

dr inż. Adam Zieliński^{1)*}

ORCID: 0000-0001-7949-1831

dr inż. Paweł Wolka²⁾

ORCID: 0000-0001-7921-720X

dr inż. Wojciech Żebrowski²⁾

ORCID: 0000-0003-1759-4688

Wpływ dodatku metakaolinu na skurcz autogeniczny i całkowity materiałów o matrycy cementowej

Influence of metakaolin addition on autogenous and total shrinkage of cement matrix materials

DOI: 10.15199/33.2022.12.33

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące zastosowania metakaolinu jako uzupełniającego składnika spoiwa cementowego poprawiającego właściwości kompozytów cementowych. W badaniach zastąpiono cement portlandzki przez metakaolin w ilości: 10 oraz 25% masy cementu, przy stałym wskaźniku wodno-spoiwowym. Właściwości materiałów cementowych zostały ocenione przez badanie konsystencji metodą stolika rozplwy; wytrzymałości na ściskanie i zginanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania; skurczu całkowitego metodą Graf-Kaufmana i skurczu autogenicznego z laserowym pomiarem deformacji. Automatyczny pomiar skurczu prowadzono przez 28 dni. Wyniki wykazały, że zwiększenie zawartości metakaolinu w składzie spoiwa cementowego spowodowało zmniejszenie skurczu całkowitego, natomiast zwiększenie skurczu autogenicznego. Zastosowanie metakaolinu spowolniło początkową dynamikę poprawy właściwości mechanicznych, natomiast po 28 dniach dojrzewania zaobserwowano zwiększenie wytrzymałości badanych zapraw cementowych z dodatkiem MK.

Słowa kluczowe: skurcz autogeniczny; skurcz całkowity; metakaolin; odkształcenia skurczowe.

Abstract. The paper presents the results of research on the use of metakaolin as a supplementary material in the composition of the cement binder in order to improve the performance properties of cement composites. Cement with metakaolin replacement were used in the research in amount of: 10 and 25% by weight of cement with a constant water-binder ratio. The properties of cement materials were assessed by testing the consistency using the flow table method; measuring the compressive and flexural strength during 2, 7 and 28 days of maturation, testing total shrinkage using Graf-Kaufman method and research of autogenous shrinkage with laser deformation measurement. The automatic measurement of shrinkage was carried out for 28 days. Results showed that increase in content of metakaolin in composition of cement binder decreased total shrinkage, while it increased autogenous shrinkage. The use of metakaolin slowed down the initial dynamics of development of mechanical properties, while after 28 days of maturation, an increase in strength parameters of tested cement mortars with additive was observed.

Keywords: autogenous shrinkage; total shrinkage; metakaolin; shrinkage strain.

Wielkość skurczu kompozytów cementowych zależy głównie od ich składu, tj. rodzaju spoiwa (cementu), ilości wody zarobowej, objętości i składu ziarnowego kruszywa, warunków środowiskowych podczas dojrzewania oraz czasu rozpoczęcia wysychania elementu betonowego. Dynamika odkształceń skurczowych oraz podatność na pękanie jest uzależniona od porowatości struktury kompozytu. W celu ograniczenia skurczu spowodowanego wysychaniem konieczne jest zmniejszenie objętości porów, w tym porów kapilarnych. Efekt ten osiąga się, zmniejszając

wskaźnik wodno-cementowy przez użycie domieszek chemicznych redukujących ilość wody zarobowej oraz dzięki uszczelnieniu matrycy cementowej przez zastosowanie aktywnych pucolanowo dodatków mineralnych. Dodatkowa ilość uwodnionych glinianów i krzemianów wapnia C-S-H, jako produktów reakcji pucolanowej, doszczelnia matrycę cementową przez zmniejszenie rozmiarów porów i redukcję ilości wodorotlenku wapnia. Skutkuje to większą trwałością kompozytu cementowego [1]. Efekt oddziaływania znormalizowanych dodatków pucolanowych na wielkość skurczu autogenicznego i skurczu przez wysychanie jest różny i zależy od ich reaktywności. **Popiół lotny** zmniejsza wielkość skurczu autogenicznego [2] oraz skurczu przez wysychanie [3]. Dodatek **pyłu krzemionko-**

wego zwiększa wielkość skurczu autogenicznego [4], ale zmniejsza skurcz przez wysychanie [5]. **Granulowany żużel wielkopiecowy** zwiększa wielkość skurczu autogenicznego [4], natomiast zmniejsza wielkość skurczu przez wysychanie [6].

Dodatki pucolanowe są podstawowym składnikiem spoiwa w kompozytach nowej generacji, m.in. do druku 3D [7]. Ze względu na poszukiwanie materiałów o małym śladzie węglowym, a zarazem o zbliżonej reaktywności pucolanowej do innych powszechnie używanych dodatków, coraz częściej wykorzystuje się metakaolin (metakaolinit), ultradrobny pucolanę o cząstkach mniejszych niż 2 µm, czyli znacznie mniejszych niż ziarna cementu (20 ÷ 40 µm) [8]. W odróżnieniu od znormalizowanych dodatków typu II, metakaolin nie

¹⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

²⁾ ASTRA Technologia Betonu Sp. z o.o.

^{*} Adres do korespondencji: adam.zielinski@zut.edu.pl

jest produktem ubocznym procesów przemysłowych. Jest on wytwarzany przez kalcynację naturalnego kaolinitu w temperaturze 700 ÷ 900°C. Proces ma na celu usunięcie wody związanej chemicznie i zniszczenie struktury krystalicznej [9]. W porównaniu z produkcją klinkieru cementowego, wypalanego w temperaturze 1450°C, wytwarzanie metakaolinu charakteryzuje się niższą emisyjnością. Metakaolin jest starannie rafinowany, w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz kontroli wielkości ziaren [10].

Wyniki badań naukowych nad zastosowaniem metakaolinu w składzie betonu wykazały zwiększenie wytrzymałości [11, 12], odporności chemicznej oraz szczelności w porównaniu z kompozytami z zastosowaniem pyłu krzemionkowego [13]. Beton wraz ze zwiększeniem dodatku metakaolinu wykazuje zmniejszenie absorpcji wody [14]. Dużą zaletą zastosowania metakaolinu jest zmniejszenie ilości cementu portlandzkiego w składzie betonu, co powoduje zmniejszenie śladu węglowego spoiwa [15].

W artykule omówiono wpływ zastąpienia cementu portlandzkiego metakaolinem, w stosunku masowym 10 oraz 25%, na właściwości reologiczne (konsystencję), rozwój skurczu autogenicznego i skurczu całkowitego oraz wytrzymałość na ściskanie i zginanie. Na podstawie wyników badań zestawiono wartości skurczu całkowitego z parametrami dotyczącymi wytrzymałości zapraw cementowych w 2, 7 i 28 dniu dojrzewania.

Badania laboratoryjne

Składniki i metoda badań. Badania wpływu metakaolinitu na rozwój skurczu autogenicznego przeprowadzono na zaczynach cementowych o wskaźniku wodno-spoiwowym $w/s = 0,32$, a na rozwój skurczu całkowitego i właściwości dotyczące wytrzymałości na zaprawach cementowych o normowym, masowym stosunku składników spoiwo/woda/kruszywo równym odpowiednio 1/0,5/3. Podstawowym spoiwem był cement portlandzki CEM I 42,5R, jako wodę zarobową zastosowano wodę wodociągową spełniającą wymagania normy PN-EN 1008 [16], zaś kruszywem naturalnym był piasek normowy zgodny z PN-EN 196-1 [17]. W badaniach laboratoryjnych metakaolin zastępował 10 lub

25% masy cementu. Skład badanych materiałów przedstawiono w tabeli 1, skład chemiczny użytych składników spoiw oznaczony za pomocą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) w tabeli 2, zaś właściwości składników spoiw zaprezentowano w tabeli 3.

Podczas wykonywania zaczynów i zapraw cementowych nie modyfikowano ich składu domieszkami chemicznymi, w tym plastyfikatorami i superplastyfikatorami. Założony współczynnik w/s był tak dobrany, aby otrzymana konsystencja umożliwiała prawidłowe zaformowanie próbek do badania skurczu i wytrzymałości. Prawidłowe zaformowanie materiału potwierdziły obserwacje organoleptyczne przełamów beleczek po badaniach niszczących.

Badania reologiczne obejmowały oznaczenie średnicy rozplywu zaczynów i zapraw cementowych metodą stolika rozplywowego mierzoną po 40 min od dodania wody do cementu zgodnie z PN-EN 1015-3 [18]. Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie wykonywano

Tabela 1. Skład badanych zapraw cementowych w przypadku objętości zarobu normowego

Table 1. Composition of the tested cement mortars for the volume of standard mortar mix

Materiał	Zawartość składnika [g]			
	CEM I 42,5R	woda	kruszywo normowe 0-2	metakaolin (MK)
Zaczyn cementowy	+0% MK	1700	544	–
	+10% MK	1530	544	170
	+25% MK	1275	544	425
Zaprawa cementowa	+0% MK	450	225	1350
	+10% MK	405	225	1350
	+25% MK	337,5	225	1350

Tabela 2. Skład chemiczny użytych składników spoiw

Table 2. Chemical composition of the binder components used

Rodzaj składnika	CEM I 42,5R [%wag.]	Metakaolin (MK) [%wag.]
CaO	64,1	0,4
SiO ₂	19,4	52,2
Al ₂ O ₃	5,4	42,0
Fe ₂ O ₃	2,8	1,8
MgO	1,3	0,4
K ₂ O	0,8	0,4
SO ₃	3,0	0,0
Na ₂ O	0,1	0,1
Na ₂ O _{eq}	0,6	0,3
Str. praż.	2,7	1,1

Tabela 3. Właściwości składników spoiw
Table 3. Properties of binder components

Właściwość	CEM I 42,5R	Metakaolin (MK)	Norma odniesienia
Wskaźnik aktywności po 90 dniach [%]	–	114	PN-EN 450-1:2012 [18]
Wodozadność [%]	–	113,3	PN-EN 450-1:2012 [18]
Woda do konsystencji normowej [%]	27,3	–	PN-EN 196-3:2016 [19]
Początek czasu wiązania [min]	206	215*	PN-EN 196-3:2016 [19]
Gęstość właściwa [g/cm ³]	3,09	2,69	PN-EN 1097-7:2008 [20]
Powierzchnia BET [m ² /g]	–	14,6	ISO 9277:2010 [21]
Powierzchnia wg Blaine'a [cm ² /g]	3700	–	PN-EN 196-6:2019 [22]

* początek czasu wiązania przy mieszaninie 25% metakaolinu i 75% cementu

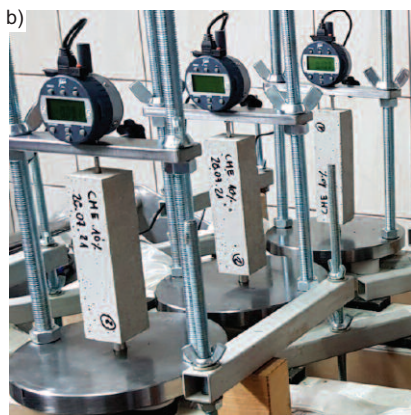
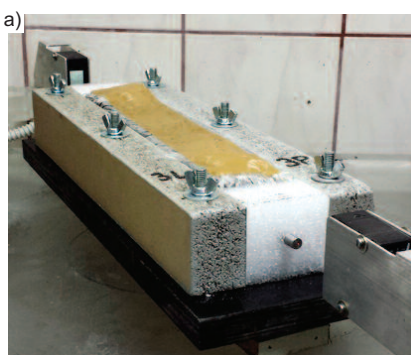
na trzech beleczkach 40 x 40 x 160 mm po upływie 2, 7, 28 dni, zgodnie z normą PN-EN 196-1 [17]. Badania skurczu autogenicznego zaczynów i skurczu całkowitego zapraw cementowych przeprowadzono na trzech beleczkach 40 x 40 x 160 mm. Deformacje autogeniczne mierzone od momentu zaformowania próbek do 28 dni z wykorzystaniem czujników laserowych. Natomiast deformację skurczową z uwzględnieniem wysychania badano od momentu rozformowania beleczek (24 h od zaformowania) do 28 dni. Badanie skurczu całkowitego wykonano metodą dylatometryczną z użyciem aparatu Graf-Kaufmana zgodnie z PN-EN 12808-4 [19].

Zastosowanie dwóch referencyjnych materiałów cementowych miało na celu zwiększenie oddziaływania danego rodzaju skurczu. Mała zawartość wody zarobowej ($w/s = 0,32$) powodowała zwiększenie ciśnienia kapilarnego podczas hydratacji spoiwa, a nieobecność nieodkształcalnego kruszywa naturalnego zapewniała nieograniczony rozwój skurczu autogenicznego. Natomiast duża zawartość wody zarobowej ($w/s = 0,5$) zwiększała proces wysychania, a tym samym powodowała zwiększenie skurczu całkowitego.

Przebieg badań. Mieszanie zaczynów cementowych wykonano zgodnie z PN-EN 196-3 [20] z tym odstępstwem, że czas drugiego mieszania wydłużono z 90 do 180 s w celu dokładniejszego wymieszania i homogenizacji dwóch spoiw. Ten sam zabieg zastosowano

również w przypadku przygotowania zapraw cementowych wg PN-EN 196-1, wydłużając czas mieszania zaczynu z 30 do 180 s. Formowanie beleczek do badań wytrzymałościowych i skurczu całkowitego było zgodne z PN-EN 196-1. Po zaformowaniu próbki przenoszono do komory klimatycznej.

Skurcz autogeniczny badano na autorskim stanowisku badawczym (fotografia a), w przypadku którego wykorzystano patent na wynalazek RP – PL 231299. Każda belecza była formowana w indywidualnej formie. Zaczyn cementowy układano, a następnie zagęszczano w folii. Po zaformowaniu beleczyki izolowano jej powierzchnię górną przed wymianą wilgotności względnej z otoczeniem zewnętrznym. Dodatkowo ścianki form pokryto talkiem, aby zminimalizować oddziaływanie tarcia, które mogłoby wpłynąć na ograniczenie deformacji autogenicznej materiału. Formy na dwóch przeciwległych końcach były zamknięte elastycznymi, sztywno osadzonymi blokami wyposażonymi w centralnie osadzone czopiki

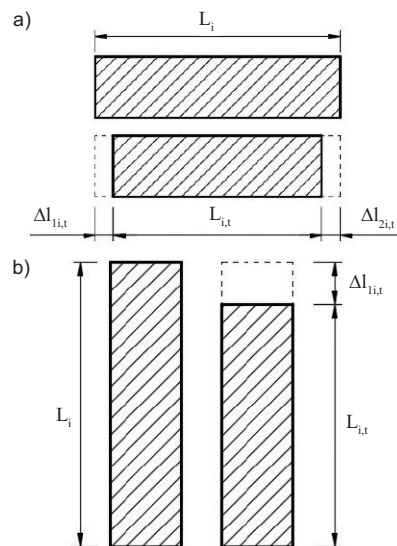


Automatyczna rejestracja deformacji skurczowych beleczek 40 x 40 x 160 mm: a) skurcz autogeniczny; b) skurcz całkowity
Automatic registration of shrinkage deformations of 40 x 40 x 160 mm specimens: a) autogenous shrinkage; b) total shrinkage

pomiarowe. Zastosowanie czujników laserowych o dużej dokładności pomiarowej (0,002 mm) umożliwiło rejestrację deformacji autogenicznych na krótkich beleczkach. Pomiar odbywał się automatycznie z interwałem co 5 min, bez oddziaływania siły na czopiki pomiarowe.

Po jednym dniu dojrzewania rozformowywano beleczyki do badań wytrzymałościowych oraz skurczu całkowitego. Beleczyki do badań wytrzymałościowych znakowano i przenoszono do kąpielii wodnej zgodnie z PN-EN 196-1, gdzie dojrzewały do czasu przeprowadzenia badania. Beleczyki do badań skurczu całkowitego znakowano i osadzano w indywidualnych dylatometrach pomiarowych wyposażonych w indukcyjne czujniki przemieszczenia (o dokładności pomiarowej 0,001 mm). Czas między rozformowaniem próbek a rozpoczęciem pomiaru skurczu nie przekraczał 10 min. Pomiar odbywał się automatycznie z interwałem co 5 min. Stanowiska badawcze do rejestracji skurczu całkowitego zapraw cementowych przedstawiono na fotografii b. Badania skurczu autogenicznego i skurczu całkowitego odbywały się w komorze klimatycznej w stałych warunkach cieplno-wilgotnościowych: temperatura (23 ± 2)°C i wilgotność względna (50 ± 5)% zgodnie z PN-EN 12808-4 [19]. Metoda pomiarowa skurczu całkowitego była cyfrową modyfikacją metody analogowej opisanej w [19]. Automatyczna rejestracja deformacji skurczowych i indywidualne stanowiska pomiarowe umożliwiły rejestrację deformacji autogenicznych w pierwszych 24 h, szczególnie w okresie wiązania i wczesnego twardnienia. Stanowiska badawcze wyeliminowały błąd pomiarowy związany z ręcznym ustawianiem beleczyki w dylatometrze, a cyfrowe sterowanie zapewniło równomierny interwał czasowy.

Deformacja autogeniczna była mierzona jako suma przemieszczeń dwóch przeciwległych końców beleczyki, zgodnie ze schematem z rysunku 1a. Natomiast deformację od oddziaływania skurczu całkowitego mierzono na podstawie liniowego przyrostu przemieszczenia, zgodnie z rysunkiem 1b. Ostatecznie wartość skurczu autogenicznego i skurczu całkowitego po danym okresie badawczym była obliczana zgodnie z równaniem (1).



Rys. 1. Modele liniowej deformacji beleczek w wyniku odkształceń: a) skurcz autogeniczny; b) skurcz całkowitego

Fig. 1. Models of linear deformation of the specimen as a result of strains: a) autogenous shrinkage; b) total shrinkage

$$\epsilon_{cs,i,t} = \frac{\Delta l_{1,i,t} + \Delta l_{2,i,t}}{L_i} = \frac{\Delta l_{i,t}}{L_i} \quad [\mu\text{m}/\text{m}] \quad (1)$$

gdzie:

- $\epsilon_{cs,i,t}$ – wartość skurczu i-tej próbki liniowej w funkcji czasu t [μm/m];
- $\Delta l_{i,t}$ – przyrost przemieszczenia i-tej próbki, po upływie czasu t względem pierwszego pomiaru [μm];
- $\Delta l_{1,i,t}, \Delta l_{2,i,t}$ – przyrost przemieszczenia jednego końca i-tej próbki, po upływie czasu t względem pierwszego pomiaru [μm];
- L_i – długość i-tej próbki prostokątnej [m].

Wyniki badań i ich omówienie

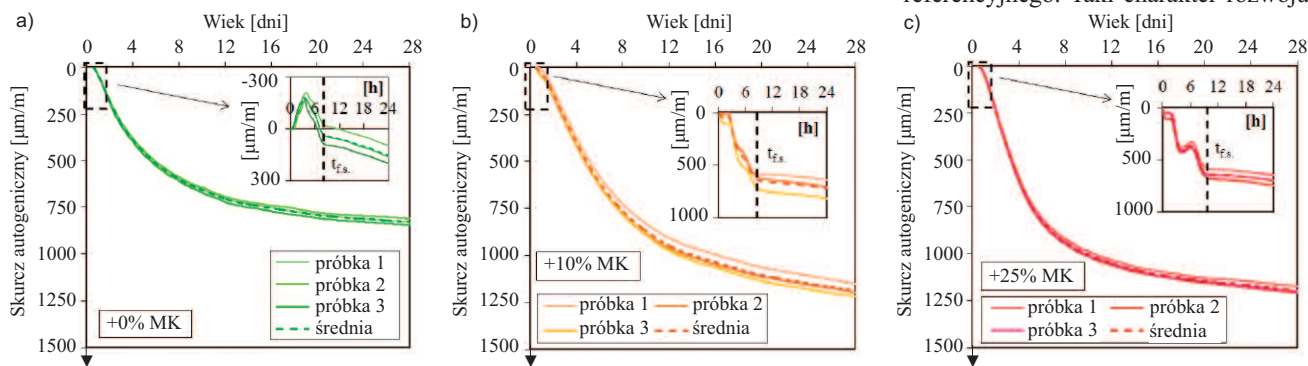
W przypadku zaczynów i zapraw cementowych przeprowadzono badania konsystencji metodą stolika rozplwowego. Pomiar średnicy rozplwywu odbywał się po upływie 40 min od czasu zero, wg PN-EN 1015-3 [18]. Tabela 4 przedstawia wpływ metakaolinu na średnice rozplwywu zaczynów i zapraw wraz z wizualizacjami. Można stwierdzić, że dodatek metakaolinu zmniejsza rozplwyw zapraw cementowych ze względu na zdecydowanie większą powierzchnię właściwą spoiwa.

Analizę rozwoju skurczu autogenicznego zaczynów cementowych przeprowadzono w okresie od zakończenia czasu wiązania do 28 dnia twardnienia, zgodnie z ACI Committee 236 [21] i Technical Committee of the Japanese Concrete Institute [22]. Na rysunku 2 przedstawiono rozwój skurczu autoge-

Tabela 4. Wyniki badania konsystencji zaczynów i zapraw cementowych metodą stolika rozplywowego po 0 i 15 uderzeniach

Table 4. Results of testing the consistency of cement pastes and mortars using the flow table method after 0 and 15 drops

Symbol	Parametr [mm]	Zaczyny cementowe		Zaprawy cementowe	
		40 min od czasu zero			
		0	15	0	15
+0% MK	$D_{\text{śred}}$	100	149	100	155
	Wizualizacja				
+10% MK	$D_{\text{śred}}$	100	146	100	142
	Wizualizacja				
+25% MK	$D_{\text{śred}}$	100	137	100	121
	Wizualizacja				



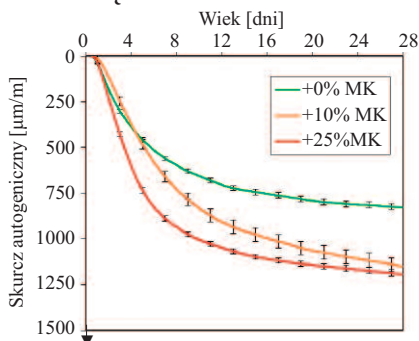
Rys. 2. Przebieg skurczu autogenicznego zaczynów cementowych z dodatkiem metakaolinu: a) zaprawa referencyjna; b) z 10% dodatkiem metakaolinu; c) z 25% dodatkiem metakaolinu; * t_{fs} – koniec czasu wiązania

Fig. 2. Course of autogenous shrinkage of cement pastes with metakaolin addition: a) reference mortar; b) with 10% addition of metakaolin; c) with 25% addition of metakaolin; * t_{fs} – final setting time

nicznego w przypadku każdego zaczynu cementowego z zaznaczonym punktem przegięcia przebiegu odkształceń, który jest charakterystyczny dla zakończenia procesu wiązania. Porównanie przebiegów wypadkowych skurczu autogenicznego zaczynów o różnej zawartości metakaolinu zaprezentowano na rysunku 3.

Przebieg skurczu autogenicznego charakteryzuje się małym odchyleniem standardowym, a współczynnik zmienności w najbardziej niekorzystnym przypadku wynosi mniej niż 5%. Interpretacja ponad 8000 danych pomiarowych dotyczących każdej beleczki, przy stałym interwale i minimalizacji błędów pomiarowych, umożliwiła właściwą ocenę wyników. Analiza przyrostu deformacji skurczowych wykazała, że wraz ze zwiększoną procentową zawartością metakaolinu zwiększa się

skurcz autogeniczny zaczynów cementowych o $w/s = 0,32$. **Największą wartość skurczu w okresie 28 dni uzyskano w przypadku zaczynu z 25% zawartością metakaolinu.**



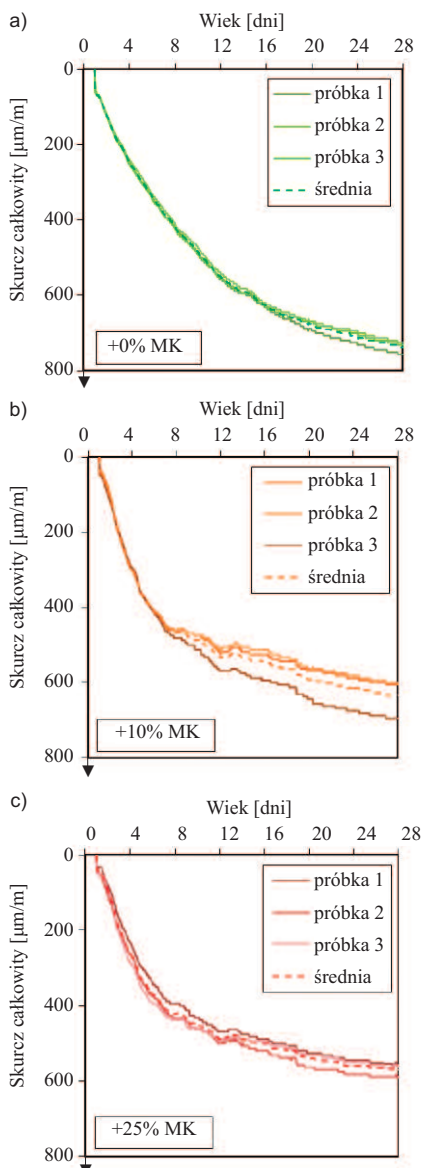
Rys. 3. Wpływ metakaolinu na rozwój skurczu autogenicznego zaczynów cementowych o wskaźniku $w/s = 0,32$

Fig. 3. Influence of metakaolin on the development of autogenous shrinkage of cement pastes with $w/b = 0.32$

Skurcz zaczynu referencyjnego i zaczynu z 10% zawartością metakaolinu w siódmym dniu twardnienia stanowił odpowiednio 39 i 87% wartości skurczu zaczynu z 25% zawartością metakaolinu. Natomiast w dwudziestym ósmym dniu stosunek ten wynosił już odpowiednio 48 i 96%. Prawdopodobnie w dalszym okresie twardnienia wartość skurczu autogenicznego zaczynu z 10% zawartością metakaolinu wyniesie tyle samo co w przypadku zaczynu z 25% zawartością metakaolinu lub będzie największa z analizowanych. Potwierdzają to badania [8], w których wartość skurczu autogenicznego analizowana od rozpoczęcia czasu wiązania do 200 dnia twardnienia betonu była największa w przypadku betonu z 5% zawartością metakaolinu, a najmniejsza w przypadku betonu referencyjnego. Taki charakter rozwoju

skurczu autogenicznego jest spowodowany powolnym przebiegiem reakcji pucolanowej metakaolinu z wodorotlenkiem wapnia. Rozwój hydratacji i reakcji pucolanowej powoduje deficyt wody kapilarnej, przez co zwiększają się promienie menisków, wywołując zwiększenie ciśnienia kapilarnego. Mechanizm wpływa na zwięźanie się porów kapilarnych, a tym samym na rozwój skurczu autogenicznego zaczynu cementowego [8].

Analizę skurczu całkowitego przeprowadzono w okresie od rozformowania beleczek po 24 h dojrzewania do 28 dnia twardnienia zapraw cementowych, zgodnie z PN-EN 12808-4 [19] i przedstawiono na rysunku 4. Porównanie skurczu całkowitego zapraw o różnej zawartości metakaolinu przedstawia rysunek 5. Wykresy charakteryzują się małym odchyleniem standardowym,

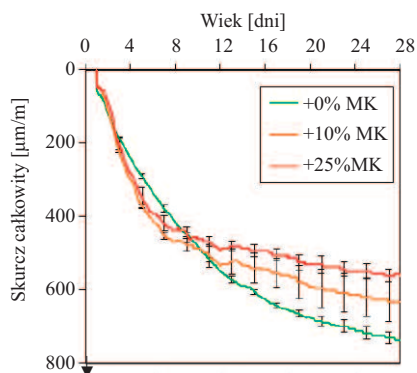


Rys. 4. Przebieg skurczu całkowitego zapraw cementowych z dodatkiem metakaolinu: a) zaprawa referencyjna; b) z 10% dodatkiem metakaolinu; c) z 25% dodatkiem metakaolinu

Fig. 4. Course of total shrinkage of cement mortars with the addition of metakaolin: a) reference mortar; b) with 10% addition of metakaolin; c) with 25% addition of metakaolin

stałym rozwojem skurczu i zbliżonym przebiegiem. Tak jak w przypadku pomiaru skurczu autogenicznego, cyfrowa rejestracja deformacji umożliwiła minimalizację błędów pomiarowych.

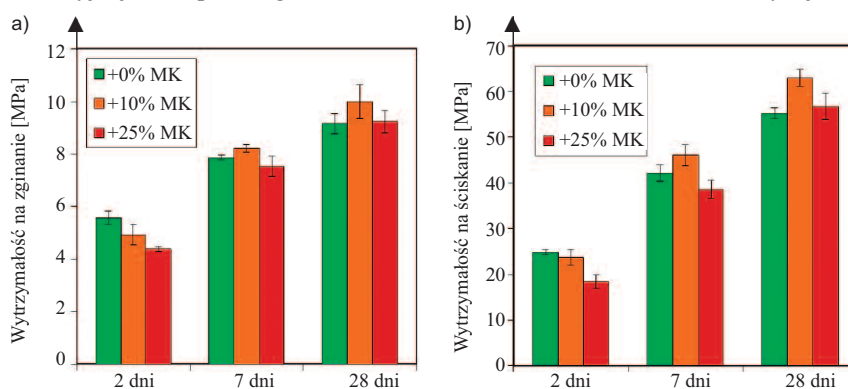
Przebieg skurczu całkowitego analizowanych zapraw cementowych można podzielić na 2 okresy: od pierwszego (rozpoczęcie wysychania) do ok. siódmego dnia można zauważyć zwiększoną dynamikę rozwoju skurczu zapraw z metakaolinem, natomiast od siódme-



Rys. 5. Wpływ metakaolinu na rozwój skurczu całkowitego zapraw cementowych o wskaźniku $w/s = 0,5$

Fig. 5. Influence of metakaolin on the development of total shrinkage of cement mortars with $w/b = 0.5$

go dnia zaprawy z dodatkiem metakaolinu charakteryzuje spowolnienie dynamiki i stabilizacja odkształceń względem zaprawy referencyjnej. Po 28 dniach dojrzewania, zwiększenie zawartości metakaolinu zmniejsza wielkość skurczu. Najmniejszy skurcz był rejestrowany w przypadku zaprawy z 25% zawartością metakaolinu (ok. 22% redukcja względem zaprawy referencyjnej). W przypadku zaprawy z 10% dodatkiem metakaolinu zmniejszenie skurczu wynosiło ok. 13% względem zaprawy referencyjnej. Taki przebieg odkształceń



Rys. 6. Wpływ procentowej zawartości metakaolinu na właściwości mechaniczne zapraw cementowych: a) wytrzymałość na zginanie; b) wytrzymałość na ściskanie

Fig. 6. Influence of metakaolin percentage on mechanical properties of cement mortars: a) flexural strength; b) compressive strength

Tabela 5. Procentowy przyrost parametrów fizycznych zaczynów i zapraw cementowych względem wartości z 28 dnia dojrzewania

Table 5. Percentage increase in physical parameters of cement pastes and mortars to the value after 28 days of maturation

Zaczyn/zaprawa cementowa	Przyrost skurczu				Przyrost wytrzymałości na			
	autogenicznego [%]		całkowitego [%]		zginanie [%]		ściskanie [%]	
	2 dni	7 dni	2 dni	7 dni	2 dni	7 dni	2 dni	7 dni
+0% MK	21,7	67,8	25,5	56,3	60,9	86,0	45,0	76,3
+10% MK	11,8	58,5	35,2	73,7	49,3	82,2	37,5	73,2
+25% MK	19,3	74,6	33,6	73,7	47,6	81,6	32,3	67,9

skurczowych jest charakterystyczny dla kompozytów cementowych z zastosowaniem ultradrobnych, reaktywnych dodatków pucolanowych, których reakcja jest dosyć wolna.

Wytrzymałość na zginanie i wytrzymałość na ściskanie, jako wartości średnie z badań po 2, 7 i 28 dniach, zostały przedstawione na rysunku 6a i 6b, natomiast przyrost średniej wartości skurczu autogenicznego, skurczu całkowitego oraz parametrów dotyczących wytrzymałości w tabeli 5. Największą wytrzymałością na zginanie po 28 dniach dojrzewania charakteryzuje się zaprawa z 10% dodatkiem metakaolinu. Dynamika rozwoju wytrzymałości po drugim dniu jest większa w przypadku zapraw z dodatkiem metakaolinu. Taka dynamika przyrostu wytrzymałości jest spowodowana powolną reakcją pucolanową, która w podobny sposób oddziałuje na rozwój wytrzymałości na ściskanie.

Analiza wytrzymałości na ściskanie została wykonana w sposób analogiczny jak wytrzymałości na zginanie, z tym że wartość średnią określono z sześciu wyników pomiarowych zgodnie z normą PN-EN 196-1 [17]. Większą dynamiką rozwoju wytrzymałości na ściskanie w okresie 28 dni charakteryzują się

zaprawy z dodatkiem metakaolinu, a największą wytrzymałość osiąga kompozyt z 10% zawartością metakaolinu. Taka sama tendencja rozwoju wytrzymałości została podana w [8].

Zauważalne zwiększenie wytrzymałości oraz zmniejszenie skurczu całkowitego zapraw cementowych z zastosowaniem metakaolinu pozwoliło na przeprowadzenie korelacji obu właściwości w funkcji czasu. Rysunek 7a przedstawia korelację skurczu względem wytrzymałości na zginanie, a rysunek 7b względem wytrzymałości na ściskanie. Zależność mierzonych parametrów została przedstawiona za pomocą regresji liniowej wraz z opisem równania funkcji i współczynnikiem determinacji. Zarówno w przypadku wytrzymałości na zginanie, jak i ściskanie wyznaczone funkcje liniowe w przypadku zapraw z metakaolinem są podobne i przecinają funkcje reprezentujące zaprawę referencyjną w zbieźnym punkcie szacowanym na 6 ÷ 8 dzień dojrzewania. Na tej podstawie można stwierdzić, że zaprawy z metakaolinem przez reakcje pucolanowe od 6 ÷ 8 dnia dojrzewania zaczynają charakteryzować się bardziej zwartą strukturą powodującą

zwiększenie wytrzymałości przy jednoczesnym ograniczeniu odkształceń skurczowych w porównaniu z zaprawą referencyjną.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wpływu metakaolinu na skurcz autogeniczny i skurcz całkowity materiałów o matrycy cementowej umożliwiły sformułowanie następujących wniosków:

- zwiększenie zawartości metakaolinu do 25% masy cementu skutkuje zwiększeniem skurczu autogenicznego zaczynów cementowych o $w/s = 0,32$ w okresie 28 dni twardnienia;
- zwiększenie zawartości metakaolinu do 25% masy cementu skutkuje zmniejszeniem skurczu całkowitego zapraw cementowych o $w/s = 0,5$ w okresie 28 dni twardnienia;
- zawartość metakaolinu do 25% masy cementu wpływa na zwiększenie dynamiki skurczu całkowitego we wczesnym okresie twardnienia – do ok. 7 dnia, a w okresie 7 ÷ 28 dni jest obserwowane spowolnienie rozwoju odkształceń.

Na podstawie przeprowadzonych badań towarzyszących stwierdzono, że:

- zwiększenie zawartości metakaolinu do 25% masy cementu pogarsza konsystencję zaczynów i zapraw cementowych ze względu na większą powierzchnię właściwą;
- metakaolin będący dodatkiem pucolanowym spowalnia dynamikę rozwoju wytrzymałości na ściskanie i zginanie zapraw cementowych, natomiast po 28 dniach dojrzewania zaobserwowano poprawę parametrów mechanicznych w porównaniu z zaprawą referencyjną.

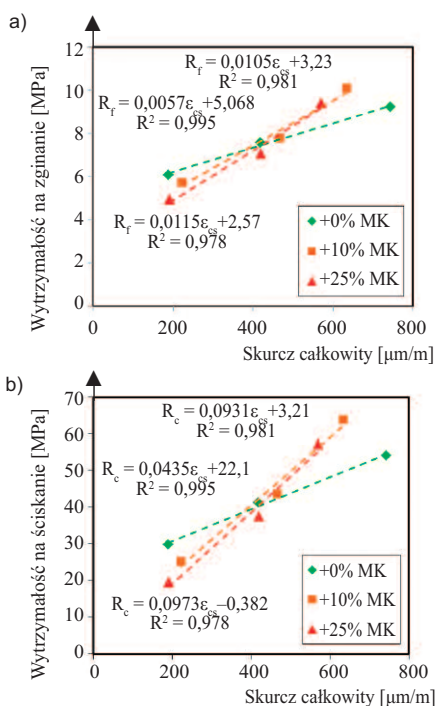
W przyszłości chcielibyśmy się skoncentrować na rozszerzeniu badań dotyczących wytrzymałości, skurczu autogenicznego i skurczu całkowitego o okres 90 dni oraz przeprowadzić serię badań betonów zwykłych i wysokowartościowych z dodatkiem metakaolinu z uwzględnieniem efektywnej ilości wody zarobowej.

Literatura

[1] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. Warszawa: PWN. 2010.
 [2] Temkhajornkit P, Nawa T, Nakai M, Saito T. Effect of fly ash on autogenous shrinkage. Cement and Concrete Research. 2005; 35 (3): 473 – 82.
 [3] Nath P, Sarker P. Effect of Fly Ash on the Durability Properties of High Strength Concrete. Procedia Engineering. 2011; https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.07.144.

[4] Tazawa E-i, Miyazawa S. Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. Cement and Concrete Research. 1995; https://doi.org/10.1016/0008-8846 (95) 00010-0.
 [5] Güneysi E, Gesoğlu M, Karaolu S, Mermerdaş K. Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. Construction and Building Materials. 2012; https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.017.
 [6] Yuan, Jiqiu, et al. Effect of Slag Cement on Drying Shrinkage of Concrete. ACI Materials Journal. 2015; 112 (2): 267+.
 [7] Skibicki S, Kaszyńska M, Federowicz K, Techman M, Zieliński A, Olczyk N, Wróblewski T, Hoffmann M. Druk 3D kompozytów betonowych metodą przyrostową – doświadczenia zespołu szczecińskiego. Inżynieria i Budownictwo. 2021 (7): 328 – 33.
 [8] Brooks JJ, Megat Johari MA. Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. Cement and Concrete Composites. 2001; https://doi.org/10.1016/S0958-9465 (00) 00095-0.
 [9] Ambrose J, Murat M, Pera J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. Cement and Concrete Research. 1985; https://doi.org/10.1016/0008-8846 (85) 90011-0.
 [10] Güneysi E, Gesoğlu M, Mermerdaş K. Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin. Mater Struct. 2008; https://doi.org/10.1617/s11527-007-9296-z.
 [11] Wild S, Khatib JM, Jones A. Relative strength, pozolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. Cement and Concrete Research. 1996; https://doi.org/10.1016/0008-8846 (96) 00148-2.
 [12] Kapeluszna E, Szudek W, Wolka P, Zieliński A. Implementation of Alternative Mineral Additives in Low-Emission Sustainable Cement Composites. Materials 2021; https://doi.org/10.3390/ma14216423.
 [13] Poon CS, Kou SC, Lam L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. Construction and Building Materials. 2006; https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.001.
 [14] Konkol J. Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych metakaolinem. Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. 2016.
 [15] Gartner E. Industrially interesting approaches to „low-CO₂” cements. Cement and Concrete Research. 2004; https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
 [16] PN-EN 1008:2004. Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.
 [17] PN-EN 196-1:2016-07. Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
 [18] PN-EN 1015-3:2000. Metody badań zapraw do murów – Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplwy).
 [19] PN-EN 12808-4:010. Zaprawy do spoinowania płytek – Część 4: Oznaczanie skurczu.
 [20] PN-EN 196-3:2016-12. Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
 [21] Sant G, Dehadrai M, Bentz D, Lura P, Ferraris C, Bullard J, Weiss J. Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes: ACI Committee 236.
 [22] Tazawa E. Japanese Concrete Institute Committee Report. Technical committee on autogenous shrinkage of concrete section 4 testing methods. Autoshrink 98.

Przyjęto do druku: 23.11.2022 r.



Rys. 7. Korelacja skurczu całkowitego z parametrami mechanicznymi: a) R_f/ϵ_s ; b) R_c/ϵ_s .
 Fig. 7. Correlation of total shrinkage with mechanical parameters: a – R_f/ϵ_s ; b) R_c/ϵ_s