

## **Chemiczna aktywacja naturalnej pucolany za pomocą stałego aktywatora**

### **Chemical activation of natural pozzolan with a solid compound activator**

#### **1. Wprowadzenie**

Naturalne pucolany mają rosnące znaczenie jako dodatkowe spoiwa, które częściowo zastępują cement portlandzki w produkcji cementów z dodatkami mineralnymi. To znaczenie związane jest ze znacznymi efektami ekonomicznymi obejmującymi zmniejszone koszty produkcji, obniżone wydzielanie ciepła podczas reakcji hydratacji, zmniejszoną przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego, eliminację zagrożenia reakcją alkaliów z kruszywem i zwiększoną odporność chemiczną (1). Główną ujemną stroną częściowego zastępowania cementu portlandzkiego naturalną pucolaną jest zmniejszona wczesna wytrzymałość na ściskanie (2). Ponadto większość naturalnych pucolan zwiększa ilość wody niezbędnej do uzyskania odpowiedniej mieszanki betonowej i to także może pociągnąć za sobą zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie. Udział naturalnej pucolany jest z tych względów ograniczony do zastępowania mniej niż 30% masowych cementu (3).

Aczkolwiek zmniejszone koszty produkcji uważane były za główny powód rozwoju cementów z dodatkami mineralnymi w minionych dziesięcioleciach, obecny szybki rozwój produkcji w Europie i w Azji jest głównie spowodowany spadkiem zużycia energii wraz ze zmniejszeniem wpływu na środowisko, a mianowicie emisję dwutlenku węgla (3, 4).

Zawartość materiałów pucolanowych w cementach z dodatkami mineralnymi może być zwiększona jeżeli ich reaktywność może być poprawiona. Wiele prób przeprowadzono i różne metody stosowano między innymi prażenie (5-7), obróbkę kwasami (8-10), przedłużone mielenie w celu zwiększenia mialkości (11, 12), dojrzewanie w warunkach hydrotermalnych prefabrykatów w podwyższonej temperaturze (1, 13, 14) oraz stosowanie aktywatorów chemicznych (15, 16) w celu zwiększenia chemicznej reaktywności materiałów pucolanowych. Proste porównanie wykorzystujące zależność pomiędzy wzrostem wytrzymałości na ściskanie a kosztami wyraźnie potwierdza, że największą efektywność ma aktywacja chemiczna (2). Z tego względu chemiczna aktywacja takich materiałów pucolanowych jak popiół lotny i naturalna pucolana jest

#### **1. Introduction**

Natural pozzolans have attained a growing importance as suitable supplementary cementing materials for partial replacement of plain Portland cements and production of blended cements. This importance is due to considerable benefits including reduced production costs, reduced heat evolution during hydration reactions, reduced permeability of hardened cement paste, control of alkali-aggregate reaction, and improved chemical resistance (1). The main disadvantage of partial replacement of Portland cement with natural pozzolans is reduced early compressive strengths (2). In addition to that, most of natural pozzolans increase the amount of required water for a suitable concrete mix design and this could also result in further reduction of compressive strength. The proportion of natural pozzolan is therefore usually restricted to replacement of less than 30% of clinker in blended cements (3).

Although reduced production costs has been considered as the main reason for development of blended cements in the past decades, the recent rapid production rates in European and Asian countries is mainly due to reduced energy consumption along with reduced environmental impacts, such as carbon dioxide emission (3, 4).

The replacement percentage of pozzolanic materials in blended cements can be increased, if their reactivity can be improved. Many attempts have been made and different methods including calcinations (5-7), acid treatment (8-10), prolonged grinding for increased fineness (11, 12), hydrothermal curing of precast products at elevated temperatures (1, 13, 14), and use of chemical activators (15, 16) have been studied for possibly improving the hydraulic reactivity of the pozzolanic materials. A simple comparison based on the relationship between increase in compressive strength versus cost clearly confirms the method of chemical activation as the most effective one (2). The chemical activation of pozzolanic materials such as fly ash and natural pozzolan has been therefore increasingly investigated during the recent decades. Emergence of a new gender of inorganic binders, i.e. geopolymer cements,

coraz częściej badana w ostatnich dziesięcioleciach. Pojawienie się nowych rodzajów spoiw nieorganicznych, a mianowicie cementów geopolimerowych opartych na materiałach pucolanowych, na przykład na popiołach lotnych aktywowanych związkami alkaliów, takich jak wodorotlenek sodu i szkło wodne jest wynikiem tych badań (17-21). Rosnąca ilość opublikowanych w ostatnich latach prac jest oczywistą wskazówką znaczenia tego zagadnienia.

Niezależnie od znacznych zalet w stosunku do cementu portlandzkiego konwencjonalne geopolimery mają szereg następujących wad:

- Stosowanie agresywnego ciekłego aktywatora nie jest łatwe, a jego przygotowanie, przechowywanie, operowanie a zwłaszcza w warunkach polowych, co wymaga szczególnych środków ostrożności i przepisów bezpieczeństwa.
- Pogorszenie wyglądu w związku z powstawaniem wykwitów, które są bardzo trudne, o ile w ogóle możliwe do eliminacji.

Nasze badania doprowadziły do opracowania taniego aktywatora stałego, który jest skutecznym aktywatorem uzupełniających spoiw i umożliwia wytwarzanie tanich, przyjaznych środowisku cementów. Ten stały aktywator opiera się na cemencie portlandzkim (prawie 90% jego masy) i zawiera mieszaninę różnych składników: siarkę i metale ziem alkalicznych. Jedynym zasadowym składnikiem tego aktywatora jest cement portlandzki, a inne składniki nie wywołują zasadowości wodnego środowiska. Z tego względu wytworzony cement, w przeciwieństwie do żuźla aktywowanego alkaliami i tradycyjnego geopolimerowego, nie wykazuje szkodliwego zjawiska wykwitów. Wyniki zastosowania tego stałego aktywatora w szeregu różnych uzupełniających spoiw są interesujące.

Ta praca jest poświęcona naturalnej pucolanie złożonej z pumeksu, który aktywowano tym stałym aktywatorem. Zbadano najbardziej interesujące właściwości inżynierskie tego spoiwa, a mianowicie czas wiązania, urabialność zaczynu i wytrzymałość na ściskanie po 28, 60 i 90 dniach. Za pomocą rentgenografii, elektronowej mikroskopii skaningowej oraz dyspersyjnej analizy rentgenowskiej (EDAX) zbadano skład fazowy i mikrostrukturę stwardniałego zaczynu cementowego.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

W pracy zastosowano naturalną pucolanę w rodzaju pumeksu z góry Taftan położonej na południowym wschodzie Iranu. Oznaczono przede wszystkim skład chemiczny i mineralny stosowanej pucolany. Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej zgodnie z normą ASTM C311 podano w tablicy 1. Na rysunku 1 pokazano rentgenogram tej pucolany. Jak można stwierdzić na dyfraktogramie występują refleksy faz krystalicznych:

Anortyt o wzorze empirycznym  $\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,95}\text{Al}_{1,95}\text{Si}_{2,05}\text{O}_8$

Biotyt o wzorze empirycznym  $\text{KMg}_{2,5}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,75}\text{F}_{0,25}$

based on pozzolanic materials such as fly ash, activated with alkaline compounds such as sodium hydroxide and water glass is a result of these investigations (17-21). The increased number of published papers in recent years is a clear indication for the importance of the subject.

In spite of significant advantages compared to Portland cement, the conventional geopolimer cements suffer from a number of disadvantages including:

- The use of an aggressive liquid activator is not easy and its preparation, storage, handling, and especially use in the field requires special precautions and safety regulations
- The deteriorating effects due to efflorescence formation that is quite difficult or not possible to control

Our research activities have resulted in development of a low cost solid compound activator that provides the possibility of effective activation of supplementary cementing materials and production of low cost green cements. The solid compound activator is based on Portland cement (almost 90% by its weight) and contains a blend of different solid chemical activators containing sulfure and alkali metals. The use of chlorine containing activators was avoided for the risk of steel bar corrosion in reinforced concrete. The resulting cement is not as alkaline as alkali-activated slag and conventional geopolimer cements and does not suffer from the deteriorating effect of efflorescence. The results obtained from the application of the solid compound activator on a number of different supplementary cementing materials are interesting.

This work, however, is devoted to a pumice-type natural pozzolan activated with the solid compound activator. The most important engineering properties of the binder including setting time, relative paste workability, 28-, 60-, and 90-days compressive strengths are studied. The phase composition and the microstructure of the hardened cement paste of the material were also investigated using laboratory techniques of X-ray diffractometry, scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive analysis by X-ray (EDAX).

## 2. Experimental

### 2.1. Raw materials

Natural pozzolan used in this work was pumice-type obtained from Taftan mountain, located at the south east of Iran. The used pozzolan was firstly characterized for its chemical and mineralogical compositions. The results of chemical analysis determined according to ASTM standard C311 are shown in Table 1. Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of the used pozzolan. As seen, the crystalline mineral phases include;

Feldspar (Anorthite with empirical formula;

$\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,95}\text{Al}_{1,95}\text{Si}_{2,05}\text{O}_8$ ),

Amphibole (Hornblende with empirical formula;

$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{0,75}\text{Fe}^{3+}_{0,25}(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$ ),

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY PUCOLANY, % MASOWE

CHEMICAL COMPOSITION OF POZZOLAN (MASS%)

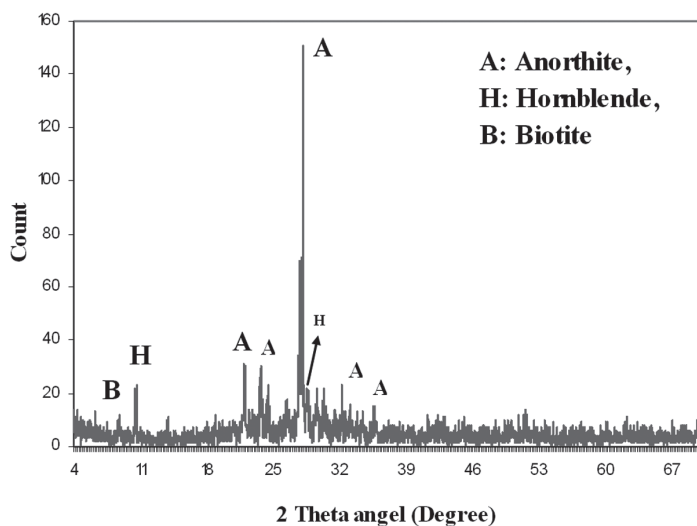
Składnik Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	LOI
%, masowe mass %	61.57	18.00	4.93	6.69	2.63	0.10	1.95	1.65	0.04	2.15

and Mica (Biotite with empirical formula;



The prepared sample of pozzolan was previously ground in an industrial closed-circuit ball mill to a Blaine specific surface area of 305 m<sup>2</sup>/kg. The particle size distribution of which was determined by a laser particle

size analyzer (Mastersizer 2000) and the corresponding curve is presented in Figure 2. The mean particle size of the ground natural pozzolan was 23.82 μm.



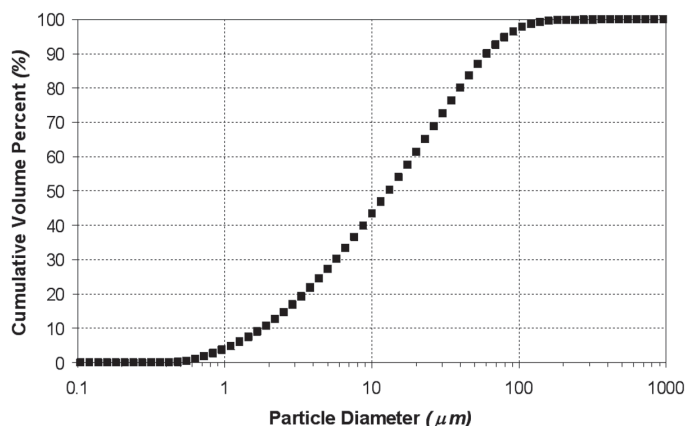
Rys. 1. Dyfraktogram pucolany

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of pozzolan

Próbkę pucolany sporządzono mieląc ją w młynie kulowym do powierzchni właściwej wynoszącej 305 m<sup>2</sup>/kg. Rozkład ziarnowy tej próbki oznaczony za pomocą analizatora sitowego (Mastersizer 2000) pokazano na rysunku 2. Średnie ziarno zmielonej próbki pucolany wynosiło 23,82 μm.

Stosowany w badaniach cement portlandzki II (według ASTM) oraz klinkier portlandzki pochodziły odpowiednio z firm cementowych Tehran i Khash. Cement portlandzki był zmielony w młynie kulowym do powierzchni właściwej według Blaine'a wynoszącej 312 m<sup>2</sup>/kg. Natomiast próbkę klinkieru zmielono w laboratoryjnym młynku kulowym do powierzchni właściwej według Blaine'a równej 306 m<sup>2</sup>/kg. Skład chemiczny i fazowy cementu portlandzkiego i klinkieru portlandzkiego podano w tablicy 2.

Aktywator przygotowano z klinkieru portlandzkiego i małego dodatku różnych aktywatorów chemicznych. Składu aktywatorów chemicznych nie podano, gdyż jest to wynalazek, którego autorzy są jego właścicielami. Zmieloną pucolanę naturalną i aktywator złożony głównie z cementu portlandzkiego po dokładnym odważeniu zmieszano w proporcjach 77% pucolany i 23% aktywatora. Do dokładnego zmieszania tych dwóch składników zastosowano laboratoryjny młynek kulowy z niewielką ilością małych kul. Zaczyn sporządzono mieszając spoiwo z wodą przez 5 minut w mieszarce planetarnej, a następnie napełniano zaczynem formy o wymiarach 2 x 2 x 2 cm. Formy dojrzewały w atmosferze o wilgotności przekraczającej 95% wW, w 25°C przez pierwsze dwie doby, a następnie po rozformowaniu próbki dojrzewały w nasyconej



Rys. 2. Rozkład ziarnowy zmielonej próbki pucolany

Fig. 2. Particle size distribution of ground pozzolan

Type II Portland cement (in accordance with ASTM standard) and Portland cement clinker used in this work were prepared from Tehran and Khash cement companies respectively. The prepared sample of Portland cement was previously ground in an industrial closed-circuit ball mill to a Blaine specific surface area of almost 312 m<sup>2</sup>/kg. The clinker sample, however, was ground in a laboratory ball mill to a Blaine specific surface area of about 306 m<sup>2</sup>/kg. The chemical and phase composition of both Portland cement and Portland cement clinker are given in Table 2.

The compound activator was prepared from Portland cement clinker and small amounts of some different chemical activators. The composition of the compound activator is not introduced here because of invention ownership. The prepared materials including ground natural pozzolan and Portland cement-based compound activator were weighed with good accuracy and mixed. The proportions of the two materials were adjusted at 77.00% and 23.00% (by total weight of binder) for ground natural pozzolan and compound activator respectively. The mix was then thoroughly homogenized for 10 minutes in a laboratory ball mill containing very few small balls. To prepare paste specimens, the required amount of water was added to the binder and after 5 minutes of mixing in a planetary mixer, the fresh paste was cast into 2×2×2 cm moulds. The moulds were stored at an atmosphere of more than 95% relative humidity at 25°C for the first 2 days and then after demoulding the specimens were cured in lime-saturated water at 25°C till the time of testing.

Tablica 2 / Table 2

CHEMICZNY I FAZOWY SKŁAD CEMENTU I KLINKIERU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT AND PORTLAND CEMENT CLINKER

Składnik, % mas. Component, mass%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	LOI	Free-CaO
Klinkier/Clinker	21.54	5.76	4.20	64.96	1.28	0.87	0.69	0.76	0.41	0.62
Cement portlandzki Portland cement	22.70	4.64	3.27	62.99	3.50	2.00	0.66	0.25	0.62	0.68
Faza, % mas./Phase, mass %				C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S		C <sub>3</sub> A		C <sub>4</sub> AF	
Klinkier/Clinker				53.57	21.35		8.16		12.78	
Cement portlandzki/Portland cement				48.02	28.93		6.76		9.95	

wodzie wapiennej w 25°C aż do czasu badania. W związku z tym że stosunek woda/spoiwo, a więc zawartość wody ma duży wpływ na świeży i stwardniały zaczyn, ten stosunek przyjęto jako zmienną wpływającą na urabialność i wytrzymałość na ściskanie badanego spoiwa. Badaniami objęto siedem różnych wartości stosunku zmieniających się co 0,01 w zakresie od 0,30 do 0,35 oraz dodatkowo 0,37 mierząc jego wpływ na wytrzymałość na ściskanie próbek zaczynu po 28, 60 i 90 dniach. W celu zbadania wpływu stosunku w/s na urabialność świeżego zaczynu mierzono średnicę rozplwy zgodnie z normą ASTM C230 uznając ten pomiar jako wskaźnik urabialności. Początek i koniec wiązania oznaczano zgodnie z normą ASTM C191-07 (Metoda normowa pomiaru czasu wiązania hydraulicznego cementu za pomocą igły Vicata). W celu porównania wytrzymałości na ściskanie próbek zaprawy z aktywowanej pucolany naturalnej i z cementu portlandzkiego sporządzono kostki z zaprawy o wynikach 5 x 5 x 5 cm zgodnie z normą ASTM C349-08 z tych spoiw. Wytrzymałość zmierzono po różnych okresach wynoszących 28, 60, 90 i 360 dni. Stosowano znormalizowany piasek do zapraw dostarczony przez firmę Tara Beton.

Wytrzymałość na ściskanie badano na prasie Toni Technic z Niemiec, natomiast do badań rentgenowskich stosowano aparat Philipsa, wybierając promieniowanie CuK $\alpha$ .

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Konsystencja

Zmierzono średnicę rozplwy świeżego zaczynu wykazanego z aktywowanej pucolany przy różnym stosunku w/s. Zaczyn z cementu portlandzkiego wykonany przy stosunku w/c 0,36 i zmierzony w jej przypadku rozplwy traktowano jako próbkę wzorcową. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 3. Jak widać średnica rozplwy zaczynu z aktywowanej pucolany przy stosunku w/s = 0,36 leży bardzo blisko wyniku dla próbki wzorcowej. Im niższy stosunek w/s tym trudniej jest wypełnić stożek pomiarowy, natomiast przy stosunku 0,30 jest to w ogóle niemożliwe.

Since the ratio of water-to-binder (W/B) or the water content considerably affects the properties of the fresh and hardened paste, this ratio was considered as a variable and its effects on workability and compressive strength of the paste was investigated. The W/B-ratio was therefore adjusted at seven different levels of 0.30, 0.31, 0.32, 0.33, 0.34, 0.35, and 0.37 and the compressive strengths of the paste specimens were measured at different ages of 28, 60, and 90 days. For studying the effect of W/B-ratio on fresh paste workability, the spread diameter was measured in accordance with ASTM C230 (Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement) and considered as an indication of relative workability. The initial and final setting times of the material were measured in accordance with ASTM C191-07 (Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle). For comparing compressive strength of mortar specimens of activated natural pozzolan and Portland cement, enough mortar specimens of the size 5x5x5 cm were prepared in accordance with ASTM C349-08 from both activated natural pozzolan and Portland cement. This comparison was done at different ages of 28, 60, 90, and 360 days. The standard sand utilized for mortar specimens was prepared by Tara Beton company.

A Toni Technique (Toni Technic, Germany) apparatus was used for compressive strength testing. Laboratory techniques of X-ray diffractometry (XRD; Philips Expert System), was used for a more detailed investigation. The X-ray diffraction patterns of the samples were recorded on a Philips Expert diffractometer using CuK $\alpha$  radiation.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Consistency of the paste

The spread diameter of the fresh paste of activated natural pozzolan was measured at different W/B-ratios. Fresh Portland cement paste prepared at a W/C-ratio of 0.36 was considered as the reference material and its spread diameter was also measured. The obtained results are presented on figure 3. The spread diameter of the paste from activated natural pozzolan measured at W/B = 0.36 is quite close to that of reference paste. The lower the W/B-ratios,

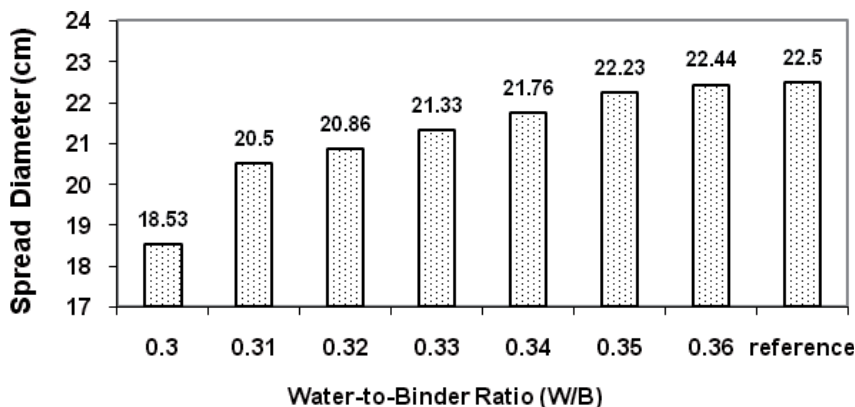


### 3.2. Wytrzymałość na ściskanie zaczynu z aktywowanej pucolany

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów wytrzymałości zaczynów o różnym stosunku w/s, badane po różnym czasie dojrzewania. Jak można było oczekiwać wytrzymałość na ściskanie rosła ze spadkiem stosunku w/s, a wyniki brzegowe otrzymano przy najwyższym i najniższym stosunku. Wzrost wytrzymałości przy malejącym w/s z 0,36 do 0,31 wynosi bez mała 30%. Wyjątek w ogólnej zależności wytrzymałości na ściskanie od stosunku w/s zaczynu stanowią wyniki po 28 i 60 dniach, które wykazują znaczny spadek wytrzymałości gdy stosunek w/s zmniejsza się z 0,31 do 0,30. Powodem tej wyjątkowej zależności jest fakt, że bardzo niski stosunek w/s spowodował trudności w prawidłowym wypełnieniu form co pociągnęło za sobą powstanie niejednorodności w stwardniałym zaczynie. Trzeba równocześnie podkreślić, że zaczyn z aktywowanej pucolany ma znacznie gorszą urabialność od zaczynu z cementu portlandzkiego, a to w połączeniu z małym w/s czyni trudnym jego odpowietrzenie w trakcie wibracji. Te pozostałe w zaczynie pustki powietrzne są traktowane jako defekty strukturalne pogarszające wytrzymałość nieorganicznych materiałów wiążących (22, 23).

Występuje znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie zaczynów o różnym w/s z czasem dojrzewania. Ten wzrost jest szczególnie duży przy małym stosunku w/s. Przy stosunku w/s równym 0,36 wzrost wytrzymałości na ściskanie po 60 dniach w porównaniu do wytrzymałości po 28 dniach wynosi bez mała 19%, podczas gdy w przypadku stosunku w/s = 0,30 wynosi około 34%. Ten stosunkowo powolny, jednak znaczny wzrost wytrzymałości z czasem dojrzewania jest dowodem na stosunkowo powolny postęp hydratacji, który następuje w długim czasie. Taka właściwość została zanotowana w przypadku cementów zawierających stosunkowo duży dodatek pucolany (2, 3, 5, 7, 9). Drugim ważnym zagadnieniem jest znaczne zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, gdy w/s zaczynu spada z 0,31 do 0,30 o czym już wspomniano. Ten spadek zaznacza się po 28 dniach i po 60 dniach, jednak zmniejsza się z czasem. Spadek wynosi po 28 dniach około 10%, podczas gdy po 60 dniach tylko 2,4%. Natomiast po 90 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie wzrosła o 4,3% w zaczynie o w/s = 0,30 w porównaniu z zaczynem o w/s = 0,31. Jeżeli mniejszą wytrzymałość zaczynu o w/s = 0,30 przypisywaliśmy defektom mikrostrukturalnym związanym z bardzo złą urabialnością podczas procesu formowania próbek, szybszy wzrost wytrzymałości po dłuższym okresie może być prawdopodobnie spowodowany wypełnieniem wcześniej występujących pustek produktami dalszej hydratacji pucolany. Długi okres powstawania hydratów może stopniowo zmniejszyć, a w końcu usunąć większość defektów mikrostrukturalnych.

Maksymalna wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach twardnienia zaczynu wynosi prawie 42 MPa w przypadku w/s = 0,31. Tę znaczną wytrzymałość na ściskanie można porównać



Rys. 3. Zmiany średnicy rozpląwu w zależności od stosunku w/s

Fig. 3. Variations of spread diameter versus water-to-binder ratio

the lower the paste workability. According to the experiences, the fresh paste casting was quite easy at W/B-ratios as low as 0.32. Lower W/B-ratios, however, made the filling of the mold process relatively difficult. It was very difficult to properly fill the molds with the paste having a W/B-ratio equal 0.30.

### 3.2. Compressive strength of the paste from activated pozzolan

In Figure 4, the compressive strengths of the pastes with different W/B-ratios and at different curing ages are depicted. As usual, compressive strength increases with decreasing W/B-ratio and the extreme values were obtained at the lowest and highest W/B-ratios.

The strength increase for decreasing W/B-ratio from 0.36 to 0.31 is almost 30%, that is significant. As an exception to the general relationship between compressive strength and W/B-ratio of the paste, the results after 28 and 60 days show a considerable decrease of strengths when W/B-ratio is reduced from 0.31 to 0.30. The reason for this exception is due to the fact that extremely low W/B-ratio that made the casting process very difficult and resulted in the formation of e.g. inhomogeneity in the hardening paste. It must be simultaneously noted that the paste of the activated pozzolan has worse workability compared to Portland cement paste and this fact in case of low W/B-ratio makes it difficult to remove the trapped air bubbles under vibration. Such trapped air voids are considered as effective structural defect weakening the strength behavior of inorganic binders (22, 23).

There is a significant increase of compressive strength of the paste with different W/B-ratios with curing age. This increase is higher especially at lower W/B-ratios. At W/B-ratio of 0.36, the increase of compressive strength after 60 days compared to 28-day strength is equal to almost 19%, whereas at W/B-ratio of 0.30, is about 34%. The relatively slow, but considerable gain of strength versus curing age, is an indication of relatively slow hydration that progress considerably over relatively long time. Such a behavior has also been reported in cement blends containing relatively high proportions of pozzolanic materials [2,3,5,7,9]. Another important point is the considerable decrease of 28-day compressive strength when W/B-

z wytrzymałością cementów portlandzkich. Jednak w przypadku zapraw sytuacja jest odmienna. Porównanie wytrzymałości na ściskanie zapraw z aktywowanej pucolany i cementu portlandzkiego pokazano na rysunku 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z naturalnej pucolany jest znacznie niższa. Jednak wytrzymałość na ściskanie po dłuższym okresie dojrzewania, to jest po 90 i 360 dniach jest znacznie wyższa niż akceptowalna graniczna wartość określona dla zapraw cementu portlandzkiego po 28 dniach według normy ASTM C150.

W porównaniu do zaprawy z cementu portlandzkiego, która osiąga stosunkowo szybki wzrost wytrzymałości w początkowym okresie, lecz nie wykazuje przyrostu po 90 dniach i po dłuższym okresie, zaprawy z ktywowanej pucolany zachowują się zupełnie inaczej. W tych ostatnich wczesna wytrzymałość jest mała, jednak jej przyrost po długim okresie czasu powoduje osiągnięcie znacznych wytrzymałości.

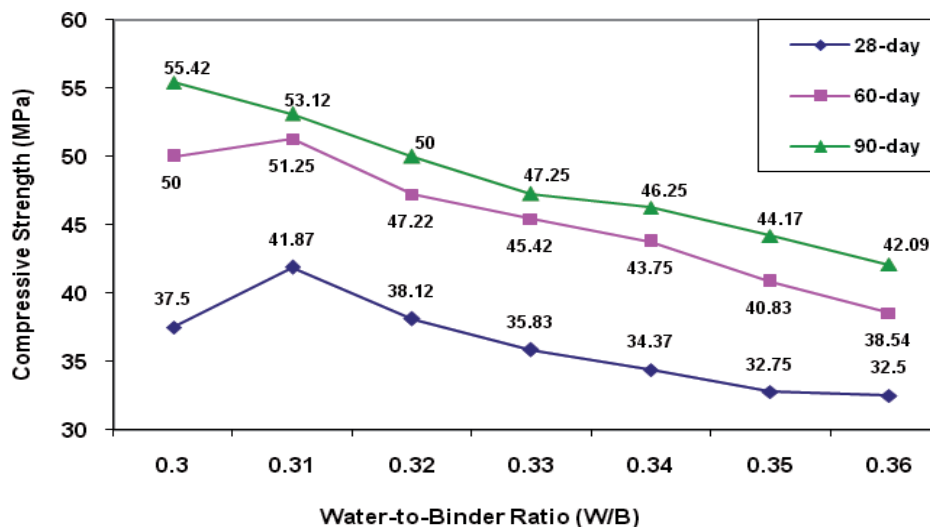
Wytrzymałość na ściskanie zaprawy z aktywowanej pucolany naturalnej po 360 dniach dojrzewania wykazuje znaczny przyrost wynoszący 15% w stosunku do wytrzymałości po 90 dniach. Ta znaczna wytrzymałość na ściskanie po długim okresie potwierdza wolny ale stały postęp hydratacji aktywowanej pucolany naturalnej. Dodatkowo mogą zachodzić reakcje chemiczne zaczynu z aktywowanej pucolany i ziarn po długim czasie dojrzewania. Wymaga to jednak szerszych badań, z zastosowaniem odpowiednich metod.

### 3.3. Czas wiązania

Przeprowadzenie pomiarów czasu wiązania poprzedzono dobraniem odpowiedniej ilości wody w celu otrzymania zaczynu o właściwej konsystencji zgodnie z ASTM C191. Odpowiednia ilość wody wynosiła 25% i 33% masowych odpowiednio dla cementu portlandzkiego i aktywowanej pucolany. Wyniki pomiarów czasu wiązania pokazano na rysunku 6. Natomiast czasy wiązania podane w normie ASTM C150 są następujące: początek 45 a koniec 376 minut. Jak wynika z pomiarów uzyskany czas wiązania zaczynu z aktywowanej pucolany jest zgodny z tymi wymaganiami.

### 3.4. Badania rentgenowskie

Dyfraktogram aktywowanej pucolany po 60 dniach twardnienia pokazano na rysunku 7. Jedynymi krystalicznymi fazami występującymi w materiale są anortyt i hornblenda, które są także zawarte w naturalnej pucolanie. Te krystaliczne fazy są w związku z tym stosunkowo trwałe w obecności aktywatora, natomiast bezpostaciowe składniki pucolany ulegają hydratacji reagując z aktywatorem i wodą.



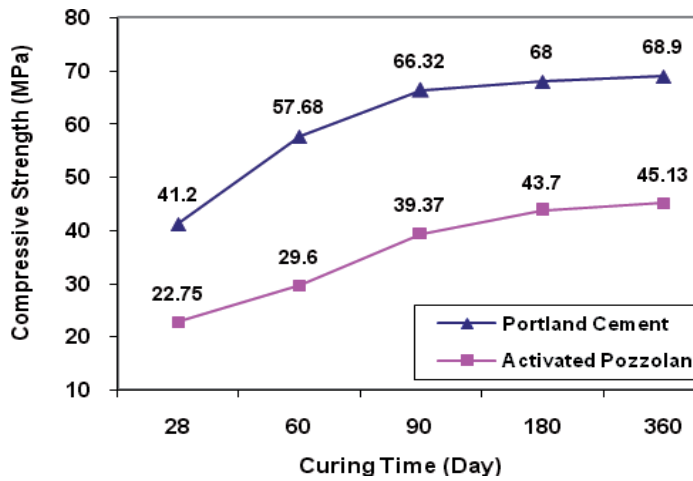
Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie w zależności od stosunku w/s zaczynu po różnym czasie dojrzewania

Fig. 4. Compressive strength versus W/B-ratio of the paste after different curing ages

ratio is reduced from 0.31 to 0.30, the exception mentioned before. This reduction that is just seen after 28 and 60 days diminishes with time. The amount of reduction at the age of 28 days is about 10 %, whereas a lower reduction of about 2.4% is observed after 60 days. After 90 days of hardening, however, almost 4.3% increase in compressive strength is found when W/B-ratio is reduced from 0.31 to 0.30. If the strength reduction of the paste with W/B-ratio of 0.30 is attributed to microstructural defects arising from very low paste workability during casting, decrease of this reduction and later strength increase can be probably caused by filling the existing earlier voids with the products of the pozzolan hydration. Long time formation of hydrates can gradually reduce and finally remove most of the microstructural defects.

The maximum compressive strength after 28 days of paste hardening is almost 42 MPa at W/B-ratio of 0.31. Such high compressive strength can be compared to that of Portland cement strength. However, for mortars the situation is different. The comparison of the compressive strength of activated natural pozzolan and Portland cement mortars is presented in figure 5. As seen, the compressive strength of mortars from activated natural pozzolan is evidently lower. However, strengths after long curing periods, i.e. for 90 and 360 days, are significantly higher than the acceptable limit defined for 28-day compressive strength of Portland cement mortar in ASTM C150, i.e. 28 MPa.

In comparison to Portland cement mortars which show a relatively high rate of strength development at early age, but no increase after 90 days and later, the mortars of activated pozzolan behave quite differently. Although the rate of early strength development is quite low, it continues over relatively very long time. The compressive strength of Portland cement mortar after 360 days of hardening shows only increase of about 4% compared to its 90-day compressive strength, but for activated natural pozzolan mortar the strength gain continues over relatively long time.



Rys. 5. Wytrzymałość zaprawy na ściskanie w funkcji czasu dojrzewania  
Fig. 5. Compressive strength of mortar specimens versus curing age

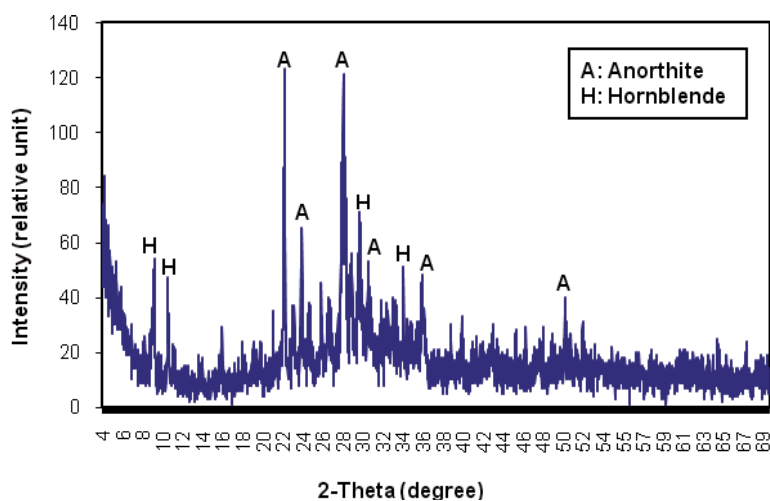
Hydratacja aktywowanej pucolany nie jest związana także z powstawaniem faz krystalicznych wykrywalnych rentgenograficznie. Trzeba w związku z tym zastosować w przyszłości inne metody obejmujące analizę termiczną, spektroskopię w podczerwieni oraz magnetyczny rezonans jądrowy.

### 3.5. Badania za pomocą mikroskopu skaningowego

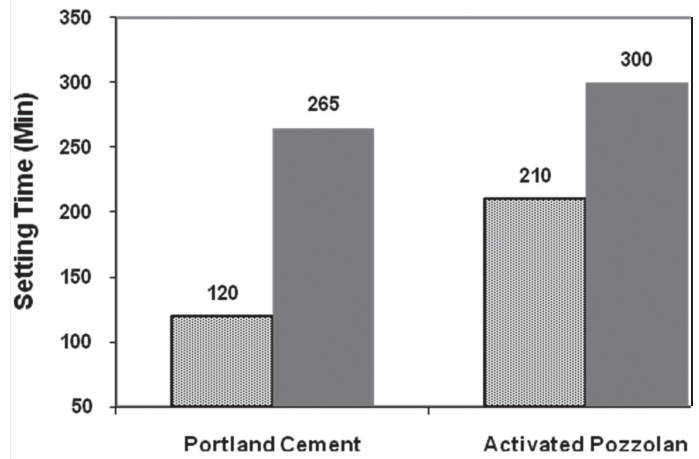
Pod mikroskopem skaningowym badano zaczyn z aktywowanej pucolany po 60 dniach dojrzewania. Jak można stwierdzić na rysunkach 8 i 9 mikrostruktura preparatów składa się z matrycy, w której występują małe cząstki o różnych wymiarach i nieregularnych formach. Matryca jest stosunkowo jednorodna oraz zwarta.

Wyniki mikroanaliz EDAX niektórych cząstek (A i B) zebrano w tabelicy 3. Dla porównania skład chemiczny faz krystalicznych występujących w pucolanie, to jest anortytu i hornblendy, podano w tabelicy 4.

Porównanie składów chemicznych podanych w tabelicach 3 i 4 pokazuje, że skład cząstek w zaczynie jest bliski anortytu, głównej



Rys. 7. Dyfraktogramy stwardniałego zaczynu z aktywowanej pucolany  
Fig. 7. X-ray diffraction pattern of hardened paste of activated pozzolan



Rys. 6. Początek i koniec wiązania zaczynów  
Fig. 6. Initial and final setting time

The compressive strength of activated natural pozzolan mortar after 360 days of hardening shows a high increase of almost 15% compared to its 90-day strength. This considerably high compressive strength after long curing time confirms slow, but constant progress of the activated natural pozzolan hydration. In addition, there might occur chemical interactions at the interface of activated pozzolan paste and sand grains over relatively long curing times. This, however, requires more investigations using suitable laboratory techniques.

### 3.3. Initial and final setting time

For measurement of setting times, the required amount of water for standard paste consistency was first determined for each of the two binders in accordance with ASTM C 191. The results were 25 and 33% (by mass of binder) for Portland cement and activated pozzolan respectively. The results of setting time measurements are presented on figure 6.

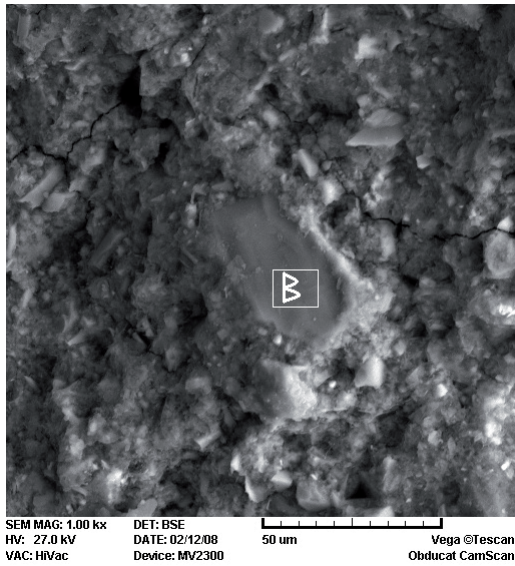
The minimum and maximum time limits defined in ASTM C150 standard for initial and final setting time of Portland cement paste at standard consistency are 45 and 376 minutes respectively. As seen, both the initial and final setting time of activated pozzolan paste are within these standard limits.

### 3.4. X-ray diffraction analysis

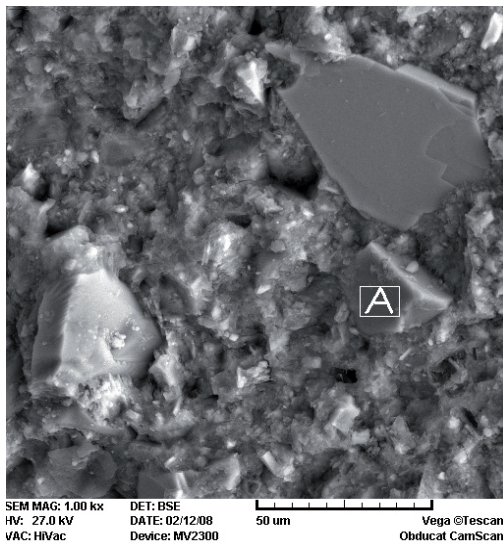
The X-ray diffraction pattern of hardened activated pozzolan paste after 60 days of curing is shown in figure 7. The only crystalline phases present in the material include Anorthite and Hornblende, which were present in the starting pozzolan powder. The crystalline phases of the starting raw material are therefore chemically stable in the presence of solid compound activator and this is the amorphous part of the material, which takes part in the cementing reactions with compound activator and water.

The hydration of the activated pozzolan also do not produce any crystalline or X-ray detectable compounds. The other methods should then be used for characterization





Rys. 8. Mikrofotografia stwardniałego zaczynu z aktywowanej pucolany  
 Fig. 8. SEM micrograph of hardened activated pozzolan paste



Rys. 9. Mikrofotografia stwardniałego zaczynu z aktywowanej pucolany  
 Fig. 9. SEM micrograph of hardened activated pozzolan paste

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY OTRZYMANY MIKROANALIZĄ RENTGENOWSKĄ,  
 % MASOWE  
 CHEMICAL COMPOSITION OBTAINED FROM EDAX ANALYSES,  
 MASS %

Element	Na	Ca	Al	Si	O
Mikroobszar A/Region A	4.37	5.84	12.73	25.59	51.46
Mikroobszar B/Region B	2.83	9.77	14.97	26.09	46.34

Tablica 4 / Table 4

WZORY I SKŁAD CHEMICZNY ANORTYTU I HORNBLENDY  
 CHEMICAL COMPOSITION OF ANORTHITE AND HORNBLLENDE, MASS %

Phase	Chemical formula	Na	Ca	Al	Si	O	Mg	H	Fe
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.41	13.72	18.97	20.75	46.14	-	-	-
Hornblende	$\text{Ca}_2[\text{Mg}_x(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})] \text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$	-	9.76	5.75	23.94	46.76	11.84	0.25	1.70

of this paste composition including TG-DTA, FTIR spectroscopy, and MAS NMR spectroscopy.

### 3.5. SEM studies

The hardened paste of activated pozzolan after 60 days of curing was studied using scanning electron microscopy. As it can be seen on figures 8 and 9 which show SEM micrographs, the paste microstructure consists of a matrix in which small crystals of different sizes and irregular shapes are embedded. The matrix is relatively uniform and well compacted.

The results of EDAX microanalysis of some particles (A and B) are presented in table 3. For comparison, the chemical composition of the crystalline phases identified in pozzolan powder, i.e. Anorthite and Hornblende, are given in table 4.

A comparison of the chemical composition, given in tables 3 and 4, clearly shows that the crystals embedded in binder matrix are close to anorthite, i.e. the main crystalline phase of both the pozzolan powder and the 60-day cured hardened paste. The crystalline phases of hornblende and biotite were difficult to identify in SEM studies due to their small quantities.

## 4. Conclusions

The experimental results obtained in the study of pumice-type natural pozzolan activation using a solid activator based chiefly on Portland cement and small content of chemical substances, confirm the significant potential of this activator in activating pumice-type natural pozzolan. This activator can be used for production of low cost hydraulic binder from natural pozzolan. The 28-day compressive strength of the mortar specimens from the activated natural pozzolan, reached almost 30 MPa, which is higher than the minimum acceptable limit defined for 28-day compressive strength of Portland cement mortar in ASTM C150. Although the rate of strength development is lower compared to Portland cement mortar, but it continues over relatively long time resulting in significantly high compressive strengths up to 45 MPa after 360 days of hardening. Both initial and final setting time are practically acceptable and within the ASTM standard limits defined for Portland cement paste. The products of hydration are not detectable by X-ray method and other suitable laboratory techniques must therefore be sought for characterizing the reaction products.



fazy krystalicznej pucolany. Natomiast fazy krystaliczne hornblendy i biotyty były trudne do znalezienia pod mikroskopem elektronowym z uwagi na ich małą zawartość.

#### 4. Wnioski

Wyniki badań pumeksowej pucolany naturalnej aktywowanej aktywatorem opartym na cemencie portlandzkim potwierdza jego dużą zdolność aktywacyjną w przypadku stosowanej pucolany. Ten aktywator może być stosowany do produkcji dobrych i tanich materiałów wiążących. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy z aktywowanej pucolany osiągnęła bez mała 30 MPa, co przekracza graniczną wartość minimalną podaną dla zaprawy z cementu portlandzkiego po 28 dniach twardnienia w normie ASTM C150. Aczkolwiek tempo wzrostu wytrzymałości jest mniejsze niż cementu portlandzkiego, to jednak jego wzrost przez długi okres czasu powoduje osiągnięcie dużej wytrzymałości na ściskanie na poziomie 45 MPa po 360 dniach twardnienia. Czas wiązania zaczynu jest również dobry, mieszczący się w granicach podanych w normie ASTM C150 dla cementu portlandzkiego. Produkty hydratacji nie są wykrywalne rentgenograficznie i wymagają zastosowania odpowiednich metod w celu pełniejszego scharakteryzowania zaczynu.

#### Literatura / References

1. F. M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, third edition, Edward Arnold, London, 1974.
2. C. Shi and R. L. Day, Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans, *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 813-818, (2001).
3. B. Uzal and L. Turanli, Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans, *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1777-1781, (2003).
4. P. K. Mehta and P. J. Monteiro, *Concrete, Microstructure, Properties, and Materials*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993.
5. R. C. Mielenz, L. P. Witte, and O. J. Glantz, Effect of calcination on natural pozzolans, *Proceedings of Symposium on Use of Pozzolanic Materials*, Philadelphia, PA, USA, pp. 43-91, (1949).
6. G. Rossi and L. Forchielli, Porous structure and reactivity of some natural Italian pozzolans with lime, *Cemento*, 73, pp. 215-221, (1976).
7. U. Costa and F. Massazza, Influence of thermal treatment on the activity of some natural pozzolans with lime, *Cemento*, 73, pp. 105-122, (1977).
8. S. Techner, The texture and surface area of kieselguhrs after various treatments, *Clay Miner. Bull.*, 1, pp. 145-150, (1951).
9. K. M. Alexander, Activation of pozzolanic materials with acid treatment, *Aust. J. Appl. Sci.*, 6, pp. 224-229, (1955).
10. R. T. Hemmings, E. E. Berry, B. J. Comelius, and D. M. Golden, Evaluation of acid-leached fly ash as a pozzolan, *Proc. Master. Res. Soc.*, 136, pp. 141-161, (1989).
11. K. M. Alexander, Reactivity of ultra fine powders produced from siliceous rocks, *J. Am. Concr. Inst.*, 57, pp. 557-569, (1960).
12. M. K. Chatterjee and D. Lahiri, Pozzolanic reactivity in relation to specific surface of some artificial pozzolans, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 26, pp. 65-74, (1967).

13. M. Collepari, A. Marcialis, L. Massida, and U. Sanna, Low pressure steam curing of compacted lime-pozzolan mixtures, *Cem. Concr. Res.*, 6, pp. 497-506, (1976).
14. K. M. Alexander and J. Wardlaw, Limitations of the pozzolan-lime mortars strength test as method of comparing pozzolanic reactivity, *Aust. J. Appl. Sci.*, 6, pp. 334-342, (1955).
15. K. M. Alexander, Activation of pozzolanic materials by alkali, *Aust. J. Appl. Sci.*, 6, pp. 224-229, (1955).
16. R. L. Day and C. Shi, Activation of natural pozzolans for increased strength of low-cost masonry units, *Proceedings of 6th Canadian Masonry Symposium*, Saskatoon, pp. 499-507, (1992).
17. Allahverdi, A. and Škvara, F., Fly ash-based geopolymer cement, *Binding Geopolymeric Mixtures*, Czech Patent No. 291443, filled on: January 10, 2003.
18. Allahverdi A. and Škvára F., Development of an Acid-Resistant Geopolymeric Cement, *International Congress of Chemical and Process Engineering 16th (CHISA 2004)*, Prague, Czech Republic, 22-26 August, 2004.
19. Allahverdi A., Mehrpour K., and Najafi Kani E., Investigating the Possibility of Utilizing Pumice-Type Natural Pozzolan in Production of Geopolymer Cement, *Ceramics-Silikáty* 52 (1), pp. 16-23, 2008.
20. John L. Provis, Chu Zheng Yong, Peter Duxson, and Jannie S.J. van Deventer, Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 336, Issues 1-3, pp. 57-63, 2009.
21. Prinya Chindaprasirt, Chai Jaturapitakkul, Wichian Chalee, and Uboluk Rattanasak, Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, *Waste Management*, Volume 29, Issue 2, pp. 539-543, 2009.
22. Peter Duxson, John L. Provis, Grant C. Lukey, Seth W. Mallicoat, Waltraud M. Kriven, and Jannie S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 269, Issues 1-3, pp. 47-58, 2005.
23. P. Forquin, A. Arias, and R. Zaera, Role of porosity in controlling the mechanical and impact behaviours of cement-based materials *International Journal of Impact Engineering*, Volume 35, Issue 3, pp. 133-146, 2008.