



JANUSZ KONKOL¹⁾
GRZEGORZ PROKOPSKI²⁾

THE INFLUENCE OF THE AGE OF CONCRETES WITH FBC FLY ASH OR METAKAOLINITE ADDITIVES ON THEIR STRENGTH PROPERTIES

WPŁYW WIEKU BETONÓW Z DODATKIEM POPIOŁU FLUIDALNEGO LUB METAKAOLINITU NA ICH WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE

STRESZCZENIE. W artykule określono wpływ wieku betonów modyfikowanych dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego (FL) lub metakaolinitu (MK) na ich wytrzymałość na ściskanie f_c , odporność na pękanie K_{Ic}^S oraz moduł sprężystości podłużnej E . Dodatki zastosowano jako równoważniki części cementu. Porównano skuteczność działania obu dodatków jako zamiennika części cementu. Badania przeprowadzono po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania. Podano zależności funkcyjne umożliwiające określenie badanych właściwości mechanicznych betonów (f_c , K_{Ic}^S i E) po 28, 90 i 180 dniach twardnienia. Wykazano statystycznie istotny wpływ zmiany składu betonu oraz jego wieku na badane właściwości mechaniczne (f_c , K_{Ic}^S i E). Stwierdzono wzrost wartości wszystkich badanych parametrów (f_c , K_{Ic}^S i E) w miarę zmniejszenia stosunku woda/spoiwo oraz zróżnicowany wpływ zmiany udziału dodatku w zależności od wieku betonu. Największy przyrost wartości badanych parametrów uzyskano po pierwszych 28 dniach dojrzewania w stosunku do wyników otrzymanych dla betonu 90- i 180-dniowego. Zaproponowano model umożliwiający przewidywanie wytrzymałości na ściskanie f_c w zależności od składu i wieku betonu modyfikowanego popiołem fluidalnym aktywowanym mechanicznie lub metakaolinitem.

SŁOWA KLUCZOWE: beton, metakaolinit, moduł sprężystości, odporność na pękanie, popiół fluidalny, wiek betonu, wytrzymałość na ściskanie.

ABSTRACT. An influence of the age of concretes modified with addition of activated fluidized bed combustion (FBC) fly ash (fluidal ash - FL) or metakaolinite (MK) on their compressive strength f_c , fracture toughness K_{Ic}^S and Young's modulus E is determined in the paper. The additives were used as equivalents of part of cement. The performance effectiveness of both additives as substitutes of part of concrete is compared. The investigations were conducted after 28, 90 and 180 days of concrete curing. The functions for calculation of investigated mechanical properties of concretes (f_c , K_{Ic}^S and E) after 28, 90 and 180 days of hardening are given. Statistically significant influence of the concrete age and the change of its composition on the investigated mechanical properties (f_c , K_{Ic}^S and E) was shown. An increase in all the investigated parameters values (f_c , K_{Ic}^S and E) with the decrease in the water/binder ratio and diversified influence of the additive content change with respect to the age of the concrete was observed. It was found that the biggest increment of the values of investigated parameters occurs after 28 days of curing in relation to the results of 90 and 180 days concrete. A model enabling prediction of compressive strength f_c of the concrete modified by mechanically activated FCB fly ash or metakaolinite with respect to its composition and age, was created.

KEYWORDS: age of concrete, compressive strength, concrete, elastic modulus, fluidal ash, fracture toughness, metakaolinite.

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Katedra Inżynierii Materiałowej i Technologii Budownictwa; janusz.konkol@prz.edu.pl (✉)

²⁾ Politechnika Rzeszowska, Katedra Inżynierii Materiałowej i Technologii Budownictwa; grzeprok@prz.edu.pl

1. WPROWADZENIE

Ważnym zagadnieniem we współczesnej technologii betonów jest uwzględnienie w procesie projektowania składu betonu zasad zrównoważonego rozwoju i ekologii. W pracy zaproponowano użycie dodatków mogących spełnić funkcję częściowego substytutu cementu, będących odpadami przemysłowymi [1], jak na przykład: popiół fluidalny [2 - 6] oraz produkty naturalne i ekologiczne jak metakaolinit [6 - 15]. Ważność względów środowiskowych i ekonomicznych stosowania tego typu dodatków jest niepodważalna. Oprócz ograniczenia zużycia cementu i korzyści z tym związanych (zmniejszenie emisji CO₂ i zużycia energii) dodatkową korzyścią są właściwości jakie uzyskuje beton (m.in.: wodoszczelność, mrozoodporność), co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów i betonów stosowanych w mostownictwie i infrastrukturze drogowej [16]. Betony w tych obiektach są narażone na najcięższe warunki eksploatacji. Poprawa właściwości betonu przez wprowadzenie dodatku pylastego – aktywnego chemicznie – przyczynia się do większej trwałości, a zatem dłuższej żywotności obiektu oraz przesunięcia w czasie kosztownych napraw.

Popiół fluidalny aktywowany mechanicznie jest stosowany w mostownictwie i drogownictwie do produkcji betonu towarowego, drogowego oraz zaczynów cementowych wykorzystywanych przy budowie przegród przeciwfiltracyjnych na składowiskach odpadów i w wałach przeciwpowodziowych. Może być stosowany do wykonywania podbudów, nawierzchni dróg kategorii KR1 do KR4 i stabilizacji gruntów. Dodatek ten poprawia urabialność mieszanki betonowej i ułatwia jej układanie. Beton z dodatkiem fluidalnych popiołów aktywowanych mechanicznie charakteryzuje się mniejszym skurczem, większą mrozoodpornością i lepszą wodoszczelnością [2 - 5]. Metakaolinit, podobnie jak aktywowany mechanicznie popiół z palenisk fluidalnych, należy do dodatków poprawiających nie tylko właściwości wytrzymałościowe betonów, ale również podwyższa jego trwałość przez zwiększenie odporności na agresję chemiczną i ochronę zbrojenia [9, 13, 15].

Aktywowany mechanicznie popiół fluidalny oraz metakaolinit są materiałami wysoko reaktywnymi o właściwościach pucolanowych – zawierają aktywne formy tlenków glinu i krzemu, które z dużą łatwością wchodzi w reakcję chemiczną z wodorotlenkiem wapnia Ca(OH)₂, powstającym podczas reakcji dwóch podstawowych minerałów cementu: alitu oraz belitu. W wyniku zachodzących reakcji aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego

1. INTRODUCTION

Principles of sustained development and ecology are an important issue in design of concrete compositions. Application of additives which can perform a function of partial substitute of cement are intensively developed in the paper. Industrial wastes [1] e.g., fluidized bed combustion (FBC) fly ash [2 - 6] or natural and ecological products such as metakaolinite can perform that function. The importance of environmental and economical aspects of application of this type of additives is indisputable. Besides limitation of cement consumption and connected advantages (CO₂ emission and limitation of energy consumption) the additional advantage is an improvement in concrete properties (i.e. permeability, frost resistance) which is desirable from the durability point of view and particularly important in the case of concretes used in bridge engineering and road infrastructure [16]. In these types of structures concretes are exposed to the most difficult operating conditions. The improvement in concrete properties through addition of chemically active powder additive contributes to higher durability, i.e. longer life of structures and postponing of expensive repairs.

Mechanically activated FBC fly ash is one of materials focused on bridge and road engineering. It is used for a production of ready-mix concrete, concrete used for roads and cement grouts predicted for construction of anti-filtration barriers at landfill sites and levees. It can be used for a construction of road foundations, roads pavements of categories KR1 to KR4 and soil stabilization. This additive improves workability of concrete mixture and facilitates its placing. Concrete with addition of mechanically activated FBC fly ashes is characterised by lower shrinkage, higher frost resistance and better permeability [2 - 5]. Metakaolinite is one of additives which not only improve strength properties but also durability through the increase in resistance to chemical attack and protection of concrete reinforcement as confirmed in [9, 13, 15], similarly to mechanically activated fluidized bed combustion fly ash.

Mechanically activated FBC fly ash and metakaolinite are highly reactive materials with pozzolanic properties. They contain active forms of silicon and aluminium oxides which easily reacts with calcium hydroxide Ca(OH)₂ produced during reaction of two basic minerals of cement: alite and belite. As a result of reaction of mechanically activated FBC fly ash and metakaolinite with calcium hydroxide, products similar in composition and structure to products of portland cement hydration are created.

i metakaolinitu z wodorotlenkiem wapnia powstają produkty zbliżone pod względem składu i struktury do produktów hydratacji cementu portlandzkiego [7]. Produkty tych reakcji wpływają korzystnie na mikrostrukturę betonu, powodując jej uszczelnienie dzięki zmniejszeniu porowatości całkowitej oraz kapilarnej [8, 9]. Skutkuje to zwiększeniem szczelności betonów i poprawą ich właściwości wytrzymałościowych.

Zastosowanie nieprzetworzonych lotnych popiołów fluidalnych stwarza zagrożenie związane z efektem powstawania późnego etryngitu. Wydłużenie zachodzących procesów chemicznych z około 2 dni w betonach cementowych do 28 dni w betonach z nieprzetworzonym popiołem fluidalnym skutkuje ekspansją objętościową, która w stwardniałej strukturze betonu wywołuje silne naprężenia. Zastosowanie procesu mechanicznej aktywacji popiołów fluidalnych powoduje, że powstawanie podstawowego szkieletu materiału w postaci krystalicznej ma miejsce już w pierwszych godzinach twardnienia. Powodem przyspieszenia procesów chemicznych jest dezaglomeracja ziaren oraz defekty strukturalne na powierzchniach cząstek popiołu, powstałe wskutek procesu aktywacji. W ostatnim czasie ukazało się obszernie opracowanie poświęcone popiołom fluidalnym potwierdzające pozytywne skutki stosowania tych popiołów [2].

Badania prowadzone na zaprawach cementowych z 15 % udziałem metakaolinitu w stosunku do masy cementu [10] wykazały, że największy przyrost wytrzymałości na ściskanie występuje w okresie 14-28 dni. Jest to okres największej aktywności pucolanowej metakaolinitu, co potwierdziły m.in. badania [11], w których wykazano, że po 14 dniach wiązania zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zmniejsza się. Pozytywny wpływ dodatku metakaolinitu na wytrzymałość, w tym wytrzymałość wczesną, potwierdzają również inne badania [12, 13]. Ze względu na proces hydroksylacji kaolinu, jak również miejsce jego pochodzenia uzyskiwane wyniki badań skuteczności działania metakaolinitu w początkowym okresie dojrzewania mogą być zróżnicowane [14]. Potwierdza to konieczność prowadzenia badań na metakaolinitach dostępnych na rynku krajowym.

Rozpoznanie zmian w mikrostrukturze betonu na skutek zachodzących reakcji jest możliwe, m.in., poprzez badanie skutków tych zmian z uwzględnieniem wieku betonu. W artykule poddano analizie wpływ stosunku woda/spoiwo w/s oraz masy popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu w stosunku do masy spoiwa oraz wpływ wieku na wytrzymałość na ściskanie i odporność na pęknięcie betonów. Z uwagi na potwierdzone

Products of these reactions positively influence microstructure of concrete by its sealing due to the decrease in both capillary and total porosity [8, 9]. It results in the increase in concretes impermeability and the improvement in their strength properties.

The application of unprocessed FBC fly ashes creates danger connected with delayed ettringite formation effect. Extension of chemical processes from about 2 days for cement concrete to 28 days for concretes with unprocessed FBC fly ash results in a volumetric expansion which causes high stresses in a hardened concrete structure. Application of mechanical activation of FBC fly ashes results in creation of basic material skeleton in a crystalline form in the first hours of hardening. Deagglomeration of grains and structural defects on the surface of ash particles created during activation causes the acceleration of chemical processes. A large work covering FBC fly ashes and confirming positive effects of their application has been published recently [2].

Investigations of cement mortars containing 15 % of metakaolinite by the mass of cement [10] showed that the highest increase of compressive strength appears in 14-28 days. It is the period of highest pozzolanic activity of metakaolinite which was confirmed, e.g. in [11], where it is shown that after 14 days of setting the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ decreases. Positive influence of metakaolinite additive on strength including early strength is also confirmed by other investigations [12, 13]. Due to kaolinite hydroxylation process as well as place of its output, results of metakaolinite performance effectiveness in the initial curing period can be different [14]. It confirms the necessity of the investigations of metakaolins available on the domestic market.

Recognition of changes in concrete microstructure caused by reactions is possible through, among the others, investigation of results of these changes taking into account the age of concrete. Influence of the water/binder ratio w/b and the mass of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite by the mass of binder as well as influence of the age on the compressive strength and fracture toughness of concretes are analysed in this article. Due to, confirmed by the authors previous investigations, different behaviour of mechanically activated FBC fly ashes than of typical FBC fly ashes and a metakaolinite as well as comparative character of investigations those additives were used as cement replacements taking $k = 1$.

wcześniejszymi badaniami autorów odmienne zachowanie się popiołów fluidalnych aktywowanych mechanicznie w stosunku do typowych popiołów fluidalnych oraz metakaolinitu, jak również ze względu na charakter porównawczy badań dodatki te zastosowano jako równoważniki części cementu przyjmując $k = 1$.

2. PROGRAM BADAŃ I ZASTOSOWANE MATERIAŁY

Badania przeprowadzono według centralnego kompozycyjnego (rotalnego) planu badań dla dwóch zmiennych niezależnych (Rys. 1). Przyjęty plan wymaga przeprowadzenia badań dla pięciu wartości wielkości wejściowych i wykonanie łącznie dziewięciu różnych receptur mieszanek betonowych [17] i jest określony przez ustaloną liczbę kombinacji wartości kodowych wynoszących 0, ± 1 i $\pm 1,414$. Operowanie bezwymiarowymi wartościami wielkości wejściowych eliminuje problemy mogące wystąpić w przypadkach, gdy wartości wielkości wejściowych są w dużym stopniu zróżnicowane oraz jednocześnie pozwala na duży stopień uogólnienia stosowanych procedur. Wartości rzeczywiste przyjętych zmiennych niezależnych zostały przeliczone na podstawie wartości kodowych. Zmierzonymi w planie były: stosunek woda/spoiwo, zmieniający się w zakresie od 0,353 do 0,537 oraz masa popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu do masy spoiwa zmieniająca się od 0,021 do 0,149, tj. od 0,02 do 0,175 masy dodatku do masy cementu.

Do badań użyto cementu portlandzkiego CEM I 32,5R, piasku płukanego do 2 mm z miejscowości Strzegocice, bazaltu do 16 mm z miejscowości Wilków oraz popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie (zawierającego 40% SiO_2 , 29,7% Al_2O_3 i 13% CaO) oraz metakaolinitu (zawierającego 53% SiO_2 i 42% Al_2O_3). Proporcje składników w poszczególnych seriach mieszanek betonowych podano w Tabelcy 1. Do określenia objętościowych udziałów składników przyjęto następujące ich gęstości podane przez producentów: cementu $3,1 \text{ kg/dm}^3$, kruszywa (średnia ważona) $2,9 \text{ kg/dm}^3$, popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie $2,53 \text{ kg/dm}^3$ i metakaolinitu $2,54 \text{ kg/dm}^3$. Przyjęto założenie utrzymania stałej konsystencji mieszanki, określonej rozplływem na stoliku rozplwowym $42 \pm 2 \text{ cm}$. Utrzymanie stałej konsystencji mieszanek betonowych możliwe było dzięki zastosowaniu doświadczalnie ustalonej ilości superplastyfikatora FM-6. Próbkę przechowywano do chwili badania w warunkach laboratoryjnych w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$, przy wilgotności względnej powyżej 90%.

2. INVESTIGATIONS PROGRAM AND MATERIALS USED

Investigations were performed according to central composite (rotatable) design for two independent variables (Fig. 1). Accepted design requires investigations for five values of input quantities and preparation of total nine different concrete mixtures recipes [17] and is defined by a set number of combinations of code values equal to 0, ± 1 and ± 1.414 . The use of dimensionless values of input quantities eliminates problems that may occur when values of input quantities are highly diversified and allows for a high degree of generalization of applied procedures. Real values of accepted independent variables were recalculated on the basis of code values. The design variables were assumed as: water/binder ratio changing in range of 0.353 to 0.537 and mass of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite by mass of binder changing in range of 0.021 to 0.149 i.e. from 0.02 to 0.175 of additive mass by cement mass.

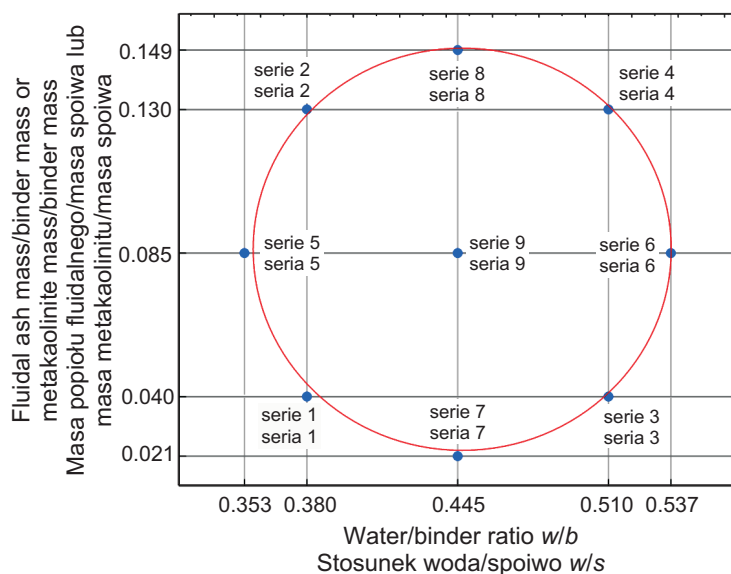


Fig. 1. Central composite design (rotatable)

Rys. 1. Centralny kompozycyjny (rotalny) plan badań

Portland cement CEM I 32.5R, up to 2 mm washed sand from Strzegocice, up to 16 mm basalt from Wilków and mechanically activated FBC fly ash (containing 40% SiO_2 , 29.7% Al_2O_3 i 13% CaO) and metakaolinite (containing 53% SiO_2 i 42% Al_2O_3) were used in investigations. Proportions of components in the respective concrete mixtures series are shown in Table 1. The following densities given by manufacturers were used for determination of

Table 1. Composition of individual series of the concrete mixes
 Tablica 1. Skład mieszanek betonowych poszczególnych serii betonów

Designation of concrete series Oznaczenie serii betonu	Variable / Zmienna		The composition of the concrete mix according to the adopted plan Skład mieszanki betonowej według przyjętego planu [kg/m ³]				
	Water/binder ratio <i>w/b</i> Stosunek woda/spoiwo <i>w/s</i>	<i>MK/s</i> or/lub <i>FL/s</i>	Cement	Fluidal ash or metakaolinite Popiół fluidalny lub metakaolinit	Water Woda	Sand Piasek	Basalt Bazalt
1	0.380	0.04	437.8	18.2	173.3	742.6	1218.0
2	0.380	0.13	395.6	59.1	172.8	740.4	1214.3
3	0.510	0.04	413.3	17.2	219.6	701.1	1149.8
4	0.510	0.13	373.5	55.8	218.9	699.1	1146.6
5	0.353	0.085	421.8	39.2	162.8	750.7	1231.2
6	0.537	0.085	388.9	36.1	228.2	692.1	1135.0
7	0.445	0.021	433.7	9.5	197.2	721.7	1183.6
8	0.445	0.149	375.8	65.6	196.4	718.7	1178.8
9	0.445	0.085	404.7	37.6	196.8	720.2	1181.2
C1	0.353	–	462.3	0	163.2	752.9	1234.8
C2	0.537	–	426.1	0	228.8	693.9	1138.0

Celem badań było wyznaczenie następujących parametrów betonu (po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania):

- wytrzymałości na ściskanie f_c na kostkach o boku 0,1 m;
badania przeprowadzono łącznie na 524 kostkach, w tym 234 próbkach wykonanych z betonu modyfikowanego aktywowanym popiołem fluidalnym, 233 próbkach wykonanych z betonu modyfikowanego dodatkiem metakaolinitu i 57 próbkach z betonu bez dodatku.
- odporności na pękanie, według I modelu (rozciąganie przy zginaniu), na belkach o wymiarach 0,08×0,15×0,70 m ze szczeliną pierwotną;
badania przeprowadzono określając odporność na pękanie scharakteryzowaną przez krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{lc}^S [18, 19]. Łącznie badaniu poddano 204 belki, w tym po 90 wykonanych z betonu modyfikowanego każdym z dodatków i 24 wykonane z betonu bez dodatku. Wartość średnią, dla każdej serii betonów, wyznaczono na podstawie wyników badania 4 belek,
- modułu sprężystości podłużnej E , wyznaczonego zgodnie z wytycznymi projektu zaleceń RILEM [18];
liczba próbek użytych do badań była taka sama, jak w przypadku badania współczynnika K_{lc}^S .

volumetric content of components: cement 3.1 kg/dm³, aggregate (weighted mean) 2.9 kg/dm³, mechanically activated FBC fly ash 2.53 kg/dm³ and metakaolinite 2.54 kg/dm³. It was assumed to maintain constant consistency of mixture which was defined by flow table test as 42±2 cm. Maintaining of constant consistency of concrete mixtures was possible due to application of experimentally determined amount of FM-6 superplasticizer. Samples have been kept in laboratory conditions at a temperature 20±2°C and relative humidity over 90% until the investigations.

The following parameters were determined (after 28, 90 and 180 days of curing):

- compressive strength f_c on cubes with 0.1 m of edge length;
the investigations were made for 524 cubes including 234 samples made of concrete modified with activated FBC fly ash, 233 samples made of concrete modified with addition of metakaolinite and 57 samples made of concrete without any additives,
- fracture toughness according to model I (tension at bending) on cracked beams of dimensions 0.08×0.15×0.70 m;
critical stress intensity factor K_{lc}^S was determined as in [18, 19]. A total of 204 beams were investigated including 180 made of modified concrete (90 for each additive) and 24 made of concrete without additives. Mean values for each series of concrete were determined on the basis of investigations of 4 beams,

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Badania właściwości mechanicznych po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania betonów przeprowadzono według przyjętego planu eksperymentu. W przypadku betonów po 90 dniach dojrzewania badania odporności na pękanie i modułu sprężystości podłużnej E wykonano dla wybranych serii betonów (o największym i najmniejszym stosunku woda/spoiwo w/s oraz największym i najmniejszym udziale dodatku popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu). Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i odporności na pękanie betonów podano w Tabl. 2 i 3. Wyniki badania modułu E zestawiono w Tabl. 4.

Uzyskane wyniki badań poddano obróbce statystycznej, dokonując analizy ilościowej i jakościowej. Na podstawie analizy wariancji (test F) wykazano wpływ zmiennych niezależnych na zmianę zmiennej zależnej, co świadczy o różnych wartościach średnich w poszczególnych seriach betonów z uwzględnieniem rozrzutu wyników badań. Wykazano jednorodność wariancji (test Browna-Forsytha) w poszczególnych seriach betonów modyfikowanych. Analizę przeprowadzono przy założeniu poziomu istotności wynoszącego 0,05.

- Young's modulus E , according to RILEM Draft Recommendations [18];
the number of samples used was the same as for K_{ic}^S factor investigations.

3. INVESTIGATIONS RESULTS AND ANALYSIS

The investigations of mechanical properties after 28, 90 and 180 days of concrete curing were carried out according to the accepted experimental procedure. In case of concretes after 90 days of curing the investigations of fracture toughness and Young's modulus E were performed for chosen series of concretes. These series were: with biggest and smallest water/binder ratio and biggest and smallest contents of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite additives. Obtained results of concretes compressive strength and fracture toughness investigations are presented in Table 2 and 3. Results of Young's modulus E investigation are presented in Table 4.

The obtained test results were statistically treated performing qualitative and quantitative analysis. On the basis of analysis of variance (the F-test) influence of independent

Table 2. Results of the compressive strength f_c investigations of the concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite and reference concrete (the last two series), after 28, 90 and 180 days of concrete curing
Tablica 2. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie f_c betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu oraz betonu niemodyfikowanego (dwie ostatnie serie), po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania

Series Seria	Age of concrete / Wiek betonu					
	28 days / dni		90 days / dni		180 days / dni	
	$f_c \pm$ standard deviation (number of samples) / błąd standardowy (liczba próbek) [MPa]					
	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu
1	58.3±1.16 (8)	53.7±0.5 (10)	72.8±1.40 (8)	70.9±0.39 (8)	78.1±1.75 (8)	78.5±1.47 (8)
2	61.0±1.12 (8)	61.0±1.2 (8)	75.4±0.98 (8)	76.7±0.94 (8)	80.1±1.04 (8)	81.0±1.71 (8)
3	40.0±0.93 (6)	40.8±1.2 (7)	53.2±0.72 (8)	51.7±0.74 (8)	55.3±1.15 (8)	55.6±0.73 (8)
4	40.9±0.59 (7)	41.3±0.4 (6)	50.3±0.53 (8)	54.6±0.78 (8)	53.2±1.19 (8)	58.0±0.83 (8)
5	63.8±0.43 (8)	63.7±0.6 (8)	72.7±1.39 (9)	80.3±0.92 (13)	82.0±1.42 (12)	82.7±1.95 (11)
6	41.5±1.38(7)	37.2±0.8 (7)	48.5±0.47 (11)	50.1±0.51 (10)	50.4±0.64 (10)	54.2±0.79 (11)
7	45.2±0.78 (8)	46.7±0.5 (7)	60.0±0.96 (8)	59.7±0.79 (8)	66.3±0.53 (8)	66.9±1.00 (8)
8	47.3±0.91 (8)	51.5±0.9 (7)	66.9±1.07 (10)	60.8±0.76 (10)	71.9±1.45 (14)	69.0±0.79 (12)
9	45.7±0.68(12)	47.8±0.8 (10)	59.6±0.55 (8)	64.1±1.07 (8)	63.1±1.08 (8)	67.9±1.58 (8)
$w/c = 0.353$	57.2±1,0 (9)		76.2±1.28 (10)		76.3±2.16 (11)	
$w/c = 0.537$	36.7±0,5 (6)		50.8±0.96 (10)		56.7±0.77 (11)	

Table 3. Results of the critical stress intensity factor K_{Ic}^S investigations of concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite and reference concrete (the last two series), after 28, 90 and 180 days of concrete curing

Tablica 3. Wyniki badań krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic}^S betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu oraz betonu niemodyfikowanego (dwie ostatnie serie), po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania betonu

Series Seria	Age of concrete / Wiek betonu					
	28 days / dni		90 days / dni		180 days / dni	
	$K_{Ic}^S \pm$ standard deviation / błąd standardowy [MN/m ^{3/2}]					
	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu
1	1.488±0.033	1.443±0.041	–	–	1.561±0.065	1.604±0.071
2	1.579±0.033	1.569±0.022	–	–	1.471±0.043	1.692±0.082
3	0.904±0.051	0.944±0.031	–	–	1.300±0.083	1.288±0.032
4	1.169±0.031	1.021±0.057	–	–	1.290±0.081	1.394±0.057
5	1.475±0.048	1.517±0.034	1.431±0.093	1.551±0.026	1.544±0.062	1.722±0.053
6	1.055±0.048	0.975±0.010	1.213±0.046	1.234±0.029	1.260±0.036	1.311±0.055
7	1.228±0.039	1.254±0.049	1.417±0.038	1.398±0.008	1.484±0.033	1.455±0.037
8	1.341±0.103	1.319±0.017	1.388±0.104	1.517±0.075	1.457±0.070	1.564±0.059
9	1.265±0.042(6)	1.237±0.043(6)	–	–	1.380±0.089	1.551±0.069
w/c = 0.353	1.413±0.019		1.577±0.059		1.649±0.069	
w/c = 0.537	0.900±0.009		1.229±0.051		1.204±0.061	

Table 4. Results of the elastic modulus E investigations of concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite and reference concrete (the last two series), after 28, 90 and 180 days of concrete curing

Tablica 4. Wyniki badań modułu sprężystości podłużnej E betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu oraz betonu niemodyfikowanego (dwie ostatnie serie), po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania betonu

Series Seria	Age of concrete / Wiek betonu					
	28 days / dni		90 days / dni		180 days / dni	
	$E \pm$ standard deviation / błąd standardowy [GPa]					
	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu	with fluidal ash z dodatkiem popiołu fluidalnego	with metakaolinite z dodatkiem metakaolinitu
1	36.7±0.55	36.0±0.51	–	–	38.5±2.16	37.0±2.30
2	37.1±1.41	38.3±1.43	–	–	35.6±2.33	40.0±1.41
3	29.9±0.96	28.8±0.81	–	–	31.6±1.57	30.1±1.93
4	31.1±1.87	30.5±0.54	–	–	31.8±1.97	31.1±1.72
5	36.8±0.74	34.4±1.49	31.5±0.67	40.2±0.74	42.6±1.62	44.7±1.79
6	31.9±0.79	29.5±1.02	27.8±0.95	27.7±0.60	29.5±2.09	30.3±0.83
7	35.4±1.68	36.8±0.36	31.7±0.55	30.4±0.45	33.6±1.18	35.3±1.04
8	36.2±1.13	36.3±1.37	31.7±0.84	33.5±1.06	33.4±1.53	34.1±1.28
9	35.5±0.87	35.5±0.76	–	–	32.7±1.52	37.8±0.12
w/c = 0.353	30.2±1.98		36.9±1.09		35.6±0.93	
w/c = 0.537	27.8±1.58		30.0±0.44		28.4±0.32	

Wpływ wieku betonu na rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów modyfikowanych oraz betonów bez dodatków przedstawiono na Rys. 2. Największy przyrost wytrzymałości na ściskanie betonów z obydwojma dodatkami stwierdzono w okresie do 28 dni dojrzewania. Relatywnie duży okazał się również przyrost wytrzymałości na ściskanie betonów w okresie od 28 do 90 dni, zarówno modyfikowanych, jak i bez dodatku. Dodatek 8,5% popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie w betonie o najwyższym stosunku woda/spoiwo wynoszącym 0,353 (seria 5) przyczynił się do wzrostu wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do betonu bez dodatku (seria C1) po 28 dniach dojrzewania o 10,3%. Po 90 dniach dojrzewania stwierdzono obniżenie aktywności popiołu skutkujące nieznacznym spadkiem wytrzymałości na ściskanie betonu serii 5 w stosunku do wytrzymałości na ściskanie betonu serii C1 o 4,8%. Po 180 dniach zaobserwowano odwrotną relację wytrzymałości na ściskanie tych betonów, stwierdzając wzrost o 7%. W przypadku betonu o najniższym stosunku woda/spoiwo wynoszącym 0,537 i udziale 8,5% popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie (seria 6) stwierdzono jedynie wzrost wytrzymałości na ściskanie tego betonu w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie betonu o $w/s = 0,537$ bez dodatku (seria C2) po 28 dniach dojrzewania o 11,6%. Po 90 i 180 dniach uzyskano spadek wytrzymałości na ściskanie betonu serii 6 w porównaniu do betonu tła odpowiednio o 4,5% i 11,1%.

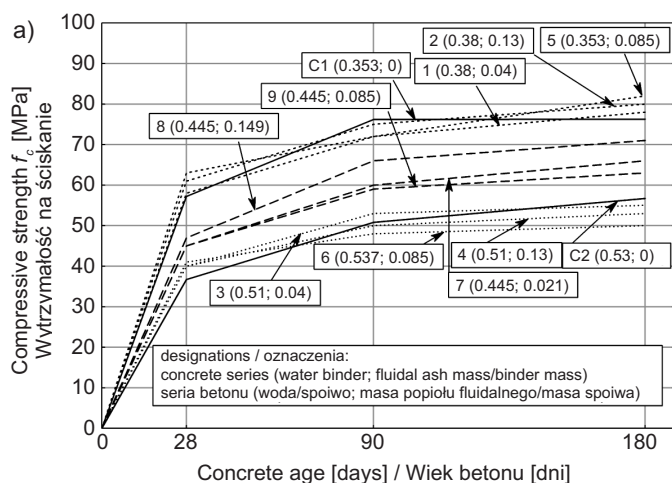
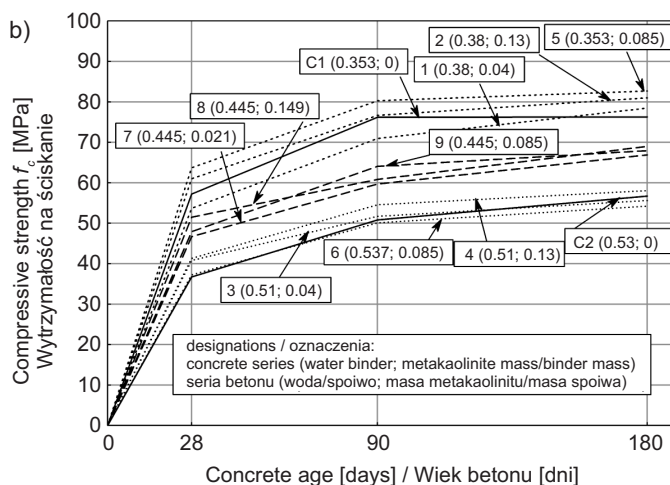


Fig. 2. Graph of the variation of compressive strength f_c versus concrete age for concrete: a) with mechanically activated FBC fly ash, b) with metakaolinite

Rys. 2. Wykres zależności wytrzymałości na ściskanie f_c od wieku betonu: a) z popiołem fluidalnym aktywowanym mechanicznie, b) z metakaolinitem

variables on a variation of dependent variable is shown, which tells about differences between mean values in respective concretes series taking into account a dispersion of investigations results. Homogeneity of variances (the Brown-Forsythe test) in respective series of modified concretes is shown. The analysis was performed assuming the significance level of 0.05.

The influence of concrete age on development of compressive strength of modified concretes and reference concretes is presented in Fig. 2. The biggest increase in compressive strength of concretes with two additives was found to occur in the first 28 days of curing. The increase in concretes compressive strength between 28 and 90 days also appeared to be relatively large for both modified concretes and reference concretes. Addition of 8.5% of mechanically activated fly ash in concrete with the highest water/binder ratio equal to 0.353 (series 5) caused the increase in compressive strength after 28 days of curing of 10.3% in comparison to the reference concrete (series C1). The decrease in fly ash activity after 90 days of curing was observed which caused a small decrease in compressive strength of series 5 concrete of 4.8% in relation to compressive strength of series C1 concrete. After 180 days a reverse relation between the compressive strengths was observed, i.e. increase of 7%. In case of concrete with the lowest water/binder ratio equal to 0.537 and 8.5% content of mechanically activated FBC fly ash (series 6) it was only found that compressive strength of that concrete increased by 11.6% after 28 days of curing in relation to the compressive strength of reference concrete with $w/b = 0.537$ (series C2). After 90 and 180 days the decrease in compressive strength of series 6 concrete of 4.5% and 11.1% respectively was observed in relation to the reference concrete.



Zastosowanie 8,5% metakaolinitu w betonie o $w/s = 0,353$ (seria 5) skutkowało wzrostem wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do betonu tła ($w/c = 0,353$ – seria C1) o 11,4% po 28 dniach, o 5,1% po 90 dniach i o 7,7% po 180 dniach. Porównanie odpowiednich betonów o $w/s = 0,537$ (seria 6 i C2) wykazało wzrost wytrzymałości na ściskanie betonu zawierającego 8,5% MK o 11,6% po 28 dniach dojrzewania. Po 90 i 180 dniach stwierdzono nieznaczny spadek wytrzymałości na ściskanie, odpowiednio o 1,4% i o 4,6%.

Porównując wytrzymałości na ściskanie betonów z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie do wytrzymałości na ściskanie betonów z dodatkiem metakaolinitu nie stwierdzono jednoznacznych relacji. W większości serii betonów większe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano w przypadku betonów z dodatkiem metakaolinitu. Po 180 dniach dojrzewania jedynie beton serii 8 z 14,9% udziałem dodatku uzyskał większą wytrzymałość na ściskanie przy zastosowaniu popiołu fluidalnego aniżeli metakaolinitu. Wzrost wytrzymałości wyniósł zaledwie 4,2%.

Analizę porównawczą przeprowadzono również w przypadku betonów o $w/s = 0,445$ i masie dodatku/masy spoiwa wynoszącej 0,021 (seria 7) oraz 0,149 (seria 8). Po 28 dniach dojrzewania wzrost FL/s z 0,021 do 0,149 skutkowało 4,7% wzrostem wytrzymałości na ściskanie, natomiast taki sam wzrost MK/s powodował wzrost o 10,3% wytrzymałości na ściskanie. Po 90 dniach dojrzewania zwiększenie udziału dodatku skutkowało wzrostem wytrzymałości na ściskanie o 11,5% w przypadku popiołu fluidalnego i zaledwie o 1,8% w przypadku metakaolinitu. Po 180 dniach dojrzewania wzrost wytrzymałości na ściskanie wyniósł 8,5% w przypadku zastosowania FL i 3,1% w przypadku zastosowania MK.

Wpływ wieku betonu na rozwój krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic}^S przedstawiono na Rys. 3. Największy wzrost współczynnika K_{Ic}^S stwierdzono w okresie do 28 dni dojrzewania. Dodatek 8,5% popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu w betonie o $w/s = 0,353$ (seria 5) przyczynił się do wzrostu krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic}^S po 28 dniach dojrzewania – w porównaniu do betonu bez dodatku o $w/c = 0,353$ (seria C1), o 4,4% dla FL i o 7,4% dla MK. Po 90 dniach zaobserwowano jednak spadek wartości K_{Ic}^S betonów modyfikowanych w stosunku do betonu tła o 9,2% dla FL oraz o 1,7% dla MK. Po 180 dniach dojrzewania spadek wartości K_{Ic}^S betonu serii 5 z dodatkiem popiołu fluidalnego w stosunku do betonu serii C1

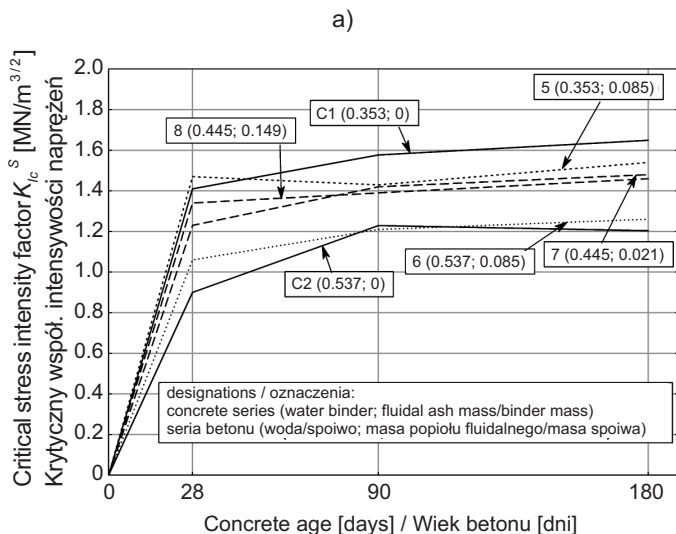
The application of 8.5% of metakaolinite in concrete with $w/b = 0.353$ (series 5) caused the increase in compressive strength of 11.4% after 28 days, 5.1% after 90 days and 7.7% after 180 days in relation to the reference concrete ($w/b = 0.353$ – series C1). The comparison of respective concretes with $w/b = 0.537$ (series 6 and C2) showed the increase in compressive strength of concrete containing 8.5% of MK of 11.6% after 28 days of curing. After 90 and 180 days a small decrease in compressive strength of 1.4% and 4.6% respectively was observed.

By comparison of compressive strength of concretes with addition of mechanically activated fly ash and compressive strength of concretes with addition of metakaolinite no exact relation were found. In most of the concretes series the bigger values of compressive strength were obtained for concretes with addition of metakaolinite. After 180 days of curing only concrete of series 5 with 14.9% of additive content obtained higher compressive strength for FBC fly ash than for metakaolinite. The increase in strength was only of 4.2%.

The comparative analysis was also made for concretes with $w/b = 0.445$ and the additive mass/binder mass equal to 0.021 (series 7) and 0.149 (series 8). After 28 days of curing the increase in FL/b of 0.021 to 0.149 resulted in the increase in compressive strength of 4.7%, whereas the same increase in MK/b caused the increase in compressive strength of 10.3%. After 90 days of curing the increase in additive content resulted in the increase in compressive strength of 11.5% for FBC fly ash and only of 1.8% in case of metakaolinite. After 180 days of curing the increase in compressive strength was 8.5% for FL and 3.1% for MK.

The influence of concrete age on development of critical stress intensity factor K_{Ic}^S is presented in Fig. 3. The largest increase in K_{Ic}^S was found in the first 28 days of curing. After 28 days of curing the addition of 8.5% of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite in concrete with $w/b = 0.353$ (series 5) contributed to the increase in critical stress intensity factor K_{Ic}^S of 4.4% for FL and 7.4% for MK in comparison to the reference concrete with $w/c = 0.353$ (series C1). After 90 days the decrease in the magnitude of K_{Ic}^S of modified concretes of 9.2% for FL and 1.7% for MK in relation to the reference concrete was observed. After 180 days of curing the decrease of 6.4% in K_{Ic}^S magnitude of series 5 concrete with addition of FBC fly ash in relation to series C1 concrete was observed, whereas in case of the concrete with addition of metakaolinite the increase in K_{Ic}^S coefficient of 4.4% was found.

wyniósł 6,4%, natomiast w przypadku betonu z dodatkiem metakaolinitu stwierdzono przyrost współczynnika K_{lc}^S o 4,4%.



Także w betonach z 8,5% dodatkiem FL lub MK lecz o $w/s = 0,537$ po 28 dniach dojrzewania uzyskano poprawę odporności na pękanie w stosunku do betonu bez dodatku ($w/c = 0,537$ – seria C2) o 17,2% przy zastosowaniu FL i o 8,3% przy zastosowaniu MK. Po 90 dniach odporność na pękanie betonów modyfikowanych była porównywalna z odpornością na pękanie betonu bez dodatków. Po 180 dniach natomiast lepszym okazał się beton z dodatkiem metakaolinitu, dla którego uzyskano wzrost wartości K_{lc}^S o 8,9%. W przypadku betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego wzrost ten wyniósł 4,7%.

Porównanie odporności na pękanie betonów o $w/s = 0,445$ i masie dodatku/masy spoiwa wynoszącej 0,021 (seria 7) oraz 0,149 (seria 8) wykazało, że po 28 dniach dojrzewania wzrost udziału dodatku skutkowało 9,2% wzrostem wartości K_{lc}^S w przypadku dodatku FL i 5,2% wzrostem w przypadku dodatku MK. Po 90 dniach dojrzewania wzrost krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{lc}^S wyniósł odpowiednio 13,3% w przypadku FL i 16,8% w przypadku MK. Po 180 dniach dojrzewania uzyskano wzrost o 7,5% w przypadku dodatku metakaolinitu i nieznaczny spadek (o 1,8%) w przypadku dodatku popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie.

Wpływ wieku betonu na zmianę modułu sprężystości podłużnej E przedstawiono na Rys. 4. W betonach o stosunku $w/s = 0,353$ i masie dodatku/masy spoiwa wynoszącej 0,085 (seria 5) stwierdzono wzrost modułu E

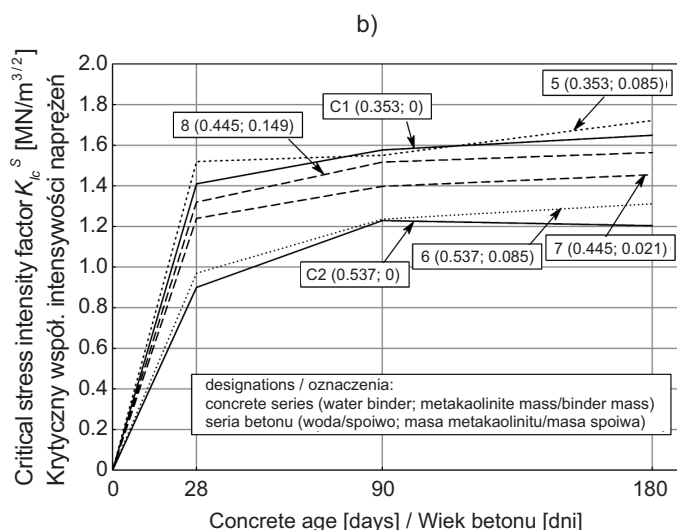


Fig. 3. Graph of the variation of critical stress intensity factor K_{lc}^S versus concrete age for concrete: a) with mechanically activated FBC fly ash, b) with metakaolinite

Rys. 3. Wykres zależności krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{lc}^S od wieku betonu: a) z popiołem fluidalnym aktywowanym mechanicznie; b) z metakaolinitem

The increase in fracture toughness was also obtained for concretes with 8.5 % addition of FL and MK but with $w/b = 0.537$ after 28 days of curing in relation to the reference concrete ($w/b = 0.537$ – series C2). The increase was of 17.2% for FL and 8.3 for MK. After 90 days the fracture toughness of modified concretes and reference concretes were comparable. After 180 days the concrete with metakaolinite additive was better for which the increase in K_{lc}^S was of 8.9%. In the case of concrete with FBC fly ash admixture an increase in the magnitude of K_{lc}^S was of 4.7%.

The comparison of the fracture toughness of concretes with $w/b = 0.445$ and additive mass/binder mass equal to 0.021 (series 7) and 0.149 (series 8) showed that after 28 days of curing the increase in additive content caused the increase in K_{lc}^S magnitude of 9.2% for FL and of 5.2% for MK. After 90 days of curing the increase in critical stress intensity factor K_{lc}^S was equal to 13.3% for FL and 16.8% for MK. After 180 days of curing the increase of 7.5% for metakaolinite additive and the small decrease (of 1.8%) for mechanically activated FBC fly ash additive were observed.

The influence of concrete age on variation of Young's modulus is presented in Fig. 4. In the concretes with $w/b = 0,353$ and additive mass/binder mass ratio equal to 0,085 (series 5) after 28 days of curing the increase in Young's

w porównaniu do betonu bez dodatku (seria C1) po 28 dniach dojrzewania o 21,9% w przypadku popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie i o 14,6% w przypadku metakaolinitu. Po 180 dniach dojrzewania stwierdzono wzrost wartości E o 19,7% w przypadku zastosowania popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie i o 25,6% po zastosowaniu metakaolinitu.

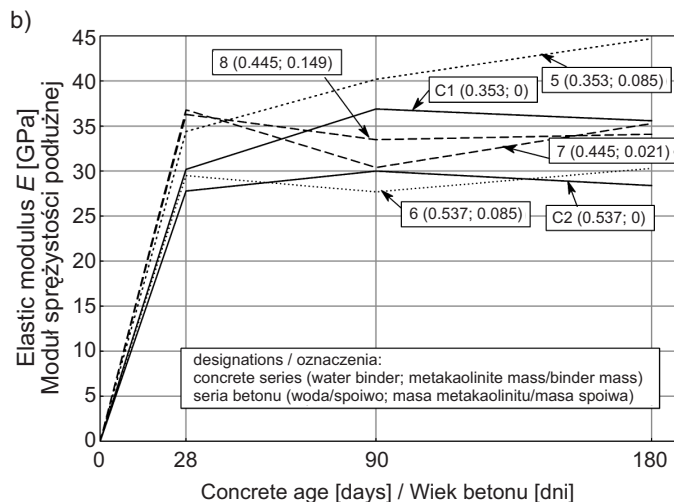
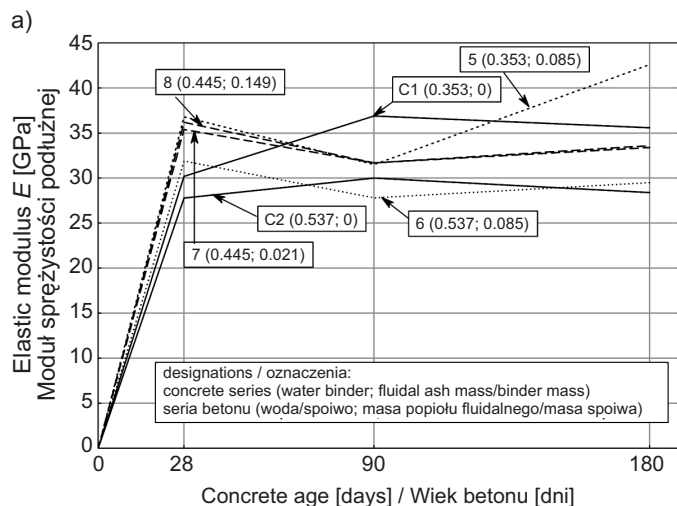


Fig. 4. Graph of the variation of elastic modulus E versus concrete age for concrete: a) with mechanically activated FBC fly ash, b) with metakaolinite

Rys. 4. Wykres zależności modułu sprężystości podłużnej E od wieku betonu: a) z popiołem fluidalnym aktywowanym mechanicznie, b) z metakaolinitem

Porównanie modułu Younga dla betonu o współczynniku FL/s (lub MK/s) = 0,085 i w/s = 0,537 oraz betonu tła serii C2 (w/c = 0,537) wykazało po 28 dniach dojrzewania wzrost wartości modułu E o 14,8% w przypadku zastosowania FL i 6,1% w przypadku zastosowania MK. Po 180 dniach dojrzewania wzrost ten wyniósł odpowiednio 3,9% w przypadku zastosowania FL i 6,7% w przypadku zastosowania MK. Porównanie modułu E betonów o w/s = 0,445 i masie dodatku/masy spoiwa wynoszącej 0,021 (seria 7) oraz 0,149 (seria 8) wykazało, że po 28 i 180 dniach dojrzewania wzrost udziału dodatku nie wpłynął znacząco na zmianę modułu E .

W wyniku analizy statystycznej polegającej na aproksymacji wyników badań wielomianem stopnia II i aproksymacji liniowej oraz analizy istotności współczynników równania regresji, uzyskano modele przedstawione na Rys. 5-11.

W przypadku wytrzymałości na ściskanie f_c (w całym zakresie badań) wzrostowi zawartości dodatku popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu

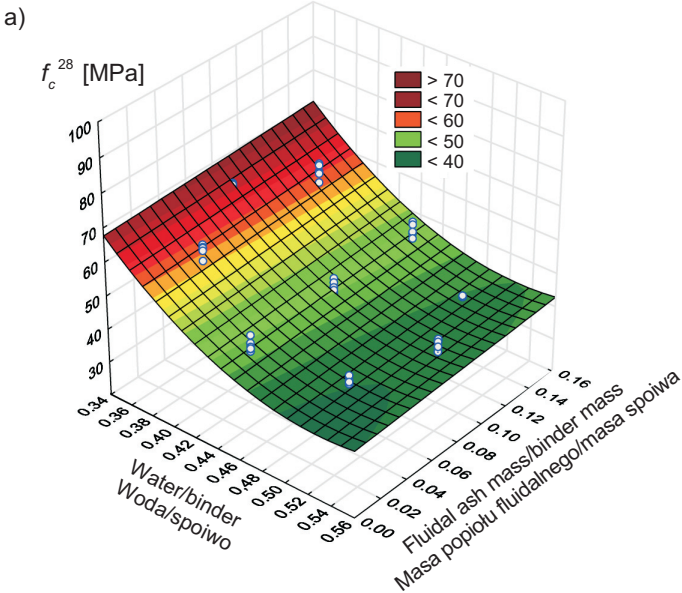
modulus E of 21.9% in case of mechanically activated FBC fly ash and of 14.6% in case of metakaolinite in comparison to reference concrete (series C1) was observed. After 180 days of curing the increase in modulus E of 19.7% for mechanically activated fly ash and of 25.6% for metakaolinite was observed.

The comparison of concretes with FL/s (or MK/s) = 0.085 and w/b = 0.537 with reference shows the increase of E of 14.8% for FL and of 6.1% for MK was observed after 28 days of curing. After 180 days of curing that increase was equal to 3.9% for FL and 6.7% for MK. The comparison of Young's modulus E of the concretes with w/b = 0.445 and additive mass/binder mass ratio equal to 0.021 (series 7) and 0.149 (series 8) showed that after 28 and 180 days of curing the increase in additive content didn't influence significantly the change of modulus E .

Models presented in Fig. 5-11 were obtained through further statistical analysis of fitting the investigation results to second degree polynomial and the linear approximation as well as analysis of significance of regression equation coefficients.

In the case of compressive strength f_c (in the whole range of investigations) the increase in mechanically activate FBC fly ash or metakaolinite content was accompanied by the increase in compressive strength. The decrease in

towarzyszył wzrost wytrzymałości na ściskanie. Na wzrost wytrzymałości na ściskanie wpłynęło również zmniejszenie stosunku woda/spoiwo.



water/binder ratio also influenced the increase in compressive strength.

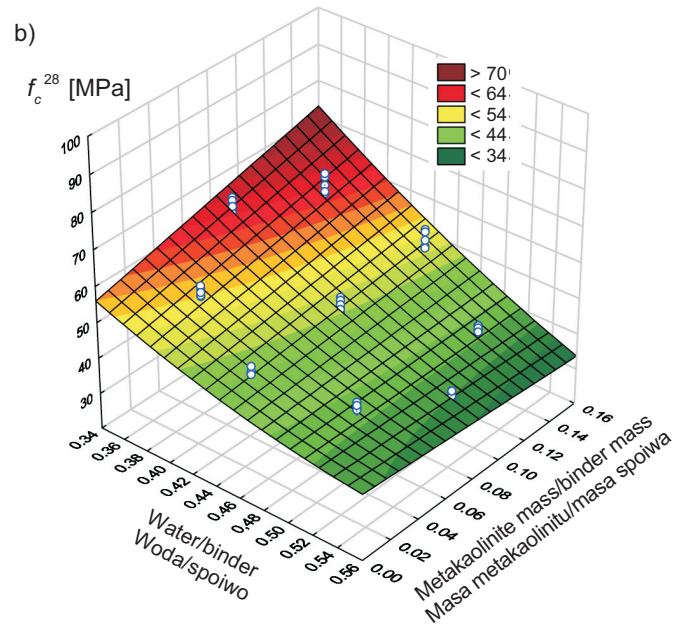


Fig. 5. Graph of the 28 days compressive strength f_c^{28} versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite

Rys. 5. Wykres zależności 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie f_c^{28} jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

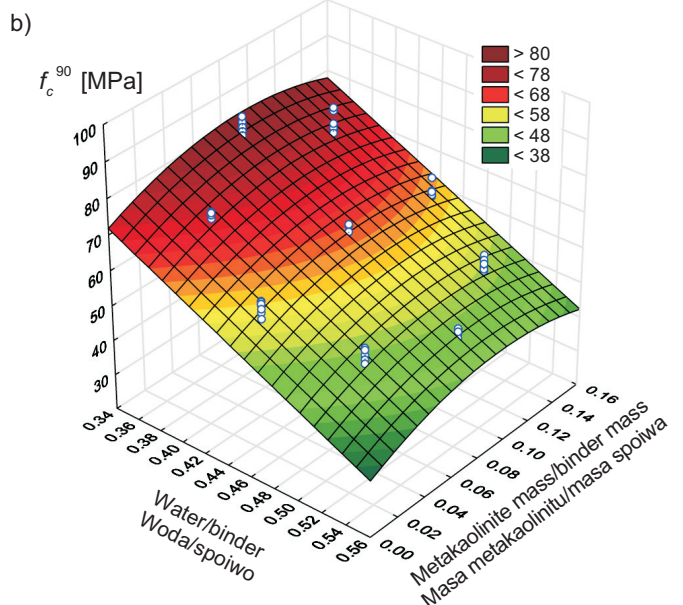
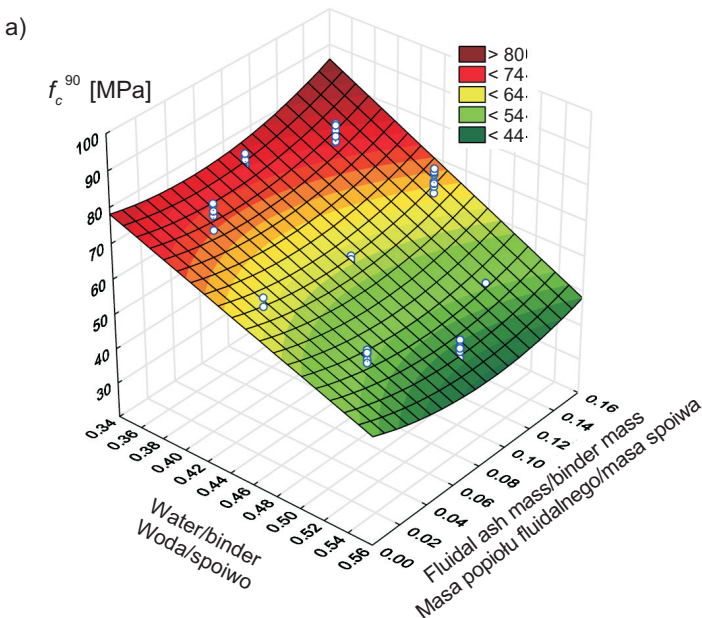


Fig. 6. Graph of the 90 days compressive strength f_c^{90} versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite

Rys. 6. Wykres zależności 90-dniowej wytrzymałości na ściskanie f_c^{90} jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

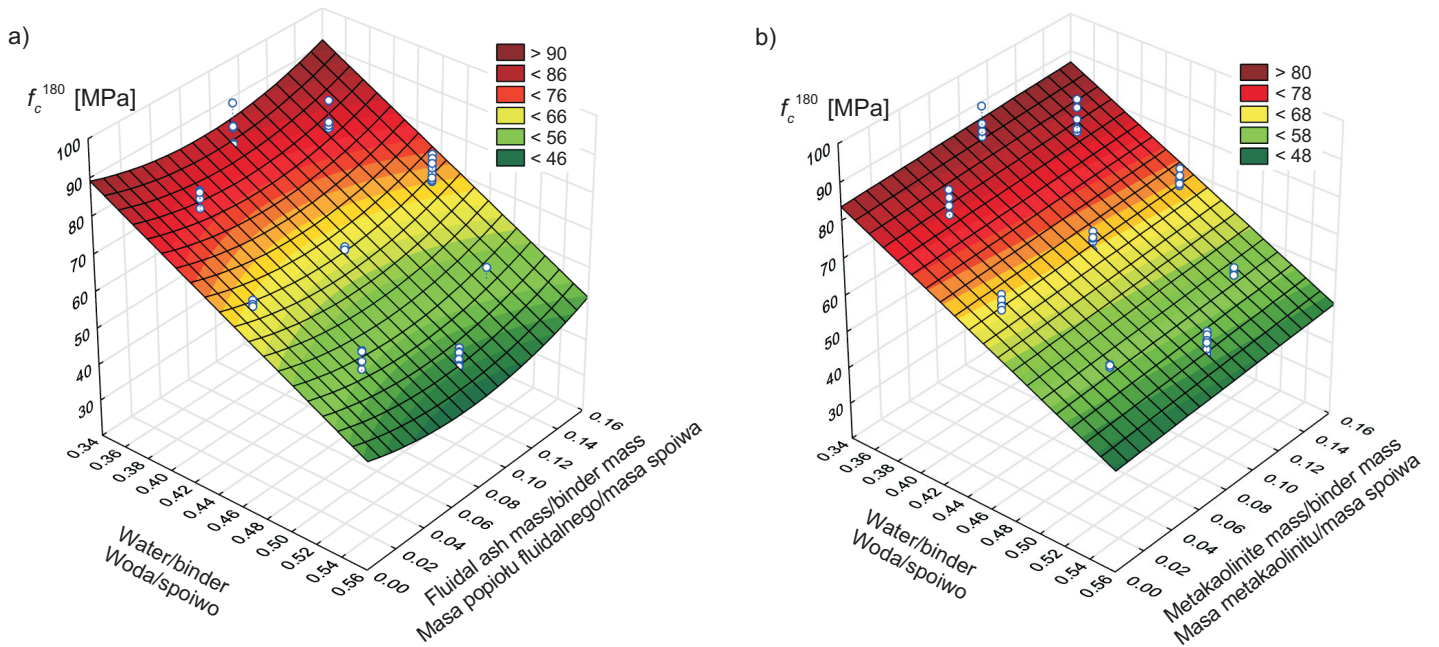


Fig. 7. Graph of the 180 days compressive strength f_c^{180} versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite
 Rys. 7. Wykres zależności 180-dniowej wytrzymałości na ściskanie f_c^{180} jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

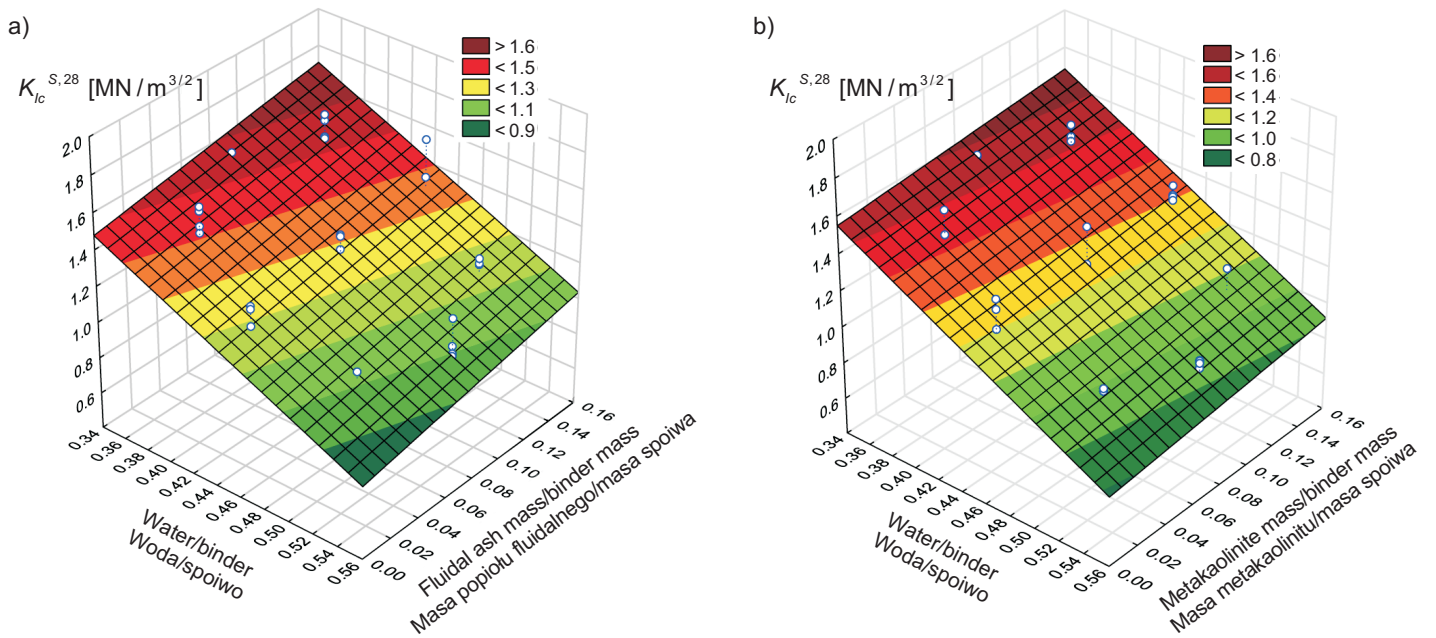


Fig. 8. Graph of dependence of the 28 days critical stress intensity factor $K_{ic}^{S,28}$ versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite
 Rys. 8. Wykres zależności 28-dniowego krytycznego współczynnika intensywności naprężeń $K_{ic}^{S,28}$ jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

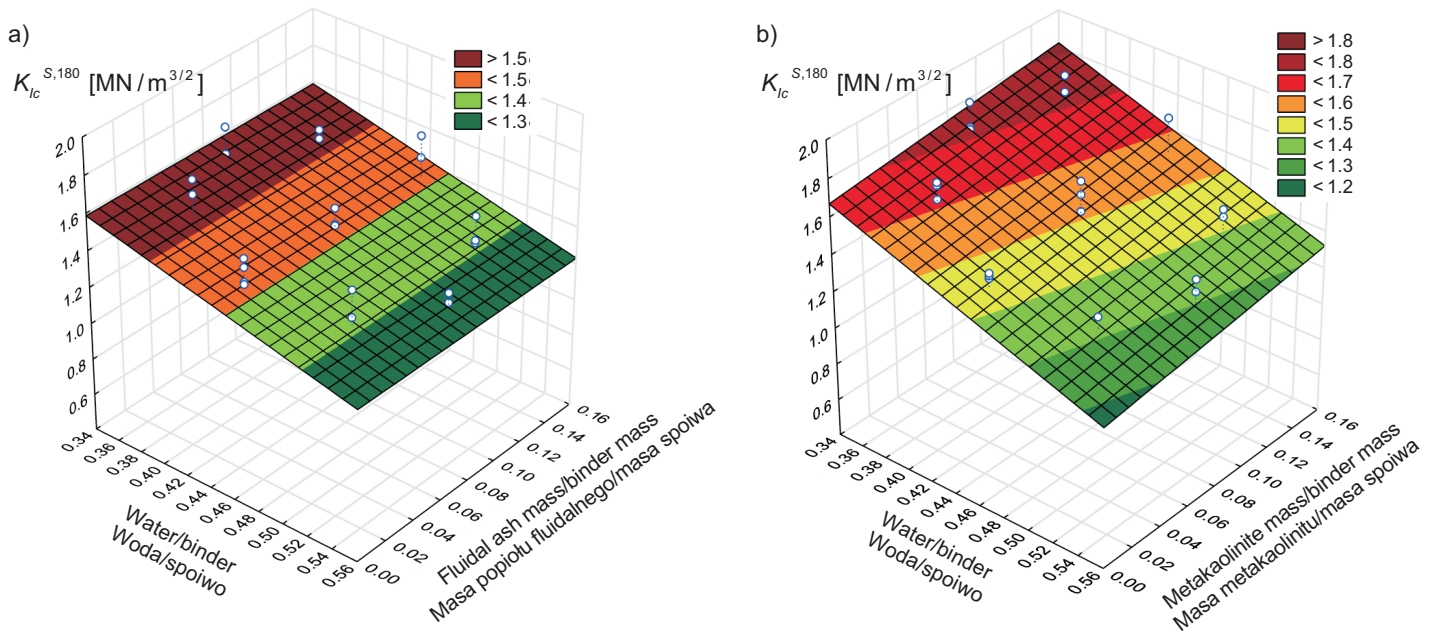


Fig. 9. Graph of dependence of the 180 days critical stress intensity factor $K_{lc}^{S,180}$ versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite

Rys. 9. Wykres zależności 180-dniowego krytycznego współczynnika intensywności naprężeń $K_{lc}^{S,180}$ jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

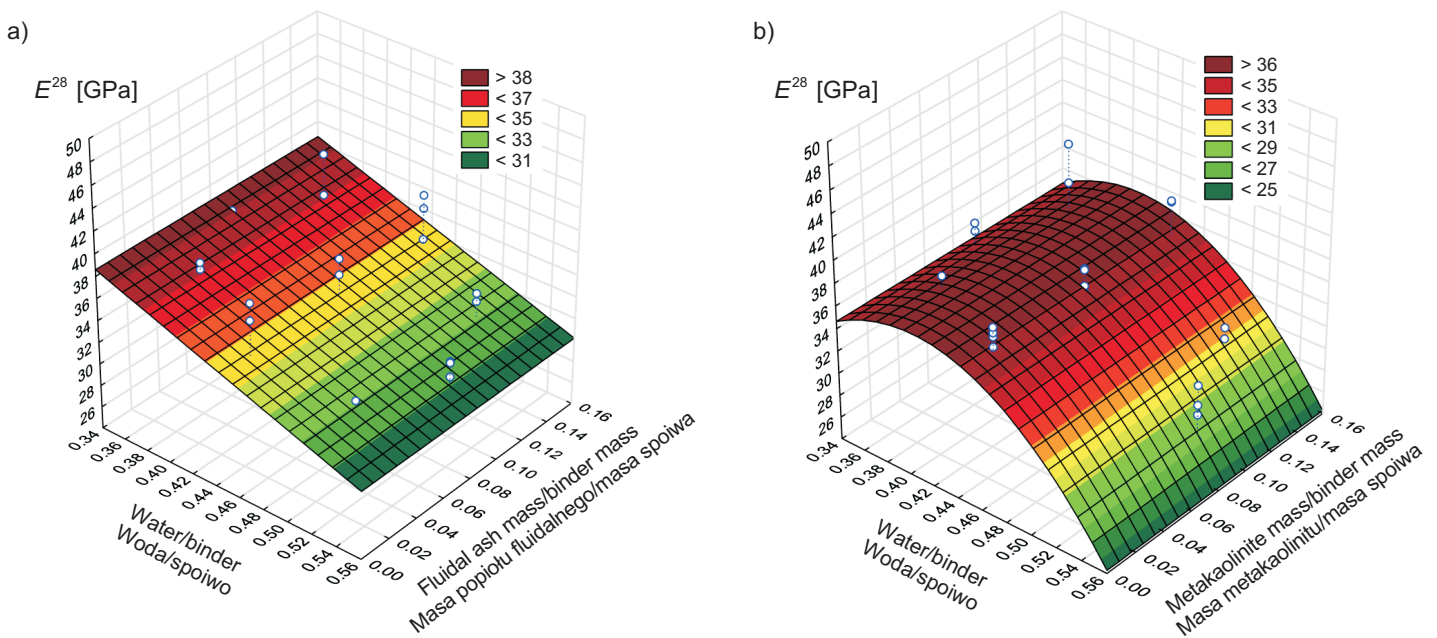


Fig. 10. Graph of dependence of the 28 days elastic modulus E^{28} versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite

Rys. 10. Wykres zależności 28-dniowego modułu sprężystości podłużnej E^{28} jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

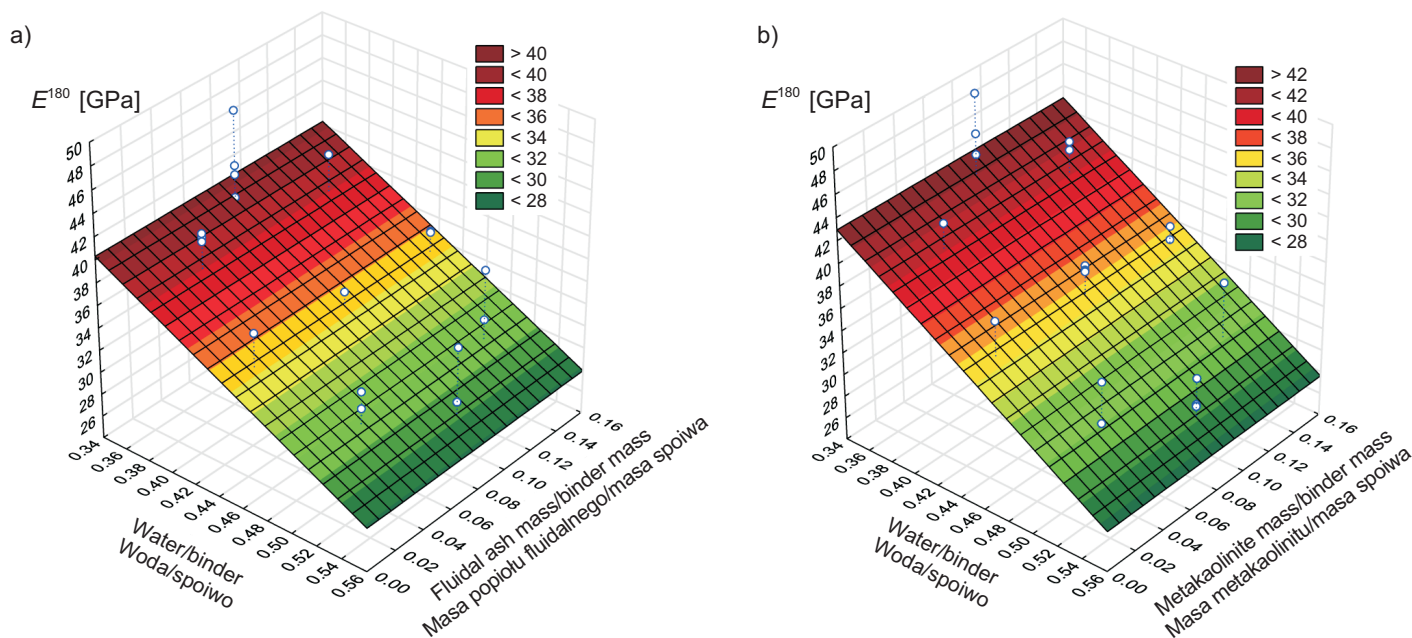


Fig. 11. Graph of dependence of the 180 days elastic modulus E^{180} versus the water/binder ratio and the additive content (additive mass/binder mass) for: a) concrete with addition of mechanically activated FBC fly ash, b) concrete with addition of metakaolinite
 Rys. 11. Wykres zależności 180-dniowego modułu sprężystości podłużnej E^{180} jako funkcji stosunku woda/spoiwo i zawartości dodatku (masy dodatku/masy spoiwa): a) betonu z dodatkiem popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie, b) betonu z dodatkiem metakaolinitu

W badaniu odporności na pęknięcie, zwłaszcza w przypadku zastosowania metakaolinitu, wzrost udziału tego dodatku wpłynął w większym stopniu na zmianę wartości parametru K_{Ic}^S , aniżeli zmiana stosunku woda/spoiwo w przypadku badania wytrzymałości na ściskanie. W badaniach odporności na pęknięcie uzyskano liniowe zależności między zmiennymi w planie badań, a krytycznym współczynnikiem intensywności naprężeń. Wzrost udziału dodatku nie wpłynął natomiast na zmianę modułu sprężystości podłużnej E (Rys. 10 i 11), co potwierdzają otrzymane zależności funkcyjne (Tabl. 5). Analizie statystycznej poddano także istotność współczynników funkcji aproksymującej. W uzyskanych modelach wszystkie współczynniki okazały się istotne na przyjętym poziomie istotności 0,05. W przypadku wytrzymałości na ściskanie betonów f_c , krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic}^S oraz modułu sprężystości podłużnej E uzyskano modele regresji przedstawione w Tabl. 5.

Bazując na otrzymanych wynikach wartości średnich wytrzymałości na ściskanie, dla każdej serii betonów z obydwoma dodatkami, dokonano analizy regresyjnej uwzględniającej jako zmienną nie tylko skład betonu, determinowany przyjętymi zmiennymi w/s i FL/s (lub MK/s),

In the case of fracture toughness K_{Ic}^S , especially in the case of metakaolinite application, the increase in additive content influenced the change of this parameter more than the change in water/binder ratio in case of compressive strength. Linear relations between the amount of addition used in experiment and critical stress intensity factor were obtained in investigations of fracture toughness. The increase in additive content didn't influence the change of Young's modulus E (Fig. 10 and 11) which is confirmed by obtained functional relationships (Table 5). The significance of approximating function coefficients was also statistically analysed. In the undermentioned models all the coefficients appeared to be significant at the accepted significance level of 0.05. In the case of compressive strength of concretes f_c , critical stress intensity factor K_{Ic}^S and Young's modulus E obtained regression models are presented in Table 5.

On the basis of the obtained results of compressive strengths mean values, regression analysis was performed taking into account not only the composition of concrete determined by accepted variables w/b and FL/s (or MK/s) but also the age of concrete, for each series of concretes with both additives. The analysis was performed on total of 46 sets of results previously proving insignificance of

ale także wiek betonu. Analizę przeprowadzono na 46 zestawach wyników, wykazując nieistotność zmiennej – rodzaj dodatku. Uzyskano model postaci:

$$f_c(t) = 150,54 - 355,2 \cdot w/s + 227,4 \cdot (w/s)^2 + 26,7 \cdot DK/s + 0,331 \cdot t - 0,001 \cdot t^2, \quad (1)$$

gdzie:

$f_c(t)$ – wytrzymałość na ściskanie jako funkcja wieku betonu,

w/s – stosunek woda/spoiwo,

DK/s – proporcja masa dodatku/masa spoiwa (FL/s lub MK/s),

t – wiek betonu [dni].

variable of additive type. The following model was obtained:

$$f_c(t) = 150.54 - 355.2 \cdot w/s + 227.4 \cdot (w/s)^2 + 26.7 \cdot DK/s + 0.331 \cdot t - 0.001 \cdot t^2, \quad (1)$$

where:

$f_c(t)$ – compressive strength as a function of the concrete age,

w/b – water/binder ratio,

DK/b – additive mass/binder mass (FL/b or MK/b),

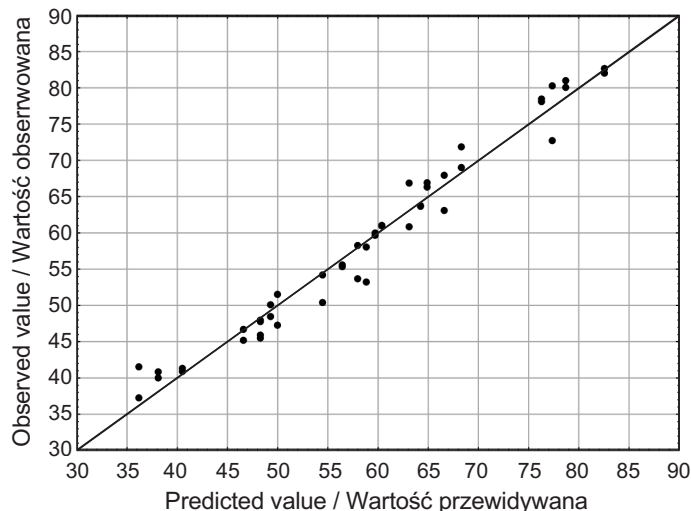
t – age of concrete in days.

Table 5. Regression equations describing dependences of f_c , K_{lc}^S and E on the water-binder ratio and the additive content of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite, after 28, 90 and 180 days of concrete curing
Tablica 5. Równania regresji opisujące zależności f_c , K_{lc}^S i E od stosunku wodno-spoiwowego i zawartości dodatku popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu, po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania betonów

Age of concrete [days] Wiek betonu [dni]	Properties, model Właściwości, model	R^2	N
Fluidal ash activated mechanically / Popiół fluidalny aktywowany mechanicznie			
28	$f_c = 263.4 - 848.8 \cdot w/s + 802.8 \cdot (w/s)^2 + 18.3 \cdot FL/s$	0.913	72
	$K_{lc}^S = 2.514 - 3.053 \cdot w/s + 1.434 \cdot FL/s$	0.754	38
	$E = 51.6 - 38.3 \cdot w/s$	0.477	
90	$f_c = 120.5 - 124.5 \cdot w/s + 934.2 \cdot (FL/s)^2 - 297.8 \cdot (w/s) \cdot (FL/s)$	0.901	78
180	$f_c = 150.5 - 180.5 \cdot w/s - 143.4 \cdot FL/s + 988.9 \cdot (FL/s)^2$	0.898	84
	$K_{lc}^S = 2.139 - 1.624 \cdot w/s$	0.409	36
	$E = 59.5 - 56.5 \cdot w/s$	0.493	
Metakaolinite /Metakaolinit			
28	$f_c = 124.6 - 276.4 \cdot w/s + 218.7 \cdot (w/s)^2 + 315.7 \cdot MK/s - 619.9 \cdot (w/s) \cdot (MK/s)$	0.935	70
	$K_{lc}^S = 2.735 - 3.487 \cdot w/s + 0.817 \cdot MK/s$	0.876	38
	$E = -47.5 + 417 \cdot w/s - 515.7 \cdot (w/s)^2$	0.658	
90	$f_c = 126.9 - 162.2 \cdot w/s + 219.1 \cdot MK/s - 1129.9 \cdot (MK/s)^2$	0.946	81
180	$f_c = 139.3 - 163.8 \cdot w/s + 21 \cdot MK/s$	0.879	82
	$K_{lc}^S = 2.450 - 2.298 \cdot w/s + 0.969 \cdot MK/s$	0.666	36
	$E = 66.6 + 69.6 \cdot w/s$	0.650	
Designations / Oznaczenia			
w/s – water/binder ratio, stosunek woda/spoiwo			
FL/s – activated mechanically fluidal ash mass/binder mass, masa popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie w stosunku do masy spoiwa			
MK/s – metakaolinite mass/binder mass (in total cement + addition), masa metakaolinitu w stosunku do spoiwa (łącznie cement + dodatek)			
R^2 – coefficient of determination, given for all results, współczynnik determinacji, podany dla wszystkich wyników			
N – the number of results, liczba wyników			

Wykazano istotność wszystkich współczynników równania (1). Współczynnik korelacji wyniósł $R = 0,984$. Potwierdzeniem wiarygodności zaproponowanego modelu jest zgodność wartości obserwowanych z przewidywanymi (Rys. 12). Niepewność pomiaru proponowanego rozwiązania mieści się w przedziale od $-5,6$ do $+5,4$, przy czym 83% niepewności mieści się w przedziale $\pm 3\%$.

Fig. 12. Graph of the observed value versus the predicted value for the model (1)
Rys. 12. Wykres zależności wartości obserwowanej jako funkcji wartości przewidywanej dla modelu (1)



4. WNIOSKI

Przedstawione w artykule badania wykazały, że wzrost wartości badanych parametrów mechanicznych, tj. wytrzymałości na ściskanie f_c , krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic}^S oraz modułu sprężystości podłużnej E betonów, w których część cementu zastąpiono popiołem fluidalnym aktywowanym mechanicznie bądź metakaolinitem, w porównaniu do betonów wyłącznie z cementem portlandzkim następuje głównie w pierwszych 28 dniach dojrzewania. Wzrost badanych parametrów obserwowano zarówno przy stosunku woda/spoiwo $w/s = 0,353$, jak również przy $w/s = 0,537$. Poprawa wytrzymałości na ściskanie, odporności na pękanie i wzrost modułu sprężystości podłużnej w początkowym okresie dojrzewania (do 28 dni) jest istotnym wnioskiem praktycznym. Przedstawiona analiza potwierdza, że zastawosone dodatki mogą z powodzeniem być użyte również w drogownictwie i mostownictwie. Dodatkową zaletą jest powszechna dostępność dodatków na rynku krajowym. Badania odporności na pękanie betonów z dodatkami, będące przedmiotem prezentowanej analizy, są oryginalnym wkładem autorów. Uzyskanie pozytywnych rezultatów badań, tj. wzrostu odporności na pękanie, zwłaszcza po 28 dniach w stosunku do betonu bez dodatku, jest ważnym wnioskiem w świetle znanego zachowania betonów z innymi dodatkami pylistymi, na przykład popiołem lotnym, zwiększającym kruchość betonu.

The significance of all the coefficients of equation (1) was shown. Correlation coefficient was determined as $R = 0.984$. The consistence of observed and predicted values (Fig. 12) is a confirmation of reliability of proposed model. The uncertainty of the proposed solution is in the range -5.6 to $+5.4$ while 83% of the uncertainties is in the range $\pm 3\%$.

4. CONCLUSIONS

The investigations presented herein showed that the increase in values of the investigated mechanical parameters, i.e. compressive strength f_c , critical stress intensity factor K_{Ic}^S and Young's modulus E of concretes where part of cement was substituted by mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite in comparison to concretes with portland cement appears in the first 28 days of concrete curing. The increase in investigated parameters was observed in the case of water/binder ratio $w/b = 0.353$ as well as $w/b = 0.537$. The improvement of compressive strength, fracture toughness and the increase in Young's modulus in the initial period of curing is an important practical conclusion. The presented analysis confirms that applied additives can also be successfully used in civil engineering particularly for roads and bridges structures. The additional practical advantage of the investigations is availability of additives on domestic market. Investigations of fracture toughness of concretes with addition of analysed components is an original research of authors. The obtain positive results of investigations i.e. the increase in fracture toughness especially after 28 days is an important conclusion taking into consideration behaviour of concretes with other types of powder additives e.g. fly ash which increases concrete brittleness.

Po 90 i 180 dniach dojrzewania nie stwierdzono znaczącej poprawy parametrów f_c , K_{lc}^S i E na skutek wzrostu udziału popiołu fluidalnego aktywowanego mechanicznie lub metakaolinitu. W niektórych przypadkach uzyskano nawet większe wartości określanych parametrów dla betonu bez dodatku. Może to świadczyć o zakończeniu zasadniczej przebudowy mikrostruktury betonów w pierwszych 28 dniach dojrzewania. Spadek właściwości mechanicznych jest jednak na tyle mały, że może być ze względów technologicznych pomijany.

W wyniku analizy statystycznej zaproponowano wzory umożliwiające obliczenie wytrzymałości na ściskanie f_c , krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{lc}^S i moduł sprężystości podłużnej E na podstawie składu mieszanki betonowej (w/s i FL/s lub MK/s). W przypadku określania wytrzymałości na ściskanie betonów podano także równanie pozwalające na obliczenie tej wytrzymałości z uwzględnieniem wieku betonu w okresie od 28 do 180 dni. Uzyskany wysoki współczynnik korelacji różnic między wartościami obserwowanymi i przewidywanymi wytrzymałości na ściskanie oraz dopasowanie wartości obserwowanych względem przewidywanych potwierdza zarówno wiarygodność zaproponowanego modelu jak i określaną na jego podstawie wytrzymałości na ściskanie.

Analiza porównawcza skuteczności modyfikacji betonu obydwoma dodatkami wykazała, że w przeważającym obszarze objętym badaniem zastosowanie dodatku metakaolinitu jest bardziej efektywne z punktu widzenia poprawy właściwości mechanicznych, zarówno po 28, 90, jak i 180 dniach dojrzewania. Ostateczny wybór dodatku należy jednak do projektanta, który musi oprócz wymaganej klasy wytrzymałości betonu uwzględnić warunki przyszłego użytkowania konstrukcji związane z niekorzystnym oddziaływaniem środowiska na beton (klasę ekspozycji).

INFORMACJE DODATKOWE

Praca naukowa została sfinansowana ze środków na naukę w latach 2009 - 2011 jako projekt badawczy nr N N507 475337 oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki w latach 2011 - 2013 jako projekt badawczy nr N N507 321140.

After 90 and 180 days of curing a significant increase in parameters f_c , K_{lc}^S and E due to the increase in content of mechanically activated FBC fly ash or metakaolinite wasn't found. In some cases even higher values of determined parameters were obtained for reference concrete. It may denote the end of essential redevelopment of concretes microstructure in the first 28 days of curing. The decrease in mechanical properties is so small that it can be neglected from technological point of view.

On the basis of performed statistical analysis formulas for calculation of compressive strength f_c , critical stress intensity factor K_{lc}^S and Young's modulus E on the basis of concrete mixture composition (w/b and FL/b or MK/b) are proposed. In the case of compressive strength, the equation allowing the prediction of compressive strength including the age of concrete from 28 to 180 days was given. The obtained high value of correlation coefficients of differences between observed and predicted values of compressive strengths and fitting of observed values to predicted ones confirms the reliability of proposed model and of compressive strength calculated on its basis.

Comparative analysis of effectiveness of concrete modification with both additives showed in the most of the investigated area that the application of metakaolinite additive was more effective after 28, 90 and 180 days of curing from the point of view of the increase in mechanical properties. The final choice of additive belongs to a designer who must take into consideration conditions of structure operating conditions due to negative environment influence on concrete (class of exposure) in addition to required class of strength.

ACKNOWLEDGEMENT

The research is financed from funds of scholarship in the years 2009 - 2011 by the research project No. N N507 475337 and from funds of National Science Centre in the years 2011 - 2013 by the research project No. N N507 321140.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J.*: Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji. Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole, 2002
- [2] Praca zbiorowa pod redakcją *A.M. Brandta*: Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych. IPPT PAN, KILiW, Studia z zakresu inżynierii, 72, Warszawa 2010
- [3] *Marks M., Józwiak-Niedźwiedzka D., Glinicki M.A.*: Automatic categorization of chloride migration into concrete modified with CFBC ash. *Computers and Concrete*, **9**, 5, 2012, 393 - 405
- [4] *Marks M., Józwiak-Niedźwiedzka D., Glinicki M.A., Olek J., Marks M.*: Assessment of scaling durability of concrete with CFBC ash by automatic classification rules. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **24**, 7, 2012, 860 - 867
- [5] *Glinicki M.A., Zieliński M.*: Frost salt scaling resistance of concrete containing CFBC fly ash. *Materials and Structures*, **42**, 7, 2009, 993 - 1002
- [6] *Konkol J., Prokopski G.*: Morfologia przelomu oraz odporność na pękanie betonów modyfikowanych dodatkiem popiołu fluidalnego lub metakaolinitu. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Seria Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, **58**, 3/11/III, 2011, 321 - 330
- [7] *Jones T.R.*: Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete, in "Structure and Performance of Cements" (editors: J. Bensted, P. Barnes). Spoon Press, London, New York, 2002
- [8] *Kostuch J.A., Walters G.V., Jones T.R.*: High performance concrete incorporating metakaolin - a review. *Proc. of International Conference Concrete 2000 - Economic and Durable Construction*, University of Dundee, **2**, 1993, 1799 - 1811
- [9] *Poon C.S., Kou S.C., Lam L.*: Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, **20**, 10, 2006, 858 - 865
- [10] *Wala D., Rosiek G.*: Minerale ilaste jako dodatek pucolanowy do cementów hydraulicznych. *Cement Wapno Beton*, **VIII/LXX**, 1, 2003, 27 - 33
- [11] *Wild S., Khatib J.M.*: Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, **27**, 1, 1997, 137 - 146
- [12] *Cassagnabere F., Escadeillas G., Mouret M.*: Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. *Construction and Building Materials*, **23**, 2, 2009, 755 - 784
- [13] *Jarominiak A., Michalak E.*: Metakaolin – nowy dodatek doskonalący cechy betonu cementowego. *Inżynieria i Budownictwo*, **55**, 2, 1999, 85 - 88
- [14] *Mansour M.S., Abadlia M.T., Jauberthie R., Messaoudene I.*: Metakaolin jako dodatek pucolanowy modyfikujący właściwości zapraw. *Cement Wapno Beton*, **XVII/LXXIX**, 2, 2012, 102 - 108
- [15] *Parande A.K., Ramesh Babu B., Aswin Karthik M., Deepak Kumaar K.K., Palaniswamy N.*: Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar. *Construction and Building Materials*, **22**, 3, 2008, 127 - 134
- [16] *Furtak K., Śliwiński J.*: Materiały budowlane w mostownictwie. WKŁ, Warszawa, 2004
- [17] *Konkol J.*: Wprowadzenie do praktycznego planowania eksperymentu. StatSoft Polska, 2008, 43 - 58, http://www.statsoft.pl/czytelnia/artykuly/Wprowadzenie_do_praktycznego.pdf
- [18] Determination of fracture parameters (K_{Ic}^S and $CTOD_c$) of plain concrete using three-point bend tests. RILEM Draft Recommendations, TC 89 - FMT Fracture Mechanics of Concrete Test Methods, *Materials and Structures*, **23**, 138, 1990, 457 - 460
- [19] *Prokopski G.*: Mechanika pękania betonów cementowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2009