	Suction capacity, Mass % Podciąganie kapilarne, %
RC	38 ± 1	3.1 ± 1
MC	27 ± 1	2.7 ± 1

Gęstość, moduł sprężystości dynamicznej i moduł Younga jak również wytrzymałość na ściskanie betonu (MC) są w pełni porównywalne z próbkami betonu referencyjnego (RC). Moduł sprężystości Younga i wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem piasku metakaolinowego po 90 dniach dojrzewania są nieznacznie większe w porównaniu z betonem referencyjnym (tablica 8.). Jest to prawdopodobnie korzystny efekt reakcji pucolanowej metakaolinitu.

Kolejnymi pożądanymi właściwościami betonów są odporność na środki odładzające oraz odporność na korozję spowodowaną cyklami zamrażania i rozmrażania. Oba betony poddano standardowemu badaniu, w którym dokonano oceny próbek po 50 cyklach.

Powierzchnia betonu RC po 50 cyklach zamrażania- rozmrażania w obecności środków odładzających wykazuje lekkie złuszczenia, podczas gdy powierzchnia betonu z dodatkiem piasku metakaolinowego praktycznie nie wykazuje żadnych odprysków. Podobne wnioski, nawet bardziej przekonujące dostarcza wynik prób zamrażania i rozmrażania. Odporność betonów na korozję mrozową jest oceniana na podstawie zmiany wytrzymałości na zginanie i ściskanie przed i po przeprowadzeniu 50 cykli. Odporność betonu określono jako współczynnik  $f_{50cykl./f_{20^{\circ}C.ref.}}$ , który powinien być większy od 0,85.

Beton MC można uznać jako mrozoodporny ponieważ współczynnik mrozoodporności dla obu wytrzymałości (zginanie i ściskanie) osiągnął wartość większą od 0,85. Beton RC nie jest mrozoodporny ponieważ współczynnik wytrzymałości na zginanie jest mniejszy 0,85. Warto podkreślić, że beton MC jest mrozoodporny bez napowietrzania. Prawdopodobną tego przyczyną jest zmiana struktury porów kapilarnych spowodowana dodatkiem metakaolinitu.

Tablica 8 / Table 8

MODUŁ YOUNGA PO 90 DNIACH DOJRZEWANIA ORAZ WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

90 - DAYS YOUNG'S MODULUS OF ELASTICITY AND COMPRESSIVE STRENGTH OF PRISMS OF STANDARD SIZE

Concrete type Beton	Young's modulus of elasticity, GPa Moduł Younga GPa	Compressive strength, MPa Wytrzymałość na ściskanie MPa
RC	37,6	47,6
MC	39,1	54,2

Tablica 7 / Table 7

DŁUGICH OKRESACH DOJRZEWANIA ORAZ GĘSTOŚĆ MIERZONA NA PRÓBKACH O WYMIARACH 100 x 100 x 400 MM EARLY AND LONG - TERM DYNAMIC MODULUS OF ELASTICITY AND VOLUME DENSITY MEASURED ON PRISMS OF STANDARD SIZE (100 x 100 x 400) MM

MODUŁ SPRĘŻYSTOŚCI DYNAMICZNEJ I PLASTYCZNOŚCI PO KRÓTKIM I DŁUGIM OKRESIE

Concrete Type Beton	Dynamic modulus of elasticity GPa/related to volume density kg/m <sup>3</sup> Dynamiczny moduł elastyczności GPa/w odniesieniu do gęstości kg/m <sup>3</sup>		
	2 days 2 dni	28 days 28 dni	90 days 90 dni
RC	46.9/2440	56.1/2450	58.4/2460
MC	46.3/2410	55.2/2420	56.8/2420

requirement of STN EN 206/NA (57): maximum allowable suction capacity is ≤ 6 % by mass.

Volume density, dynamic modulus and Young's modulus of elasticity as well as compressive strengths of the MC are fully comparable with that of the RC concrete. Young's modulus of elasticity and compressive strength of the MC concrete after 90 days of hardening are slightly higher in comparison to RC values [Table 8]. It is probably a positive effect of pozzolanic reaction of metakaolin.

Other desirable attributes are concrete properties i.e. resistance to de-icing agents and to the freezing and thawing cycles. Both concretes were subjected to the standard test for the number of 50 cycles.

The RC surface after 50 cycles of freezing – thawing with the NaCl solution is showing low scaling mass, while the MC surface is practically without mass loss. A similar conclusion, but even more convincing, was found from the frost resistance tests. The resistance of concretes to freezing and thawing is evaluated by the flexural and compressive strength. Frost resistance of concrete is specified by the coefficient  $f_{50 cycles}/f_{20^{\circ}C.ref.}$  which should be higher than 0.85.

Tablica 9 / Table 9

ODPORNOŚĆ BETONU NA ODPRYSKI WYWOŁANE CYKLAMI ZAMRAŻANIA I ROZMRAŻANIA W OBECNOŚCI ŚRODKÓW ODLADZAJĄCYCH

RESISTANCE OF CONCRETE TO SCALING AFTER FREEZING – THAWING CYCLES WITH DEICING AGENT

Concrete Beton	Surface scaling after 50 cycles, g/m <sup>2</sup> Odpryski po 50 cyklach, g/m <sup>2</sup>	Stopień zniszczenia powierzchni Degree of surface scaling
RC	51,6	2 – slightly disturbed 2- lekko zniszczona
MC	3,0	1 – undisturbed niezniszczona

Skurcz betonu MC jest o 38% mniejszy niż betonu referencyjnego RC. Wynika to prawdopodobnie ze zmiany struktury porowatości, w wyniku dodatku metakaolinitu; w tych warunkach powstaje mniej porów kapilarnych, na co ma wpływ reakcja pucolanowa.

### 3.5. Skład fazowy betonów

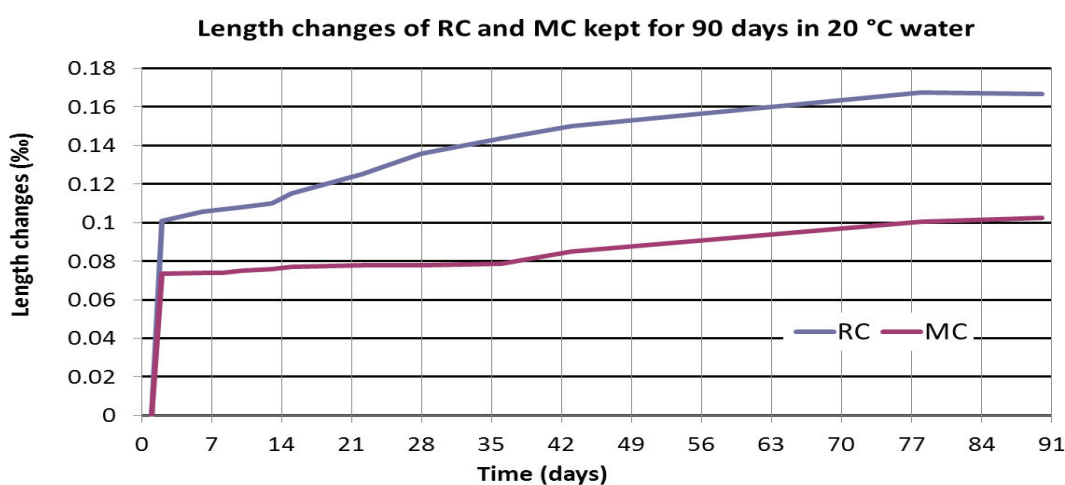
Wyniki jakościowych oznaczeń rentgenograficznych pokazano na rysunku 4. Głównym składnikiem fazowym betonu jest kwarc (Q) w kruszywie, zastosowanym do jego produkcji. Albit (AL), dolomit (D) i kalcyt (Cc) wykazują małą zawartość. Na dyfraktogramach główny refleks portlandytu ma większą intensywność w przypadku próbki z betonu referencyjnego (RC) a mniejszą w próbce z betonu zawierającego metakaolinit (MC). Wynika to z faktu, że część  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przereagowało z metakaolinitem formując dodatkowe ilości fazy C-S-H.

Tablica 10 / Table 10

PORÓWNANIE MROZODPORNOŚCI BETONÓW PO 50 CYKLACH WYRAŻONE JAKO WSPÓŁCZYNNIK OBLICZONY NA PODSTAWIE SPADKU WYTRZYMAŁOŚCI

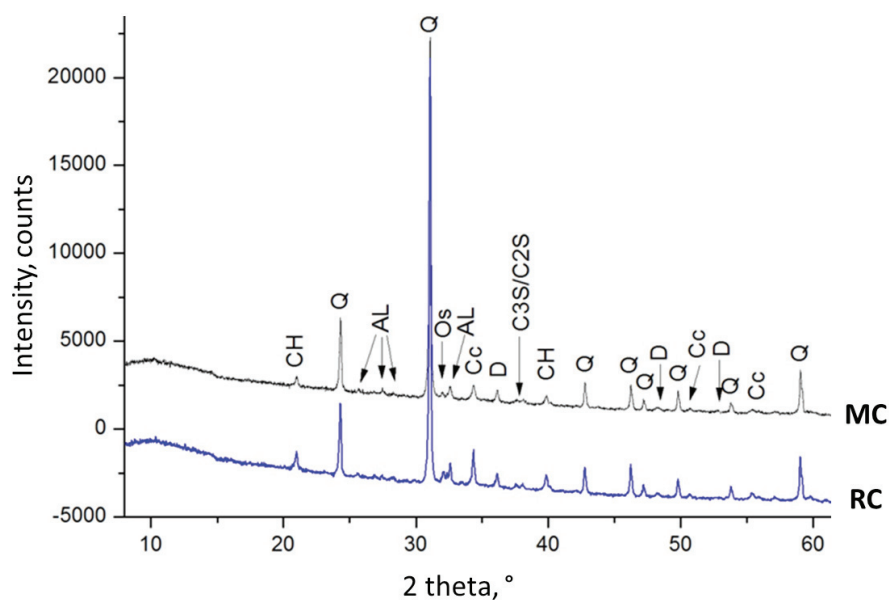
COMPARISON OF FROST RESISTANCE OF CONCRETES AFTER 50 CYCLES EXPRESSED BY COEFFICIENT OF FROST RESISTANCE BASED ON COMPRESSIVE STRENGTH

Concrete type Betón	Ratio of compressive strengths, MPa after 50 cycles/without frost action Współczynnik wytrzymałości na ściskanie po 50 cyklach/bez środków odladzających	Coefficient of frost resistance after 50 freezing - thawing cycles Współczynnik mrozodporności po 50 cyklach zamrażania i rozmrażania
RC	55,85 / 64,85	0,86
MC	71,40 / 73,05	0,97



Rys. 3. Zmiana wymiarów liniowych betonów w ciągu 90 dni hydratacji w 20°C ± 1°C

Fig. 3. Length changes of concretes during 90 days of curing in water at 20°C ± 1°C



Rys. 4. Dyfraktogramy betonów referencyjnego (RC) oraz zawierającego dodatek piasku metakaolinowego po 90 dniach dojrzewania, CH – portlandyt, Q – kwarc, Cc – kalcyt, D – dolomit, Os – osumilit  $(\text{Fe},\text{Mg})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{30}$

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the RC and MC concrete after 90 days; CH – portlandite, Q – quartz, AL – albite, Cc – calcite D – dolomite and Os – osumilite  $(\text{Fe},\text{Mg})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{30}$

### 3.6. Struktura porów

Charakterystykę rozkładu porów przedstawiono w tablicy 12. Oba betony mają podobną objętość porów, względnie wysoką powierzchnię porów, porównywalny udział porów w zakresie 1,82 – 5250 nm jak również medianę porów oraz małą porowatość całkowitą. Wskazuje to na korzystną strukturę porów. Współczynnik przepuszczalności, określający zwartość betonu, jest identyczny dla obu rodzajów betonu. Mała porowatość i przepuszczalność obu betonów pozwala spodziewać się ich dużej trwałości. Szczególnie jest to prawdopodobne w przypadku betonu MC, ze względu na przypuszczalny dalszy wzrost zawartości żelu C-S-H.

### 4. Główne czynniki przemawiające za stosowaniem piasku metakaolinowego do produkcji betonów

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że beton zawierający dodatek piasku metakaolinowego miał inne właściwości niż beton referencyjny:

- lepszą urabialność, mierzoną opadem stożka Abramsa,
- większą wytrzymałość na ścislenie oraz wzrost modułu Younga,
- zmniejszoną głębokość wnikania wody pod ciśnieniem,
- wzrostem odporności na zamrażanie i rozmrażanie, również w obecności środków odładzających,
- spadkiem nasiąkliwości oraz mniejszą ekspansją.

Stwierdzono korzystne zmiany właściwości betonu wynikające z wprowadzenia piasku metakaolinowego, zawierającego stosunkowo małą zawartość metakaolinu. Metakaolin zawarty w piasku metakaolinowym zmniejszył zawartość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na skutek reakcji pucolanowej dodatkowo korzystnie modyfikując rozkład porów.

Uzyskane wyniki wykazują że piasek metakaolinowy, z relatywnie małą zawartością metakaolinu, ma właściwości pucolanowe porównywalne z metakolinitami bogatymi w metakaolinit i w odpowiednio dobranym składzie mieszanki betonowej może być stosowany w klasycznej technologii betonu.

### 5. Wnioski

W oparciu o uzyskane wyniki można wyciągnąć następujące wnioski:

- 1) Piasek kaolinowy z Wyśny Petrovec zawierający po prażeniu około 50% metakaolinu ma współczynnik aktywności pucolanowej po 28 dniach na poziomie 87%. Pozwala to zaliczyć go jako składnik typu II do produkcji betonów.
- 2) Korzystne warunkami wytwarzania piasku metakaolinowego daje prażenie przez dwie godziny w temperaturze 650°C.
- 3) Dodatek piasku metakaolinowego do mieszanki betonowej pozwala uzyskać następujące korzyści: a) zwiększenie wytrzymałości na ścislenie i zwiększenie modułu Younga; b) zwiększenie odpor-

Tablica 11 / Table 11

PORÓWNANIE MROZODPORNOŚCI BETONÓW PO 50 CYKLACH WYRAŻONE PRZEZ WSPÓŁCZYNNIK WYTRZYMAŁOŚCI NA ZGINANIE  
COMPARISON OF FROST RESISTANCE OF CONCRETES AFTER 50 CYCLES EXPRESSED BY COEFFICIENT OF FROST RESISTANCE ON FLEXURAL STRENGTH

Concrete type Beton	Ratio of flexural strengths, MPa after cycles / without cycles Współczynnik wytrzymałości na zginanie po cyklach mrozoodporności/ bez cykli zamrażania	Coefficient of frost resistance after 50 freezing - thawing cycles Współczynnik mrozoodporności po 50 cyklach zamrażania i rozmrażania
RC	4,95 / 6,22	0,79
MC	6,25 / 7,02	0,97

The MC concrete is frost resistant because coefficients of frost resistance are from both strength evaluations higher than 0.85. The RC concrete is not frost resistance because the flexural strength ratio is below 0.85. It is important to underline that the MC is frost resistant without air - entrainment. The probable cause of the frost resistance of MC concrete is the change of capillaries structure caused by the addition of metakaolin.

Reduction of the MC expansion opposite to the RC is about 38% i.e. a one-third compared to that of the RC. The cause is probably another pore structure – lower content of capillaries formed in the presence of metakaolin, due to pozzolanic reaction.

### 3.5. Composition of concretes

The XRD patterns are shown in Fig. 4 and confirm quartz (Q) appearing as the predominant phase of the used aggregates. Albite (AL), dolomite (D) and calcite (Cc) contents are of marginal importance. Calcite is mainly supposed to come from the aggregate. The patterns show that the intensities of the main portlandite peaks are higher in the RC opposite to the MC. Obviously some part of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was transformed by pozzolanic reaction in C-S-H phase with metakaolin (57) added to the concrete as the component of metakaolin sand.

### 3.6. Pore structure

Basic characteristic of the pore system is presented in Table 12. Both concretes have similar pore volumes, relative high pore specific surface area, pore radii within 1.82 – 5250 nm as well as total pore median radii and low total porosity. This is evident proof of the refined pore structure. Permeability coefficients – as the measure of concrete density and compactness – are identical in both concrete kinds. Low porosity and low permeability of both concrete types can indicate the high durability; that of the MC is expected as improved because of the increased content of C-S-H gel.

Concrete Beton	Volume of Objętość całkowita		Pore specific surface area, Powierzchnia wewnętrzna porów, m <sup>2</sup> /g	Median radius Średni promień		Total porosity Porowatość całkowita %	Coefficient of permeability, Współczynnik prze- puszczalności, K m/s
	total open pores porów otwartych	open pores within 1.82 – 5250 nm Porów otwartych z zakresu średnic 1,82 – 5250 nm		total pores wszystkich porów nm	pores within 1.82 - 5250 nm porów z przedziału 1,82- 5250 nm		
	mm <sup>3</sup> /g						
RC	56.00	38.00	6.783	31.67	21.89	12.40	$0.4 \times 10^{-10}$
MC	50.00	32.00	6.396	31.67	20.06	11.23	$0.3 \times 10^{-10}$

\*Uwaga: objętość całkowita porów otwartych (1,82nm- 0,534mm), objętość porów otwartych w zakresie (1,82nm – 5250 nm), Średni promień wszystkich porów, Mediana średnic porów z zakresu (1,82nm- 5250nm), Całkowita porowatość otwarta (1,82 nm – 5250 nm), K – współczynnik przepuszczalności (obliczony)

\*Remarque: Volume of total open pores (1.82 nm - 0.534 mm); Volume of open pores in the range of (1.82 nm - 5250 nm), Total pore median radius; Pore median radius between (1.82 nm - 5250 nm); Total open porosity (1.82 nm - 0.534 mm); K - permeability coefficient (calculated)

ności betonu na mróz, nawet w obecności środków odladzających.

4) Beton zawierający dodatek piasku metakaolinowego wykazywał mniejszą o około 1/3 ekspansję w porównaniu do betonu referencyjnego.

5) Nie zaobserwowano zmian w składzie fazowym matrycy cementowej betonu zawierającego piasek metakaolinowy i betonu referencyjnego.

6) Betony RC i MC mają podobną strukturę porów, która zapewnia małą przepuszczalność i dużą wytrzymałość.

7) Beton MC zawierający 50% metakaolinitu można zaklasyfikować zgodnie z artykułem 11 normy STN EN 206 jako: Beton STN EN 206 – C50/60 – XC4, XD3, XF2, XA3 (SK) – Cl 0,4 – D<sub>max</sub>16 – S5.

8) Potwierdzenie tego oznaczenia wymaga dalszych badań, w celu uzyskania większego materiału doświadczalnego.

## Podziękowania

Artykuł jest wynikiem badań prowadzonych w Instytucie Badań z zakresu Budownictwa na Wydziale Technologii Chemicznej i Spożywczej Słowackiej Politechniki w Bratysławie. Badania prowadzono na zlecenie przemysłu. Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe firmie PJ Claystone, s. r. o. Lučenec, Słowacja.

## Literatura / References

CEMBUREAU activity report 2013 (D2014/5457), The European Cement Association

Brussels, Belgium 2014.

2. E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low - CO<sub>2</sub>" cements, Cem. Concr. Res., **34**, 1489-1498 (2004).

3. M. Schneider, CO<sub>2</sub> - Minderung Weltweite Anforderungen. Proceedings Technisch Wissenschaftliche Zementtagung, Düsseldorf, 1-27 (2011).

## 4. Main reasons for the use of metakaolin sand in concrete

In this investigation the concrete containing metakaolin sand presented the different behaviour than the reference concrete, as follows:

- the improved workability as measured by slump test;
- the increased compressive strength and Young's modulus of elasticity;
- the decreased water penetration under pressure;
- the increased resistance to the freezing and thawing cycles and de-icing salts;
- the reduced suction capacity and expansion in water.

The found advantageous changes of concrete properties caused by the influence of metakaolin sand addition containing relatively low metakaolinite content, in comparison with high purity commercial MK, which reduced Ca(OH)<sub>2</sub> content by pozzolanic reaction, followed by the pore structure refinement.

The obtained results show that metakaolin sand with relatively low metakaolinite content has almost the same pozzolanic property as pure metakaolin, in the optimally chosen concrete mixture composition and the classic technology applied for the production of concrete.

## 5. Conclusions

Based on the results of the series of the performed tests, the following conclusions are drawn:

- 1) Kaolin sand from Vyšný Petrovec with about 50% by mass of kaolinite is characterized after dehydroxylation by the value of 28-days pozzolanic reactivity of 87%. This indicates its utility as a Type II addition for concrete.

4. M. Palou, J. Majling, M. Dovál, J. Kozánková, S. C. Mojumdar, Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of SAB cements, *Ceram. – Silikaty*, **49**, 230-236 (2005).
5. P. S. L. Souza, D. C. C. Dal Molin, Viability of using calcined clays from industrial by-products as pozzoland of high reactivity, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1993-1998 (2005).
6. V. G. Papadakis, S. Tsiman, Supplementary cementing materials in concrete: Part I: efficiency and design, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1525-1532 (2002).
7. STN EN 197-1: Cement. Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2012.
8. C. He, B. Osback, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Action, reactivity assessment and technological effects, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1691-1702 (1995).
9. J. Ambroise, S. Maximilien, J. Pera, Properties of metakaolin blended cements, *Adv. Cem. Res.*, **1**, 161-168 (1993).
10. D. D. Vu, Strength properties of metakaolin-blended paste, mortar and concrete, Delft: DOP Science Editors, Delft University Press 2002.
11. N. J. Coleman, C. L. Page, Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin, *Cem. Concr. Res.*, **27**, 147-154 (1997).
12. C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Y. L. Wong, C. C. Wong, Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high performance cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1301-1306 (2001).
13. M. Frias, J. G. Cabrera, Pore size distribution and degree of hydration of MK cement paste. *Cem. Concr. Res.*, **30**, 561-569 (2000).
14. M. Frias, M. J. Sanchez de Rojas, Influence of the MK on porous of matrixes based in MK/cement, *Mater. de Constr.*, **50**, 57-67 (2000).
15. S. S. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined class as pozzolans for concrete: a review, *Cem. Concr. Compos.*, **23**, 441-454 (2001).
16. M. Zemlicka, E. Kuzielova, M. Kuliffayova, J. Tkacz, M. Palou, Study of hydration products in the model systems metakaolin - lime and metakaolin-lime-gypsum, *Ceram. – Silikaty*, **59**, 283-291 (2015).
17. E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopolou, E. Chaniotakis, S. Tsvilis, Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins, *Cem. Concr. Compos.*, **27**, 197-203 (2005).
18. E. Badogiannis, V. G. Papadakis, E. Chaniotakis, S. Tsvilis, Exploitation of poor Greek kaolins: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1035-1041 (2004).
19. D. D. Eberl, User's guide to RockJock – a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data, US Geological Survey, (Open File Report 03-78), 2003.
20. I. Kraus, P. Uhlík, M. Dubíková, T. Manfredini, J. Pavlíková, V. Šucha, M. Haníšková, M. Honty, Mineralogical, chemical and technological characterization of metakaolin sand. Marco Poppi, Fernanda Andreola and Daniele Malferrari Editors, EUROCLAY proceedings abstract book, 160-161, Italy 2003.
21. L. Krajci, I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayova, Long-term properties of cement composites with various metakaolinite contents, *Ceram. - Silikaty*, **57**, 74-81 (2013).
22. I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayova, C. Varga, Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties, *Constr. and Build. Mater.*, **24**, 791-802 (2010).
23. M. Shekarchi, A. Bonakdar, M. Bakshi, A. Mirdamadi, B. Mobasher, Transportation properties in metakaolin concrete, *Constr. Build. Mater.*, **24**, 2217-2223 (2010).
24. Sufficient condition for dehydroxylation of kaolin sand are two hours heating at 650°C in a laboratory kiln.
25. The positive effects of metakaolin sand addition to concrete are the following:
  - the increase of strength and Young's modulus of elasticity;
  - the increase in resistance to de-icing salts and to freezing and thawing.
26. The reduction of expansion by more than one third in comparison to the reference concrete. Concrete with metakaolin sand addition is resistant to aggressive action of de-icing salts as well as freezing and thawing action without air entrainment.
27. XRD study was showing that the phase composition of binder matrix is very similar in both concretes.
28. The RC and MC concretes are characterized by refined pore structure that ensures both low permeability and high strength.
29. It is taken into consideration to design MC containing about 50 % by mass of metakaolin according the article 11 of STN EN 206/NA (57) in the following form: Concrete STN EN 206 – C 50/60 – XC4, XD3, XF2, XA3 (SK) – CI 0.4 – D<sub>max</sub>16 – S5.
30. Verification of the proposed concrete designation requires further experiments and longer technological experience.

## Acknowledgement

This article is the result of studies conducted in Building Testing and Research Institute and Faculty of Chemical and Food Technology of Slovak University of Technology in Bratislava on the basis of the contracted research for industry. The authors wish to acknowledge the financial support for the investigation of the company PJ Claystone, s. r. o. Lučenec, Slovakia.

24. V. Srivastava, R. Kumar, V. C. Argaval, Metakaolin inclusion: Effect on mechanical properties of concrete, *J. Acad. Indus. Res.*, **1**, 251-253 (2012).
25. J. M. Justice, K.E. Kurtis, Influence of metakaolin surface area on properties of cement-based materials, *J. Mater. Civ. Eng.*, **19**, 762-771 (2007).
26. H. S. Wong, A. H. Razak, Efficiency of calcined metakaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 696-702 (2005).
27. B. B. Patil, P. D. Kumbhar, Strength and durability properties of high performance concrete incorporating high reactivity metakaolin, *Int. J. Modern. Eng. Res.*, **2**, 1099-1104 (2012).
28. S. N. Patil, A. K. Gupta, S. S. Desphande, Metakaolin-pozolanic material for cement in high strength concrete, *J. Mech. Civ. Eng.*, **2**, 46-49 (2011).
29. P. Dinakar, P. K. Sahoo, G. Sriram, Effect of metakaolin content on the properties of high strength concrete, *Int. J. Concr. Struc. Mater.*, **7**, 215-223 (2015).
30. E. Vejmlíková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, P. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics, *Construc. Build. Mater.*, **24**, 1404-1411 (2010).
31. P. Muthupriya, K. Subramanian, B. G. Vishnuram, Investigation on behaviour of high performance reinforced concrete columns with metakaolin and fly ash as admixture, *Int. J. Adv. Eng. Tech.*, **2**, 190-202 (2011).
32. M. N. Al-Akhras, Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1727-1734 (2006).
33. H. M. Khater, Influence of metakaolin on resistivity of cement mortar to magnesium chloride solution, *Ceram – Silikaty*, **54**, 325-333 (2010).
34. Chao Li, Henghu Sun, Longtu Li, A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, *Cem. Concr. Res.*, **40**, 1341-1349 (2010).
35. H. Paiva, A. Velosa, P. Cachim, V. M. Ferreira, Effect of pozzolans with different physical and chemical characteristics on concrete properties, *Mater. de Construc.*, **66**, e083 (2016).
36. STN EN 12620 + A1: Aggregates for concrete. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2008.
37. M. Frias, M. I. Sanchez de Roja, J. Cabrera, The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin - cement mortars, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 209-216 (2000).
38. S. Donatello, M. Tyrer, C. R. Cheeseman, Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cem. Concr. Compos.*, **32**, 121-127 (2010).
39. STN EN 12390-2: Testing hardened concrete. Part 2: Making and curing specimens for strength tests. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2010.
40. STN EN 12350-2: Testing fresh concrete. Part 2: Slump-test. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2010.
41. STN EN 12350-6: Testing fresh concrete. Part 6: Density. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2011.
42. STN EN 12350-7: Testing fresh concrete. Part 7: Air content. Pressure methods. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2011.
43. STN EN 12390-3/AC: Testing hardened concrete. Part 3: Compressive strength of test specimens. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2010.
44. STN 73 1371: Method of ultrasonic pulse testing of concrete. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 1981.
45. STN ISO 6784: Concrete. Determination of static modulus of elasticity in compression. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 1993.
46. STN EN 12390-7: Testing hardened concrete. Part 7: Density of hardened concrete. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2011.
47. STN 73 1316: Determination of moisture content, absorptivity and capillarity of concrete. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 1989.
48. STN EN 12390-8: Testing hardened concrete: Part 8: Depth of penetration of water under pressure. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2011.
49. STN 73 1322: Change 1-3/03. Correction 1 - 6/04. Determination of frost resistance of concrete. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 1968.
50. STN 73 1317: Determination of compressive strength of concrete. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 1986.
51. STN EN 12390-5: Testing hardened concrete. Part 5: Flexural strength of test specimens Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2011.
52. STN 73 1326: Resistance of cement concrete surface to water and defrosting chemicals Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 1984.
53. E. Mazzucato, G. Artioli, A. Gualtieri, High temperature dehydroxylation of muscovite - 2M: a kinetic study by in situ XRPD, *Phys. Chem. Miner.*, **26**, 375-381 (1999).
54. T. Kazauyo, N. Satoru, Dehydration kinetics of muscovite by in situ infrared spectroscopy, *Phys. Chem. Miner.*, **37**, 91-101 (2010).
55. H. W. Day, The high temperature stability of muscovite plus quartz, *Amer. Miner.*, **58**, 255-262 (1973).
56. B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. A. Aksay, Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-tomullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 837-842 (1987).
57. STN EN 206: Concrete. Specification, performance, production and conformity. National Annex. Bratislava: Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, 2015.