

Wytrzymałość trójskładnikowych cementów z dodatkiem proszku marmurowego i naturalnej pucolany

Strength development of ternary blended cement with marble powder and natural pozzolana

1. Wstęp

Norma EN 197–1 precyzuje, że składniki drugorzędne to mineralne lub odpadowe materiały nieorganiczne, które rozdrobnione do dużej mialkości, poprawiają właściwości fizyczne cementu, przede wszystkim urabialność i wodożądność. Mogą one posiadać właściwości pucolanowe lub hydrauliczne, jednak nie stawia się im pod tym względem wymagań. Są one często nazywane „wypełniaczami”.

Najczęściej stosowanym składnikiem drugorzędnym we Francji i w Algierii jest wapień. Ten wypełniacz traktowany był często jako obojętny, jednak według szeregu autorów ma on duży wpływ na hydratację C_3A , a także alitu (1, 2). Równocześnie cząstki wapienia uszczelniają beton i zagęszczają mikrostrukturę matrycy cementowej, w związku z powstawaniem karboglinianów (3). Podsumowując te poglądy można stwierdzić, że w zaczynach z dodatkiem $CaCO_3$, tak w formie reagenta jak i składnika wapienia, przemiana ettringitu w monosiarczan jest opóźniona, a karboglinian powstaje jako pierwsza faza, nawet w początkowym okresie hydratacji (4). Ponadto reakcja alitu z wodą ulega przyspieszeniu (2-4). To wyjaśnia większą wczesną wytrzymałość cementu (7). Ramezianpour i in. (8) wykazali, że beton z cementu portlandzkiego wapiennego, zawierającego mniejszy od 10% dodatek wapienia ma porównywalne właściwości do betonu z cementu CEM I.

Zastosowanie proszku marmurowego, zastępującego cement było ostatnio przedmiotem szeregu projektów badawczych. Agarwal i Gulati (9) wykazali, że dodatek proszku marmurowego poprawia wczesną wytrzymałość cementu. Topcu i in. (10) oraz Alyamac i Ince (11) stwierdzili, że cztery różne proszki marmurowe, produkowane w Turcji, o powierzchni właściwej w zakresie 390–510 m^2/kg mogą być z powodzeniem stosowane z dobrymi wynikami ekonomicznymi, do produkcji samozagęszczającego się betonu.

W celu zmniejszenia zużycia energii i emisji CO_2 i zwiększenia produkcji, przemysł cementowy stosuje dodatki mineralne, a mianowicie żużel, pucolany i wapień (12). Częściowe zastąpienie cementu portlandzkiego pucolaną z Beni-Saf [Algieria], która jest

1. Introduction

The standard EN 197–1 defines that the minor components are the mineral materials or byproducts, both inorganic, which ground to high fineness, have the advantageous effect on cement physical properties, chiefly workability and water demand. They can have the pozzolanic or hydraulic properties, however, these are not a subject of requirements. They are frequently known as “fillers”.

Limestone is the most widely used filler in France and Algeria. This filler have often been regarded as inert, but according to several authors, limestone is an important factor in the hydration of C_3A , as well as of alite (1, 2). Simultaneously limestone fills the pores and is densifying the microstructure of cement matrix due to the formation of carboaluminate phases (3). It is concluded that, in pastes containing $CaCO_3$, either as a chemical reagent or as a limestone constituent, the ettringite transformation to monosulfate is delayed, while calcium aluminate monocarbonate is preferably formed instead of monosulfate, even at early ages (4). In addition, the hydration of alite is accelerated (2-4). This explains the high early strength of cement (7). Ramezianpour et al. (8) showed that the Portland limestone cement (PLC) concretes having up to 10% limestone provide competitive properties with PC concretes.

The use of marble powder as a cement replacement has recently been the subject of several research projects. Agarwal and Gulati (9) showed that the presence of marble powder in the cement matrix improves the early compressive strength. Topcu et al. (10) and Alyamac and Ince (11) showed that four different marble powders produced in Turkey, characterized by a Blaine fineness in the range 390–5100 (cm^2/g), could be successfully and economically used as a filler in self-compacting concrete.

To reduce the energy consumption and CO_2 emissions and increase production, cement manufacturers use mineral additives such as slag, pozzolana and limestone (12). The partial replacement of Portland cement by the pozzolana of Beni-Saf (Algeria), available in considerable quantities, can improve the mechanical strength of mortars at medium and later ages. Old American studies on the

dostępna w dużych ilościach, poprawia wytrzymałość po średnim i dłuższym okresie. Dawne badania amerykańskie, dotyczące stosowania pucolan, wykazały, że cementy z dodatkiem pucolany zapewniają dobrą trwałość betonom zastosowanym do budowy tam i z tego względu zostały one użyte do budowy mostu „Golden Gate” w San Francisco (13).

Stosując pucolanę o bardzo dużym rozdrobnieniu i superplastyfikator w betonie, o dobrze dobranym składzie, Chaid (14) uzyskał klasę 50.

Prezentowana praca dotyczy właściwości dwu i trójskładnikowych spoiw, uzyskanych przez częściowe zastąpienie cementu portlandzkiego przez naturalną pucolanę i wypełniacz marmurowy.

2. Wytwarzanie spoiw

Przygotowano trzy cementy z dodatkiem 20% naturalnej pucolany [NP.] i proszku marmurowego [MP], którymi zastępowano cement [tablica 1]. Wszystkie materiały pochodziły z Algierii, a były to: klinkier, gips, naturalna pucolana, i marmur. Skład chemiczny i mineralny tych materiałów podano we wcześniejszej publikacji (15). Można przypomnieć najważniejsze dane oznaczone rentgenograficznie:

- gips zawierał jedynie ślady kwarcu,
- pucolana składała się głównie z kordierytu i analcymu, a oprócz tego zawierała małe domieszki hematytu oraz cristobalitu,
- marmur składał się tylko z kalcytu.

Te składniki pokruszono do rozmiarów ziaren mniejszych od 1 mm i starannie zmieszano, w proporcjach podanych w tablicy 1.

Spoiwo zawierające 80% cementu portlandzkiego [75% klinkieru i 5% gipsu], 20% NP. oznaczono jako LB. W cementach LT1 i LT2 pucolanę częściowo zastąpiono 5% i 10% dodatkiem marmuru. Zgodnie z normą EN 197-1 wszystkie spoiwa – [LB, LT1 i LT2] należą do cementów CEMV/A, jednak z mniejszą ilością dodatków mineralnych. Następnie wszystkie mieszaniny zmielono w młynku wibracyjnym. Rozkład ziarnowy uzyskanych spoiw oznaczono urządzeniem laserowym CILAS 2. Wszystkie cementy miały prawie takie samo uziarnienie [rysunek 1].

Gęstości i powierzchnie właściwe spoiw podano w tablicy 2.

Skład chemiczny cementów podano w tablicy 3.

3. Przygotowanie próbek i ich właściwości mechaniczne

Doświadczenia przeprowadzono z trzema zaprawami; były to zaprawy z trzech uzyskanych cementów. Próbkę z zapraw o wymiarach 4x4x16 cm³ przygotowano zgodnie z normą EN 196-1.

use of pozzolanas indicate that cements mixed with pozzolana have the damp-proof qualities and was used for the construction of the bridge in San Francisco (Golden Gate) (13).

Using the ultrafine pozzolana, and addition of superplasticizer in concrete of a correctly adjusted composition, Chaid (14) obtained the composite having compressive strength higher than 50MPa, after 28 days.

It is within this context that experimental studies have been carried out concerning the mechanical properties of a binary and ternary binder, derived from the partial replacement of Portland cement with natural pozzolana and marble powder.

Table 1 / Tablica 1

COMPOSITION OF BINDER MIXES, % BY MASS

SKŁAD SPOIW, % MASOWE

Mieszanka Mix	Klinkier Clinker	Gips Gypsum	Pucolana Pozzolana	Proszek marmurowy Marble powder	
LB	75	5	20	0	Dwuskładnikowy cement Binary cement
LT1	75	5	15	5	Trójskładnikowy cement Ternary cement
LT2	75	5	10	10	Trójskładnikowy cement Ternary cement

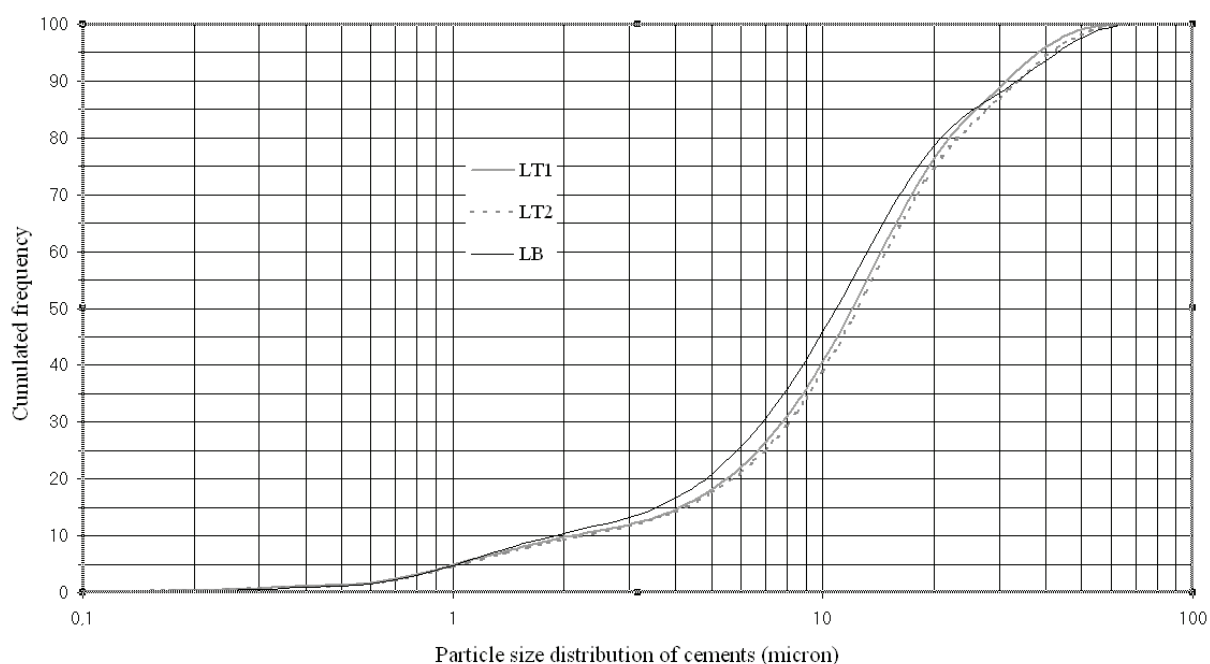
2. Preparation of the binders

Three binders were prepared with the addition of 20% natural pozzolana (NP) and marble fillers (MP), which replaced Portland cement (PC) (Table 1). All materials used are from Algeria: clinker, gypsum, natural pozzolana and marble. The mineralogical and chemical analysis of these materials has already been published (15). One can remind the main constituents determined by X-ray diffraction:

- gypsum had only quartz traces,
- pozzolana was composed chiefly of cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) and analcime, ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Na}_2\text{O}_4\cdot \text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and contained low quantities of hematite and cristobalite,
- marble was practically composed only of calcite.

These materials have been crushed to a particle size less than 1mm, before being thoroughly mixed in the proportions given in Table 1. A blend containing 80% PC (75% clinker - 5% gypsum) and 20% NP is a binder designed LB. In LT1 and LT2 binders, pozzolana is partially replaced by 5% and 10% of marble. According to the NF EN 197-1 standard, all binders (LB, LT1 and LT2) are to some extent parallel to CEMV/A, but with lower mineral additives content.

All three cements were ground in a vibratory mill. The particle size distribution of binders was measured by a laser instrument CILAS 2. The grading of binders (Fig. 1.) are practically the same.



Rys. 1. Krzywe ziarnowe spoiw

Fig. 1. Particle size distributions of the binders

Rozformowano je po 24 godzinach i przechowywano w wodzie. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zbadano po 7, 28 i 90 dniach. Wyniki pokazane na rysunkach 2 i 3 są średnimi z trzech pomiarów wytrzymałości na zginanie i sześciu na ściskanie.

Jest godne podkreślenia, że wytrzymałość na ściskanie wszystkich zapraw jest bardzo zbliżona, a wytrzymałość po 90 dniach osiągnęła około 60 MPa. Natomiast wytrzymałość na zginanie jest nieco większa w przypadku próbek, w których pucolanę zastąpiono proszkiem marmurowym. Jest to prawdopodobnie spowodowane przyspieszeniem procesu hydratacji, a tym samym zwiększeniem wytrzymałości po 7 dniach przez proszek marmurowy (5). Z kolei pucolana uczestniczy w hydratacji w późniejszym okresie, powodując większy wzrost wytrzymałości po 28 i 90 dniach. Najlepszą wytrzymałość, wynoszącą około 63 MPa na ściskanie i 9 MPa na zginanie, uzyskano w przypadku spoiwa o składzie 80% PC, 10% NP. i 10% MP, po 90 dniach twardnienia.

4. Mikrostruktura zaprawy

Mikrostrukturę zaprawy z cementu zawierającego 10% pucolany i 10% marmurowego proszku badano pod elektronowym mikroskopem skaningowym, stosując mikroskop JEOL-JSM-6301F. Zaprawa z cementu z dodatkiem proszku marmurowego miała bardziej zwartą mikrostrukturę. Występowało duże zagęszczenie mikrostruktury cząstkami marmurowymi, rozmieszczonymi pomiędzy hydratacjami z cementu, natomiast nie

Table 2 / Tablica 2

DENSITY AND SPECIFIC SURFACE [BLAINE]

GĘSTOŚĆ I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA BLAINE'A

Spoivo/Binder	LB	LT1	LT2
Gęstość/Density	3,15	3,17	3,18
SSB, cm ² /g	5250	4850	4750

The density of cements and Blaine specific surface area (SSB) are presented in Table 2. The addition of marble powder is increasing the density of ternary binders.

The chemical composition of cements is shown in Table 3.

3. Preparation of samples and mechanical properties

Three mortars were investigated in this study: mortar 1 containing LB cement, mortar 2 containing LT1 cement and mortar 3 containing LT2 cement. Mortar samples, 4x4x16 cm³, were produced in accordance with the standard EN 196-1. The samples were demolded after 24 hours and cured in water, until the time of testing. For each mix, bars of size 4x4x16 cm³ were tested to determine flexural

Table 3 / Tablica 3

CHEMICAL COMPOSITION OF BINDERS, % BY MASS

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW W % MASOWYCH

Mieszanka Mix	Si ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
LB	26,31	7,03	7,52	56,69	2,34	1,67	0,52	0,11
LT1	24,35	6,45	6,95	57,69	2,27	1,72	0,47	0,11
LT2	19,59	4,55	5,22	61,64	1,89	1,92	0,34	0,12

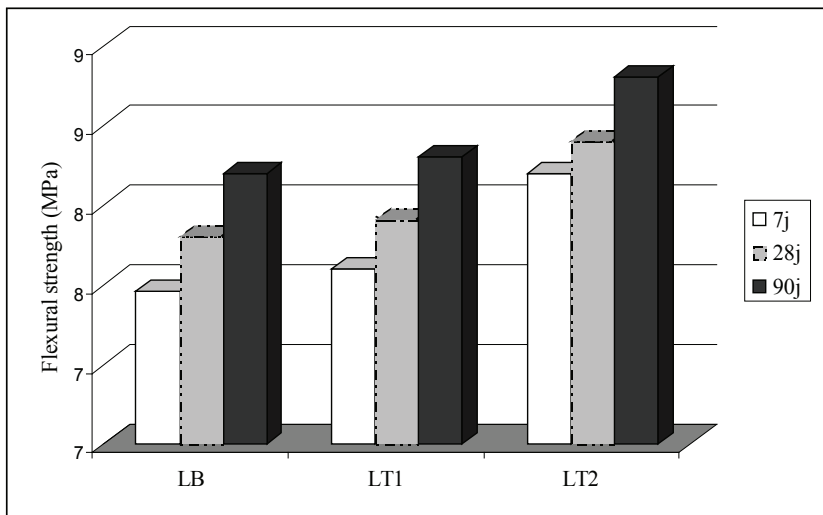
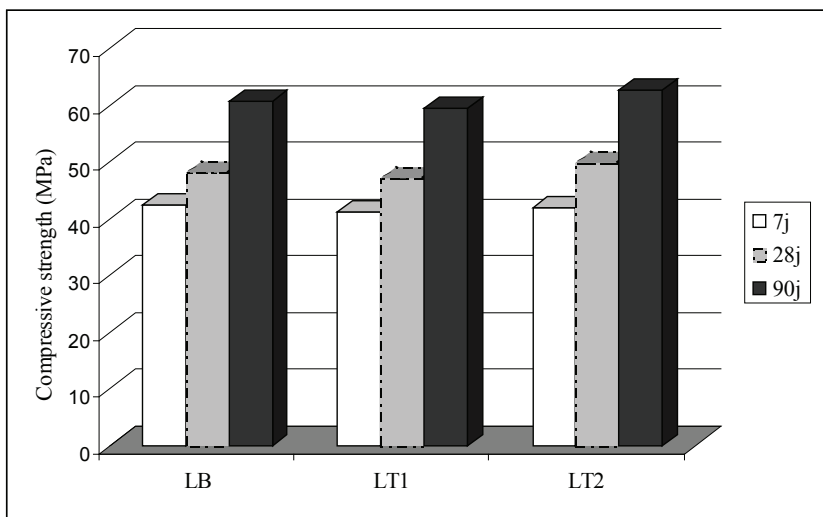


Fig. 2. Flexural strengths of cements

Rys. 2. Wytrzymałość cementów na zginanie



Rys. 3. Wytrzymałość cementów na ściskanie

Fig. 3. Compressive strength of cements

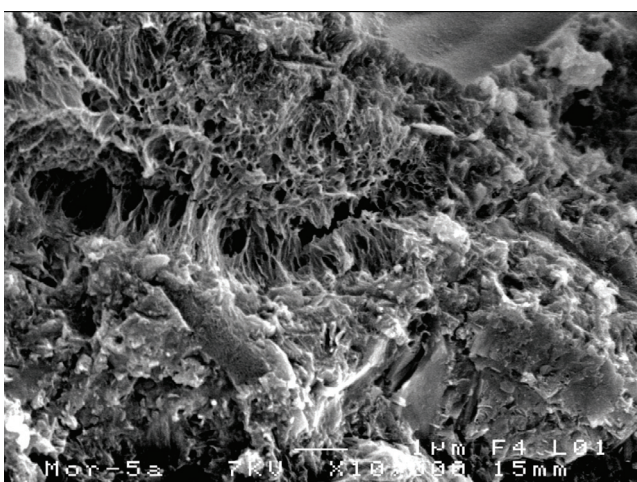
and compressive strengths, respectively, at 7, 28, and 90 days. The results presented on Figs. 2 and 3 are the average of three specimens for flexural strength determination and six for compressive strength.

It is remarkable that the compressive strength are similar for all three mortars and after all periods of hardening: 7, 28 and 90 days, with high resistance of about 60MPa after 90 days. However, flexural strength is improved slightly as pozzolana is replaced by marble powder. These results can be probably caused by marble powder addition to Portland cement, which causes an acceleration of hydration at early age (7days), increasing the early strength (7). On the other hand, natural pozzolana contributes to the strength improving after longer period i.e. 28 and 90 days. The best results were obtained for the ternary binder: 80% PC, 10% NP and 10% MP. The mortar of this binder had the compressive strength equal to about 63 MPa after 90 days.

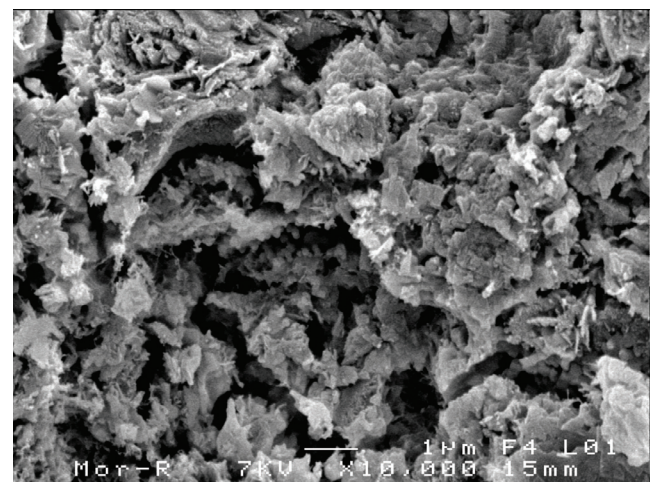
4. Microstructure of mortar

The microstructure of mortar from cement containing 10% of pozzolana and 10% of marble, were examined with SEM, JEOL-JSM-6301F. The mortar of cement with the marble filler addition presented a less porous microstructure.

A very tight contact between the marble particles and cement hydrates was established, however, the carboaluminates were not found. The marble particles are also known as a nucleation sites for C-S-H phase formation (16).



a)



b)

Rys. 4. Mikrostruktura zaprawy z cementu LT2 po 90 dniach twardnienia

Fig. 4. Microstructure of mortar from cement with 10% addition of NP and 10% of MP after 90 days of hardening

znaleziono kryształów karboglinitów. Można to wiązać ze znanym odgrywaniem roli zarodków przez kryształy kalcytu w stosunku do fazy C-S-H (16).

Na rysunku 4 pokazano dwa przykłady mikrostruktury zaprawy uzyskane pod mikroskopem elektronowym. Na rysunku 4a pokazano pole bogate we włóknistą fazę C-S-H, utworzoną z hydrolizy alitu i powstałą w wyniku reakcji pucolanowej. Natomiast na rysunku 4b skupienie węglanu wapnia, jednak o morfologii różnej od cząstek marmuru. Nie można wykluczyć, że kalcyt wprowadzony do cementu z marmurem, spowodował przyspieszenie karbonatacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Takie przypuszczenie jest zgodne z obserwacjami Goveny i in. (14).

5. Wnioski

- Działanie równoczesnego dodatku proszku marmurowego i naturalnej pucolany uzupełnia się wzajemnie: proszek marmurowy zwiększa wytrzymałość początkową cementu, a pucolana wpływa na wytrzymałość po dłuższym okresie, powodując zagęszczenie mikrostruktury w wyniku reakcji pucolanowej. Z tego względu spoiwo trójskładnikowe, z dodatkiem proszku marmurowego, ma korzystniejsze właściwości niż dwuskładnikowe, zawierające jedynie pucolanę.
- Najlepszą wytrzymałość uzyskała zaprawa ze spoiwa zawierającego 80% cementu portlandzkiego z dodatkiem 10% proszku marmurowego i 10% pucolany. Jej wytrzymałość wynosiła po 90 dniach około 63 MPa.
- Stosowanie trójskładnikowych cementów, zawierających korzystną kombinację proszku marmurowego i naturalnej pucolany, wiąże się ze zmniejszeniem zużycia energii oraz ograniczeniem emisji CO_2 , bez niekorzystnych zmian właściwości cementu.

Literatura / References

1. J. Granget, J. P. Olivier, *Cem. Concr. Res.*, **10**, 759 (1980).
2. V. S. Ramachandran, Zhang Chun-Mei, *Durability of Build. Mat.*, **4** (1), 45 (1986).
3. M. Heikal, H. El-Didamony, M.S. Morsy, *Limestone-filled pozzolanic cement. Cem. Concr. Res.*, **30**, 1827 (2000).
4. G. Kakali, S. Tsvilis, E. Aggeli, M. Bati, *Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 . Cem. Concr. Res.*, **30**, 1073 (2000).
5. M. Bouasker, P. Mounanga, P. Turcry, A. Loukili, A. Khelidj, *Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. Cem. Concr. Comp.*, **30**, 13 (2008).
6. A. M. Poppe, G. De Schutter, *Cement hydration in the presence of high filler contents. Cem. Concr. Res.*, **35**, 2290 (2005).
7. G. Menendez, V. Bonavetti, E. F. Irassar, *Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. Cem. Concr. Comp.*, **25**, 61 (2003).

Two examples of microstructure shown by SEM are presented in Fig. 4. The Fig. 4a shows the formation of C-S-H phase fibres, not only from alite hydrolysis, but also from the pozzolanic reaction. The Fig. 4b shows the agglomeration of calcium carbonates crystals, however, of the morphology different of marble particles. One cannot exclude that the calcite crystals, introduced with marble addition, influenced the acceleration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonation. This is consistent with Goven et al (14) observations which stated: "The marble calcite seems to introduce a higher carbonation of hydrated cement".

5. Conclusions

- The combination of marble powder and natural pozzolana, as mineral additions, effect is complementary: the marble improves the early strength of cement while the natural pozzolana is influencing the later strength by pozzolanic reaction, that refines the pore systems. It is shown that the ternary cementitious blend materials with marble filler offers advantage over the binary cement with pozzolana only.
- The best strength was obtained for the ternary binder composed of Portland cement with the addition of 10% of pozzolana and 10% of marble; the compressive strength was about 63 MPa after 90 days of hardening.
- The use of ternary cements, containing an adequate combination of marble filler and natural pozzolana, can lead to the energy saving and reduction of CO_2 emission without worsening of the mechanical properties of cement.

8. A. Ramezaniapour, E. Ghasvand, I. Nickseresht, M. Mahdikhani, F. Moodi, Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. *Cem. Concr. Comp.*, **31**, 715 (2009).
9. S. K. Agarwal, D. Gulati, Utilisation of industrial wastes and unprocessed micro-fillers for making cost effective mortars. *Constr. Build. Mat.*, **20**, 999 (2006).
10. I. B. Topçu, T. Bilir, T. Uygunoglu, Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Constr. Build. Mat.*, **23**, 1947 (2009).
11. K. E. Alyamac, R. Ince, A preliminary concrete mix design for SCC with marble powders. *Constr. Build. Mat.*, **23**, 1201 (2009).
12. S. Kenai, W. Soboyejo, A. Soboyejo, Some engineering properties of limestone concrete. *Mater. Manuf. Process.*, **19**, 5, 949 (2004).
13. A. Mebrouki, N. Belas, I. Belaribi, N. Bouhamou, M. Cyr, Contribution à l'étude de l'influence de la pouzzolane de BENI-SAF sur les caractéristiques mécaniques des mortiers. 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton, U.S.T.H.B, Alger 2004.
14. R. Chaid, R. Jauberthie, A. Bali, M. T. Abadlia, Résistances mécaniques et chimiques des bétons à base de pouzzolane naturelle. 1er congrès international sur la technologie et la durabilité du béton, U.S.T.H.B, Alger 2004.
15. I. Messaoudene, L. Molez, D. Rangeard, R. Jauberthie, A. Naceri, Mortiers à base de sable pliocène et de ciments aux ajouts : fillers de déchets industriels et cendres volcaniques. *Materiaux & Techniques*, 100, 5, 377 (2012).
16. A. Nonat, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1521 (2004).
17. A. Govin, P. Grosseau, B. Guilhot, R. Guyonnet, Etude physico-chimique d'un composite ciment-bois durant les premières heures d'hydratation. Journées Annuelles du Groupe Français de Céramique, 26-28 mars 2003, Montpellier, France.