

Dwuskładnikowa mieszanina naturalnej pucolany z gipsem aktywowana klinkierem portlandzkim i chemicznym aktywatorem

Binary Mixture of Natural Pozzolana/Gypsum Activated with Portland Cement Clinker and Chemical Activators

1. Wprowadzenie

Stosowanie różnych dodatków mineralnych do cementu rośnie szybko, szczególnie w związku z produkcją betonu o dużej trwałości (1, 2). Żużel, popioły lotne, pył krzemionkowy, popiół z łusek ryżowych, metakaolinit i inne są stosowane do produkcji cementu. Naturalne pucolany są materiałami o własnościach pucolanowych i zmieszane z różnymi aktywatorami, głównie z klinkierem portlandzkim, wykazują korzystne właściwości wiążące. Naturalne pucolany występują w różnych regionach świata i ich właściwości chemiczne i aktywność pucolanowa ulegają dużym zmianom, w zależności od pochodzenia (1). Spoiwa wapienne z dodatkiem naturalnych pucolan były szeroko stosowane do wykonywania różnych konstrukcji, jako najstarszy ważny materiał budowlany. Wynalazek wapna i spoiw wapienno-pucolanowych pochodzi z czasów neolitu (7000 a. Ch.). Były one szeroko stosowane do budowy akweduktów, mostów i różnych budowli w czasach rzymskich. Wynalazek cementu portlandzkiego w XIX wieku spowodował radykalne zmniejszenie stosowania spoiw wapienno-pucolanowych ze względu na krótszy czas wiązania i wyższe wczesne wytrzymałości cementu portlandzkiego. W ostatnich piędziesięciu latach brak cementów portlandzkich oraz zagrożenia ochrony środowiska związane z ich produkcją spowodował rosnące zainteresowanie spoiwami wapienno-pucolanowymi. We wcześniejszych doświadczeniach stwierdzono, że dodatek aktywatorów chemicznych do spoiw wapiennych z naturalnymi pucolanami może przyspieszyć znacznie reakcję pucolanową powodując skrócenie czasu wiązania i szybszy wzrost wytrzymałości oraz większy jej wzrost (2-7).

Wstępne prace potwierdziły, że zastąpienie wapna gipsem i klinkierem portlandzkim oraz chemicznym aktywatorem może prowadzić do otrzymania taniego cementu murarskiego, wykazującego dobre właściwości wiążące w porównaniu z dwuskładnikowymi spoiwami złożonymi z naturalnych pucolan i wapna. Celem tej pracy było sprawdzenie aktywacji naturalnej pucolany zmieszanej z gipsem, klinkierem portlandzkim i chemicznym aktywatorem. W związku z tym zbadano właściwości wiążące mieszanin zawierających zmienne ilości naturalnej pucolany, w rodzaju

1. Introduction

The use of various reactive pozzolanic materials, as supplementary cementing materials, is fast growing in the development of more durable/high-performance concrete (1, 2). Slag, fly ash, silica fume, rice husk ash, metakaolin, etc., are being used as blended mineral additions in cement. Natural pozzolana is a rock exhibiting pozzolanic properties and when ground and mixed with different activators and Portland cement clinker, it shows considerable cementing properties. Natural pozzolanas are available at limited regions of the world and their chemical properties and pozzolanic activities vary depending on the region of the source (1).

Lime-natural pozzolana cements were widely used for different kinds of construction as the earliest important building materials. The invention of lime and lime-natural pozzolana cements backs to the Neolithic period (7000 B.C.). They were widely used in the masonry construction of aqueducts, arch bridges, retaining walls and buildings during Roman times. The invention of Portland cement in the 19th century resulted in a drastic reduction in use of lime-natural pozzolana cement, because of the shorter setting time and higher early-age strength of Portland cement. In the past 50 years, the shortage of Portland cements and the environmental side-effects of its production have caused a growing interest in the demand of lime-natural pozzolana cements. In previous studies, it has been found that addition of some chemicals to the lime-natural pozzolana cements can significantly increase the pozzolanic reaction rate resulting in shorter setting times, faster strength gain and higher ultimate strengths (2-7).

Preliminary experimental works has proved that replacement of lime with gypsum and ground Portland cement clinker and chemical activation of the mix with suitable activators, could result in development of low cost masonry cement, exhibiting superior set and strength behaviors, compared to binary mixes based on natural pozzolana and lime.

In this work, attempts have been made to activate natural pozzolana mixed with gypsum by ground Portland cement clinker and

pumeksu, z gipsem, aktywowane różnymi ilościami klinkieru portlandzkiego i chemicznego aktywatora. Zbadano proces wiązania, wytrzymałość oraz skurcz suszenia, skłonność do tworzenia wykwitów i skład falowy otrzymanych zaczynów.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Naturalna pucolana stosowana w badaniach była rodzajem pumeksu z góry Taflan, położonej w południowo-zachodnim Iranie. W pierwszym rzędzie zbadano chemiczny i mineralny skład tej pucolany oraz jej aktywność pucolanową. Składy chemiczne pucolany, oznaczone zgodnie z normą ASTM C311, oraz klinkieru portlandzkiego i gipsu podano w tablicy 1. Oznaczono także powierzchnię tych materiałów, metodą Blaine'a. Jak widać naturalna pucolana zawiera dużo krzemionki. Na rysunkach 1 i 2 pokazano rentgenogramy pucolany i gipsu. Jak wynika z dyfraktogramu pokazanego na rysunku 1 pucolana z góry Taflan zawiera anortyt, kordieryt i biotyt, natomiast gips składa się głównie z dwuwodzianu. Aktywność pucolanową pucolany określono w oparciu o wytrzymałość w mieszaninie z cementem portlandzkim po 7 i 28 dniach, zgodnie z normą ASTM C311. Uzyskane wyniki wynosiły 83,2% oraz 86,8% zaprawy kontrolnej odpowiednio po 7 i 28 dniach co, w oparciu o normę ASTM C618, wskazuje na dobrą aktywność pucolanową. Przed doświadczeniami pucolanę zmielono w przemysłowym młynie kulkowym, pracującym w obiegu zamkniętym, do powierzchni właściwej wynoszącej 309 m²/kg, według Blaine'a. Krzywą ziarnową pucolany, oznaczoną za pomocą analizatora laserowego, pokazano na rysunku 3. Wymiar średniego ziarna tej zmielonej pucolany wynosił 24 μm.

2.2. Przygotowanie próbek

Mieszaniny zmielonej pucolany, gipsu i zmielonego klinkieru portlandzkiego, których skład podano w tablicy 2, uśredniono w młynie laboratoryjnym (SANA SCG-3001). Aktywator chemiczny uzyskano mieszając rozpuszczalne w wodzie sole alkaliów i metali ziem alkalicznych (8). Aktywator ten rozpuszczano następnie w wodzie i dodawano różne jego ilości do spoiwa, jak to podano w tablicy 2. Nie stosowano aktywatorów zawierających chlor ze względu na ryzyko korozji zbrojenia w betonie.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY (% MAS.) I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA MATERIAŁÓW

CHEMICAL COMPOSITION (MASS. %) AND SPECIFIC SURFACE AREA OF THE MATERIALS

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	LOI	Blaine m ² /kg
Pucolana Pozzolana	61.57	18.00	4.93	6.69	2.63	0.10	1.95	1.65	0.04	2.15	309
Klinkier Clinker	20.78	4.59	3.52	62.89	2.82	2.01	0.58	-	-	0.18	295
Gips Gypsum	1.9	-	-	31.8	-	44.8	-	-	-	21.1	400

chemical activators. For this purpose, different cementing mixes with different proportions of pumice-type natural pozzolana and gypsum were prepared and activated with ground Portland cement clinker at different proportions and a chemical activator, for imparting cementing properties. The mixes were studied for their setting and strength behaviors, total drying shrinkage, efflorescence, phase compositions, and microstructure.

2. Experimental

2.1. Raw Materials

Natural pozzolana used in this work was pumice-type obtained from Taftan mountain, located at the south east of Iran. The obtained pozzolana was firstly characterized for its chemical and mineralogical compositions and also its pozzolanic activity. The results of chemical analysis determined according to ASTM C311 standard and the value of specific surface area determined by Blaine apparatus for Taftan pumice-type pozzolana, ground clinker, and gypsum are shown in Table 1. As seen, the used natural pozzolana is a relatively highly siliceous one. Figures 1 and 2 show X-ray diffraction patterns of pozzolana and gypsum, respectively. As Figure 1 shows, the crystalline mineral phases present in Taftan pozzolana include Feldspar (Anorthite Ca[Al₂Si₂O₈]), Amphibole (Cordierite Al₃Mg₂[HSi₅O₁₈]), and Mica (Biotite K(Mg,Fe,Mn)₃[(OH,F)₂AlSi₃O₁₀]). As seen in Figure 2, the main crystalline mineral phase present in gypsum is dihydrate.

The pozzolanic activity of Taftan pozzolana was also evaluated by determining its strength activity index with Portland cement after 7 and 28 days in accordance with ASTM C311. The results obtained, i.e. 83.2 and 86.8 percent of control for 7 and 28 days respectively, show a relatively good pozzolanic activity in accordance with ASTM C618 standard. The prepared sample of the pozzolana was previously ground in an industrial closed-circuit ball-mill to the Blaine specific surface area of 309 m²/kg. Its grain size distribution, determined by a laser particle size analyzer (Mastersizer 2000), is presented in Figure 3. The mean particle size of the ground natural pozzolana was 24 μm.

2.2. Preparation of the Specimens

Mixtures of the ground pozzolana, gypsum, and ground Portland cement clinker in proportions given in Table 2, were homogenized

Stosunek wody do spoiwa (w/b) ustalano tak, aby uzyskać w przybliżeniu tę samą urabialność mieszanek. Ten stosunek dla wszystkich mieszanek podano w tablicy 2. Po zmieszaniu składników, z zaczynu formowano próbki o wymiarach 2 x 2 x 2 cm³, po czym formy umieszczano w powietrzu, o wilgotności względnej większej niż 95%, w temperaturze 25°C, na okres wystarczający do związania i stwardnienia zaczynów. Po 24 godzinach próbki rozformowywano i przechowywano w tych samych warunkach, to jest w powietrzu o wilgotności większej od 95% i w temperaturze 25°C, aż do okresu badania wytrzymałości na ściskanie. Przygotowano także próbki o wymiarach 2 x 2 x 10 cm³ w celu pomiaru skurczu. Te próbki przechowywano także w tych samych warunkach co kształtki do badania wytrzymałości.

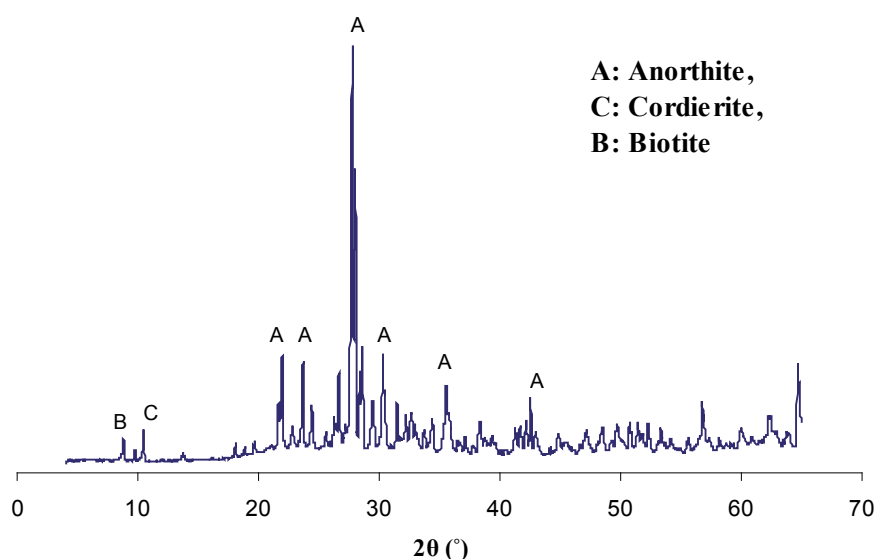
2.3. Metody

Zbadano koniec wiązania i wytrzymałość zaczynów na ściskanie po 28 dniach oraz skurcz suszenia. Koniec wiązania oznaczano za pomocą aparatu Vicata zgodnie z normą ASTM C 191-82. W przypadku każdego zaczynu wytrzymałość na ściskanie była średnią z trzech próbek. Skurcz zaczynu oznaczano po 28 i 60 dniach z dokładnością do 0,01 mm i wynik stanowił także średnią z trzech próbek. W celu sprawdzenia tendencji do tworzenia wykwitów, każdy rodzaj zaczynu po 28 dniach twardnienia umieszczano w wodzie w otwartym naczyniu, zawierającym 50 ml wody, w temperaturze 25°C, aż do całkowitego odparowania wody. Wystąpienia wykwitów sprawdzano wzrokowo. Skład zaczynów, które osiągnęły największą wytrzymałość, sprawdzano rentgenograficznie i za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Do obserwacji pod mikroskopem skaningowym próbki przecinano na połowę w celu odkrycia warstw wewnętrznych. Próbki te suszono i napyłano złotem.

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Koniec wiązania

Badane spoiwa w porównaniu z cementem portlandzkim zawierają bardzo mało reaktywnych faz hydraulicznych (alit, glinian trójwapniowy), które mają decydujący wpływ na początek wiązania, co mogłoby niekorzystnie wpływać na urabialność zaczynu w początkowym okresie, po zmieszaniu z wodą. Przeprowadzone doświadczenia pokazały, że początek wiązania jest dłuższy od granic podawanych w normach, a nawet dłuższy niż spotykany zwykle w przypadku cementów portlandzkich. Natomiast koniec wiązania ma ważne znaczenie dla oceny zdolności do twardnienia badanych zaczynów. Na rysunkach 4 i 5 pokazano wpływ dodatku cementu portlandzkiego oraz aktywatora chemicznego na koniec wiązania spoiw zawierających 25% gipsu oraz bez tego składnika.

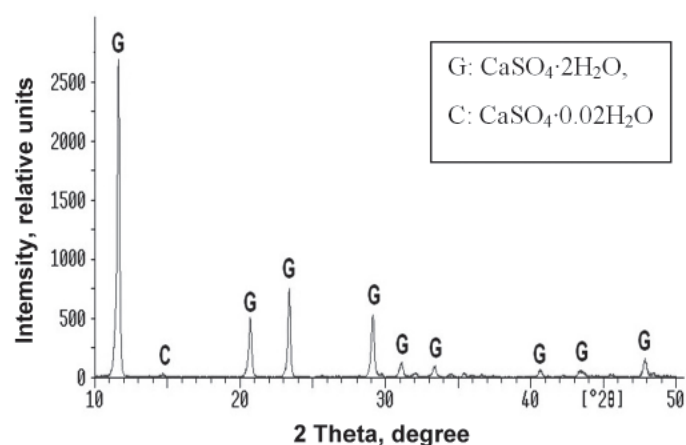


Rys. 1. Dyfraktogram puczolany

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of pozzolana

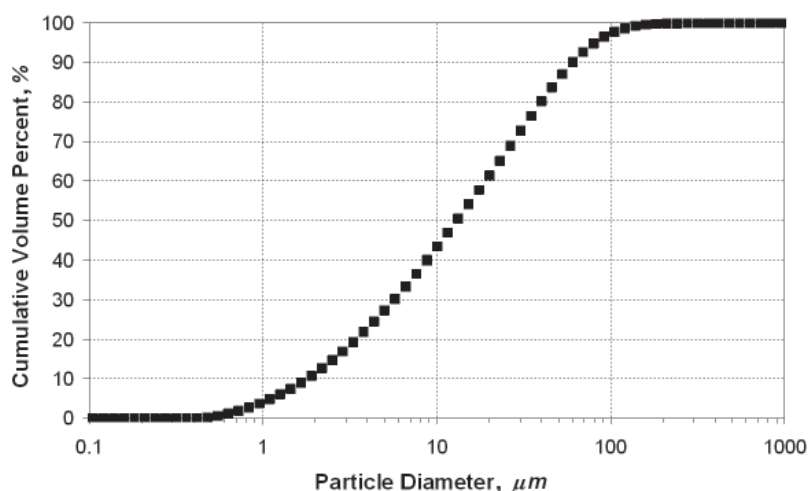
using a laboratory mill (type SANA SCG-3001). A chemical activator was prepared by mixing a number of different soluble in water salts of alkali and alkali earth metals (8). The chemical activator was then dissolved in water and added to the binder in different proportions given in Table 2. The use of chlorine containing activators was avoided for the risk of steel bar corrosion in reinforced concrete.

Water-to-binder ratios (W/B-ratios) were established for approximately the same workability for all the mixes. The value of water-to-binder ratios of different mixes are given in Table 2. After mixing, the pastes were cast into specimens of 2×2×2 cm³ size and the moulds were placed in the air of more than 95% relative humidity, at ambient temperature, equal 25°C, for giving enough time to the pastes to set and harden. After 24 hours, the specimens were demoulded and stored at the same condition, i.e. in the air of the relative humidity higher than 95%, at 25°C, until the testing time of compressive strength. A number of specimens of the size 2×2×10 cm³ were also prepared for measurement of shrinkage. These specimens were also cured exactly in the same conditions as those prepared for compressive strength measurements.



Rys. 2. Dyfraktogram gipsu

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of gypsum



Rys. 3. Krzywa ziarnowa zmielonej pucolany

Fig. 3. Particle size distribution of ground pozzolana

Uzyskane wyniki pokazują, że dodatek 2% aktywatora chemicznego skraca wiązanie. Większy dodatek tego aktywatora wynoszący 4% powoduje jednak opóźnienie końca wiązania, w stosunku do wyników uzyskanych z jego 2% dodatkiem. Tak więc aktywator chemiczny skraca wiązanie, a jego dodatek wykazuje pewne optimum, którego wyjaśnienie wymaga dalszych badań.

Zawartość gipsu jest także korzystna gdy jest mało cementu portlandzkiego, na przykład w spoiwie zawierającym 10% cementu aktywowanego 2% chemicznej domieszki. Dodatek 25% gipsu do tego spoiwa skraca czas wiązania z 210 min do 165 min. W spoiwach zawierających 15% cementu portlandzkiego z dodatkiem 2% aktywatora chemicznego zawartość gipsu jest jednak mniej aktywna. W przypadku stosunkowo większej zawartości cementu portlandzkiego (20%) wpływ gipsu na czas wiązania jest praktycznie pomijalny.

3.2. Wytrzymałość na ściskanie

Przed pomiarem wytrzymałości na ściskanie, kształtki obserwowano wzrokowo w celu stwierdzenia mikrospękań. Próbki wykazały całkowity brak mikrospękań, widocznych gołym okiem. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wpływ cementu portlandzkiego i aktywatora chemicznego na wytrzymałość stwardniałych zaczynów bez i z 25% dodatkiem gipsu.

2.3. Test Procedure

Final setting time and 28-day compressive strength of the pastes, as well as their total drying shrinkage were measured. Final setting time was measured using Vicat needle in accordance with ASTM C191-82 standard. For each paste, three specimens were used for determining compressive strength. The average of the three results was reported as the compressive strength of the hardened pastes. Total shrinkage of the pastes was measured after of 28 and 60 days using a 0.01 mm accurate caliper. From each paste, three specimens were used and the average of the three values was reported as the result of total shrinkage. To investigate any possible efflorescence, from each binder a 28-day hardened specimen was placed in 50 ml water and kept in an open-air atmosphere at ambient temperature (25°C) until the water was evaporated to dryness. The specimens were then compared visually for a qualitative evaluation of the extent of the efflorescence.

X-ray diffraction (XRD, Philips Expert System, $\text{CuK}\alpha$ -radiation and Ni-filter) and scanning electron microscopy (SEM, Philips XL30) were the principle laboratory techniques used to study the hardened pastes exhibiting the highest 28-day compressive strengths. For SEM studies, a number of specimens were cut into halves to expose internal regions. Suitable halves were then coated with gold, after being dried.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD SPOIW, % MAS.

COMPOSITION OF THE BINDERS (MASS %)

Nazwa Binder Designation	Pucolana Pozzolana	Gips Gypsum	Klinkier Clinker	Aktywator Chemical activator	Stosunek w/b W/B-ratio
A1	90	0	10	0	0.34
A2	90	0	10	2	0.34
A3	90	0	10	4	0.34
B1	85	0	15	0	0.33
B2	85	0	15	2	0.33
B3	85	0	15	4	0.33
C1	80	0	20	0	0.32
C2	80	0	20	2	0.32
C3	80	0	20	4	0.32
D1	65	25	10	0	0.29
D2	65	25	10	2	0.29
D3	65	25	10	4	0.29
E1	60	25	15	0	0.29
E2	60	25	15	2	0.29
E3	60	25	15	4	0.29
F1	55	25	20	0	0.28
F2	55	25	20	2	0.28
F3	55	25	20	4	0.28

W zaczynach zawierających 10 i 15% cementu portlandzkiego oraz bez gipsu, dodatek chemicznego aktywatora nieznacznie zwiększa wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach (rys. 6). Jednak w zaczynach złożonych z 20% cementu dodatek aktywatora chemicznego zmniejsza wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach. Porównanie wyników pokazanych na rysunkach 6 i 7 wykazuje, że dodatek gipsu może poprawić wytrzymałość zaczynów. Zawartość 25% gipsu może znacznie zwiększyć wytrzymałość na ściskanie zaczynów po 28 dniach twardnienia. Na przykład w przypadku zaczynów zawierających 10% cementu bez aktywatora chemicznego dodatek 25% gipsu zwiększa wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach z 17,5 do 24 MPa.

Spoiva trójskładnikowe złożone z naturalnej pucolany, gipsu i cementu portlandzkiego ulegają aktywacji w wyniku dodatku chemicznej domieszki, powodującej skrócenie czasu wiązania i zwiększenie wytrzymałości w porównaniu z zaczynami uzyskanymi ze spoiw dwuskładnikowych, złożonych z naturalnej pucolany i wapna (7). Te spoiva trójskładnikowe wymagają jednak dalszych doświadczeń w celu poprawy ich właściwości.

3.3. Skurcz

Na rysunkach 8 i 9 pokazano wyniki badań skurczu. We wszystkich przypadkach skurcz maleje ze wzrostem zawartości aktywatora chemicznego, aż do 4%. Dodatek gipsu także ma wpływ na skurcz. Ogólnie skurcz zaczynów rośnie w przypadku zaczynów ze spoiw zawierających 25% gipsu, w porównaniu do zaczynów bez gipsu.

3.4. Wykwity

Ocenę występowania wykwitów przeprowadzono jakościowo oceniając wizualnie wygląd próbek. Wyniki podano w tabelicy 3. Występowanie wykwitów opisano literami A, B i C. Spoiva bez wykwitów oznaczono literą A, a z niewielkimi i dużymi wykwitami odpowiednio literami B i C. Większość spoiw zaliczonych do grupy C posiadała większą zawartość gipsu i chemicznego aktywatora. W związku z tym, rosnąca zawartość chemicznego aktywatora i gipsu zwiększa wielkość wykwitów występujących w stwardniałych zaczynach.

Porównując wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach i występowanie wykwitów stwierdzamy, że brak wykwitów odpowiada dobrym wytrzymałościom. Prawdopodobnie korzystna zawartość chemicznego aktywatora i gipsu, oraz obróbka cieplna próbek, może spowodować otrzymanie korzystnych zaczynów.

Trzeba zauważyć, że powstawanie wykwitów może być oznaką braku trwałości i stałości objętości spoiw, szczególnie w przypadku długiego dojrzewania w wodzie. Długie dojrzewanie w wodzie może także spowodować opóźnione powstawanie ettringitu co może niekorzystnie wpłynąć na trwałość zaczynów, szczególnie zawierających 25% gipsu i 20% cementu portlandzkiego, to znaczy od F1 do F3. W celu wyjaśnienia trwałości stwardniałych zaczynów należy przeprowadzić długotrwałe badanie spoiw, w różnych warunkach dojrzewania.

3. Results and Discussion

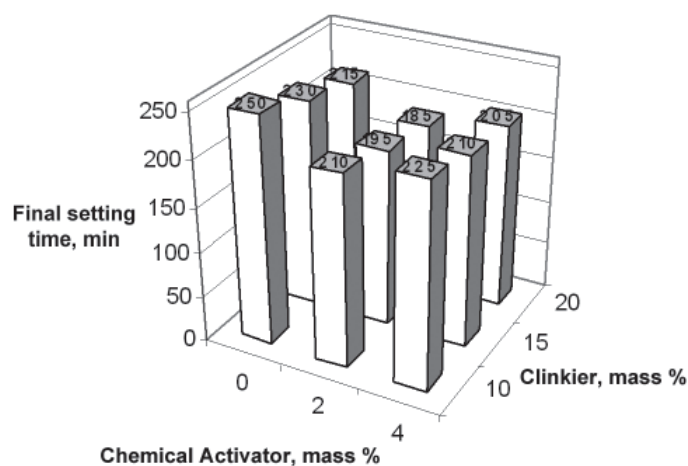
3.1. Final setting times

The studied binders, compared to traditional Portland cements, contain highly reactive hydraulic phases (principally alite, and tricalcium aluminate) governing the initial setting time, at much lower concentrations so that the initial setting times can not be too short to inversely affect the workability of the pastes, after mixing with water. Our experiences showed that the initial setting times of the binders are longer than limits mentioned in standards and even longer than usual values reported for Portland cements. Final setting times, however, are important to show the setting and hardening behavior of the mixes.

On Figures 4 and 5 the effect of Portland cement and chemical activator addition on final setting time of binders with 25% gypsum and without this component is shown.

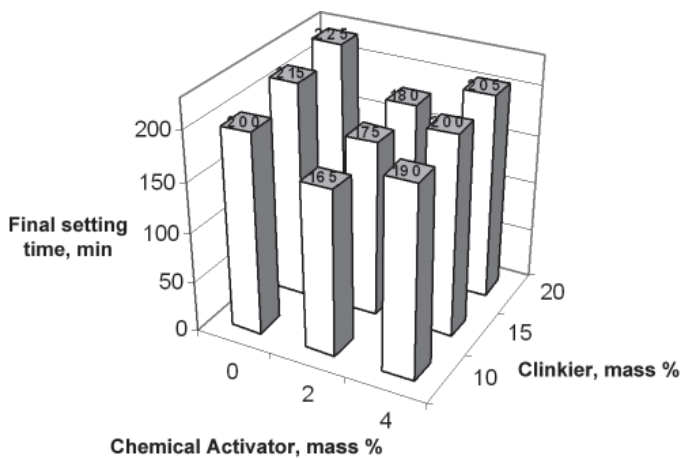
A comparison of the results clearly shows that addition of 2% of chemical activator significantly shortens the setting time. However, higher additions of activator equal 4%, results in an increase in setting time compared to the values obtained with 2% addition. Therefore in general, addition of chemical activator is effective in reducing the setting time, but the amount of it has an optimum value requiring additional experimental works for determination.

The presence of gypsum is also effective whenever ground Portland cement clinker is added at relatively lower percentages, for example in binder comprising of 10% Portland cement activated with 2% chemical activator. Presence of 25% gypsum in this binder reduces the final setting time from 210 min to 165 min. In binders containing 15% of Portland cement activated with 2% chemical activator, the presence of gypsum, however, is less effective. At relatively higher percentages of Portland cement (20%), the effect of gypsum on setting time is almost negligible.



Rys. 4. Wpływ chemicznego aktywatora na koniec czasu wiązania zaczynów bez dodatku gipsu

Fig. 4. Effect of chemical activator concentration on final setting time of the pastes without gypsum

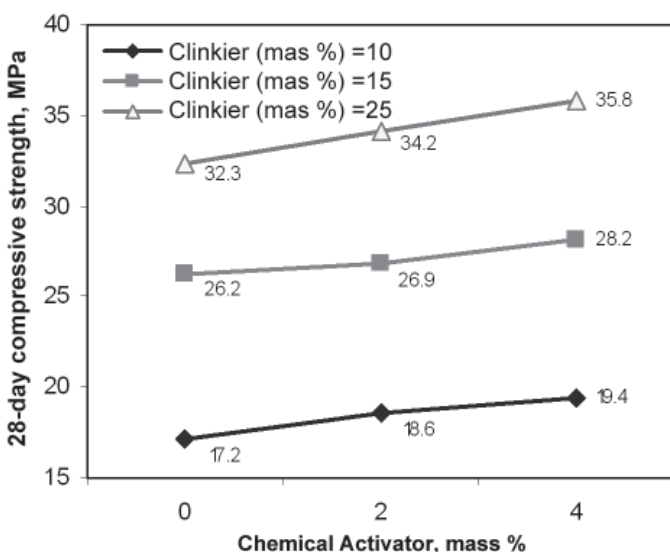


Rys. 5. Wpływ dodatku chemicznego aktywatora na koniec wiązania zaczynów zawierających 25% gipsu

Fig. 5. Effect of chemical activator addition on final setting time of the pastes containing 25 mass% of gypsum

3.5. Badanie rentgenograficzne

W celu oznaczenia hydratów, odpowiedzialnych za właściwości zaczynów, próbki wykazujące najlepszą wytrzymałość na ściskanie i brak wykwitów (to jest F3, które osiągnęły 36,5 MPa), zbadano rentgenograficznie. Spoiwo F3 zawierało 55% pucolony, 25% gipsu i 20% cementu portlandzkiego i 4% aktywatora chemicznego. Uzyskany rentgenogram pokazano na rysunku 10. Głównymi fazami krystalicznymi w stwardniałym zaczynie ze spoiwa F3 były: gips, anortyt i ettringit. Jedynym wykrywalnym rentgenograficznie hydratami był ettringit, który, jak wiadomo, jest związkiem utworzonym w wyniku reakcji glinianu wapniowego z klinkierem oraz gipsu. Przypuszczalnie większość glinianu wapniowego zawartego w cemencie portlandzkim przeszła w ettringit, w związku z dużą zawartością gipsu. Obok ettringitu, powstający uwodniony krze-



Rys. 6. Wpływ chemicznego aktywatora na 28-dniową wytrzymałość zaczynów bez gipsu

Fig. 6. The effect of chemical activator on 28-day compressive strength of the pastes without gypsum addition

3.2. Compressive strength

Before measuring the 28-day compressive strength, the specimens were observed visually for any possible cracks. They were quite sound and no cracks were observed visually. Figures 6 and 7 show the effects of Portland cement and chemical activator on 28 day compressive strength of hardened pastes without gypsum and with 25% of this component.

In the case of pastes containing of 10 and 15% of Portland cement without gypsum the addition of chemical activator slightly increases the 28-day compressive strength (Fig. 6) However, in pastes containing 20% of Portland cement, the presence of chemical activator reduces the 28-day compressive strength. A comparison of the results presented in Figures 6 and 7 clearly shows that the presence of gypsum could improve the strength of the pastes. Addition of 25% gypsum can considerably increase the 28-day compressive strength of some hardened pastes. For example in pastes containing 10% of ground Portland cement clinker without chemical activator presence of 25% gypsum increases the 28 day compressive strength from 17.5 to 24 MPa.

The ternary binders of natural pozzolana, gypsum and Portland cement therefore can be activated with chemical admixture, resulting in shorten of final setting time and increased compressive strength, compared to the pastes produced from binary binders of natural pozzolana and lime (7). However, this ternary composition, requires further investigations to be optimized.

3.3. Shrinkage

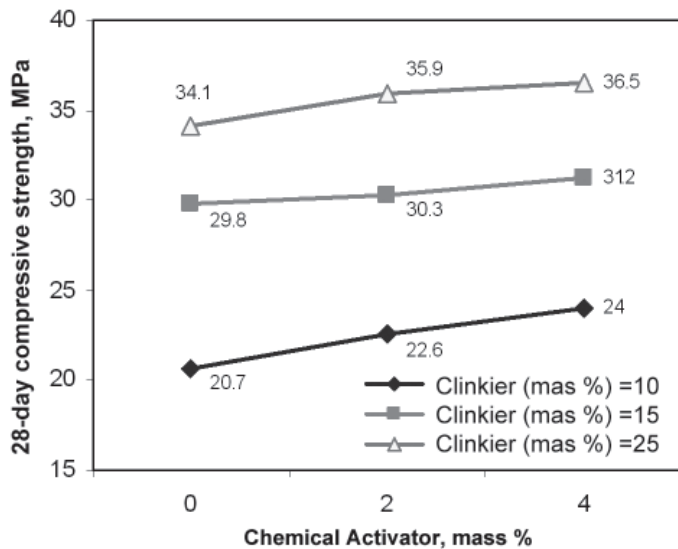
On the Figures 8 and 9 the results of shrinkage measurements are presented. In all cases, the changes of the shrinkage versus chemical activator concentration follow a specific pattern in that the shrinkage decreases with increasing chemical activator concentration up to 4%.

The presence of gypsum also affects the shrinkage. In general, the shrinkage increases with 25% of gypsum addition, in comparison to the pastes without gypsum. The highest shrinkage, equal 0.44% belongs to the paste with 25% gypsum addition and 10% clinker, without chemical activator.

3.4. Efflorescence

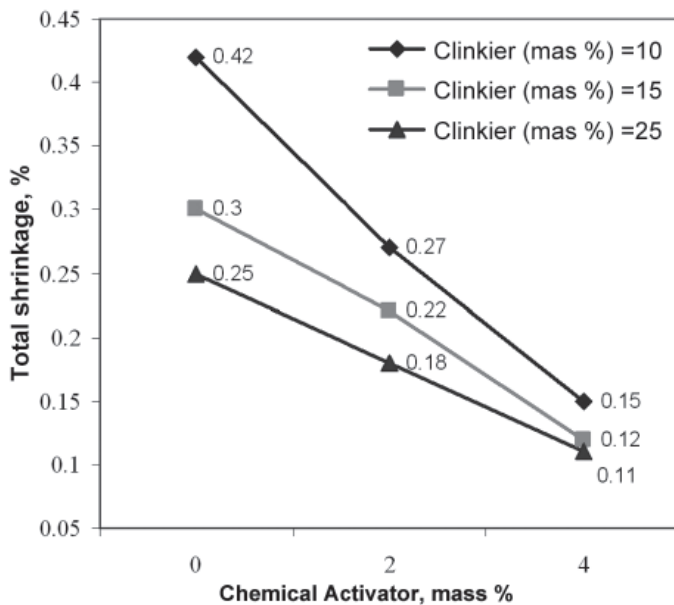
The results of efflorescence evaluation were obtained qualitatively by comparing the specimens appearance visually. These results are presented in Table 3. The severity of the efflorescence has been differentiated by letters A, B, and C. Binders exhibiting no efflorescence are designed with letter A. Those showing slight and severe efflorescence are designed by letters B and C, respectively. Most of the binders designed by letter C are those having relatively higher amounts of gypsum and chemical activator. Therefore increasing the amount of chemical activator and gypsum increases the severity of the efflorescence in the hardened pastes.

A comparison of the results of 28 day compressive strength and efflorescence reveal that the binders showing no efflorescence



Rys. 7. Wpływ dodatku aktywatora chemicznego na wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów zawierających 25% gipsu

Fig. 7. The influence of chemical activator content on 28 day compressive strength of the pastes containing 25 mass % gypsum



Rys. 8. Wpływ dodatku aktywatora chemicznego na skurcz zaczynów bez gipsu

Fig. 8. The effect of chemical activator content on shrinkage of the pastes without gypsum

mian wapnia przyczynił się do wiązania i wzrostu wytrzymałości tego zaczynu. Ta faza powstaje bezpośrednio w wyniku hydratacji alitu i belitu lub jako produkt reakcji pucolanowej z wodorotlenkiem wapniowym powstałym w wyniku hydrolizy krzemianów wapnia. Faza C-S-H jest na ogół trudno wykrywalna rentgenograficznie, ze względu na jej koloidalny charakter.

3.6. Obserwacje pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Mikrostruktura stwardniałego zaczynu ze spoiwa F3 została zbadała pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Obserwacje

exhibit good 28 day compressive strength. An optimum amount of chemical activator and gypsum along with heat treatment of the specimens probably could result in the development of the suitable pastes.

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI OCENY WYSTĘPOWANIA WYKWITÓW (A – BEZ, B – MAŁE, C – DUŻE)

RESULTS OF EFFLORESCENCE TEST (A: NO, B: SLIGHT, C: SEVERE)

Rodzaj spoiwa Binder designation	Wielkość wykwitów Severity of efflorescence
C1,B1,E1,D1,E2	A
A1,C2,D2,C3, F1,F2,A2,E3,B2,B3,F3	B
A3,D3,	C

It is to be noted that efflorescence could be a sign of instability and unsoundness of the binders, especially for long curing times in water. Long curing time may also result in delayed ettringite formation and may inversely affect the soundness of the pastes, especially those containing 25% gypsum and 20% ground Portland cement clinker, i.e. F1 to F3. To verify the stability and the soundness of the hardened pastes, it is therefore necessary to investigate the long-term behavior of the binders, under different curing conditions.

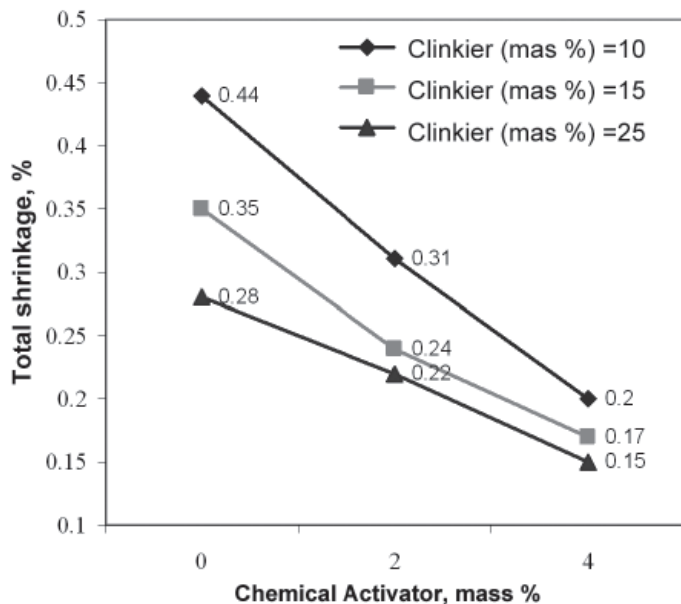
3.5. X-Ray Diffractometry

The determination of hydrates responsible for the properties of the pastes, the specimen with the highest 28 day compressive strength and no or slight efflorescence (i.e. mix F3 with 36.5 MPa) was selected for X-ray examination. The X-ray pattern of the binder F3 which was composed of 55% pozzolana, 25% gypsum, 20% ground Portland cement clinker and 4% chemical activator is presented on Figure 10. The major crystalline phases present in the hardened paste of the binder F3 were gypsum, anorthite and ettringite.

The only detectable by X-ray diffractometry hydrate is ettringite which is the product, as it is well known, of the reaction between calcium aluminate from Portland cement clinker, gypsum, and water. Probably, most of the calcium aluminate present in Portland cement clinker has been converted to ettringite due to very high concentration of gypsum. In addition to ettringite, calcium silicate hydrates principally contribute in the set and strength behavior of the material. This compound is produced either directly from the hydration of alite and belite or indirectly as the reaction products of the active pozzolana and calcium hydroxide produced from hydration of alite and belite. C-S-H phase, however cannot be detected by X-ray diffractometry due to its amorphous state.

3.6. Scanning Electron Microscopy

The microstructure of the hardened paste of binder F3 was examined under SEM. Figures 11 and 12 show SEM images of the



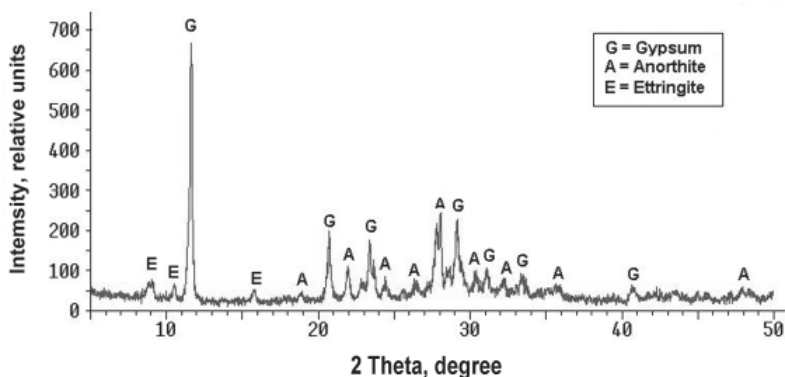
Rys. 9. Wpływ dodatku aktywatora chemicznego na skurcz zaczynów ze spoiw zawierających 25% gipsu

Fig. 9. Effect of chemical activator concentration on shrinkage of the pastes containing 25 mass % of gypsum

te wykazały, że mikrostruktura stwardniałego zaczynu składa się głównie z faz amorficznych i niewielkiej ilości faz krystalicznych, głównie gipsu i anortytu, które są wykrywalne tylko przy dużych powiększeniach. Mikrostruktura jest stosunkowo zwarta i jednorodna. Nie natrafiono na kryształy ettringitu.

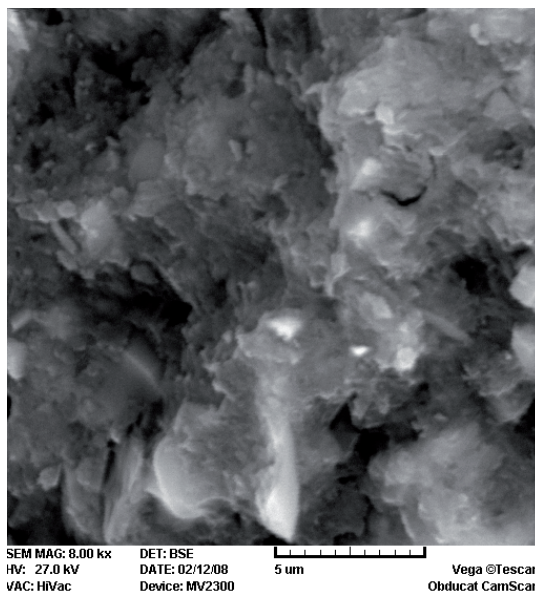
4. Wnioski

1. Możliwa jest aktywacja mieszaniny naturalnej puczolany z gipsem przez dodatek cementu portlandzkiego i aktywatora chemicznego.
2. Uzyskane wyniki pokazują, że dodatek chemicznego aktywatora w ilości do 2% skraca znacznie koniec wiązania. Większy dodatek tego aktywatora wynoszący 4% przedłuża wiązanie. Wpływ gipsu na czas wiązania zależy od dodatku cementu portlandzkiego i przy małej jego ilości (10%) korzystna zawartość gipsu może znacznie przyspieszyć koniec wiązania.



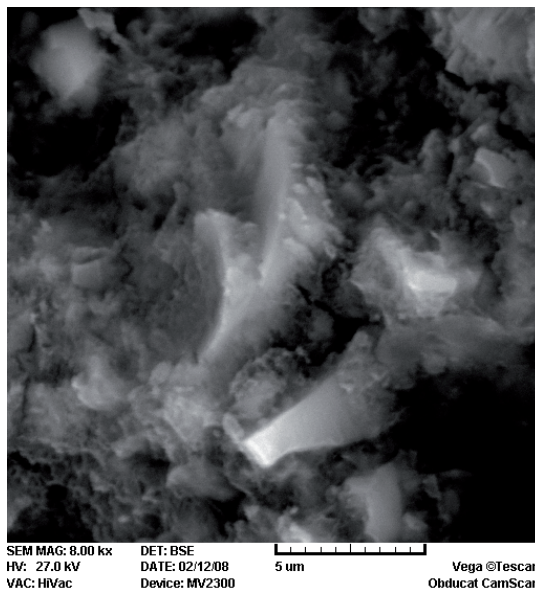
Rys. 10. Rentgenogram stwardniałego zaczynu ze spoiwa F3

Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the paste of binder F3 after 28 days of hardening



Rys. 11. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu ze spoiwa F3

Fig. 11. Microstructure of hardened paste of binder F3 under SEM



Rys. 12. Ta sama próbka co na rysunku 11

Fig. 12. The same as on Fig. 11

microstructure of the hardened paste. Observation by SEM revealed that the microstructure of the hardened paste consists of mostly amorphous phases along with few crystalline phases belonging to gypsum and anorthite which are found only at relatively high magnifications. The microstructure also seems to be relatively dense and uniform. Needle-like crystals of ettringite were not observed.

4. Conclusions

1. It is possible to activate a mixture of natural pozzolana and gypsum by the addition of ground Portland cement clinker and chemical activator.

3. Ogólnie dodatek chemicznego aktywatora ma mniejszy wpływ na wytrzymałość na ściskanie zaczynu od dodatku cementu i wzrost jego zawartości znacznie zwiększa tę wytrzymałość po 28 dniach twardnienia. Dobrze dobrany dodatek gipsu może także poprawić wytrzymałość zaczynów

Literatura / References

1. S. K. Agarwal: Pozzolanic activity of various siliceous materials. *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1735-1739 (2006).
2. T. K. Erdem , C. Meral, M. Tokyay, T. Y. Erdogan: Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements. *Cem. & Concr. Com.*, **29**, 13-21 (2007).
3. R. C. Mielenz, L. P. Witte, and O. J. Glantz in: Use of pozzolanic materials in mortars and concretes. *Symp. Proc., STP99*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 43-91 (1949).
4. C. Shi and R. L. Day: Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolanas. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 813-818 (2001).
5. K. M. Alexander: Activation of pozzolanic materials with acid treatment. *Aust. J. Appl. Sci.*, **6**, 224-229 (1955).
6. R. T. Hemmings, E. E. Berry, B. J. Comelius, and D. M. Golden, Evaluation of acid-leached fly ash as a pozzolan, *Proc. Mater. Res. Soc.*, **136**, 141-161 (1989).
7. A. Allahverdi and J. Ghorbani: Chemical activation and set acceleration of lime-natural pozzolan cement. *Ceramics-Silikáty*, **50** (4), 193-199 (2006).
8. A. Allahverdi and A. Rahmani, Chemical Activation of Natural Pozzolan with a Solid Compound Activator, *Cement Wapno Beton*, **74**, 4, 205-213 (2009).

2. A comparison of the results clearly shows that addition of chemical activator up to 2% significantly shortens the final setting time. Higher additions of chemical activator up to 4%, however, results in an increase of final setting time. The effect of gypsum on setting time depends on the amount of ground Portland cement clinker so that at relatively lower addition equal 10% of it an optimum amount of gypsum could considerably reduce the final setting time.

3. In general, the effect of chemical activator on 28 day compressive strength of the paste is less effective than the addition of ground clinker so that any increase in its percentage results in a considerable increase in 28 day compressive strength. Optimum percentage of gypsum can also significantly improve the strength behavior of the material.