

COMPORTAREA CIMENTURILOR CU METACAOLINIT ÎN MORTARE ȘI BETOANE

BEHAVIOR OF CEMENT WITH METAKAOLIN ADDITION IN MORTARS AND CONCRETES

ION ROBU¹, IONELA PETRE², NASTASIA SACA^{1*}

¹Universitatea Tehnică de Construcții București, B-dul Lacul Tei 124, sector 2, București, România

²CEPROCIM S.A., B-dul Preciziei nr. 6, sector 6, București, România

Această lucrare conține informații referitoare la durabilitatea mortarelor/betoanelor de ciment cu 0%, 10% și 20% metacaolinit. Durabilitatea a fost evaluată prin determinări precum absorbția de apă, gelivitatea, contracția, comportarea în soluție sulfatică ($MgSO_4$, K_2SO_4) realizate la mortare și lucrabilitate, aer oclus și antrenat, rezistențe mecanice și permeabilitate, la betoane.

Rezultatele obținute arată că metacaolinitul este un adaos hidraulic activ care poate fi utilizat la realizarea cimenturilor compozite cu bune caracteristici fizico-mecanice și chimice. Studiile efectuate au reliefat efectul favorabil al metacaolinitului asupra comportării în timp a mortarelor și betoanelor.

Mortarele de ciment cu metacaolinit puse în contact cu soluții sulfatice au o comportare bună până la un an de expunere. Rezistența la atacul sulfatic poate fi corelată cu reducerea proporției de C_3A prin înlocuirea parțială a clincherului cu metacaolinit.

This paper contains information regarding durability of mortars/concrete with cement with 0%, 10% and 20% metakaolin addition (MK). Durability was assessed by determinations on the mortar such as water absorption, freeze-thaw resistance, shrinkage and behavior in sulfate solution ($MgSO_4$, K_2SO_4) and on concrete: workability, volume of entrapped and entrained air, mechanical strength and permeability tests.

The results indicate that MK is a pozzolanic addition, which can be used in the production of composite cements with good physical, mechanical and chemical properties. Studies have revealed MK's favorable effect on the properties over time of mortars and concretes.

The mortars based on cement with MK additions exposed to sulfate solutions have a good behavior up to one year exposure. The sulfates resistance of MK cements has to be correlated with the decrease in C_3A content by partially replacing clinker with MK.

Keywords: metakaolin, pozzolana, mortar, concrete

1. Introducere

Necesitatea obținerii unor materiale cu proprietăți performante precum și valorificarea unor subproduse industriale, deșeuri, în contextul reducerii costului de producere a cimentului și micșorării emisiilor de substanțe poluante a determinat producerea unor cimenturi cu adaosuri. Cel mai recent adaos utilizat este metacaolinitul. Acesta se obține prin calcinarea caolinitului la 500-550°C [1]. Transformările structurale care au loc în procesul de calcinare face ca metacaolinitul să fie caracterizat printr-o reactivitate crescută, ceea ce a permis încadrarea sa în grupa adaosurilor hidraulic-actieve utilizate în industria cimentului și, implicit, a betonului. Se pare că metacaolinitul cu activitate maximă se obține prin calcinare la 850°C, timp de 4 ore [2]. Cercetări recente [3-8] au evidențiat efectul puzzolanic superior al metacaolinitului (1050 mg $Ca(OH)_2/g$ puzzolană) față de cel al cenușii de termocentrală (875 mg $Ca(OH)_2/g$ puzzolană) și silicei ultrafine (427 mg $Ca(OH)_2/g$ puzzolană) [9].

Conform Badogiannis și Tsvilis [7], metacaolinitul leagă rapid hidroxidul de calciu cu formarea de faze CSH secundare precum și a unor faze adiționale - C_2ASH_8 (stratlingite), C_4AH_{13} , C_3ASH_6 (hydrogarnet). Formarea acestor hidrocompusi determină redefinirea structurii

1. Introduction

The need for materials of high performance and the recycling of industrial byproducts, waste, in the context of reducing the cost of cement production and the reduction of toxic emissions have lead to the development of cements blended with additions. The latest addition is metakaolin (MK) that is obtained by dehydration of kaolin at 500-550°C [1]. The structural transformations taking place in the calcination process make MK to benefit from an increased reactivity, which allowed its classification in the group of cementitious additions used in the cement and concrete industry. It appears that the metakaolin with best reactivity is obtained by calcination at 850°C for 4 hours [2]. Recent researches [3-8] have shown the higher pozzolanic effect of MK (1050 mg $Ca(OH)_2/g$ pozzolana) than that of fly ash (875 mg $Ca(OH)_2/g$ pozzolana) and ultrafine silica (427 mg $Ca(OH)_2/g$ pozzolana) [9]. According to Badogiannis and Tsvilis [7], MK binds calcium hydroxide rapidly to form secondary CSH phases as well as some additional phases: C_2ASH_8 (stratlingite), C_4AH_{13} , C_3ASH_6 (hydrogarnet). The formation of these hydrates redefines the porous structure of mortar/concrete [10, 11]. The utilization of MK addition into cement, in certain proportions, has a

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40 0212421208/202, email: nastasiasaca@gmail.com

mortarului/betonului [10, 11]. Utilizarea metacaolinului ca adaos la ciment, în anumite proporții, are efect favorabil asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor/betoanelor precum și asupra comportării în diferite medii corozive [12-15].

În această lucrare sunt prezentate rezultate referitoare la unele proprietăți fizico-mecanice ale mortarelor și betoanelor de ciment cu 0%, 10% și 20% metacaolin. De asemenea, sunt prezentate informații cu privire la comportarea mortarelor de ciment cu metacaolin în soluții sulfatice ($MgSO_4$, K_2SO_4).

2. Cercetări experimentale

2.1. Compoziții studiate și materiale folosite

Metacaolinul utilizat ca adaos la ciment are compoziția dată în tabelul 1.

Cimenturile utilizate au compozițiile oxidice date în tabelul 2. Caracteristicile fizico-mecanice ale cimenturilor sunt prezentate în tabelul 3.

Agregatul utilizat la realizarea betoanelor a fost de natură silicioasă (agregat de Dunăre) în patru sorturi în proporțiile următoare (% volumice): 0/4: 40%; 4/8: 20%; 8/16: 25; 16/32: 15%.

Mortarele utilizate pentru studiu au raportul ciment:nisip poligranular=1:3 și raportul apă/ciment=0,5. Mortarul a fost turnat în tipare prismatice cu dimensiunile 4 cm x 4 cm x 16 cm. După 24 ore, s-a realizat decofrarea. Epruvetele au fost păstrate 24 ore în tipare și apoi în apă la 20°C, până la perioada de încercare.

Betoanele studiate au dozaje de ciment sensibil diferite, în concordanță cu clasa de rezistență: C16/20 și C35/45.

favorable effect on the physical and mechanical properties of mortars/concretes as well as on their behavior in various corrosive environments [12-15].

This paper presents physical and mechanical properties of mortars and concretes made with cement blended with 0%, 10% and 20% MK addition, as well as the mortars behavior in $MgSO_4$, K_2SO_4 solution.

2. Experimental studies

2.1. Materials used and compositions investigated

The MK utilized as cement addition has the composition presented in Table 1.

The cements utilized have the oxide compositions shown in Table 2. The physical and mechanical characteristics of the cements are presented in Table 3.

The aggregates used in concrete were of a siliceous nature (aggregates sourced from the Danube) and had the following granulometric composition (% volume): 0/4: 40%; 4/8: 20%; 8/16: 25; 16/32: 15%.

The studied mortars had the ratio of cement to poligranular quartz sand of 1:3 and water/cement ratio of 0.5. The mortar was poured in prism molds 4 cm x 4 cm x 16 cm in size. After 24 hours, the samples were demoulded. The mortars were cured in molds for further 24 hours and then cured in water at 20°C until testing.

The studied concretes contained significantly different dosages of cement, according to the strength class: C16/20 and

Tabelul 1

PC/LI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1.47	50.90	41.89	1.60	1.67	0.20	0.12	0.11	1.05

Tabelul 2

Ciment Cement	PC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
E	1.86	19.07	5.82	3.69	62.55	1.04	3.47	0.64	0.85
M ₁	1.81	22.16	9.40	3.47	56.31	0.95	3.36	0.59	0.87
M ₂	1.76	25.26	12.97	3.24	50.06	0.86	3.24	0.53	0.88

Tabelul 3

Caracteristică/Property	Indicativ ciment/Code of cement		
	E	M ₁	M ₂
Apă de consistență standard (%)/Water of standard consistency (%)	24.0	27.6	32.4
Timp de priză (minute)/ Setting time (minutes)	Început/initial	170	180
	Sfârșit/final	210	240
Stabilitate/Soundness (mm)	1.0	0.0	0.0
Rezistența la încovoiere/ Bending strength (MPa)*	2 zile/2days	5.14	5.17
	7 zile/7 days	6.95	7.41
Rezistența la compresiune/ Compressive strength (MPa)*	2 zile/2days	27.9	27.3
	7 zile/7 days	40.6	44.1
	28 zile/28 days	47.2	51.2

Din fiecare clasă de betoane s-au turnat câte 15 epruvete cubice cu latura 150 mm pentru

C35/45. For each strength class of concrete, fifteen cubic samples were cast to assess the

urmărirea variației în timp a rezistențelor mecanice și a altor caracteristici. Indicativele probelor sunt: E₁, E₁' (pentru cimentul etalon), M₁, M₁' (pentru cimentul M₁ – cu 10% metacaolinit) și M₂, M₂' (pentru cimentul cu 20% metacaolinit). Condițiile de păstrare a epruvetelor sunt identice cu cele ale mortarelor.

Compoziția betoanelor utilizate în cadrul experimentărilor este prezentată în tabelul 4.

mechanical strength and other characteristics. The codes of samples are: E₁, E₁' (for reference cement), M₁, M₁' (M₁ cement with 10% MK addition) and M₂, M₂' (for cement by 20% MK addition). The concrete samples were cured in the same conditions as for mortars. The composition of concrete used in the experiments is shown in Table 4.

Tabelul 4

Compoziția betoanelor studiate/ Composition of studied concrete		
Clasa beton/ Compressive strength class	C16/20	C35/45
Ciment (kg/m ³ beton)/ Cement (kg/m ³ concrete)	258	500
Agregat (kg/m ³ beton)/ Aggregates (kg/m ³ concrete)	1890 (0/4: 756; 4/8: 378; 8/16: 473; 16/32: 283)	1655 (0/4: 662; 4/8: 331; 8/16: 414; 16/32: 248)
Apă (l/m ³ beton)/ Water (l/m ³ concrete)	185	200
Apă/Ciment/ Water/Cement	0.65	0.40

2.2. Metode de investigare

Pentru evaluarea unor proprietăți ale mortarelor și betoanelor de ciment cu metacaolinit s-au făcut o serie de determinări atât pe mortare (absorbția de apă, gelivitatea, contracția și comportarea în soluție sulfatică) cât și pe betoane (lucrabilitate, aer oclus și antrenat, rezistențe mecanice și permeabilitate).

Determinarea absorbției de apă s-a făcut pe epruvete prismatice saturate cu apă la 20±2°C și apoi uscate în etuvă, la temperatura de 105±5°C, până la masă constantă. Absorbția de apă s-a calculat cu relația [16]:

$$A_m = \frac{m_s - m_u}{m_u} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

în care: m_s – masa epruvetei saturate (g);

m_u – masa epruvetei uscate (g).

Rezistența la îngheț-dezghet a fost determinată prin metoda distructivă, pe epruvete prismatice din mortar, 4 x 4 x 16 cm, întărite în condițiile precizate, timp de 28 zile. După saturarea cu apă, acestea au fost păstrate alternativ 4 ore în congelator la -17°C și 4 ore în apă la 20°C, pentru un număr de 100 de cicluri. După aceasta, epruvetele (3 epruvete supuse la gelivitate și 3 epruvete martor) au fost solicitate la compresiune. Reducerea rezistenței la compresiune (Δf_c) în raport cu cea a probelor martor (f_c) a fost calculată cu relația :

$$\eta = \frac{\Delta f_c}{f_c} \cdot 100 \quad (\%) \quad (2)$$

Contracția la întărire s-a determinat pe epruvete prismatice 4 x 4 x 16 cm, prevăzute cu repere metalice, utilizând un microcomparator cu precizie 0,01 mm.

Comportarea în medii agresive s-a evaluat pe mortare standard realizate cu cele trei tipuri de cimenturi: E, M₁ și M₂. Ca medii agresive s-au

2.2. Experimental procedures

To assess properties of mortars and concrete containing cement with MK addition, a series of tests were carried out both on the mortar specimens (water absorption, freeze-thaw resistance, and behavior in sulfate solution) and on concretes (workability, entrapped and entrained air, mechanical strength and water permeability).

The determination of water absorption was made on prismatic specimens saturated in water at 20±2°C and then oven dried at a temperature of 105±5°C until constant mass. Water absorption was calculated as follows [16]:

$$A_m = \frac{m_s - m_u}{m_u} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

Where: m_s – mass of saturated samples (g)

m_u – mass of dried samples (g)

The freeze-thaw resistance was determined using the destructive method on prismatic mortar specimens,

4 x 4 x 16 cm, hardened for 28 days. After water saturation, they were kept in the freezer at -17°C for four hours and then in water for four hours at +20°C, for a total of 100 cycles. Thereafter, they (3 reference specimens and 3 specimens subjected to freeze-thaw) were tested for compressive strength.

The reduction in the compressive strength (Δf_c) on reference mortars (f_c) was calculated as follows:

$$\eta = \frac{\Delta f_c}{f_c} \cdot 100 \quad (\%) \quad (2)$$

The shrinkage was determined on prismatic specimens, 4 x 4 x 16 cm, enabled with metal benches using a 0.01 mm precision length comparator.

The behavior in aggressive solutions was assessed on standard mortars made with three types of cement: E, M₁ and M₂, using solutions of

folosit soluții de K_2SO_4 , $MgSO_4$, concentrația ionilor agresivi fiind: SO_4^{2-} 5000 mg/l, Mg^{2+} 2500 mg/l. Evaluarea comportării s-a făcut la termene de 12-34 luni, comparativ cu probele păstrate în apă (probe de referință). La termenele de evaluare s-au efectuat examinări vizuale și determinări de rezistențe mecanice (încovoiere și compresiune). Scăderea rezistenței la compresiune este calculată cu relația :

$$CSR = \frac{f_{cw} - f_{cs}}{f_{cw}} \cdot 100 \quad (3)$$

în care: f_{cw} este rezistența la compresiune a probelor păstrate în apă un anumit timp (MPa);

f_{cs} - rezistența la compresiune a probelor păstrate în soluția sulfatică, același interval de timp (MPa).

Densitatea aparentă a betoanelor preparate cu cimenturi cu și fără metacaolinit s-a determinat cu ajutorul vaselor de 5 dm³ precum și cu ajutorul epruvetelor cubice cu latura de 15 cm [17].

Lucrabilitatea betoanelor s-a determinat prin metoda tasării [18].

Volumul de aer din betonul proaspăt s-a determinat prin metoda volumetrică cu presiune [19].

Permeabilitatea betoanelor a fost determinată pe epruvete cubice cu latura de 150 mm și exprimată prin adâncimea de pătrundere a apei sub presiune. Epruvetele au fost supuse următorului regim de presiune: timp de 48 ore la presiunea de 2 bari, 24 ore la presiunea de 4 bari, 24 ore la presiunea de 8 bari. După încheierea încercării epruvetele au fost despicate și s-a măsurat imediat adâncimea de pătrundere a apei începând de la fața de infiltrație [20].

Rezistența la compresiune a betoanelor a fost determinată de epruvete cubice cu latura de 15 cm, păstrate 24 ore în tipare și apoi, în apă, la 20°C, până la termenul de încercare [21].

3. Rezultate și discuții

3.1. Determinări pe mortare

Absorbția de apă a mortarelor realizate cu ciment etalon, ciment cu 10% metacaolinit și 20% metacaolinit este: 8,36%, 9,03% și, respectiv, 9,90%. Aceste rezultate arată creșterea absorbției de apă cu proporția de metacaolinit; rezultate asemănătoare au fost obținute de Rafat [3].

Evaluarea rezistenței la gelivitate a evidențiat o bună comportare a mortarelor, acestea având un dozaj ridicat de ciment (peste 500 kg/m³). După 100 cicluri de îngheț-dezgeț, reducerea de rezistență este de 5,93 % pentru cimentul etalon și de numai 2,1 % pentru cimentul cu 10% metacaolinit.

Probele supuse la gelivitate au prezentat mici degradări superficiale pe fața de turnare, comparativ cu probele martor. Comportarea mai

K_2SO_4 and $MgSO_4$. The concentration of aggressive ions was SO_4^{2-} 5000 mg/l and Mg^{2+} 2500 mg/l. The assessment took place at 12-34 months by comparison with specimens cured in water (reference samples), and consisted of visual examination and mechanical strength testing (bending and compression).

The reduction in compressive strength is calculated as follows:

$$CSR = \frac{f_{cw} - f_{cs}}{f_{cw}} \cdot 100 \quad (3)$$

Where: f_{cw} is the compressive strength of specimens cured in water for a given time (MPa);

f_{cs} - the compressive strength of specimens cured in sulfate solution for the same period of time (MPa).

The apparent density of concrete made with cements with and without MK was determined using the 5 dm³ vessel and 15 cm side cubic specimens [17].

The workability of concrete was measured by slump test [18].

The volume of air in fresh concrete was determined by the volume-pressure method [19].

The permeability of concrete was determined on 150 mm side cubic specimens through the depth of water penetration under pressure. Specimens were subjected to the following pressure regime: for 48 hours at a pressure of 2 bars, 24 hours at 4 bars pressure, 24 hours at a pressure of 8 bars. Thereafter, the samples were split and the penetration depth was measured immediately starting from the infiltration side [20].

The compressive strength of concretes was tested on 150 mm side cubic specimens, cured for further 24 hours in molds and then cured in water at 20°C until testing [21].

3. Results and discussion

3.1. Mortars

The water absorption of mortars made with reference cement, cement with 10% MK and 20% MK addition was 8.36%, 9.03% and respectively, 9.90%. These results show an increase of water absorption with MK content; similar results were obtained by Rafat [3].

The assessment of freeze-thaw resistance emphasized a good behavior of mortar due to the high dosage of cement (over 500 kg/m³). After 100 freeze-thaw cycles, the reduction in resistance was of 5.93% for reference cements (E), and of only 2.1% for cements with 10% MK addition. The specimens subject to freeze-thaw (both the reference cement and the one with 10% MK addition) showed little degradation of the casting surface, compared with the reference specimens

bună a cimentului cu metacaolinit este datorată structurii pietrei de ciment cu conținut sporit de hidrosilicați de calciu secundari rezultați prin reacții de tip pozzolanic cu oxizii activi din metacaolinit.

Mortarele de ciment cu metacaolinit au contracții comparabile sau chiar mai mici decât ale mortarului de referință (ciment fără metacaolinit)- figura 1.

(cured in water). The better behavior of cement with MK addition is due to the structure of the cement stone which has a higher content of secondary calcium silicate hydrates resulting from pozzolanic reactions with MK's active oxides.

The mortars using MK cement have comparable, if not lower, shrinkage values than those of the reference mortar (cement without MK) – Figure 1.

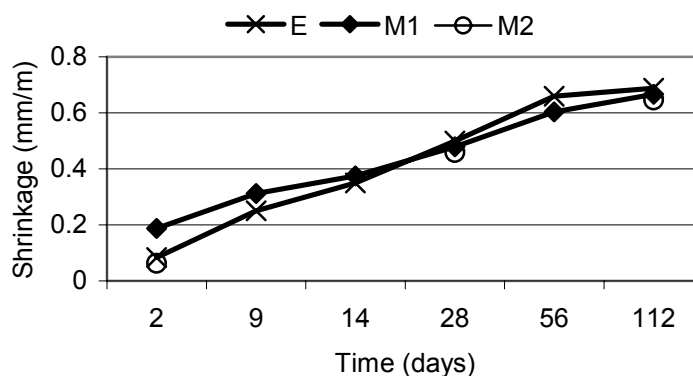


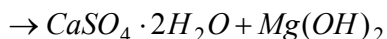
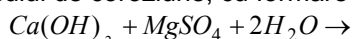
Fig. 1 - Variația contracției la întărire în timp/Evolution of shrinkage over time.

Ionii sulfat sunt, prin răspândirea și efectele lor, cei mai importanți ioni agresivi cu care mortarul/betonul poate veni în contact. Acțiunea corozivă a soluțiilor de sulfați depinde de concentrația acestora, natura cationului din sare, temperatură, tipul de ciment și compoziția sa, raportul apă/ciment, porozitatea și permeabilitatea mortarului/betonului precum și de existența unor materiale cementoide (zgură granulată de furnal, cenușă de termocentrală, silice ultrafină, și, mai nou, metacaolinit). Studiile privind comportarea cimenturilor cu metacaolinit în medii sulfatice sunt limitate. Atât Khatib și Wild [10] cât și Smallwood și colab. [22] au avut contribuții însemnate, ultimii observând reducerea riscului de formare a thaumasitului în cimenturile cu calcar la introducerea unor adaosuri de metacaolinit.

a) Comportarea mortarelor de ciment fără/cu metacaolinit în soluție de $MgSO_4$

Reacțiile în care $MgSO_4$ este implicat pot produce efecte precum:

- degradarea prin expansiune provocată de formarea $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ și prin decalcifierea hidrosilicaților CSH (într-o fază avansată a procesului de coroziune, cu formare de MSH):



- o frânare a avansării proceselor corozive, prin formarea $Mg(OH)_2$ insolubil, care poate constitui o barieră la suprafața probelor.

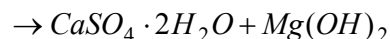
Caracterul proceselor este și mai complex, dacă se are în vedere faptul că formarea $Mg(OH)_2$ insolubil (la 20°C, solubilitatea $Mg(OH)_2$ este 0,018 g/l) [23]), cu consumarea $Ca(OH)_2$, determină

Sulfate ions are, due to their spread and effects, the most important aggressive ions that the mortar/concrete can come in contact. The corrosive action of sulfate solutions depends on their concentration, the nature of the salt cation, temperature, cement type and its composition, water/cement ratio, porosity and permeability of mortar/concrete and the existence of cementitious additions (granulated blast furnace slag, fly ash, ultra-fine silica and, more recently, MK). Studies on the behavior of cements with MK in sulfate solution are limited. Khatib and Wild [10] and Smallwood et al. [22] had significant contributions, the latter noting the reduction in the risk of thaumasite formation in the cements with limestone upon MK being added.

a) The behavior of cement mortars with or without MK addition in $MgSO_4$ solution

The reactions in which $MgSO_4$ is involved can cause effects such as:

- A process of degradation by expansion caused by the formation of gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and decalcification of CSH silicate hydrates (in an advanced corrosion stage, with the formation of MSH):



- A delay in the evolution of the corrosion processes due to the formation of the insoluble $Mg(OH)_2$, which may constitute a protective coat on the sample surface.

The character of these processes is even more complex, when considering that the formation of insoluble $Mg(OH)_2$ (at 20°C, the

reducerea pH-ului și, ca urmare, creșterea instabilității hidrocompușilor CSH [24, 25].

Sulfatul de calciu format poate reacționa ulterior cu hidroalumiinați de calciu din piatra de ciment (C_3AH_6 , C_4AH_{19}), cu formarea unei sări complexe de tip etringit (hidrosulfataluminat de calciu) [25].

Comportarea probelor de mortar de ciment cu/fără metacaolinit s-a evaluat prin examinare vizuală și determinări de rezistențe mecanice (încovoiere și compresiune).

Prin examinarea vizuală a probelor păstrate în soluție de $MgSO_4$, s-au constatat următoarele:

- după 24 luni, probele de mortar din ciment etalon au prezentat expansiuni mai mari decât mortarul de ciment cu metacaolinit, fiind afectate în special colțurile epruvetelor; la probele cu ciment M_1 s-a observat un început de deteriorare a muchiilor;

- după 34 luni de păstrare în mediul agresiv, s-a observat deteriorarea avansată a colțurilor și muchiilor epruvetelor din mortar cu ciment etalon; probele cu ciment M_1 sunt mai puțin afectate decât etalonul fiind totuși evidențiată o fisură care pornește de la una din muchii către interior (v. fig 2a).



a

solubility of $Mg(OH)_2$ is 0.018 g/l [23]), with the consumption of $Ca(OH)_2$, leads to a reduction in pH value and, therefore to a higher instability of calcium silicate hydrates [24, 25].

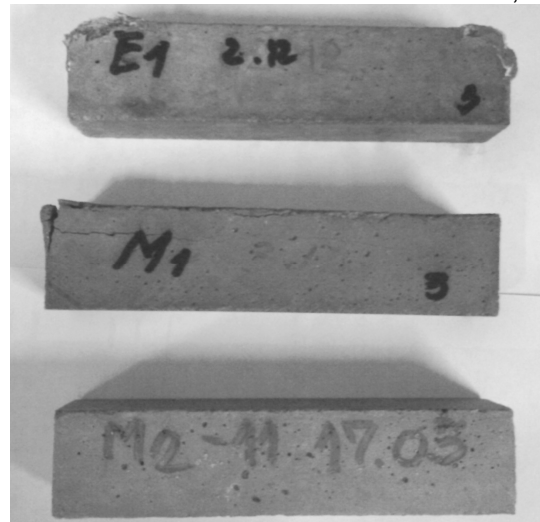
The resulting gypsum can react subsequently with the calcium aluminate hydrates from the cement stone (C_3AH_6 , C_4AH_{19}), leading to the formation of a complex salt of ettringite type (calcium sulfate aluminate hydrate) [25].

The behavior of mortars in sulfate solution was assessed through visual inspection and mechanical strengths (bending and compressive strength) test.

The visual inspection of specimens cured in a $MgSO_4$ solution showed the following aspects:

- After 24 months, the mortars based on E cement had greater expansions than MK cement mortar, and in particular the corners of the specimens were affected; the samples with M_1 cement showed a beginning of deterioration of the edges.

- After 34 months of curing in the aggressive solution, the mortars without MK addition showed an advanced deterioration of corners and edges; the samples with M_1 cement were less affected than the reference mortars,



b

Fig. 2 - Aspectul epruvetelor păstrate în $MgSO_4$ – a) sau K_2SO_4 – b) (34 luni pentru E și M_1 , 15 luni pentru M_2) / The image of specimens cured in $MgSO_4$ solution – a) or K_2SO_4 solution – b) (34 months for E and M_1 , 15 months for M_2).

Formarea unor produși expansivi de coroziune determină modificări importante ale rezistențelor mecanice (fig. 3, tabelul 5). Rezistența la compresiune a mortarului de ciment cu 10% metacaolinit nu a înregistrat scăderi după 24 luni de păstrare în soluția de $MgSO_4$, comparativ cu probele păstrate în apă (de referință). Pe termen lung, 34 luni, pentru probele M_1 , atât rezistența la compresiune cât și cea la încovoiere au valori mai mici decât probele de referință și decât mortarul cu ciment fără metacaolinit.

Modificările rezistenței la încovoiere sunt exprimate prin coeficientul de rezistență la coroziune, calculat cu relația:

however, there is a crack which starts from a corner towards the inside (Fig. 2a).

The development of expansive corrosion causes significant changes to the mechanical strengths (Fig. 3 and Table 5). The compressive strength of mortar based on cement with 10% MK addition was unchanged after 28 months of curing in $MgSO_4$ solution, compared to specimens cured in water (reference).

After a long period of time (34 months) M_1 specimens were achieved smaller values of compressive and bending strengths than those of reference specimens and mortars without MK addition to cement.

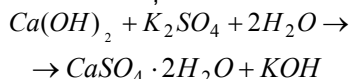
$$CCR = \frac{f_1}{f_2} \cdot 100 \quad (4)$$

în care: f_1 reprezintă rezistența la încovoiere a probei păstrate în mediul coroziv o anumită perioadă (MPa);

f_2 - rezistența la încovoiere a probei păstrate în apă, aceeași perioadă de timp (MPa).

b) *Comportarea mortarelor de ciment fără/cu metacaolinit în contact cu soluția de K_2SO_4*

Ca și în cazul acțiunii sulfatului de magneziu, primul stadiu al proceselor chimice care au loc la atacul mediilor sulfatice este formarea ghipsului, conform reacției:



Sulfatul de calciu format poate reacționa în continuare cu faze hidroaluminatice din piatra de ciment cu formarea întârziată de etringit, ceea ce poate implica expansiunea mortarelor/betoanelor și explica aspectul probelor precum și reducerea rezistențelor mecanice.

În urma examinării vizuale a probelor se pot face următoarele observații:

- până la 15 luni de păstrare în soluția agresivă nu au apărut semne de deteriorare a mortarelor de ciment cu 20% metacaolinit;

- după 24 luni, probele etalon au prezentat expansiuni importante pe colțuri, preponderent pe fața de turnare dar și fisuri longitudinale; probele M_1 prezintă umflări ușoare la capete și câte o fisură longitudinală;

- după 34 luni de păstrare în mediul agresiv, s-a observat deteriorarea avansată a colțurilor și muchiilor epruvetelor din mortar cu ciment etalon; probele cu ciment M_1 par mai puțin afectate decât etalonul fiind totuși evidențiată o fisură care pornește de la una din muchii către interior (fig. 2b).

Reducerea rezistenței la compresiune (CSR) a probelor păstrate în soluția agresivă față de cele de referință (probe conservate în apă aceeași perioadă de timp) este prezentată în figura 4a. S-au constatat reduceri importante și ale rezistenței la încovoiere a probelor păstrate în soluția de K_2SO_4 , față de cele păstrate în apă, după cum reiese din figura 4b.

Rezultatele obținute arată o comportare bună a mortarului de ciment cu 10% metacaolinit în soluție de $MgSO_4$, respectiv K_2SO_4 , până la 24 luni, probabil consecință a:

- rolului de filler exercitat de metacaolinit, ceea ce determină o densificare a structurii;

- reducerii conținutului de C_3A din ciment ca urmare a substituirii acestuia cu metacaolinit;

- consumarea parțială a hidroxidului de calciu printr-o reacție de tip puzzolanic, ceea ce ar avea drept consecință atât obținerea de faze hidrosilicatice secundare cât și formarea unei cantități mai mici de ghips, comparativ cu mortarul

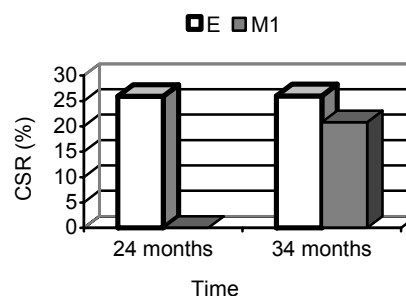


Fig. 3 - Reducerea rezistenței la compresiune a probelor păstrate în soluție de $MgSO_4$ / The reduction in the compressive strength of specimens cured in $MgSO_4$ solution.

Tabelul 5

Cod probă/Code of sample	Valori pentru CCR/Values of CCR	
	CCR (%) la:	
	24 luni 24 months	34 luni 34 months
E	88	96
M_1	73	61

The changes in the bending strength are expressed by the corrosion resistance coefficient calculated as following:

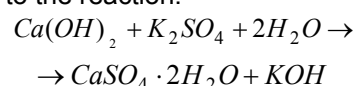
$$CCR = \frac{f_1}{f_2} \cdot 100 \quad (4)$$

Where: f_1 is the bending strength of specimens cured in corrosive solution for a given time (MPa);

f_2 - the bending strength of specimens cured in water for the same period of time (MPa).

b) *The behavior of cement mortars with or without MK addition in K_2SO_4 solution*

As in the case of $MgSO_4$, the first stage of chemical processes that take place in contact with the sulfate solution is the formation of gypsum, according to the reaction:



The resulting calcium sulfate may react subsequently with the aluminate hydrate phases from cement stone with the delayed formation of ettringite. This can involve the expansion of mortars/concretes and explains the exterior look of samples and the reduction of their mechanical strengths.

The visual inspection of specimens led to the following observations:

- No signs of deterioration of mortars with 20% MK cement until up to 15 months of curing in aggressive solutions.

- After 24 months, the mortar based on cement without MK addition showed significant expansion on corners mostly on the casting side as well as longitudinal cracks; samples with M_1 cement presented slight swelling to the ends as

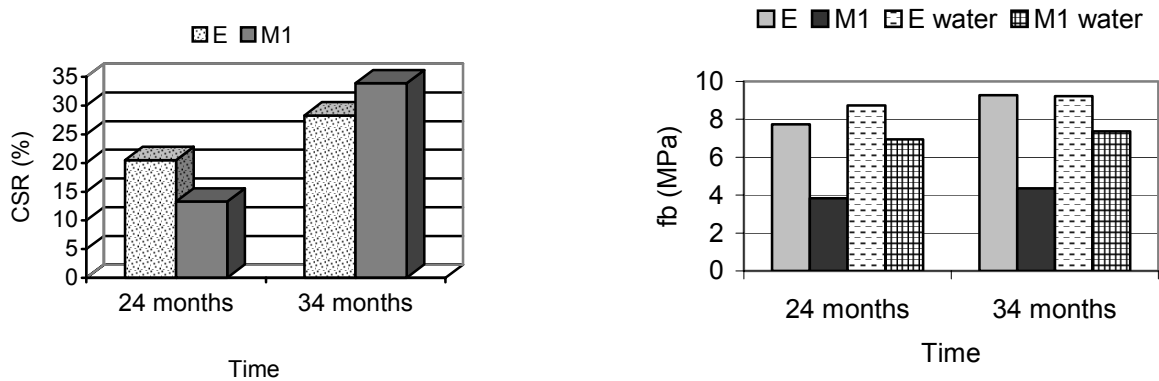


Fig. 4 - Scăderea rezistenței la compresiune –a) și evoluția rezistenței la încovoiere – b) a probelor păstrate în soluție de K₂SO₄/ The reduction in compressive strength– a) and the evolution of bending strenght over time–b) of specimens cured in K₂SO₄ solution.

de ciment etalon (E).

Pe termen lung, 34 luni, s-a constatat un efect negativ al existenței a 10% metacaolin în ciment asupra comportării mortarelor în ambele soluții sulfatice. La baza acestor constatări stă, probabil, transformarea parțială a fazelor CSH primare și secundare în gel MSH, lipsit de proprietăți liante.

3.2. Determinări pe betoane

Densitatea aparentă a betoanelor preparate cu cimenturi cu și fără metacaolin se încadrează în intervalul 2372- 2420 kg/m³, conform datelor prezentate în tabelul 6.

well as a longitudinal crack.

- After 34 months of curing in K₂SO₄ solution, an advanced deterioration of corners and edges of the mortar specimens made with E cement was noted; samples with M₁ cement seemed less affected than the mortar specimens with cement E, however, there is a crack which starts from one of the edges towards the inside (Fig. 2b).

The reduction in compressive strength (CCR) of specimens cured in K₂SO₄ solution compared to the specimen cured in water for the same period of time is showed in the figure 4a. Were found significant reductions in bending

Tabelul 6

Densitatea aparentă a betoanelor în stare proaspătă / Apparent density of fresh concrete		
Indicativ beton Code of concrete	Densitate aparentă (kg/m ³) determinată cu/ Apparent density (kg/m ³) tested with	
	vasul cu volum de 5dm ³ 5dm ³ vessel	epruvete cubice cu latura de 15 cm cubic specimens with side of 15 cm
E	2376	2374
E'	2420	2417
M ₁	2380	2378
M ₁ '	2389	2388
M ₂	2374	2372
M ₂ '	2376	2374

Comportarea cimenturilor în betoane este concordantă cu cantitatea de apă necesară pentru pasta de consistență standard (tabelul 3). La betoanele preparate cu ciment cu metacaolin tasarea scade proporțional cu creșterea conținutului de metacaolin (fig. 5). Pentru echiconsistență, la aceste betoane se impune utilizarea de aditivi plastifianți și superplastifianți (pentru a menține raportul A/C constant) în raport cu betonul de referință. Altfel, prin adaos de apă pentru asigurarea echiconsistenței vor fi afectate caracteristicile de rezistență și durabilitate.

La prepararea betonului cu clasa de rezistență C16/20 a fost antrenat involuntar un volum de aer (aer oclus) sub 2%, diferențele înscriindu-se în limitele erorilor experimentale (tabelul 7).

strength of samples cured in K₂SO₄ solution compared to the specimen cured in water as shown in Figure 4b.

The results show a good behavior of mortars with 10% MK cement in MgSO₄ and K₂SO₄ solutions up to 24 months, perhaps as a consequence of:

- The filler effect of MK that leads to an increase in the structure's density.
- The reduction of C₃A content in cement due to its substitution with MK.
- The partial consumption of calcium hydroxide by a pozzolanic reaction type, which could lead to the formation both of secondary silicate hydrate phases and of smaller quantities of gypsum, when compared to the reference cement (E).

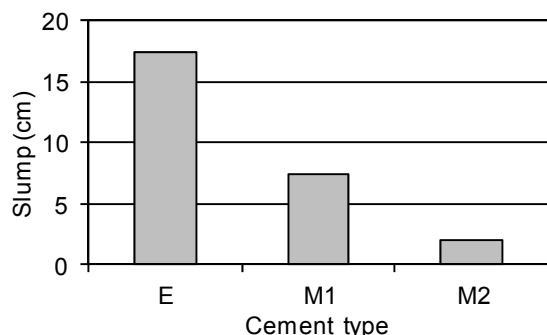


Fig. 5 - Tasarea betoanelor studiate/Slump for studied concrete.

În cazul utilizării de aditivi antrenori de aer (pentru mărirea rezistenței la îngheț-dezgeț repetat și a impermeabilității) se determină volumul de aer antrenat. Acesta trebuie să aibă valori de 3-7% în funcție de dimensiunea maximă a agregatului utilizat. Influența adaosului de metacaolinii este nesemnificativă în raport cu betonul de ciment etalon. Influența aditivilor antrenori de aer s-a studiat pe același tip de beton utilizând aditivul Microair 170-2 (0,2%). Probabil că la echiconsistență volumul de aer antrenat în betoane cu metacaolinii va fi de același ordin de mărime cu ale etalonului, știind faptul că la betoane vâtoase volumul de aer antrenat este mai mic.

Over a longer horizon, 34 months, the 10% MK addition to cement had a negative effect on the behavior of mortars in both sulfate solutions. This could be caused probably by the partial transformation of primary and secondary C-S-H phases into MSH gel, without binding properties.

3.2. Concretes

Apparent density of fresh concrete with or without MK addition to cement has values between 2372 kg/m³ and 2420 kg/m³ (Table 6).

The behavior of cement in concrete is correlated with the amount of water required to achieve a standard consistency paste (Table 3). For concrete made of MK cement, the slump values decline proportionally with the MK content (Fig. 5). For equivalent consistency, such concrete requires the use of plasticizer and superplasticizer admixtures (to maintain the water/cement ratio constant) when compared to the reference concrete. Otherwise, adding water to ensure equivalent consistency would affect the strength and durability characteristics of concrete.

The volume of air caught involuntary during preparation (entrapped air) of C16/20 concrete was below 2%; the differences being within experimental error limits (Table 7).

Tabelul 7

Valori ale volumului de aer oclus/antrenat în betoanele studiate/ Volume of entrapped air/entrained air in studied concrete

Cod beton Code of concrete	Volum aer oclus (%) Volume of entrapped air (%)	Volum aer antrenat (%) Volume of entrained air (%)
E	1.85	3.9
M ₁	1.75	3.4
M ₂	1.65	3.3

Determinările de rezistență la compresiune au urmărit verificarea realizării claselor de rezistență propuse precum și comportarea betoanelor în timp. Datele obținute, prezentate grafic în figura 6, evidențiază rezistențe caracteristice corespunzătoare claselor de rezistență propuse precum și efectul puzzolanic favorabil al metacaolinii asupra evoluției în timp a rezistențelor mecanice.

Pentru aceeași clasă de rezistență, betoanele de ciment cu metacaolinii se caracterizează prin adâncimi mai mici de pătrundere a apei sub presiune (tabelul 8).

In case of using air-entraining admixtures in concrete (to increase resistance to freeze-thaw and impermeability) the volume of air entrained needs to be determined. Its readings must be of 3-7% depending on the maximum size of aggregates used. The influence of the MK addition is insignificant when comparing to the concrete with E cement.

The influence of air-entraining admixture was studied on the same type of concrete using the Microair 170-2 admixture (0.2%). The values obtained are shown in table 7. It is probable that for equivalent consistency concrete, the volume of

Tabelul 8

Adâncimea de pătrundere a apei sub presiune/ Depth penetration of water under pressure

Indicativ probă Code of concrete	Adâncimea de pătrundere a apei (mm) Depth penetration of water under pressure (mm)
E (C16/20)	59
E' (C35/45)	18
M ₁ (C16/20)	22
M ₁ ' (C35/45)	11
M ₂ (C16/20)	20
M ₂ ' (C35/45)	7

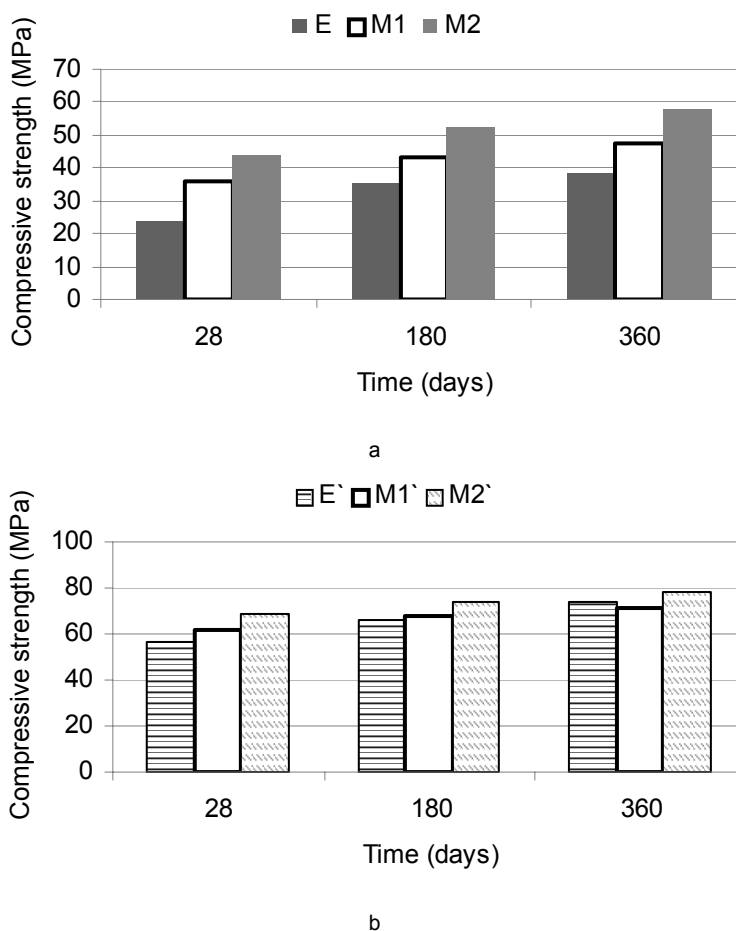


Fig. 6 - Variația rezistenței la compresiune în timp – a) betoane de clasă C16/20, b) betoane de clasă C35/45/ Variation of compressive strength over time: a) C16/20 strength class, b) C35/45 strength class.

4. Concluzii

Metacaolinitul este un adaos hidraulic activ care poate fi utilizat în realizarea de cimenturi compozite cu bune caracteristici fizico-mecanice și chimice. Studiile efectuate pe mortare și betoane au reliefat un efect în general favorabil al metacaolinitului asupra comportării în timp a acestora.

1. Mortarele de ciment cu metacaolinit au absorbția de apă mai mare și rezistența la gelivitate mai bună decât mortarul de ciment etalon.

2. Comportarea în medii sulfatice s-a evaluat pe mortare standard realizate cu cele trei tipuri de cimenturi: E, M₁ și M₂, la termene de 1-2 ani, comparativ cu probele păstrate în apă. Rezultatele obținute arată o comportare bună a mortarului de ciment cu 10% metacaolinit în soluție de MgSO₄, respectiv K₂SO₄, până la 24 luni, probabil consecință a:

- rolului de filler exercitat de metacaolinit, ceea ce determină o densificare a structurii;
- reducerii conținutului de C₃A din ciment ca urmare a substituirii acestuia cu metacaolinit;
- consumarea parțială a hidroxidului de calciu printr-o reacție de tip puzzolanic, ceea ce ar

air entrained in the concrete with MK addition will be of the same order of magnitude to the reference, knowing that in stiff concrete the volume of air entrained is lower.

The compressive strength testing had as objective the verifying achievement of the proposed strength classes of concretes and their evolution over time. The data presented graphically in figure 6 shows the strength levels corresponding to the proposed strength classes of concretes as well as the favorable MK pozzolanic effect over the mechanical strength evolution over time.

For the same strength class the concrete with MK cement are characterized by lower depths of penetration of water under pressure (Table 8).

4. Conclusion

The results show that MK is a cementitious addition that can be used in the production of composite cements with good physical, mechanical and chemical characteristics. The research on mortars and concrete highlighted the favorable effect of MK on their behavior over time.

1. Mortars based on MK cement have the

avea drept consecință atât obținerea de faze hidrosilicice secundare cât și formarea unei cantități mai mici de ghips, comparativ cu mortarul de ciment etalon (E); pe termen lung, 34 luni, s-a constatat un efect negativ al existenței a 10% metacaolinii în ciment asupra comportării mortarelor în ambele soluții sulfatice.

3. Prezența metacaolinii în betoane determină reducerea tasării acestora proporțional cu creșterea conținutului de metacaolinii. Pentru aceeași clasă de rezistență, betoanele de ciment cu metacaolinii se caracterizează prin adâncimi mai mici de pătrundere a apei sub presiune și rezistențe la compresiune mai mari decât cele corespunzătoare etalonului.

Acknowledgements

The research was carried out at the Technical University of Civil Engineering Bucharest in the "New types of cementitious systems and value-added-type binder geo-polymers", project 71139/2007, coordinated by CEPROCIM SA.

REFERENCES

1. I. Petre, F. Amzică, G. Ilie and C. Drăgănoaia, High performance Portland MK cement, Romanian Journal of Materials, 2008, **38**(4), 255.
2. M. Said-Mansour, E.H. Hadri, S. Kenai, M. Ghrici and R. Mennaceur, Influence of calcined kaolin on mortar properties, Construction and Building Materials, 2011, **25**(5), 2275.
3. S. Rafat and K. Juvas, Influence of MK on the properties of mortar and concrete: A review, Applied Clay Science, 2009, **43**, 392.
4. L. Fabien and E. Kimberly, Influence of Portland cement composition on early age reactions with MK, Cement and Concrete Research, 2007, **37** (10), 1411.
5. F. Cassagnabere, G. Escadeillas and A. Mouret, Study of the reactivity of cement/MK binders at early age for special use in steam cured precast concrete, Construction and Building Materials, 2009, **23**, 775.
6. K. A. Gruber, T. Ramlochan, A. Boddy, R. D. Hooton and M. D. A. Thomas, Increasing concrete durability with high-reactivity MK, Cement and Concrete Composites, 2001, **23**(6), 479.
7. E. Badogiannis and S. Tsvivilis, Exploitation of poor Greek kaolins: Durability of MK concrete, Cement and Concrete Composites, 1999, **31**(2009), 128.
8. B. B. Sabir, S. Wild and J. Bai, MK and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, Cement and Concrete Composites, 2001, **23**(2), 441.
9. A.H. Asbridge, G.V. Walters and T.R. Jones, Ternary blended concretes-OPS/GGBFS/MK, Denmark – Concrete Across Borders, 1994, 547.
10. J.M. Khatib and S. Wild, Pore size distribution of MK paste, Cement and Concrete Research 1996, **26**(10), 1545.
11. P. Bredy, M. Chabannet and J. Pera, Microstructure and porosity of MK blended cements. Proceeding Materials Research Society Symposium, 1989, **137**, 431.
12. J.M. Khatib and R. Clay, Absorption characteristics of MK concrete, Cement and Concrete Research 2004, **34**(1), 19.
13. M. Frias and J. Cabrera, Pore size distribution and degree of hydration of MK– cement pastes, Cement and Concrete Research 2000, **30**(4), 561.
14. F. Curcio, B.A. DeAngelis and S. Pagliolico, MK as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars, Cement and Concrete Research, 1998, **28**(6), 803.
15. A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez and M.W. Grutezeck, Chemical stability of cementitious materials based on MK, Cement and Concrete Research, 1999, **29**(7), 997.
16. xxx, STAS 2414-91 Concrete. Determination of density, compaction, water absorption and porosity of hardened concrete
17. xxx, SR EN 12350-6:2009 Testing fresh concrete - Part 6: Density
18. xxx, SR EN 12350-2: 2009 Testing fresh concrete - Part 2: Slump-test
19. xxx, SR EN 12350-7: 2009 Testing fresh concrete - Part 7: Air content - Pressure methods
20. xxx, STAS 3519-76 Testing hardened concrete. Depth of penetration of water under pressure
21. xxx, SR EN 12390-3:2009 - Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens
22. I. Smallwood, S. Wild and E. Morgan, The resistance of MK (MK)- Portland Cement (PC) concrete to the Thaumassite-type of Sulfate Attack (TSA)—Program of Research and Preliminary Results, Cement and Concrete Composites, 2003, **25**(8), 931.
23. I. Biczok, Corrosion and protection of concrete, Tehnical Publishing House Bucharest, 1965.
24. S.A. Hartshorn, Thaumassite formation in Portland-limestone cement pastes, Cement and Concrete Research, 1999, **29**(8), 1331.
25. G. Kakali, S.Tsvivilis, A. Skarropoulou, J.H. Sharp and R.N. Swamy, Use of mineral admixtures to prevent thaumassite formation in limestone cement mortar, Cement and Concrete Composites, 2003, **25**(8), 969.
