

METAKAOLIN: NOVA GENERACIJA DOPUNSKIH CEMENTNIH MATERIJALA

Aleksandra MITROVIĆ
Rade ĐURIČIĆ
Biljana ILIĆ
Branislav ŽIVANOVIĆ

PREGLEDNI RAD
UDK: 666.942.5.022.1.6 = 861

1. UVOD

Beton je građevinski materijal koji ima najširu primenu zbog svoje niske cene, dostupnih sirovina, čvrstoće, trajnosti i, što je najvažnije, raznolikosti. Građevinska industrija poslednjih 20-30 godina napravila je značajni napredak primenom inovativnih dodataka cementu za proizvodnju betona visokih čvrstoća i betona visokih performansi. Razvoj novih tehnologija u nauci o materijalima brzo napreduje. Napredni kompozitni konstrukcioni materijali i betoni visokih čvrstoća se u svetu uveliko primenjuju u građevinskoj industriji sa tendencijom povećanja njihove primene u budućnosti.

Utrošnja velike količine energije i emisija CO₂, pri proizvodnji cementa, i briga o zaštiti životne sredine, dovela je do sve većeg pritiska na proizvođače da smanje potrošnju cementa kroz korišćenje dopunskih cementnih materijala.

Dopunski cementni materijali su fino samleveni čvrsti materijali koji se koriste da zamene deo cementa u betonskim mešavinama. Ovi materijali hemijski reaguju sa hidratisanim cementom, i ne samo što imaju pozitivan uticaj na zaštitu životne sredine, već poboljšavaju obradivost, mehanička svojstva i trajnost betona. Posebno pucolansku ili latentnu hidrauličnu reaktivnost ili kombinaciju istih.

Pucolanski materijali su po svom hemijskom sastavu silikati ili siliko-aluminati, ili kombinacija istih. Pucolanski materijali ne očvršćavaju sami kada su pomešani sa vodom, ali kada su fino samleveni i u prisustvu vode, reaguju na običnoj temperaturi sa rastvorenim kalcijum-hidroksidom i stvaraju komponente kalcijum-silikata i kalcijum-aluminata koji daju čvrstoću. Ove komponente su slične onima koje se stvaraju pri očvršćavanju hidrauličkih materijala.

Adresa autora:

dr Aleksandra Mitrović, dipl. inž. tehn., Institut za ispitivanje materijala, Beograd
Rade Đuričić, dipl. inž. tehn., Institut za ispitivanje materijala, Beograd
Biljana Ilić, dipl. hem., Institut za ispitivanje materijala, Beograd
Prof. dr Branislav Živanović, dipl. inž., Beograd

Pucolane je teško klasifikovati s obzirom da su to materijali različitog hemijskog i mineraloškog sastava. Najčešće se klasifikuju prema poreklu i to na: prirodne i industrijske pucolane. Granica između ove dve vrste pucolana nije strogo određena, jer postoje pucolani koji pored tipično pucolanskih komponentata sadrže različite količine glinenih minerala koji, na povišenim temperaturama, dobijaju pucolanska svojstva.

Prirodni pucolani su obično vulkanskog porekla ili sedimentne stene odgovarajućeg hemijskog i mineraloškog sastava. Pucolanska aktivnost zavisi od njihovog fizičkog stanja, sadržaja amorfnih faza i zeolita. Prirodni pucolani su poznati kao dijamiti, trepeli, gliježi, pepeli, tufovi, plovući i trasovi.

Industrijski pucolani su industrijski nusproizvodi čija su pucolanska svojstva posledica transformacija materijala nastalih termičkim tretmanom. Tu spadaju silikatna čađa, leteći pepeo i granulirana zgura visoke peći. Silikatna čađa, čija je osnovna komponenta kvarc visoke čvrstoće, je nusproizvod koji se dobija iz uglja, koksila ili drvenih iveraka u električnoj peći pri proizvodnji metalnog silicijuma ili ferosilikatnih legura. Leteći pepeo je nusproizvod sagorevanja uglja u termoelektranama ili energanama. Granulirana zgura visoke peći je nusproizvod iz industrijske proizvodnje gvožđa.

Proizvedeni pucolani su aktivirane/kalcinirane gline iz kojih se dobija metakaolin, ili kalcinirani pepeli poljoprivrednih proizvoda (ljuske pirinča, bogate silicijum i aluminijum oksidom).

Osobine pucolana zavise od njihovog hemijskog sastava i unutrašnje strukture. Pri proizvodnji cementa poželjno je da sadržaj tri glavna konstituenta (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) u pucolanskom materijalu bude veći od 70 %, kao i da udeo amorfnih faza bude što veći.

Osnovne prednosti koje se postižu primenom pucolanskih materijala u proizvodnji cementa, maltera i betona su sledeće:

- sniženje cene materijala i konstrukcija,
- povećanje trajnosti proizvoda,
- povoljan uticaj primenjene tehnologije na zaštitu životne sredine.

Cilj ovog rada je da se građevinskoj industriji Srbije ukaže na mogućnosti i prednosti primene metakaolina u cementnoj industriji i proizvodnji betona.

2. METAKAOLIN

Metakaolin (MK), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, prosečnog hemijskog sastava 50 – 55 % SiO_2 i 40 - 45 % Al_2O_3 , je amorfni proizvod dehidratacije kaolinita koji se odlikuje visokom pucolanskom aktivnošću.

Prema literaturi, proučavanje metakaolina kao dodatka cementu se odvija u dva osnovna pravca. Prvi se odnosi na strukturu kaolinita, konverziju kaolinita u metakaolin i primenu analitičkih metoda u toku termičke obrade kaolinita [6,15,20,21,27,30,31,36 i 37]. Drugi se odnosi na pucolansko ponašanje metakaolina i njegove efekte na karakteristike cementa i betona [2,3,5,12,18, 22,24,28,29,34,39 i 41].

2.1 Termička aktivacija

Osnovna i najšestice korišćena sirovina za proizvodnju metakolina je kaolinska glina iz koje se "termičkom aktivacijom" proizvodi metakaolin. Ostale sirovine za dobijanje metakaolina su "lateriti" i otpadni talog iz industrije za reciklažu papira.

Mineral kaolinit, hidratizani aluminijumdisilikat, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, je jedan od osnovnih konstituenata kaolinskih gline. Od temperature aktivacije gline zavisi pucolanska aktivnost rezultujućeg proizvoda. Glina je u svom najreaktivnijem stanju kada temperatura aktivacije vodi ka gubitku hidroksilnih jona i rezultira u gubitku i preuređenju strukture gline. Temperatura kalcinacije koja dovodi do aktivnog stanja obično je u oblasti 600 - 800 °C [4].

Da bi se koristio kao dopunski cementni materijal, neophodno je da se postigne gotovo potpuna dehidroksilacija, bez pregrevanja. Termičkim postupkom ispod temperature potrebne za dehidroksilaciju (600°C) dolazi do sinterovanja i formiranja mulita koji nije reaktivan. Na temperaturama iznad 850°C dolazi do rekristalizacije u kvarc i mulit (inertni materijali) što dovodi do opadanja reaktivnosti. Drugim rečima, da bi se postigla optimalna transformacija kaolinita u metakaolin, za svaku sirovinu potrebno je odrediti optimalnu temperaturu kalcinacije, brzinu zagrevanja, vreme zadržavanja u peći i režim hlađenja.

Kaolinit se obično kalcinišu u rotacionim pećima ili korišćenjem procesa u fluidizovanom sloju čime se vreme kalcinacije skraćuje sa časova na minute. Ispitivanja su vršena i procesom brze-kalcinacije da bi se vreme kalcinacije skratilo na sekunde. Proces se sastoji od brzog grejanja, kacinacije i hlađenja.

Glavni kvantitativni kriterijum za ocenu transformacije kaolinita termičkom aktivacijom je stepen dehidroksilacije materijala (D_{TG}) koji se izračunava na osnovu gubitka mase uzorka:

$$D_{TG} = 1 - (M/M_{max})$$

M i M_{max} su preostali i maksimalni gubitak mase, respektivno.

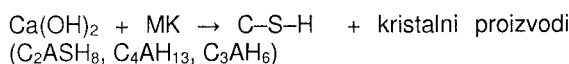
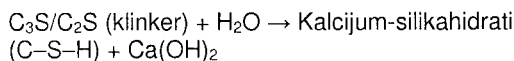
Veliki broj ispitivanja je izveden da bi se ispitala hidratacija i odredio stepen reaktivnosti metakaolina koji

u velikoj meri zavisi od uslova pod kojima se izvodi proces termičke aktivacije, ali i od čistoće polazne sirovine, odnosno kaolinske gline. Polazna sirovina može se direktno podvrgnuti termičkom postupku ili se prethodno prečistiti standardnim metodama. Nečistoće u polaznoj sirovini mogu delovati kao razblaživači. Optimalna temperatura termičke aktivacije zavisi od mineralnog sastava polazne sirovine i predstavlja kritičan parametar procesa. Istraživanja su pokazala da do povećanje čvrstoće pri pritisku i sniženja sadržaja kalcijum-hidroksida u očvrslom betonu dolazi kada polazna sirovina ima visok sadržaj kaolina ($\approx 90\%$).

2.2 Pucolanska reakcija

Pucolanska aktivnost se definiše kao sposobnost materijala da reaguje sa kalcijum-hidroksidom, u prisustvu viška vode. Pucolanska aktivnost zavisi od većeg broja faktora, od kojih su najznačajniji hemijski i mineralni sastav materijala, sadržaj amorfne faze, stepen dehidroksilacije, specifična površina, sadržaj kalcijum-hidroksida u cementnoj pasti, sadržaj dodatka, kao i odnos vode i veziva u materijalu. Poznato je da je pucolanska aktivnost metakaolina povezana sa kristalnom strukturom polazne sirovine-kaolinita.

Hemijske reakcije koje se odigravaju kada se metakaolin koristi kao pucolanski dodatak cementu mogu se opisati sledećim jednačinama [1, 14, 16, 25, 38]:



Glavna reakcija je između metakaolina i kalcijum-hidroksida koji nastaje hidratacijom cementa. Formirani kristalni proizvod prvenstveno zavisi od odnosa metakaolin/kalcijum-hidroksid i temperature reakcije. Pored toga, ako su u sistemu dostupni slobodni karbonati može doći do formiranja karbo-aluminata.

Optimalni stepen zamene portland-cementa metakaolinom u betonu zavisice od prirode i proporcija različitih reakcionih proizvoda koji se formiraju u portland cement-metakaolin sistemu (u zavisnosti od sastava, temperature i vremena trajanja reakcije).

Proces dehidroksilacije je praćen transformacijom kaolinita iz kristalne u amorfnu fazu. Količina i tip amorfne faze utiče na aktivnost dodatka.

Određivanje nivoa reaktivnosti [43] pokazuje da je metakaolin, proizveden pod odgovarajućim uslovima, efikasan pucolan. U Tabeli 1 date su vrednosti reaktivnosti metakaolina (MK), silikatne čađi (SF) i letećeg pepela (FA) izražene kao odnos potrošnje kalcijum-hidroksida po gramu pucolana. Jasno je da će ove vrednosti varirati u zavisnosti od kvaliteta pucolana.

Tabela 1: Reaktivnost pucolana

Pucolan	SF	FA	MK
Reaktivnost pucolana (mg $Ca(OH)_2$ /g pucolana)	427	875	1050

Količina kalcijum-hidroksida u odležanom betonu može se odrediti termogravimetrijskom analizom i dife-

rencijalno-termičkom analizom. Pored toga, reaktivnost pucolana može se odrediti hemijskim ispitivanjima neizreagovanog pucolana u hidratisanim portland cement-pucolanskim pastama.

2.3 Potrošnja kalcijum-hidroksida (portlandita)

Više različitih istraživanja je sprovedeno [1,3,18,24] da bi se ispitala reakcija hidratacije i odredio stepen reaktivnosti metakaolina u zavisnosti od procesnih uslova i čistoće polazne sirovine-gline. Wild i Khatib [43] odredili su potrošnju kalcijum-hidroksida i razvoj čvrstoća u metakaolin- portland-cementnim pastama i malterima, koje su odležavale u vodi na 20°C.

Metakaolin je primenjen za parcijalnu zamenu 0, 5, 10 i 15% portland-cementa. Sadržaj kalcijum-hidroksida u različitim stupnjevima odležavanja (do 365 dana) određivan je termo-gravimetrijskim analizama. Kalcijum-hidroksid izražen kao procenat portland-cementa, u malterima sa metakaolinom i njihovoj ekvivalentno čistoj pasti pokazuje minimum na oko 14 dana odležavanja. Ovo se pripisuje piku u pucolanskoj aktivnosti koji pokazuje da se više kalcijum-hidroksida uklanja iz paste reakcijom sa metakaolinom, nego što se generiše hidratacijom cementa. Posle jedne godine još uvek zaostaje značajna količina kalcijum-hidroksida, čak i kod pasti kod kojih je 15% portland-cementa zamenjeno metakaolinom, čime se sugeriše da nivo zamene bude preko 15% da bi se potpuno potrošio sav kalcijum-hidroksid nastao hidratacijom cementa. Nivo zamene portland-cementa takođe će zavistiti od čistoće metakaolina i količine kalcijum-hidroksida nastalog hidratacijom portland-cementa, a koji zavisi od sastava cementa i vodocementnog odnosa.

Relativna čvrstoća se definiše kao odnos čvrstoća u odgovarajućoj starosti kontrolnog uzorka (malter/pasta bez metakaolina) i maltera/paste sa dodatkom metakaolina, iste starosti. Maksimalna čvrstoća pri pritisku nakon 14 dana poklapa se sa maksimumom u pucolanskoj aktivnosti i predstavlja povećanje čvrstoće pri pritisku za 40% u odnosu na kontrolni uzorak. Povećanje u čvrstoći pri pritisku zabeleženo je u svim terminima ispitivanja i za sve nivoje supstitucije.

Oriol i Pera [32] su ispitivali stepen potrošnje kalcijum-hidroksida u metakaolin mešanim cementnim pastama u mikrotalasnim uslovima odležavanja, korišćenjem infracrvene spektrometrije. Autori su utvrdili da se totalna eliminacija kalcijum-hidroksida može postići u pastama sa 15% metakaolina. Oni su takođe utvrdili da je potrebno između 30% i 40% metakaolina da bi se uklonio sav kalcijum-hidroksid u portland cement-metakaolin pastama, vodocementni odnos (w/c) = 0,5, pri odležavanju u vodi zasićenoj kalcijum-hidroksidom na sobnoj temperaturi za 28 dana.

Wild i dr. [42] su pokazali da povećanje specifične površine metakaolina od 12.000 na 15.000 m^2/kg redukuje vreme pri kojem dolazi do maksimalnih povećanja čvrstoće u metakaolinskim malterima. Povećanje specifične površine metakaolina ne utiče na čvrstoće u dužem vremenu (90 dana). Povećanje finoće takođe rezultira u povećanju optimalnog nivoa zamene cementa sa metakaolinom.

Curcio i dr. [13] ispitivali su razvoj čvrstoća u malterima sa 15% dodatog metakaolina kao parcijalne zame-

ne portland-cementa po masi. Njihovi rezultati na malterima koji sadrže metakaolin, koji se razlikuju po poreklu i finoći, su upoređeni sa malterima sa silikatnom čađu. Malteri sa dodatkom superplastifikatora ($w/c=0.33$) daju slične, a u nekim slučajevima i više čvrstoće pri pritisku od mešavina sa silikatnom čađu. Kada se rezultati daju kao relativne čvrstoće, oni pokazuju da svi betoni sa metakaolinom pokazuju maksimalne čvrstoće u pucolanskoj aktivnosti tokom odležavanja kraćeg od 28 dana.

2.4 Raspodela veličina pora

Uticao metakaolina na mikrostrukturu i difuzione karakteristike mešanih cementnih pasti i betona su predmet ispitivanja u mnogim radovima [22,24,25]. Pokazano je da se značajno smanjenje srednje veličine pora postiže kada se 20% cementa zameni metakaolinom, kao i da se sa dodatkom metakaolina smanjuje brzina difuzije Cl^- i Na^+ jona i brzina apsorpcije vode u malterima. Ispitivanjima na pastama [25] utvrđeno je da je njihova struktura sa dodatkom metakaolina finija od čistih cementnih pasti. Hidratirani cementi sa dodatkom 30% metakaolina sastoje su uglavnom od suženih pora izjednačenih po veličini ($<0.03 \mu m$) što utiče na poboljšanje otpornosti na dejstvo mraza.

Struktura pora cementnih pasti, koje sadrže do 15% metakaolina ispitivana je živinim porozimetrom (metod utiskivanja žive) [22]. Pokazano je da se udeo pora prečnika $<0.02 \mu m$ unutar paste povećava sa povećanjem sadržaja metakaolina i vremenom odležavanja. Pri odležavanju do 14 dana brzina transformacije pora je velika, dok se nakon ovog vremena veličina pora vrlo malo menja. Ovi rezultati su saglasni sa rezultatima ispitivanja čvrstoća koji su pokazali da je najznačajniji udeo reakcije tokom prvih 14 dana kada se postiže maksimalna relativna čvrstoća, iako se pucolanska aktivnost ispoljava sve do 28 dana. Istraživanja su pokazala da iako ukupna zapremina pora opada sa povećanjem vremena odležavanja, ona može rasti sa povećanjem udela metakaolina.

2.5 Procesi skupljanja

Ispitivanja hemijskog i autogenog skupljanja metakaolin-portland cementnih pasti sa sadržajem metakaolina od 5 -25% su predmet istraživanja u radu [44]. Uzorci su praćeni u periodu između 1 i 45 dana. Utvrđeno je da je autogeno skupljanje veće sa povećanjem udela metakaolina do maksimalnih 10%, dok se daljim povećanjem udela metakaolina, smanjuje. Maksimum se pripisuje optimalnoj kombinaciji efekata hidratacije cementa i pucolanske reakcije na uklanjanju vode iz sistema pri ovom sastavu. Takođe je pokazano da hemijsko skupljanje dostiže maksimum između 10 i 15% metakaolina, a da zatim naglo opada sa povećanjem njegovog udela. Takođe, paste koje su odležavale u vodi pokazuju značajnu ekspanziju kada je udeo metakaolina veći od 10%. Smanjeno autogeno skupljanje, smanjeno hemijsko skupljanje i znatna ekspanzija u vodi za paste sa visokim udelom metakaolina, u odnosu na paste sa niskim udelom metakaolina, pripisuju se, delom, formiranju većih količina C_2ASH_8 i smanjenju količina C_4AH_{13} . Smatra se da je opisano ponašanje

sistema rezultat relativnog povećanja zapremine reakcionih proizvoda.

Rezultati merenja autogenog skupljanja betona do 24^h, sa aproksimativnim udelom metakaolina do 9%, dati su u radu [33]. Za sve starosti autogeno skupljanje je manje od dobijenog na kontrolnim uzorcima.

2.6 Čvrstoće pri pritisku

U više radova, koji razmatraju razvoj čvrstoća u betonima sa dodatkom metakaolina, jasno je pokazano da se mogu postići značajna povećanja u čvrstoći, posebno u ranom periodu hidratacije.

Ispitivanja [11] na betonima sa 5% i 10% metakaolina, su pokazala povećanje čvrstoće sve do starosti 365 dana. Upoređivanjem čvrstoća dobijenih na betonima sa metakaolinom i betonima sa silikatnom čađi, za iste količine dodatog pucolana, utvrđeno je da beton sa metakaolinom pokazuje umereno povećane čvrstoće.

Slični rezultati publikovani su u radu [41]. Autori si identifikovali tri osnovna faktora koji utiču na doprinos metakaolina čvrstoćama betona. Za udele metakaolina između 5% i 30% to su: neposredan uticaj punila, ubrzanje hidratacije portland-cementa koja se odigrava tokom prvih 24^h i pucolanska reakcija koja pokazuje svoj maksimalni efekat tokom prvih 7-14 dana. Povećanje čvrstoća opada posle 14 dana, iako je posle 90 dana na kontrolnom uzorku konstatovano relativno povećanje čvrstoća. Takođe mala povećanja u čvrstoći su dobijena sa dodatkom metakaolina iznad 15%. Slični trendovi su pokazani [13] na malterima sa 15% metakaolina gde se povećanje čvrstoća nastavlja i posle 180 dana.

Ispitivanja uticaja temperature negovanja na razvoj čvrstoća u betonima sa udelom od 15% metakaolina [35] su pokazala da se na 50°C povećava početna čvrstoća (7 dana) u poređenju sa uzorcima koji su odležavali na temperaturi od 20°C. Uočeno ubrzanje razvoja čvrstoća na višim temperaturama odležavanja se smanjuje, kada se period ispitivanja produži do 365 dana. Upoređivanjem dostignutih čvrstoća na različitim temperaturama, sa onima dobijenim na kontrolnom betonu koji je odležavao na 20°C, utvrđen je optimalni nivo zamene cementa sa metakaolinom u betonu pri w/c=0.35, koji iznosi oko 10%. Ovaj udeo metakaolina treba redukovati na oko 5% za betone sa većim odnosom w/c (0.45) koji su odležavali na višim temperaturama (50°C).

Najnovija istraživanja [9] pokazuju da se isti efekti odloženog vremena vezivanja betona visokih čvrstoća postižu korišćenjem metakaolina, silikatne čađi i letećeg pepela. Sa porastom stepena zamene cementa metakaolinom postiže se veće odlaganje vremena vezivanja, što važi za betone koji sadrže samo preko 10% metakaolina.

2.7 Postojanost betona

Postoje čvrsti dokazi da metakaolin značajno utiče na strukturu pora u pastama i malterima što vodi ka znatnoj transformaciji pora, odnosno ka značajnim modifikacijama osobina prenosa vode i brzina difuzije štetnih jona. Pokazano je [17] da metakaolin redukuje zapreminu kapilarnih pora (veličine 0.05-10 μm). U malterima se brzina apsorpcije vode snižava na polovinu kada se cement zameni sa 20% metakaolina. Rezultat

transformacija struktura pora, pod uticajem metakaolina, je smanjenje brzine prodiranja hloridnih jona u beton. Značajno smanjenje koeficijenta difuzije se postiže zamenom 15% cementa sa metakaolinom.

Pored toga [12] cementne paste sa 10% i 20% metakaolina, u odnosu na čiste paste, pokazuju veći kapacitet da vežu hloridne jone, i na taj način smanje njihovu koncentraciju u porama. Takođe, u dužem vremenskom periodu metakaolin utiče na smanjenje koncentracije hidroksilnih jona u rastvoru u porama.

2.8 Alkalno-silikatna reakcija (ASR)

Walters i dr. [19 i 40] odredili su efektivnost metakaolina u sprečavanju alkalno-silikatne reakcije u betonima korišćenjem mešavina koje sadrže inertni krečnjački agregat i reaktivni pesak rožnac-kremen. ASR ispitivanja su izvedena na 75x75x220 mm betonskim prizmama u skladu sa prednacrtom Britanske Specifikacije 812, Deo 123. Autori [40] su pokazali da uzorci betona bez metakaolina pokazuju ekspanziju od 0.45% posle 6 do 9 meseci. Ekspanzija se smanjuje na manje od 0,01% kada se standardni portland-cement zameni sa 10-15% metakaolina. Pokazano je da su naprsline, koje su prisutne u kontrolnim uzorcima, eliminisane korišćenjem metakaolina.

U drugom radu, Kostuch i dr. [24] su pokazali da je ekspanzija u betonu usled ASR kompletno eliminisana zamenom standardnog portland-cementa sa 15% metakaolina. Ekspanzivni produkt u betonu bez metakaolina, identifikovan kao alkalno-silikatni gel, zavisi od količine dostupnog kalcijum-hidroksida u odnosu na količinu prisutnog aktivnog SiO₂. Uloga metakaolina u redukovanju ekspanzije je da smanji količinu slobodno dostupnog kalcijum-hidroksida, kao i odnos kalcijum-hidroksid/SiO₂ (aktivni) i na taj način spreči formiranje bubrećeg gela.

2.9 Otpornost na hemijsku koroziju

Marwan i dr. [26] kalcinirali su laterit na 800°C i primenili kao dodatak cementu. Na ovim temperaturama kaolinit prisutan u lateritu konvertuje se u metakaolin za koji je pokazano da poboljšava karakteristike betona, izloženog dejstvu morske vode i kiselih rastvora. Autori su pokazali da se najbolje performanse postižu kada je portland-cement parcijalno zamenjen sa 30% kalcinisanog laterita koji rezultira u totalnoj eliminaciji kalcijum-hidroksida proizvedenog hidratacijom cementa.

Ispitivanja trajnosti maltera sa metakaolinom, izloženih dejstvu morske vode, su predmet ispitivanja u radu [7]. Uzorci maltera (prizme 20x20x160 mm) su posle odležavanja od 28 dana na vazduhu, relativne vlažnosti 98%, izloženi dejstvu morske vode. Odležavanje uzorka izvedeno je na temperaturama 20 i 30°C. Na obe temperature, najbolje karakteristike, izražene kroz čvrstoću pri pritisku, postignute su sa malterima koji sadrži metakaolin i superplastifikator (melamin). Malteri sa metakaolinom u odnosu na kontrolne uzorke su rezultirali u relativnom povećanju čvrstoće od 40% i smanjenju dimenzionalnih promena od 60%. Rezultati ispitivanja uticaja natrijum-hlorida na metakaolin-portland cementne paste [44] u standardnoj difuzionoj ćeliji pokazuju da se brzina difuzije hloridnih jona smanjuje u poređenju sa brzinama u kontrolnim mešavinama.

Uticao sulfata na ekspanziju maltera sa metakaolinom [23] ispitivan je na uzorcima koji su odležavali 520 dana u 5% rastvoru Na_2SO_4 . Za ispitivanja su korišćena dva tipa cementa, jedan sa visokim i jedan sa srednjim sadržajem C_3A , i stepen zamene cementa metakaolinom do 25%. Sva ispitivanja su pokazala da se dodatkom metakaolina značajno smanjuje ekspanzija, a dodatkom 20 i 25% postiže se totalno sprečavanje ekspanzije (posle 520 dana).

Međutim, malteri sa sadržajem metakaolina do 10% pokazuju gubitak čvrstoće pri pritisku u rastvoru Na_2SO_4 , u odnosu na ekvivalente uzorke koji su odležavali u vodi, dok uzorci koji sadrže više od 15% metakaolina pokazuju povećanje u čvrstoći. Smatra se da je smanjenje sadržaja kalcijum-hidroksida primarni faktor koji utiče na povećanje otpornosti maltera sa metakaolinom na dejstvo sulfata. Istraživanja su pokazala da se zadovoljavajuća otpornost na dejstvo sulfata postiže kada se najmanje 15% cementa zameni sa metakaolinom.

3. ZAKLJUČAK

Činjenica je da je u XX veku najznačajniji razvoj u proizvodnji betona postignut korišćenjem industrijskih nusproizvoda (leteći pepeo i granulirana zgora visoke peći) za parcijalnu zamenu cementa. Poslednjih godina, u iste svrhe, se koristi silikatna čađ i drugi otpadni pucolanski materijali, npr. pepeo od ljske pirinča. Jedan od razloga za povećano korišćenje pucolanskih materijala za proizvodnju maltera i betona je sve veći zahtev da se koriste alternativni i reciklirani materijali čime se postižu značajne prednosti u pogledu očuvanja životne sredine. Drugi razlog zašto materijali pucolanskih svojstava imaju prednost je taj što je za njihovu proizvodnju potrebno uložiti manje energije u odnosu na proizvodnju cementa.

Korišćenje metakaolina kao dodatka cementu u malterima i betonima intenzivno se ispituje poslednjih godina. Objavljeni radovi jasno pokazuju da je metakaolin pucolan koji, pre svega, doprinosi povećanju početnih čvrstoća i pokazuje izvesna poboljšanja čvrstoća u dužem periodu. Metakaolin poboljšava strukturu pora u cementnim pastama, malterima i betonu i značajno poboljšava otpornost na transport vode i difuziju štetnih jona.

U sadašnje vreme metakaolin je skuplji od portland-cementa, isto kao i silikatna čađ, iako se za njegovu proizvodnju troši manje energije od one potrebne za portland-cement. Imajući u vidu prednosti koje se postižu njegovom primenom u malterima i betonu, verovatno je da će u skorije vreme njegova cena biti prihvatljivija, što će doprineti intenzivnijoj primeni ove vrste dodatka cementu.

4. LITERATURA

- [1] Ambroise J., Martin-Calle S and Pera J., Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin, Malhotra VM, editor, Proceedings of the Fourth International Conference On Fly Ash, SF, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, vol. 1, Turkey; 1992, pp.731-41
- [2] Ambroise J., Murat M. and Pera J., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. *Cem. Concr. Res.* 15 (1985), pp. 83–88.
- [3] Ambroise J., Murat M. and Pera J., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: V. Extension of the research and general conclusions. *Cem. Concr. Res.* 15 (1985), pp. 261–268.
- [4] Ambroise J., Murat M. and Pera J., Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals, *Silicates Industries* 7-8 (1986), pp. 99–107.
- [5] Badogiannis E, Tsvivilis S, Papadakis V, Chaniotakis E. The effect of metakaolin on concrete properties. In: Dhir RK, Hewlett PC, Cetenyi LJ, editors. *Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*. Dundee, UK; 2002. pp. 81–90
- [6] Balek V. and Murat M., The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. *Thermochim. Acta* 282 (1996), pp. 385–397.
- [7] Bosc JL, Kouame K., Pera J., Improvement of concrete durability in tropical marine environment by adding metakaolin and superplasticisers, *Proceedings of the Sixth International Conference on Durability of Building Materials and Components*, vol. 1, Japan; 1993, pp. 448-57
- [8] Bredy P., Chabannet M., Pera J., Microstructure and porosity of metakaolin blended cements, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* 137 (1989) pp.431-436
- [9] Brooks J.J., Megat Johari M.A., Mazloom M., Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete, *Cement Concrete Compos.* 22 (2000), pp. 293-301
- [10] Cabrera JG, Nwaubani SO, The microstructure and chloride ion diffusion characteristics of cements containing metakaolin and fly ash, *Proceedings of the Sixth CANMET/ACI International Conference On Fly Ash, SF, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, vol. 1, Bangkok, Thailand, 1998, pp. 493-506
- [11] Caldarone MA, Gruber KA, Burg RG. High reactivity metakaolin: new generation mineral admixture, *Concrete Int* November 1994; pp. 37-40
- [12] Coleman N.J. and Page C.L., Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. *Cem. Concr. Res.* 27 (1997), pp. 147–154.
- [13] Curcio F., DeAngelis B.A., Pagliolico S., Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars, *Cement Concrete Res.* 28 6 (1998), pp. 803-809
- [14] DeSilva P.S., Glasser F.P., Hydration of cements based on metakaolin: thermochemistry, *Adv. Cement Chem.* 3 12 (1990), pp.167-177
- [15] Dunster A.M., Parsonage J.R. and M.J.K. Thomas, Pozzolanic reaction of metakaolinite and its effects on Portland cement hydration. *J. Mater. Sci.* 28 (1993), pp. 1345–1351.
- [16] Dunster A.M., Parsonage J.R., Thomas M.J.K., The pozzolanic reaction of metakaolin and its

- effects on PC hydration, *J. Mater. Sci.* 28 (1993), pp. 109-119
- [17] ECC International product document. A new pozzolanic material for the cement and concrete industry, use of metastar for the production of highly durable concretes and mortars, 3rd ed. England: St Austell, 1996
- [18] Gruber K.A., Ramlochan T., Boddy A., Hooton R.D. and Thomas M.D.A., Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001), pp. 479-484.
- [19] Jones TR, Walters GV, Kostuch JA, Role of metakaolin in suppressing ASR in concrete containing reactive aggregate end exposed to NaCl solution, *Proceedings of the Ninth International Conference On Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, vol.1, 1992, pp. 485-96
- [20] Kakali G., Perraki T., Tsvivilis S. and Badogiannis E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* 20 (2001), pp. 73-80.
- [21] Kaloumenou M., Badogiannis E., Tsvivilis S. and Kakali G., Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced. *J. Thermal Anal. Calorimetry* 56 (1999), pp. 901-907.
- [22] Khatib J.M. and Wild S., Pore size distribution of metakaolin paste. *Cem. Concr. Res.* 26 (1996), pp. 1545-1553.
- [23] Khatib J.M., Wild S., Sulphate resistance of metakaolin mortar, *Cement Concrete Res.* 28 1 (1998), pp. 83-92
- [24] Kostuch J.A., Walters V. and Jones T.R., High performance concretes incorporating metakaolin: a review. In: R.K. Dhir and M.R. Jones, Editors, *Concrete 2000: economic and durable construction through excellence*, E&FN Spon, London (1996), pp. 1799-1811.
- [25] Malquori G, Portland-pozzolan cement, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Chemistry of Cement*, Washington DC, 1960, pp.983-88
- [26] Marwan T, Pera J, Ambroise J, The action of some aggressive solutions on Portland and calcined laterite blended cement concretes, Malhotra VM, editor. *Proceedings of the Fourth International Conference On Fly Ash, SF, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, vol. 1, Turkey; 1992, pp.763-79
- [27] Mitra G.B. and Bhattacharjee S., X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. Variability of interlayer spacings. *Am. Mineral.* 54 (1969), pp. 1409-1418.
- [28] Moulin E., Blanc P. and Sorrentino D., Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001), pp. 463-469.
- [29] Murat M. and Comel C., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cem. Concr. Res.* 13 (1983), pp. 631-637.
- [30] Murat M., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cem. Concr. Res.* 13 (1983), pp. 259-266.
- [31] Murat M., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cem. Concr. Res.* 13 (1983), pp. 511-518.
- [32] Oriol M., Pera J., Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment, *Cement Concrete Res.* 25 2 (1995), pp. 265-270
- [33] Rols S., Mbessa M, Ambroise J, Pera J., Influence of ultra fine particle type on properties of very-high-strength concrete, *Proceedings of the Second CANMET/ACI International Conference on High Performance Concrete and Performance and Quality of Concrete Structures*, Gramado, 1999, pp. 671-86
- [34] Sabir B.B., Wild S. and Bai J., Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001), pp. 441-454.
- [35] Sabir BB, The effects of curing temperature and water/binder ratio on the strength of metakaolin concrete, *Sixth CANMET/ACI International Conference On Fly Ash, SF, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Supplementary volume, Bangkok, Thailand, 1998, pp. 493-506
- [36] Sha W. and Pereira B., Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001), pp. 455-461.
- [37] Shvarzman A., Kovler K., Schamban I., Grader G.S. and Shter G.E., Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity. *Adv. Cem. Res.* 14 1 (2002), pp. 35-41.
- [38] Turrizani R., *The chemistry of cement*, vol.2, H.F.W. Taylor, 1964, pp.69-86
- [39] Vu D.D., Stroeven P. and Bui V.B., Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete. *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001), pp. 471-478.
- [40] Walters GV, Jones TR, Effect of metakaolin on alkali-silica-reactions in concrete manufactured with reactive aggregates, Malhotra VM, editor, *Proceedings of the Second International Conference on the Durability of Concrete*, vol.II, Montreal, 1991, pp.941-47
- [41] Wild S., Khatib J.M. and Jones A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized metakaolin concrete. *Cem. Concr. Res.* 26 (1996), pp. 1537-1544.
- [42] Wild S., Khatib J.M., Craythorne MJ, Strength development of mortar containing metakaolin, *Proceedings of the Fifth International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques*, Lithuania, May 1997, pp. 58-63
- [43] Wild S., Khatib J.M., Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars, *Cement Concrete Res.*, 27 1 (1997) pp.137-146
- [44] Wild S., Khatib J.M., Roose L.J., Chemical and autogenous shrinkage of Portland cement-metakaolin pastes, *Adv. Cement Res.* 10 3 (1998), pp. 109-119

REZIME

METAKAOLIN: NOVA GENERACIJA DOPUNSKIH CEMENTNIH MATERIJALA

Aleksandra MITROVIĆ
Rade ĐURIČIĆ
Biljana ILIĆ
Branislav ŽIVANOVIĆ

Metakaolin (MK) je termički aktiviran alumino-silikatni materijal visoke pozolanske aktivnosti. Dodatkom metakaolina cementu poboljšava se kvalitet koji se manifestuje kroz: povećanje čvrstoće, skraćanje vremena vezivanja (da li je ova karakteristika prednost ili ne zavisi od primene cementa), sniženje autogenog skupljanja, kontrolu alkalno-silikatne reakcije, smanjenje rizika od korozije čelika izazvane hloridima i poboljšanje trajnosti betona. Zbog toga, metakaolin postaje značajan dopunski materijal za proizvodnju betona visokih performansi.

Ključne reči: metakaolin, portland-cement, betoni visokih čvrstoća

SUMMARY

METAKAOLIN: A NEW GENERATION OF SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIALS

Aleksandra MITROVIĆ
Rade ĐURIČIĆ
Biljana ILIĆ
Branislav ŽIVANOVIĆ

Metakaolin (MK) is thermally activated alumino-silicate material with high pozzolanic activity. MK is quite useful in improving concrete quality, such as enhancing strength, shortening setting time (whether this characteristic is advantageous depends on the application of cements), decreasing autogenous shrinkage, controlling alkali aggregate reaction, reducing risk of chloride-induced corrosion of embedded steel and improving the durability of concrete. Therefore, MK is a promising supplementary material for manufacturing high-performance concrete.

Key words: metakaolin, portland-cement, high performance concrete