УДК 691.55

© Н. Н. Шангина, д-р техн. наук, профессор
© Т. Ю. Сафонова, ст. преподаватель
(Петербургский государственный
университет путей сообщения Императора
Александра I, Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: nina.shangina@gmail.com, tusafonova@list.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2021-18-2-142-149

© N. N. Shangina, Dr. Sci. Tech., Professor
© T. Yu. Safonova, senior lecturer
(Emperor Alexander I St. Petersburg
State Transport University,
St. Petersburg, Russia)
E-mail: nina.shangina@gmail.com, tusafonova@list.ru

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА УСАДОЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ КАМНЯ ИЗ ИЗВЕСТКОВОГО РАСТВОРА

INFLUENCE OF MINERAL ADMIXTURES ON SHRINKAGE DEFORMATION OF STONE FROM LIME SOLUTION

Представлен анализ работ, посвященных исследованию влияния минеральных добавок различной природы на развитие усадочных деформаций цементного камня. Исследованы прочностные свойства и усадочные деформации камня из известкового строительного раствора на основе вяжущего с активной минеральной добавкой. Приведены данные по влиянию вида активной добавки на изменение воздушной усадки камня возрастом до 28 суток, а также их сопоставление с бездобавочным составом раствора. Показано, что для камня возрастом 28 суток, полученного из смеси с метаксаолином, величина усадки на 10 % ниже, чем величина усадки камня того же возраста, полученного из смеси с микрокремнеземом.

Ключевые слова: известковый раствор, минеральные добавки, метаксаолин, микрокремнезем, прочность, воздушная усадка.

The analysis of research works devoted to the study of different mineral admixtures influence on development of shrinkage deformation of cement stone is presented. There were studied strength properties and shrinkage deformation of stone from lime building solution based on binder agent with active mineral admixture. The authors give the data on the influence of active type admixture on the change of air shrinkage of stone aged up to 28 days, and the comparison of these data with plain solution content without admixtures has been carried out. It has been established that shrinkage for stone aged 28 days from mixture with metakaolin is 10 percent lower than that of stone of the same age from mixture with microsilica suspension.

Keywords: lime solution, mineral admixtures, metakaolin, microsilica suspension, strength, air shrinkage.

Введение

Образование трещин, вызванное усадкой, является одним из наиболее серьезных недостатков для широкого применения отдельных видов минеральных добавок отделочных реставрационных растворов. Значительную долю материалов, применяемых в реставрации объектов культурного наследия в России, занимают модифицированные известковые строительные растворы. Среди наиболее часто применяемых на таких объектах материалов можно отметить штукатурные системы, базирующиеся на известковых штукатурных смесях, содержащих не более 5 % гидравлических добавок, обеспечивающих повышение водостойкости, морозостойкости и прочности отделки с сохранением высокой

паропроницаемости. Отличительной особенностью данных видов штукатурных смесей является применение различного рода химических и (или) минеральных добавок для обеспечения заданных физико-механических характеристик. Вопрос долговечности для покрытия, изготовленного с применением данных штукатурных смесей, все еще остается открытым.

В Полоцком государственном университете [1] исследованы причины и способы устранения усадки модифицированных бетонов. В работах [2–5], посвященных изучению усадочной деформации, рассмотрено влияние различных факторов на величину усадки бетона и внесены уточнения в методику расчета ее изменения на стадии проектирования строительного раствора.

Как показал анализ литературных источников [6], механизм трещинообразования в результате усадочных деформаций бетона при высыхивании до конца не изучен.

«Процесс гидратации клинкерных минералов является экзотермическим и проходит с большим выделением тепла», — отмечает технический эксперт ООО «Южно-уральская ГПК» А. Короткова [7]. Когда массивные бетонные изделия твердеют, значительная толща бетона разогревается. При дальнейшем остывании внешние слои массива охлаждаются быстрее внутренних. Из-за этого возникают термоупругие напряжения, которые впоследствии могут привести к образованию трещин.

Ю. М. Баженов [8] доказал, что перспективным решением данной проблемы является использование активных минеральных добавок, служащих заменой части цемента в составе бетона и, следовательно, снижающих повышенную теплоту гидратации, которая присуща бездобавочным цементам. Это такие добавки, как зола уноса, доменный гранулированный шлак, микрокремнезем (далее — МК), метакраолин (далее — ВМК), известняковая мука и др.

При проведении эксперимента [9] установлено, что бетон, содержащий 10 % ВМК (по массе вяжущего), имеет:

- более высокие прочностные показатели в возрасте до 180 суток по сравнению с контрольным составом (бетоном на портландцементе) без этой добавки и по сравнению с кремнеземистым бетоном;
- более высокое нарастание прочности в раннем возрасте;
- более низкую прочность после 28 суток;
- меньшую воздушную усадку.

Так, после 112 суток сушки при относительной влажности воздуха 50 % бетон, содержащий 10 % ВМК, имеет деформацию воздушной усадки $0,472 \cdot 10^{-4}$ мм по сравнению с $0,596 \cdot 10^{-4}$ мм и $0,532 \cdot 10^{-4}$ мм для контрольного состава без добавки и бетона, содержащего 10 % золы уноса (в дальнейшем — ЗУ) соответственно. Влияние вида добавки на кинетику усадочных деформаций бетона представлено на рис. 1.

Выявлена [10] положительная роль ВМК в снижении усадки и формировании структурно-механических свойств цементных растворов.

В состав растворов Ц : П = 1 : 3 вводили ВМК в количестве 3; 5; 7 % от массы цемента. Испытания показали, что ВМК способствует существенному уменьшению усадки. Ее величина для образцов возраста 7 суток уменьшается в 1,7...2,8 раза.

ВМК уплотняет в первую очередь микроструктуру раствора, т. е. цементный камень, тем самым резко снижается влияние контракционной составляющей усадки. Это приводит к повышению прочности растворов, которая увеличивается при оптимальном количестве ВМК на 37 % при сжатии и на 55–38 % на растяжение при изгибе.

В. В. Трояном и Б. П. Киндрасем [11] исследовано влияние минеральных добавок на деформацию усадки образцов из высокопрочного бетона разного возраста. В контрольный состав бетона вводили 10 % добавок: ЗУ, МК, известняковой муки и ВМК. Результаты испытаний свидетельствуют, что введение в состав бетонов ЗУ и МК приводит к увеличению усадки в первые трое суток по сравнению с контрольным составом. При введении же указанных добавок с известняковой мукой усадка бетона возрастом 120 суток уменьшается. Введение 10 % ВМК тоже снижает усадку.

Для исследования влияния противоусадочной добавки Estrifan Additive RCL на усадку цементного камня отдельно и вместе с суперпластификатором Muraplast FK48, а также с порошкообразными наполнителями МКУ-85 и ЗУ

Рис. 1. Влияние вида добавки на кинетику усадочных деформаций бетона [9]

Рефтинской ГРЭС, в работе [12] была измерена воздушная усадка, аутогенная усадка, а также потеря влаги приготовленными образцами. Проведенный эксперимент выявил, что на усадку цементного камня МК и ЗУ не оказывают существенного влияния. При содержании МК 5 % от массы цемента с повышением содержания Estrifan Additive RCL начальное расширение образцов увеличивается, а последующая за ним усадка уменьшается почти так же, как и при отсутствии МК. «При одинаковом содержании противоусадочной добавки, составляющем 2 % от массы цемента, как отсутствие МК, так и его присутствие в количестве 5 или 10 % не влияет на усадочные деформации» [12].

Безусловно, цементный камень с противоусадочной добавкой обладает меньшей усадкой в сравнении с цементным камнем без этой добавки. Но на представленных авторами графиках видно, что деформации цементного камня с противоусадочной добавкой развиваются неравномерно. Так, при введении добавки более 4 % отмечен пик расширения в возрасте от 3 до 7 суток, который не завершается окончанием деформаций камня, а ведет к резкому снижению расширения до достижения образцами возраста 14 суток, ближе к 28 суткам деформации постепенно затухают.

Исследования композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками [13] показали эффективность введения в портландцемент доломита для снижения усадочных деформаций. В возрасте 28 суток при твердении в нормальных условиях у портландцемента с 20 %-ной комплексной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака (в дальнейшем — ДГШ) и доломита в соотношении 1 : 1, усадочные деформации при твердении уменьшаются на 40 % по сравнению с усадкой контрольного цемента. Влияние комплексных добавок на кинетику усадочных деформаций цементного камня представлено на рис. 2.

Известковое тесто никогда обычно не применяется в строительстве в чистом виде, так как при твердении дает большую усадку, сильно растрескивается и потому обладает малой прочностью. На этом основании известь всегда употребляют в виде растворов с соответствующей добавкой мелкого заполнителя [14].

Рис. 2. Влияние вида добавки на кинетику усадочных деформаций цементного камня [13]

Для придания раствору эластичности, повышения его прочности и износостойкости в известковый раствор добавляют доломитовую муку. Многие российские производители применяют в качестве наполнителя молотый кварцевый песок. Однако ведущие иностранные производители предпочитают фракционированный доломит, кубовидная форма которого способствует повышению адгезии.

Материалы и методы исследований

В качестве сырьевых материалов использовали:

- известь строительную гидратную ГОСТ 9179–77 (Угловский известковый комбинат);
- кварцевый песок (пос. Лахта, С.-Петербург) с соотношением фракций 0,63–0,315 мм и 0,315–0,16 мм соответственно (80 : 20) %;
- минеральные добавки:
 - доломитовую муку ОАО «ГИПСОВИК» (Украина),
 - метакралин «Metacem-85» (Индия),
 - микрокремнезем ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (Россия).

Физико-химические характеристики добавок приведены в табл. 1.

В настоящем исследовании определяли усадочные деформации с использованием тензотра «Терем-1» с датчиками перемещения ДПЛ-10,

Таблица 1

Физико-химические характеристики минеральных добавок

Минеральная добавка	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, см ² /г	Пуццолановая активность, мг Ca(OH) ₂ /г	Содержание оксидов, %масс.				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O
Метакаолин	1,5	12 000	~1050	56,8	38,4	0,1	0,2	–
Микрокремнезем	–	20 200	198	94,2	0,5	0,36	0,3	–
Доломитовая мука	15,4	3300	–	1,5	0,91	31,9	16,6	5,8

обеспечивающими измерение относительных деформаций с точностью до 1 микрона. Начиная с момента укладки раствора в форму до достижения образцами возраста 28 суток были проведены посуточные измерения деформаций путем регистрации поступающих данных на электронный носитель в непрерывном режиме. При этом твердение раствора происходило при температуре воздуха 20 °С и относительной влажности 95 %. Общий вид формы с датчиками перемещения представлен на рис. 3.

Влияние воздушной усадки на структуру и прочность растворов

В настоящем исследовании определено влияние минеральных добавок на деформацию усадки и прочностные характеристики камня из известкового строительного раствора. Для этого были приготовлены растворы на известково-доломитовой смеси (рис. 4), которые не различались соотношением между известью и добавками, являющимися модификаторами вяжущего (МВ).

Процентное содержание извести в составе известково-доломитовой смеси вяжущего оставалось постоянным. Соотношение «вяжущее — наполнитель» изменялось. Так, в наших

опытах наполнитель (а именно, доломитовая мука) заменялся активной добавкой. Определялась прочность образцов состава 1 : 3 из смесей нормальной водопотребности. В качестве контрольного образца выбран образец из смеси без добавки. Водотвердое отношение смеси определялось по расплыву конуса на встряхивающем столике. Величина расплыва лежала в пределах 107–115 мм. Образцы-балочки для определения предела прочности на изгиб и на сжатие уплотнялись на вибрационном столе в течение 3 мин и хранились в камере нормально-влажного твердения 28 суток.

Влияние минеральных добавок на физико-механические показатели растворных смесей

В табл. 2 представлены соотношения компонентов опытных составов и физико-механические показатели смесей.

В наших опытах по растворам на известково-доломитовой смеси упрочняющий эффект ВМК в образцах возраста 28 суток выражается следующими величинами: предел прочности при изгибе и предел прочности при сжатии выше в 3,7 и 7,4 раза по сравнению с контрольным образцом. Упрочняющий эффект МК в образцах

Рис. 3. Общий вид формы с датчиками перемещения ДПЛ-10

Рис. 4. Растворы на известково-доломитовой смеси

такого же возраста составляет 3,2 и 6,6 раза соответственно.

На рис. 5 показаны изменения деформации усадки образцов возрастом до 28 суток.

Усадочные деформации камня из растворов и на смеси с ВМК, и на смеси с МК достаточно равномерно развиваются в первые 7 суток твердения. Но для камня, полученного из смеси с ВМК, величина усадки к 7 суткам достигает $0,85 \cdot 10^{-4}$, что на 25 % выше, чем величина усадки камня, полученного из смеси с МК.

Усадочные деформации камня из раствора на смеси с МК в период твердения после 7 суток равномерно затухают.

Усадочные деформации камня из раствора на смеси с ВМК возраста 7 суток достигают пикового значения, которое не завершается окончанием

деформаций камня, а ведет к резкому снижению усадки ($\sim -0,5 \text{ мм} \cdot 10^{-4}$) до достижения образцами возраста 14 суток, далее деформации постепенно затухают. Это «гуляющее» расширение частично компенсирует усадку, развивающуюся за счет удаления влаги. Так, для камня, полученного из смеси с ВМК, величина усадки к 22 сут сокращается в два раза и достигает $0,48 \cdot 10^{-4}$, что на 10 % ниже, чем величина усадки камня, полученного из смеси с МК.

Доказано [15], что химическая усадка в цементных композитах — процесс неизбежный. «Взаимодействие цемента с водой сопровождается непрерывным уменьшением количества воды и увеличением объема твердой фазы. При этом происходит контракция или химическая усадка — уменьшение абсолютного объема си-

Таблица 2

Соотношение компонентов опытных составов и физико-механические показатели смесей

Вязущее, кг/м³			Вода, кг/м³	В/Т	Наполнитель (доломитовая мука), кг/м³	Мелкий заполнитель (песок), кг/м³	Ø распыла, мм	Средняя плотность камня, кг/м³	Возраст (28 сут)		
Известь	Метакраолин	Микрокремне- зем							R _{нат} , МПа	R _{сж} , МПа	Усадка, мм · 10 ⁻⁴
Раствор на известково-доломитовой смеси											
210	–	–	210	1,00	165	1125	110	1759,0	2,81	2,2	–0,04
Раствор на известково-доломитовой смеси с ВМК											
210	30	–	219	0,91	135	1125	110	1793,3	10,52	16,4	–0,47
Раствор на известково-доломитовой смеси с МК											
210	–	30	229	0,95	135	1125	110	1777,2	9,13	14,6	–0,57

Рис. 5. Влияние вида добавки на кинетику усадочных деформаций: а — без добавки; б — МК; в — ВМК

стемы цемент–вода по сравнению с объемом исходных реагирующих компонентов» [15].

Авторы [16] пришли к выводу, что активация шлакового цемента силикатом натрия в разном процентном отношении к массе шлака оказывает влияние на воздушную и аутогенную усадку, а ранняя гидратация вносит значительный вклад в общий результат, который увеличивается с увеличением количества кремнезема. Воздушная усадка происходит в два этапа, первый из которых вызывается большой потерей воды, когда образцы подвергаются воздействию окружающей среды, а второй связан с процессом гидратации и меньшей потерей воды. В кривой скорости воздушной усадки видны два пика скорости усадки, названные первой и второй усадками. Первый пик возникает из-за потери воды сразу после расплавления шлака. Второй происходит очень близко к начальному образованию гидратированных продуктов и отвечает за одновременное действие аутогенной усадки и деформации, вызванной испарением.

Выводы

1. Упрочняющий эффект ВМК в образцах возраста 28 суток выражается следующими величинами: предел прочности при изгибе и предел прочности при сжатии выше в 3,7 и 7,4 раза соответственно по сравнению с контрольным образцом (без ВМК).

2. Для камня, полученного из смеси с ВМК, величина усадки к 28 суткам достигает

$0,48 \cdot 10^{-4}$ мм, что на 10 % ниже, чем величина усадки камня, полученного из смеси с МК.

3. Задача определения усадки покрытия (настоящего исследования), начинающейся в первые часы после затворения состава вяжущего водой, в настоящий момент остается открытой. Реакция взаимодействия извести с ВМК начинается уже в первые часы после затворения вяжущего водой [17].

Библиографический список

1. Калиновская Н. Н., Котов Д. С., Щербицкая Е. В. Усадочные деформации модифицированного бетона. Причины и способы устранения // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2018. № 8. С. 82–87.
2. Шейкин А. Е., Чеховский Ю. В., Брессер М. И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
3. Комохов П. Г. О влиянии структуры молекулы воды на развитие усадочных деформаций цементного камня и бетона. About influence of structure of a water molecule on development of shrinkage deformations of cement paste and concrete // Сб. тр. Ленингр. ин-та инженеров ж.-д. транспорта. 1976. № 398. С. 103–113.
4. Цилюсани З. Н. Усадка и ползучесть бетона. Тбилиси: Мецниереба, 1979. 230 с.
5. Выровой В. Н. Механизм усадки твердеющих и затвердевших композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона: сб. науч. тр. Рига: РПИ, 1985. С. 22–27.

6. Каримов И. Усадка цементного камня и бетона при высыхании (литературный обзор). URL: <http://www.masterbetonov.ru/content/view/533/239/>.
7. Короткова А. О некоторых технологиях повышения трещиностойкости бетона // Технологии бетонов. 2018. № 9–10 (146–147). С. 31–33.
8. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
9. Zhang M. H., Malhotra V. M. Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete // Cement and concrete research. 1995. Vol. 8 (25). Pp. 1713–1725.
10. Толмачев Д. С. Влияние усадки на структуру и прочность растворов // Строительные материалы. 2013. № 10. С. 62–65.
11. Троян В. В., Киндрас Б. П. Влияние минеральных добавок на трещиностойкость высокопрочных бетонов // Современные научные исследования и инновации. 2017. № 12. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2017/12/84969> (дата обращения: 25.03.2019).
12. Барабаншиков Ю. Г., Архарова А. А., Терновский М. В. О влиянии суперпластификатора на эффективность противоусадочной добавки // Инженерно-строительный журнал. 2014. № 7 (51). С. 23–30.
13. Малова Е. Ю. Композиционные портландцементы с карбонатсодержащими добавками и бетоны на их основе: дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2015. 182 с.
14. Григорьев П. Н., Кузнецов А. М. Известь, ее производство и применение. М.; Л.: Стройиздат, 1944. 167 с.
15. Попов Д. Ю., Лесовик В. С., Мещерин В. С. Химическая усадка цементного камня на ранней стадии твердения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2016. № 8. С. 6–12.
16. Antonio A. Melo Neto, Maria Alba Cincotto, Wellington Repette. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement // Cement and concrete research. 2008. Vol. 38, No 4. Pp. 565–574.
17. Murat M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related materials. I. Preliminary investigation on metakaolinite // Cement and concrete research. 1983. Vol. 13. Pp. 259–266.
2. Sheykin A. E., Chekhovskiy Yu. V., Bresser M. I. *Struktura i svoystva tsementnykh betonov* [Structure and properties of cement concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1979, 344 p.
3. Komokhov P. G. *O vliyanii struktury molekuly vody na razvitie usadochnykh deformatsiy tsementnogo kamnya i betona*. [About the influence of water molecule structure on development of shrinkage deformations of cement paste and concrete]. Sb. tr. Leningr. in-ta inzhenerov zh.-d. t ransporta [In: Coll. works of Leningrad Institute of Engineers of Railway Transport]. Leningrad, 1970, no. 398, pp. 103–113.
4. Tsilosani Z. N. *Usadka i polzuchest' betona* [Shrinkage and creep of concrete]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1979, 230 p.
5. Vyrovoy V. N. *Mekhanizm usadki tverdeyushchikh i zatverdevshikh kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov* [Mechanism of shrinkage of hard-alloy and hardened composite materials]. Sb. nauch. tr. «Tekhnologicheskaya mekhanika betona» [Coll. sci. works “Technological mechanics of concrete”]. Riga, RPI Publ., 1985, pp. 22–27.
6. Karimov I. *Usadka tsementnogo kamnya i betona pri vysykhani (literaturniy obzor)* [Shrinkage of cement stone and concrete during drying (literary review)]. Available at: <http://www.masterbetonov.ru/content/view/533/239/>.
7. Korotkova A. *O nekotorykh tekhnologiyakh povysheniya treshchinostoykosti betona* [About some technologies that increase the crack resistance of concrete]. *Tekhnologii betonov – Technologies of concrete*, 2018, no. 9–10 (146–147), pp. 31–33.
8. Bazhenov Yu. M. *Tekhnologiya betona* [Technology of concrete]. Moscow, ASV Publ., 2002, 500 p.
9. Zhang M. H., Malhotra V. M. Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cement and concrete research*, 1995, vol. 8 (25), pp. 1713–1725.
10. Tolmachev D. S. *Vliyanie usadki na strukturu i prochnost' rastvorov* [Effect of shrinkage on the structure and strength of solutions]. *Stroitel'nye materialy – Building Materials*, 2013, no. 10, pp. 62–65.
11. Troyan V. V., Kindras' B. P. *Vliyanie mineral'nykh dobavok na treshchinostoykost' vysokoprechnykh betonov* [Influence of mineral additives on the crack resistance of high-strength concrete]. *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovatsii – Modern Scientific Research and Innovations*, 2017, no. 12. Available at: <http://web.snauka.ru/issues/2017/12/84969> (accessed: 25.03.2019).
12. Barabanshchikov Yu. G., Arkharova A. A., Ternovskiy M. V. *O vliyanii superplastifikatora na effektivnost' protivousadochnoy dobavki* [About the effect of superplasticizing admixture on the effectiveness of an anti-shrink additive]. *Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal – Civil Engineering Journal*, 2014, no. 7 (51), pp. 23–30.

References

1. Kalinovskaya N. N., Kotov D. S., Shcherbitskaya E. V. *Usadochnye deformatsii modifitsirovannogo betona. Prichiny i sposoby ustraneniya* [Shrinkage deformations of modified concrete. Causes and solutions]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki – Bulletin of the Polotsk State University. Series F. Construction. Applications of science*, 2018, no. 8, pp. 82–87.

13. Malova E. Yu. *Kompozitsionnye portlandtsementy s karbonatsoderzhashchimi dobavkami i betony na ikh osnove. Diss. kand. tekhn. nauk* [Composite Portland cements with carbonate-containing additives and concretes based on them. PhD in Sci. Tech. diss.]. Barnaul, 2015, 182 p.

14. Grigor'ev P. N., Kuznetsov A. M. *Izvest', ee proizvodstvo i primeneniye* [Lime, the production and application]. Moscow; Leningrad, Stroyizdat Publ., 1944, 167 p.

15. Popov D. Yu., Lesovik V. S., Meshcherin V. S. *Khimicheskaya usadka tsementnogo kamnya na ranney*

stadii tverdeniya [Chemical shrinkage of cement stone at the early stage of hardening]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova – Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*, 2016, no. 8, pp. 6–12.

16. Antonio A. MeloNeto, Maria Alba Cincotto, Wellington Repette. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. *Cement and concrete research*, 2008, vol. 38, no 4, pp. 565–574.

17. Murat M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related materials. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and concrete research*, 1983, vol. 13, pp. 259–266.