

## Badanie dotyczące mikrostruktury zrównoważonych zapraw z cementu wieloskładnikowego

### The study of the microstructure of sustainable composite cement-based mortars

Chandra Sekhar K, P. Rathish Kumar\*

Department of Civil Engineering, NIT Warangal, India, 506004

\*corresponding author: P.R. Kumar, e-mail: [rateeshp@gmail.com](mailto:rateeshp@gmail.com)

#### Streszczenie

W ostatnich latach naukowcy zwracają szczególną uwagę na cementy z nieklinkierowymi składnikami głównymi w celu zmniejszenia negatywnego wpływu na proces globalnego ocieplenia. Badania przedstawione w niniejszej pracy obejmują badanie mikrostruktury zaczynów z cementu wieloskładnikowego, należącego do kategorii trójskładnikowych mieszanek cementowych składających się z cementu portlandzkiego i dodatków mineralnych: popiołu lotnego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego, jako częściowego zamiennika cementu portlandzkiego. Rozpatrywane proporcje cementu, popiołu i żużla wynoszą odpowiednio 45%, 22% i 33%, co jest zgodne z normą indyjską IS 16415: 2015. Skuteczność wykorzystania cementów wieloskładnikowych w praktyce budowlanej wymaga zrozumienia zachowań i przemian fazowych zachodzących w trakcie ich hydratacji, co wpływa na właściwości końcowe materiału stwardniałego. Niniejszy artykuł opisuje zmiany fazowe po różnych okresach dojrzewania, tj. 3, 7, 14, 21, 28, 56 i 90 dni wraz z wytrzymałością zapraw z cementów portlandzkiego i wieloskładnikowego oraz badanie mikrostruktury. Stwierdzono, że początkowe tempo przyrostu wytrzymałości w cemencie wieloskładnikowym jest mniejsze w porównaniu z portlandzkim ze względu na wolniejsze tempo zachodzenia reakcji pucolanowej. Przyrost wytrzymałości zapraw z cementu portlandzkiego trwał do 28-go dnia, zaś w przypadku wieloskładnikowego trwał do 90 dni. Ostateczna wytrzymałość obu cementów po upływie 90 dni jest porównywalna.

**Słowa kluczowe:** zrównoważony rozwój, cement wieloskładnikowy, cement mieszany, cement portlandzki, popiół lotny, granulowany żużel wielkopieczowy, mikrostruktura

#### Summary

A significant attention is drawn by researchers in recent years towards cements with partial replacements of supplementary cementitious materials [SCM], to reduce the adverse effect of global warming. The research presented in this paper involves the microstructure study of composite cement [CC] which falls into the category of ternary blended cements, consisting of ordinary Portland cement [OPC] and SCMs: Fly Ash [FA] and Granulated Blast Furnace Slag [GBFS], as partial replacement of OPC. The proportion of OPC, FA, and GBFS considered are 45%, 22%, and 33% respectively which is in accordance with IS 16415: 2015. The efficacy of using the CC effectively in construction practice needs the understanding of the behaviour and phase transformations occurring during the process of hydration, which affects the strength and performance of mortars. This study examines the phase changes at different curing periods viz. 3, 7, 14, 21, 28, 56 and 90 days, along with the strength of OPC and CC mortars as well as the microstructure investigation. As it was expected, the initial rate of strength gain of CC is lower, compared to OPC, due to the slow development of pozzolanic activity. The strength gain of OPC has practically obtained its class at 28 days but in CC it has continued till 90 days. The ultimate strengths of both the cements are quite comparable at the end of 90 days.

**Keywords:** sustainability, composite cement, blended cements, Portland cement, fly ash, blast furnace slag, microstructure

## 1. Wprowadzenie

Emisja gazów cieplarnianych jest jednym z głównych wyzwań, przed którymi stoi świat w ostatnim czasie. W odniesieniu do sektora budowlanego, produkcja i wytwarzanie cementu uwalnia około 6-7% całkowitej ilości dwutlenku węgla wytwarzanego przez człowieka (1). W związku z tym coraz większego znaczenia nabiera potrzeba stosowania cementów o niskiej zawartości klinkieru z częściowym jego zastąpieniem przez nieklinkierowe składniki główne [NSG]. Pozwala to na zmniejszenie zużycia cementu portlandzkiego [CP]. Cement wieloskładnikowy [CW] jest trójskładnikową mieszaniną spoiwową, w której odpady przemysłowe w postaci popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopieczowego wytwarzane w dużych ilościach przez przemysł częściowo zastępują cement portlandzki. Produkcja cementów wieloskładnikowych przynosi szereg korzyści w stosunku do cementu portlandzkiego, tj. zmniejszenie ilości klinkieru, emisji CO<sub>2</sub>, zanieczyszczenia gleby i wody, nadmiernych kosztów usuwania odpadów, spalania paliw i zużycia energii cieplnej i elektrycznej w procesie produkcji. Powszechnie wiadomo, że jedna tona cementu uwalnia około jednej tony CO<sub>2</sub>. Ponadto potrzeba około 5,6 GJ energii i 1,5 tony surowców do produkcji 1 tony cementu [1]. Całkowita energia związana z produkcją CP jest znacznie większa niż w przypadku energii potrzebnej do pozyskania popiołu czy żużla. Dla CP wynosi ona ok. 5,50 MJ/kg, zaś dla żużla i popiołu jest to odpowiednio 1,60 MJ/kg i 0,1 MJ/kg (2). Większe zużycie energii w procesie wytwarzania prowadzi do większej emisji CO<sub>2</sub>.

Zużycie cementu na mieszkańca Indii wynosi około 190 kg, podczas gdy średnia światowa wynosi 350 kg (3). Szacuje się, że zapotrzebowanie na cement wzrośnie od 2,5 do 2,7-krotności obecnego zużycia, osiągając 500-650 mln ton rocznie do 2025 r. w celu zaspokojenia zapotrzebowania infrastrukturalnego (3). W Indiach tylko około 26% produkowanego popiołu lotnego zużywa przemysł cementowy (4), a ilość wytworzonego żużla wielkopieczowego stanowi około 1/10 ilości popiołu lotnego (5). Zużycie tych odpadów przemysłowych w cemencie wiąże się z kilkoma korzyściami ekologicznymi i zaletami w zakresie wydajności i trwałości betonu. Indyjskie Biuro Normalizacji [BIS - Bureau of Indian Standards] w normie IS 16415:2015 (6) zatwierdziło niedawno łączne stosowanie popiołu lotnego i żużla w cemencie, zaś taką mieszaninę nazwano cementem wieloskładnikowym [CW]. Zgodnie z normami dla cementu wieloskładnikowego, klinkier może być zastąpiony dodatkami aż do 65%.

Cement wieloskładnikowy wytwarza się z wykorzystaniem dwóch metod. Po pierwsze, poprzez wspólne mielenie klinkieru portlandzkiego z popiołem lotnym, granulowanym żużlem wielkopieczowym i gipsem, a po drugie poprzez mieszanie osobno zmielonego klinkieru z dodatkami, tj. oddzielne mielenie, po którym następuje mieszanie (6,7). Metoda wspólnego mielenia polega na mieleniu składników łącznie w tym samym czasie, ale ze względu na różną mielność zastosowanych składników prowadzi do niekorzystnego rozkładu wielkości ziaren, co wpływa na właściwości użytkowe cementu. Różnica w rozdrabnianiu prowadzi do grubszego przemiału żużla, klinkieru występującego we frakcji średniej oraz

## 1. Introduction

The emission of greenhouse gases [GHG] is one of the major challenges the world is facing in recent times. With regard to the construction sector, manufacturing and production of cement release about 6-7% of total carbon dioxide anthropogenic emission (1). Thus, the need for low clinker content cements with partial replacement of Supplementary Cementitious Materials [SCM] with lower content of the Ordinary Portland Cement [OPC] is gaining more importance. Composite Cement [CC] is the ternary blended type of cement wherein, fly ash [FA] and granulated blast furnace slag [GBFS], wastes produced in large quantities in industries, which partially replace the OPC. Production of CC has several benefits over OPC viz. reduction in clinker quantity, emission of CO<sub>2</sub>, land and water pollution, overburden cost of disposing of the wastes, combustion of fuels and energy – thermal and electrical, of production. It is known that one tone of cement releases approximately one ton of CO<sub>2</sub>. Also, it needs about 5.6 GJ of energy and requires 1.5 tonnes of raw materials to manufacture 1 ton of cement (1). The embodied energy involved in the production of OPC is much higher than the byproducts of industry, FA, and GBFS. OPC possesses embodied energy of 5.50 MJ/kg and it is found to be 1.60 MJ/kg for GBFS and 0.1 MJ/kg for Fa (2). The higher embodied energy leads to larger emission of CO<sub>2</sub>.

India has a per-capita cement consumption of about 190 kg against the world average of 350 kg (3). The cement requirement is estimated to grow 2.5 to 2.7 times the current volume, reaching 500-650 million tons per annum by the year 2025, to meet the infrastructure demand (3). In India, only about 26% of the fly ash produced is being consumed by the cement industry (4) and the production of GBFS is approximately about 1/10 times of production of fly ash (5). The consumption of these industrial byproducts in cement has several ecological benefits and advantages in terms of performance and durability of concrete. The Bureau of Indian Standards (BIS) IS 16415:2015 (6) recently approved the combined usage of fly ash and GBFS in OPC which is classified as composite cement [CC]. As per the standards in the composite cement, clinker can be substituted up to 65% by mineral additives.

Composite cement can be manufactured by two methods. Firstly, through a common grinding of Portland clinker with fly ash, granulated blast furnace slag and gypsum and secondly by blending of individually ground clinker and additives i.e. separate grinding followed by blending (6,7). Common grinding method is simple and is based on grinding the ingredients together at the same time, but due to the different grindability of the components used, it results in an inappropriate particle size distribution [PSD] which affects the functional properties of the cement. The grindability difference leads to be GBFS in the coarse fraction, clinker in medium fraction, and fly ash in the finest fraction in the case of common grinding. In separate grinding followed by blending, PSD and fineness of the components can be well defined with ease of control and thus the fineness can be varied in wide limits, in order to suit the requirements. The performance of ternary blended cements is better compared to OPC and binary blended cements (7,8). This may be

popiołu lotnego we frakcji drobniejszej w przypadku współmielenia. W oddzielnym rozdrabnianiu, po którym następuje zmieszanie, rozkład wielkości ziaren i stopień rozdrobnienia składników mogą być dobrze zdefiniowane i łatwo kontrolowane, a tym samym stopień rozdrobnienia może być zróżnicowany w szerokim zakresie w zależności od wymagań. Właściwości zaczynów z cementów trójskładnikowych są lepsze w porównaniu z cementem portlandzkim i mieszankami dwuskładnikowymi (7,8). Może to wynikać z tworzenia się zwartej mikrostruktury ze względu na mieszanie się ziaren o różnej wielkości.

Wykorzystanie popiołu lotnego krzemionkowego w cemencie zmienia konsystencję mieszanki betonowej oraz wytrzymałość, ciepło wydzielane przy wiązaniu i skurczu (9). Zastosowanie żużla w cemencie może zmniejszyć ciągłość systemu porów, minimalizując tym samym porowatość, co z kolei zwiększa odporność na korozję (10). W przypadku zastosowania popiołu lotnego krzemionkowego oraz żużla wielkopiecowego odpowiednio w ilości około 25% i 15 do 25%, uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie są nieco niższe lub zbliżone do betonu zwykłego z cementu portlandzkiego (11-16). Moduł Younga dla betonu z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości popiołu i zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości żużla do 50% oraz zmniejsza się przy zawartości ponad 50% (11-17).

## 2. Materiały i metody

### 2.1.1. Cement

W niniejszej pracy zastosowano dwa rodzaje cementu. Pierwszym z nich jest cement wieloskładnikowy o proporcjach cementu portlandzkiego, popiołu lotnego oraz żużla wynoszących odpowiednio 45%, 22% i 33%, dostarczonych przez lokalnego producenta cementu oraz wzorcowy cement portlandzki klasy 53 (18). Właściwości fizyczne, a mianowicie czas wiązania, powierzchnia właściwa, wodozadržność, gęstość, są podane w tablicy 1. Skład chemiczny

due to the formation of a dense microstructure, caused by mixing of different sized particles.

The utilization of the class F fly ash in cement changes the properties of concrete, in terms of consistency, strength, heat of hydration and shrinkage. (9). The provision of GBFS in cement can reduce the inter-connected voids thereby minimizing the porosity which in turn increases the resistance against corrosion (10). When class-F Fly ash and GBFS are used about 25% and 15 to 25% respectively, the compressive strength obtained is slightly lower or similar to normal concrete (11-16). The Young's modulus of elasticity of class-F fly ash concrete is reduced with an increase in the FA content and it increases with the increase in GBFS content up to 50% and it reduces beyond 50% (11-17).

## 2. Materials and testing methods

### 2.1. Cement

Two types of cement are used in this study. First, is composite cement having proportions of OPC, FA and GBFS 45%, 22%, and 33% respectively as supplied by the local cement producer and the reference OPC 53 grade cement (18). The physical properties of this cement, such as setting times, specific surface area, standard consistency, and specific gravity are given in Table 1. The chemical composition is determined using X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) for both OPC and CC and is presented in Table 2.

### 2.2. Sand

The sand used in this study was river sand confirming to Zone II. The grain size distribution is shown in Fig.1 and is confirming to IS 383:2016 (19).

### 2.3. Water

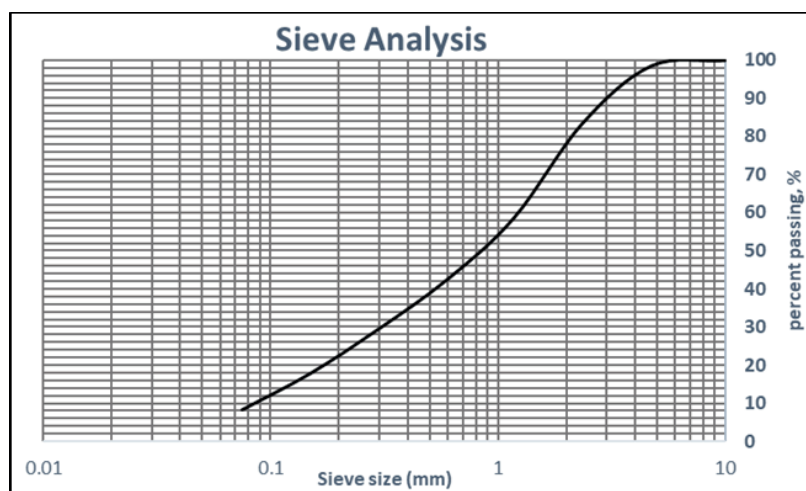
Potable water was used in all the mixtures.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CP I CW

PHYSICAL PROPERTIES OF OPC AND CC

Właściwość / Property	OPC	CC	Wymagania wobec CW zgodnie z IS 16415:2015 / Requirement to CC as per IS 16415:2015
Powierzchnia właściwa / Surface area [fineness], m <sup>2</sup> /kg	300	330	>300 m <sup>2</sup> /kg
Gęstość, cm <sup>3</sup> /g / Specific gravity, -	3.1	2.88	-
Wodozadržność / Standard consistency, %	29	29.5	-
Początek czasu wiązania / Initial setting time, min	90	110	>30
Koniec czasu wiązania / Final setting time, min	200	225	<600
Staość objętości / Soundness by Le-Chatelier method, mm	1.0	1.0	<10
Staość objętości metodą autoklawizacji / Soundness by autoclave method, %	0.074	0.074	<0.8
Skurcz suszenia / Drying shrinkage, %	0.1	0.1	<0.15
Straty prażenia / Loss on ignition, %	1.42	1.28	< 5
Pozostaość nierozpuszczalna / Insoluble residue, %	2.1	1.84	> 0.03, < 2.5 for 50% pozzolana / pucolany



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren piasku

Fig. 1. Particle size distribution of sand

CP i CW oznaczone za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej pokazano w tablicy 2.

## 2.2. Piasek

W badaniach użyto piasek rzeczny. Rozkład wielkości ziaren jest pokazany na rys. 1 i odpowiada normie IS 383:2016, zaś jego uziarnienie mieści się w strefie II (19).

## 2.3. Woda

Do wszystkich mieszanek użyto wody pitnej.

## 2.4. Proporcje mieszanki

Próbki sześciennie z zaprawy cementowej o długości boku 70,6 mm zgodnie z IS 10080:1982 (20) zostały zaformowane z zastosowaniem różnych proporcji cementu portlandzkiego, popiołu i żużla zalecanych przez normę IS 16415:2015. Proporcja cementu do piasku była równa 1:3, zgodnie z zaleceniami IS 4031 (część 6):1988 (21) z ilością wody  $(P/4 + 3)\%$  masy cementu i piasku zgodnie z IS 4031 (część 4):1988 (22), gdzie „P” oznacza wodoodporność odpowiednio CW i CP.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Wytrzymałość na ściskanie

Łącznie zaformowano 42 próbki sześciennie o długości boku 70,6 mm, zarówno dla zaprawy z cementu wieloskładnikowego, jak i portlandzkiego. Wszystkie formowane próbki dojrzewały w warunkach kontrolowanej wilgotności w temperaturze  $27 \pm 2^\circ\text{C}$ . Przygotowane próbki zapraw z zastosowaniem cementu wieloskładnikowego i portlandzkiego badano po 3, 7, 14, 21, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania. Rys. 2 przedstawia wytrzymałość na ściskanie próbek zapraw po różnych czasach dojrzewania, wykonanych z dwóch rodzajów cementów. Można zauważyć, że wytrzymałość na ściskanie zaprawy z cementu wieloskładnikowego jest o 34,5% mniejsza niż zaprawy z cementu portlandzkiego po

## 2.4. Mix Proportions

Cement mortar cubes of size 70.6 mm side as per IS 10080:1982 (20) were cast by varying the proportions of OPC, FA, and slag as recommended by IS 16415:2015 with a 1:3 [cementitious material and sand] by proportion of mass as per IS 4031 (Part 6):1988 (21) with a water quantity of  $(P/4 + 3)\%$  of (cement + sand) by mass as per IS 4031 (Part 4):1988 (22). Where ‘P’ is the standard consistency obtained respectively for CC and OPC.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Compressive Strength

A total of 42 specimens each of 70.6 mm side cubes were cast for both composite cement and OPC based mortars. All the cast specimens were cured under

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW I SKŁAD FAZOWY CEMENTU PORTLANDZKIEGO WEDŁUG BOGUE'A

CHEMICAL AND BOGUE'S PHASE COMPOSITION OF OPC AND CC

Składnik / Compound	OPC	CC	Requirement for CC as per IS 16415:2015
	%	%	
CaO	64.561	41.635	-
SiO <sub>2</sub>	21.03	33.943	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.422	15.023	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.332	2.662	-
SO <sub>3</sub>	3.418	3.009	< 3.5
MgO	1.811	1.603	< 8.0
TiO <sub>2</sub>	0.231	0.926	-
K <sub>2</sub> O	0.752	0.034	< 0.05
MnO	0.087	0.105	-
Chlorki Chloride content	0.00	0.00	< 0.1
Siarczki / Sulphide Sulphur (S <sup>2-</sup> )	0.68	0.36	< 0.75
Fazy wg. Bogue'a Phases, Bogue's method	%	%	
C <sub>3</sub> S	62	-	-
C <sub>2</sub> S	14	-	-
C <sub>3</sub> A	9	-	-
C <sub>4</sub> AF	13	-	-
Moduły / Moduli		-	-
Moduł nasycenia Lime Saturation factor [LSF], %	94	34.3	-
Moduł krzemianowy / Silica ratio SiO <sub>2</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), -	0.79	1.91	-
Moduł glinowy / Alumina ratio [AR] (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), -	2.71	5.64	-
Moduł chemiczny / Chemical modulus [CM] (CaO+MgO)/SiO <sub>2</sub> , -	3.15	1.27	-



3 dniach, 27,8% mniejsza po 7 dniach, 22,0% mniejsza po 14 dniach, 16,3% mniejsza po 21 dniach, 10,9% mniejsza po 28 dniach, 8,8% mniejsza po 56 dniach i tylko o 5,2% mniejsza po 90 dniach. Uzyskane wyniki są zgodne z pracami Shubbar i in. (1) oraz Li i in. (14). Stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie uzyskiwana przez trójskładnikowe mieszanki cementowe z popiołem lotnym i żużlem o zoptymalizowanym składzie jest porównywalna z wytrzymałością cementu portlandzkiego. Jest oczywiste, że w przypadku cementu wieloskładnikowego dynamika narastania wytrzymałości jest mniejsza. Może to wynikać z tego, że reakcja pucolanowa popiołu i żużla zachodzi wolniej w porównaniu z szybszym procesem hydratacji klinkieru. Tworzenie wtórnego żeluz C-S-H z popiołu i żużla obecnych w CW ma miejsce dopiero po powstaniu portlandytu, produktu hydrolizy alitu. Z rys. 2 wynika, że różnica w procentowym wzroście wytrzymałości pomiędzy CP i CW zmniejsza się wraz z czasem dojrzewania. Można również zauważyć, że przyrost wytrzymałości CP po 28 dniach jest prawie zatrzymany, podczas gdy wytrzymałości w przypadku CW wzrasta do 90 dni.

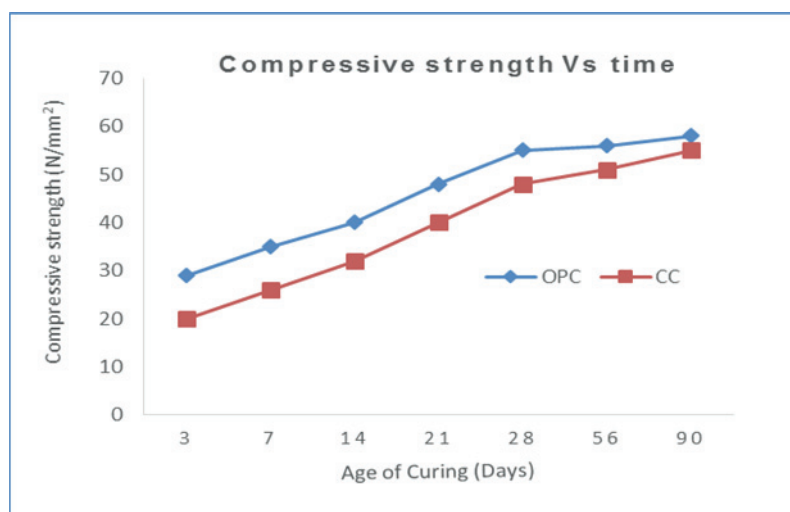
### 3.2. Ocena mikrostruktury

#### 3.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską

Badania mikrostruktury przeprowadzono na reprezentatywnych próbkach zapraw zarówno z cementu wieloskładnikowego, jak i portlandzkiego, aby zbadać rozwój mikrostruktury hydratyzującego zaczynu cementowego. Zmiany morfologii fazy C-S-H oraz mikrostrukturę zaczynu cementowego badano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. Na dalszym etapie zastosowano analizę rentgenowską w mikroobszarach. Ze względu na to, że próbki zaprawy cementowej nie przewodzą prądu elektrycznego, dla lepszej jakości obrazu, przed analizą próbek ich powierzchnie napyłono złotem.

##### 3.2.1.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikrofotografie ze skaningowego mikroskopu elektronowego pokazane na rys. 3 i 4 są zdjęciami próbek zapraw z CP i CW po 3, 7, 14, 21, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania. Porównując zaprawy z CP i CW, można zauważyć, że na ogół mikrostruktura zapraw z CW jest bardziej zwarta niż w przypadku zapraw z CP. Może to być spowodowane obecnością żużla i ziaren popiołu lotnego w CW, co poprawia upakowanie cząstek lepiej niż w zaprawach z CP, choć tworzenie się żeluz C-S-H w zaprawie z CP jest szybsze niż w zaprawie z CW. Chociaż mikrostruktura wygląda na bardziej zwartą w przypadku CW niż CP we wczesnym okresie dojrzewania, uzyskana wytrzymałość na ściskanie jest znacznie mniejsza w porównaniu z CP. Po 14 dniach i 21 dniach, mikrofotografie zapraw z cementu portlandzkiego pokazują większą ilość żeluz C-S-H w porównaniu z zaprawami CW, co wskazuje na większą szybkość hydratacji. W wieku 21 dni w zaprawie z CW występują kryształy o pokroju igłowym, wskazujące na występowanie ettrin-



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw OPC i CC po różnych czasach dojrzewania

Fig.2. Compressive strength of OPC and CC mortar cubes after different age of curing

controlled moisture conditions at temperature  $27 \pm 2$  °C. Mortar samples prepared using CC and OPC were tested after 3, 7, 14, 21, 28, 56, and 90 days of curing, from the date of casting. Fig. 2 shows the compressive strength of mortar specimens at different ages made of two types of cement. It can be noticed that the compressive strength of composite cement is 34.5% lower than OPC after 3 days, 27.8% lower than OPC after 7 days, 22% lower than OPC after 14 days, 16.3% lower than OPC after 21 days, 10.9% lower than OPC at 28 days, 8.8% lower than OPC after 56 days and only 5.2% lower than OPC after 90 days. The results obtained are in good agreement with the work of Shubbar et.al (1) and Gengying et.al (14) and was reported that the compressive strength achieved by ternary blended cement with fly ash and GBFS as SCM in optimized percentage, results in improved performance and strength is comparable to OPC. It is clear that there is a delay in gaining strength in the case of composite cement. This may be due to the slower development of pozzolanic activity of FA and GBFS, compared to faster hydration process of clinker. The formation of C-S-H gel by FA and GBFS present in CC, takes place after the formation of calcium hydroxide when the alite of OPC reacts with water. From Fig. 2, it is clear that the difference in the percentage of strength gained between OPC and CC was found to reduce with increase in age of curing. It can also be noticed that the strength gain rate of OPC after 28 days is almost total, while there is an increased rate of strength gain in CC till 90 days.

### 3.2. Microstructure assessment

#### 3.2.1. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analyses [SEM & EDX]

Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analyses [SEM & EDX] were performed on representative mortar samples of both composite cement and OPC mortars to study the microstructure development of hydrated cement paste with the age of curing. The C-S-H phase changes and the morphology of hydrated cement paste were observed under a scanning electron

gitu. Po 28 dniach mikrofotografie zaprawy z cementu portlandzkiego wykazują na całkowitą hydratację z maksymalną ilością żelu C-S-H. Stwierdzono również, że mikrostruktura jest znacznie bardziej zwarta w porównaniu z tą po krótszych okresach dojrzewania. W przypadku CW po 28 dniach proces hydratacji nadal trwa, a w mikrostrukturze widać dużą ilość nieprzereagowanych, rozproszonych cząstek popiołu lotnego, co potwierdza niepełną hydratację. 56-dniowy i 90-dniowy obraz CP nie wykazuje dużej różnicy w porównaniu z mikrostrukturą 28-dniową, co wskazuje, że maksymalny proces hydratacji został prawie zakończony po 28 dniach. Jest to również zgodne z wynikami uzyskanymi w zakresie wytrzymałości na ściskanie. Zauważono, że po 28 dniach wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego praktycznie nie zwiększa się. W przypadku CW, 56-dniowe obserwacje mikrostruktury pokazują obecność cząstek popiołu lotnego, ale przy zmniejszonej wielkości i ilości w porównaniu z wcześniejszymi etapami hydratacji. Pokazuje to, że w CW hydratacja trwa dłużej. Stąd wyniki wytrzymałości na ściskanie uzyskane po 28 dniach dla zapraw z CW są mniejsze niż dla CP. Po 28 dniach, w przypadku CW, występuje bardziej zwarta mikrostruktura, przy mniejszej zawartości kryształów ettringitu i wodorotlenku wapnia. Kryształy ettringitu widoczne po 14 dniach i 21 dniach zanikały w późniejszym czasie hydratacji do 28 dni. Zauważono również, że w zaprawie z CW po 90 dniach nie znaleziono żadnych cząstek popiołu lotnego, a wytrzymałość na ściskanie zapraw z CP i CW jest porównywalna. Obrazy elektronów wstecznie rozproszonych dla CP po 28 dniach i 90 dniach nie wykazują różnic, co potwierdza, że hydratacja CP jest prawie zakończona przy 28 dniach twardnienia. Stąd nie ma dużej różnicy w przyroście wytrzymałości w CP po 28 dniach hydratacji. W przypadku CW po 28 dniach można zaobserwować jasne pola wskazujące na nieprzereagowane fazy, natomiast po 90 dniach obraz wykazuje ciemniejszy odcień, potwierdzający zakończenie procesu hydratacji (23). To ponownie potwierdza powolne tempo reakcji CW w porównaniu z CP. Zarówno w przypadku cementu portlandzkiego jak i wieloskładnikowego zauważono, że w miarę upływu czasu większość pustek wypełniała się żelem C-S-H, tworząc zwartą i gęstą mikrostrukturę, znacznie zwiększając wytrzymałość w obu rodzajach zapraw. Generalnie, na podstawie obrazów mikroskopowych można stwierdzić, że szybkość tworzenia się hydratów w CW jest mniejsza w porównaniu z CP, ale mikrostruktura jest bardziej zwarta.

### 3.2.1.2. Analiza rentgenowska składu chemicznego

Rentgenowską analizą fluorescencyjną z dyspersją energii [mikroanaliza rentgenowska] stosuje się do identyfikacji pierwiastków i kwantyfikacji składu obserwowanych próbek. Skład pierwiastkowy próbek zapraw z CP i CW uzyskanych po 3, 7, 14, 21, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania pokazano na rys. 5. Identyfikacja faz C-S-H, CH i AFm może być przeprowadzona w sposób opisany poniżej (24).

$$\text{C-S-H: } 0,8 \leq \text{Ca/Si} \leq 2,5, (\text{Al+Fe})/\text{Ca} \leq 0,2 \quad [1]$$

$$\text{CH: } \text{Ca/Si} \geq 10, (\text{Al+Fe})/\text{Ca} \leq 0,4, \text{S/Ca} \leq 0,04 \quad [2]$$

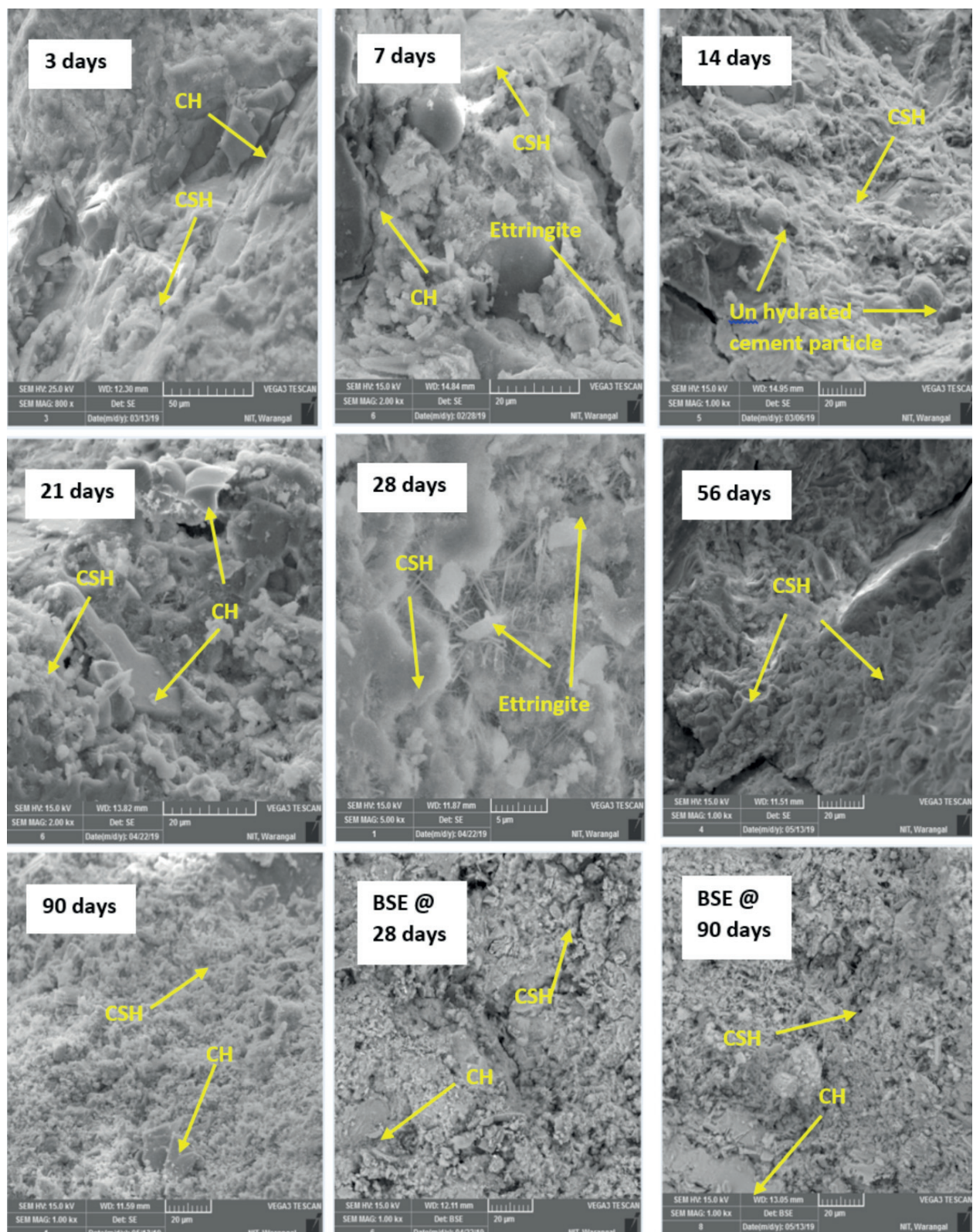
$$\text{AFm: } \text{Ca/Si} \geq 4, (\text{Al+Fe})/\text{Ca} > 0,4, \text{S/Ca} > 0,15 \quad [3]$$

microscope. The roentgenographic microanalyses of several phases were taken. As the cement mortar samples are electrically non-conductive, for better visibility, gold sputter coating was done on the surface before analyzing the sample under SEM imaging.

### 3.2.1.1. Scanning electron microscopy (SEM)

The SEM micrographs shown in Figs.3 and 4 are the images of OPC and CC mortar samples after 3, 7, 14, 21, 28, 56, and 90 days of curing. The comparison of the micrographs of OPC and CC is showing that in general, the microstructure of CC is more dense than that of OPC. This may be due to the presence of GBFS and fly ash particles in CC which improves the particle packing better than OPC, but the formation of C-S-H gel in OPC is faster than in CC. Though the microstructure looks denser in the case of CC than OPC, during the early age of curing, the compressive strength of CC is significantly lower compared to OPC, at early curing. After 14 and 21 days, the micrographs of OPC show higher content of C-S-H gel, compared to CC indicating quicker hydration. After 21 days, there is a formation of needles like morphology in CC indicating the presence of ettringite. After 28 days, the micrograph of OPC shows completely hydrated compounds with maximum quantity of C-S-H gel and the microstructure was also found to be much denser, compared to that at lower age of curing. In the case of CC after 28 days, the hydration process still continues and it can be seen plenty of unreacted scattered fly ash particles in the microstructure, confirming incomplete hydration. 56 days and 90 days images of OPC show not much difference as compared to 28 days microstructure indicating that the hydration process has almost completed after 28 days. This is also in good agreement with the compressive strength results obtained. It was noticed that after 28 days, the compressive strength values of OPC have almost reached the maximum. In the case of CC, the SEM image after 56 days shows the presence of fly ash particles but with reduced size and many particles present, compared to early ages. This shows that in CC, the hydration reaction continues for a longer period of curing. Hence, the compressive strength results obtained after 28 days of CC is lower than OPC. After 28 days, in the case of CC, the microstructure is denser but the content of ettringite is lower and also the portlandite crystals are visible. The observed ettringite crystals after 14 days and 21 days were diminishing on the extended curing time, up to 28 days. It was also noticed that the 90 days micrograph hardly presented any fly ash particles in CC mortar and the compressive strength of OPC and CC mortar is almost comparable at this age. The Back Scattered Electron images of OPC after 28 days and 90 days doesn't show any difference in emitted light contrast, confirming that the hydration of OPC is almost completed after 28 days of curing. Hence, there is no much difference in the strength gain in OPC after 28 days. In the case of CC after 28 days of hydration, bright contrast indicating unreacted compounds can be observed while after 90 days, the image shows dark contrast, confirming completion of the hydration process (23). This again confirms the slow rate of reaction of CC, compared to OPC. In both OPC and CC it was observed that as the time elapsed, most of the voids were getting filled with C-S-H





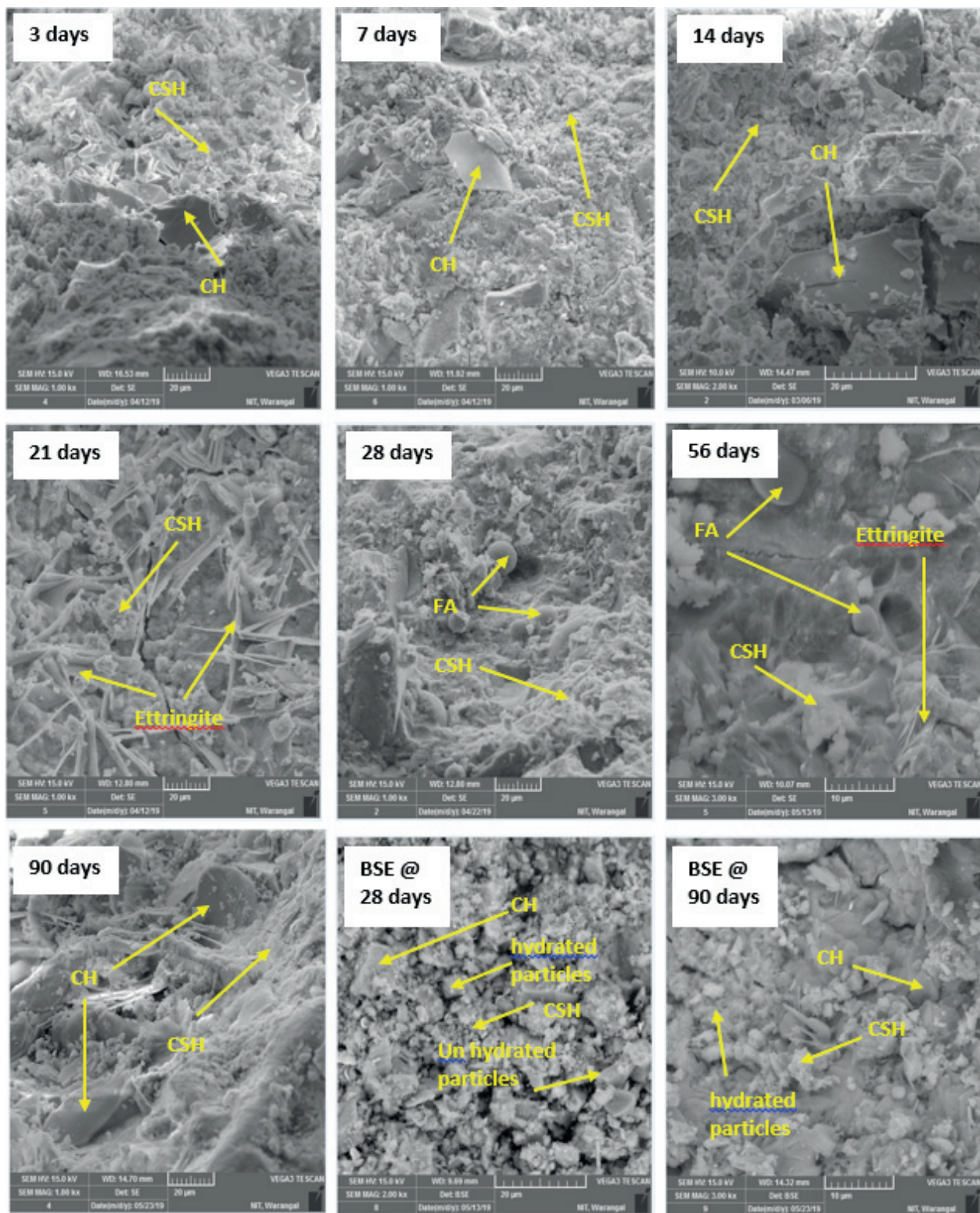
Rys. 3. Obrazy pod skaningowym mikroskopem elektronowym zaprawy z cementu portlandzkiego po różnym czasie dojrzewania

Fig. 3. SEM image analysis of OPC mortar after different ages of curing

W tablicy 3 podano stosunki Ca/Si, Ca/Al, (Al+Fe)/Ca i S/Ca dla próbek zapraw obliczone na podstawie wyników mikroanalizy rentgenowskiej. W przypadku zapraw z CW maksymalne zawartości glinu są większe niż w przypadku CP. W przypadku żelaza, sytuacja jest odwrotna. Zgadza się również z wynikami analiz przedstawionymi w tablicy 2. Stosunek (Al+Fe)/Ca dla CP

gel, resulting in a compact and dense microstructure, significantly enhancing the strength in both types of samples. In general, from the images obtained from SEM analysis, it can be concluded that the rate of formation of hydrated compounds in CC is lower compared to OPC, but the microstructure is denser.





Rys. 4. Obrazy pod skaningowym mikroskopem elektronowym zaprawy z cementu wieloskładnikowego po różnym czasie dojrzewania

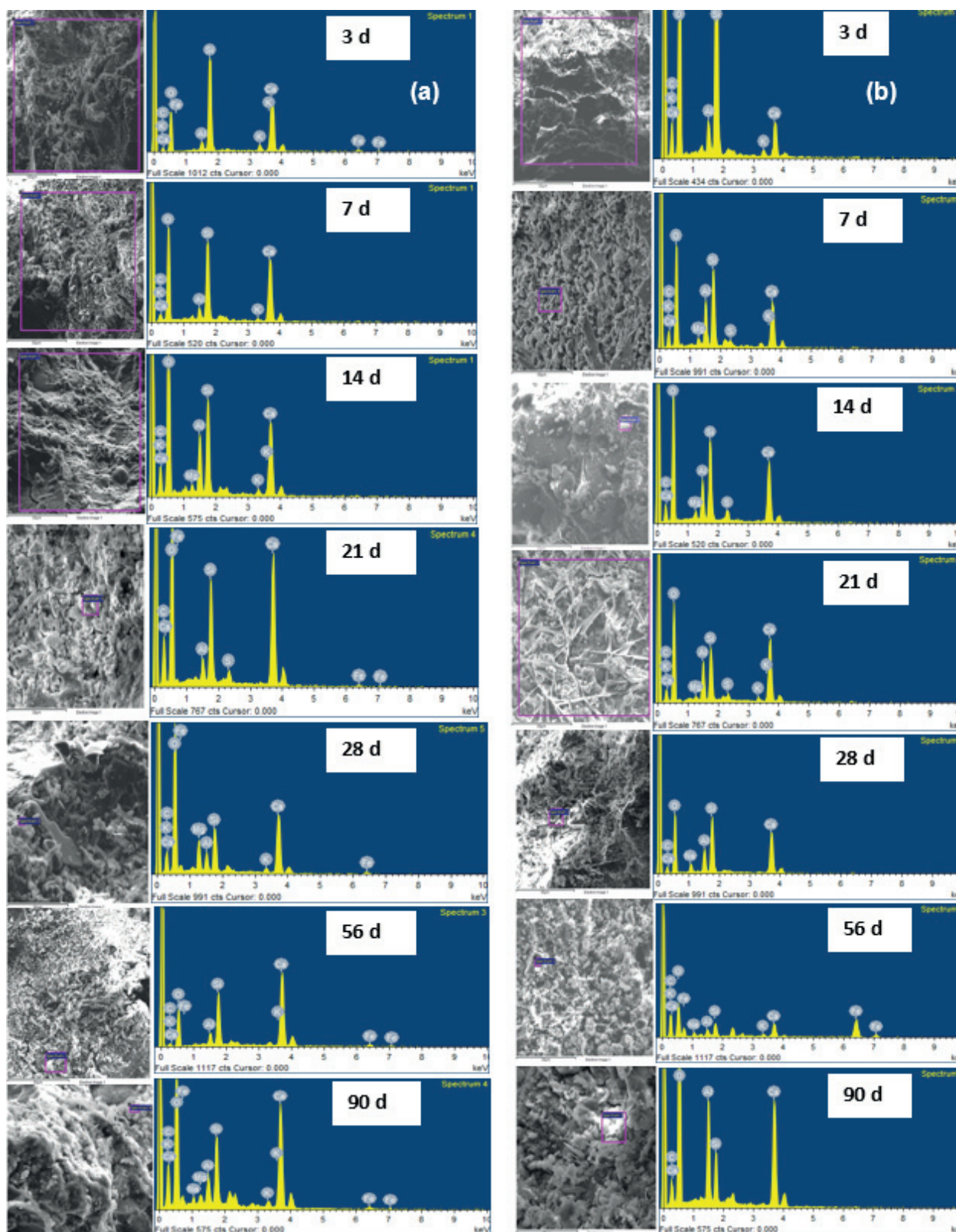
Fig. 4. SEM images of CC mortar after different age of curing

jest mniejszy niż 0,4 z wyjątkiem próbek dojrzewających 3 dni, wskazując na obecność wodorotlenku wapnia. W przypadku CW, stosunek ten jest mniejszy niż 0,4 do 14 dni [z wyjątkiem okresu 3 dni] i jest większy niż 0,4 od 21 do 90 dni. Wynika to z przereagowania pierwotnie utworzonego wodorotlenku wapnia w wyniku reakcji pucolanowej. Stosunek  $(Al+Fe)/Ca$  powyżej 0,4 wskazuje również na przemianę ettringitu w monosiaraczan.

### 3.2.1.2. Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX)

EDX is used for elemental identification and quantification of the observed samples. In EDX, X-rays are made to strike the specimen sample. The elemental composition of OPC and CC mortar samples obtained at the end of 3, 7, 14, 21, 28, 56 and 90 days of curing are as it is shown in Fig.5. The identification of C-S-H, CH and AFm phases can be done as mentioned below (24).





Rys. 5 Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej dla zapraw (a) CP i (b) CW do różnych czasach dojrzewania

Fig. 5. EDX spectra of (a) OPC and (b) CC mortars at different ages of curing

### 3.2.2. Dyfrakcja rentgenowska

Rys. 6 (a) przedstawia dyfraktogram nieuwodnionego cementu portlandzkiego. Zidentyfikowano następujące fazy: alit, belit, brownmilleryt oraz kwarc i kalcyt, wprowadzone najprawdopodobniej jako 5%-wy dodatek składników drugorzędnych. Z rys.

$$\text{C-S-H: } 0.8 \leq \text{Ca/Si} \leq 2.5, (\text{Al+Fe})/\text{Ca} \leq 0.2 \quad [1]$$

$$\text{CH: } \text{Ca/Si} \geq 10, (\text{Al+Fe})/\text{Ca} \leq 0.4, \text{S/Ca} \leq 0.04 \quad [2]$$

$$\text{AFm: } \text{Ca/Si} \geq 4, (\text{Al+Fe})/\text{Ca} > 0.4, \text{S/Ca} > 0.15 \quad [3]$$

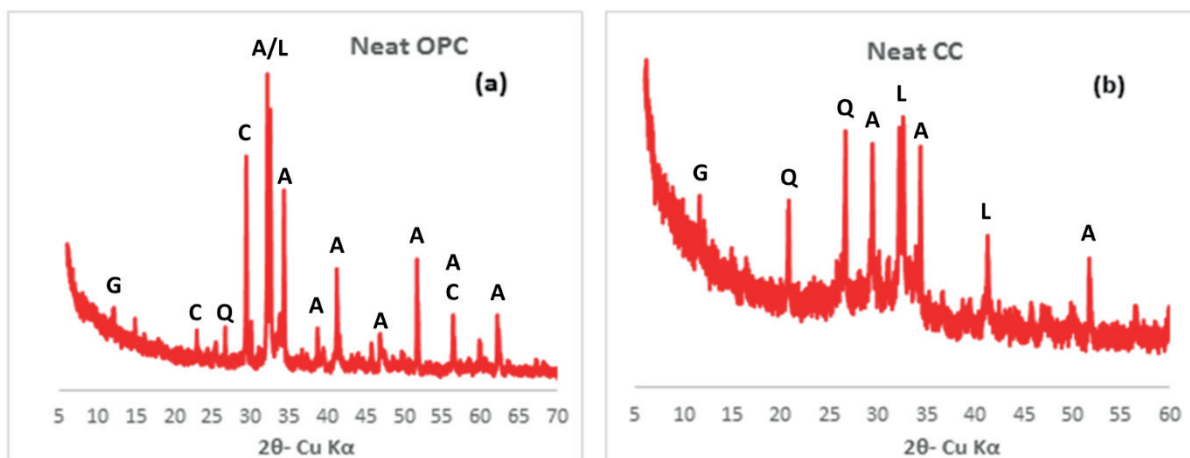
Table 3 is showing the Ca/Si, Ca/Al, (Al+Fe)/Ca and S/Ca ratios for OPC and CC based mortar samples. They are obtained from the

Tablica 3 / Table 3

MOLOWE STOSUNKI ZAWARTOŚCI PIERWIĄTKÓW W ZAPRAWACH Z CP I CW PO RÓŻNYCH CZASACH DOJRZEWANIA

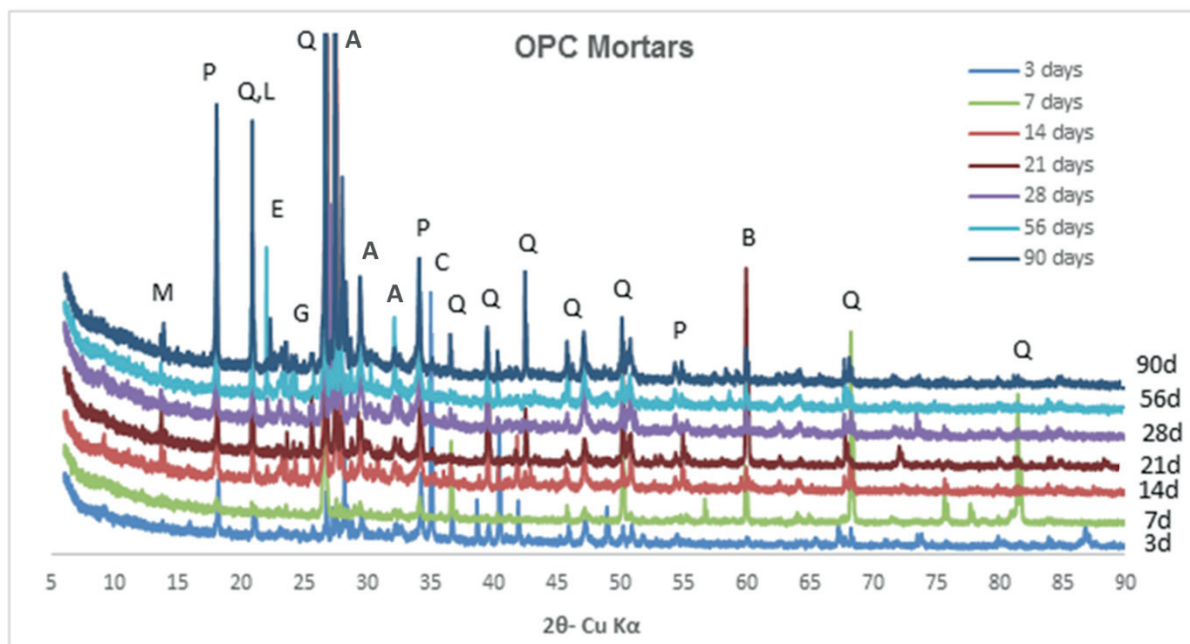
MOLAR RATIOS OF ELEMENTS IN OPC AND CC MORTARS AFTER DIFFERENT AGE OF CURING

Czas dojrzewania, dni Age of curing, days	Ca/Si		Ca/Al		(Al+Fe)/Ca		Ca/(Si+Al)		S/Ca	
	CP / OPC	CW / CC	CP / OPC	CW / CC	CP / OPC	CW / CC	CP / OPC	CW / CC	CP / OPC	CW / CC
3	0.88	0.31	2.84	0.50	0.66	2.11	0.72	0.23	0.00	0.00
7	1.69	1.64	11.55	3.21	0.22	0.31	1.47	1.08	0.03	0.05
14	3.33	1.67	15.87	3.48	0.18	0.29	1.85	1.13	0.03	0.07
21	5.19	2.45	14.83	3.81	0.16	0.48	2.15	1.63	0.02	0.07
28	2.37	1.84	11.51	2.80	0.22	1.24	2.21	1.41	0.00	0.06
56	2.54	1.38	2.71	2.57	0.37	0.64	2.04	1.19	0.00	0.00
90	3.09	1.24	2.22	2.66	0.41	0.87	1.70	1.09	0.00	0.00



Rys. 6. Dyfraktogramy cementów portlandzkiego i wielokładnikowego; Q = kwarc, L = larnit, A = alit, G = gips, C = kalcyt

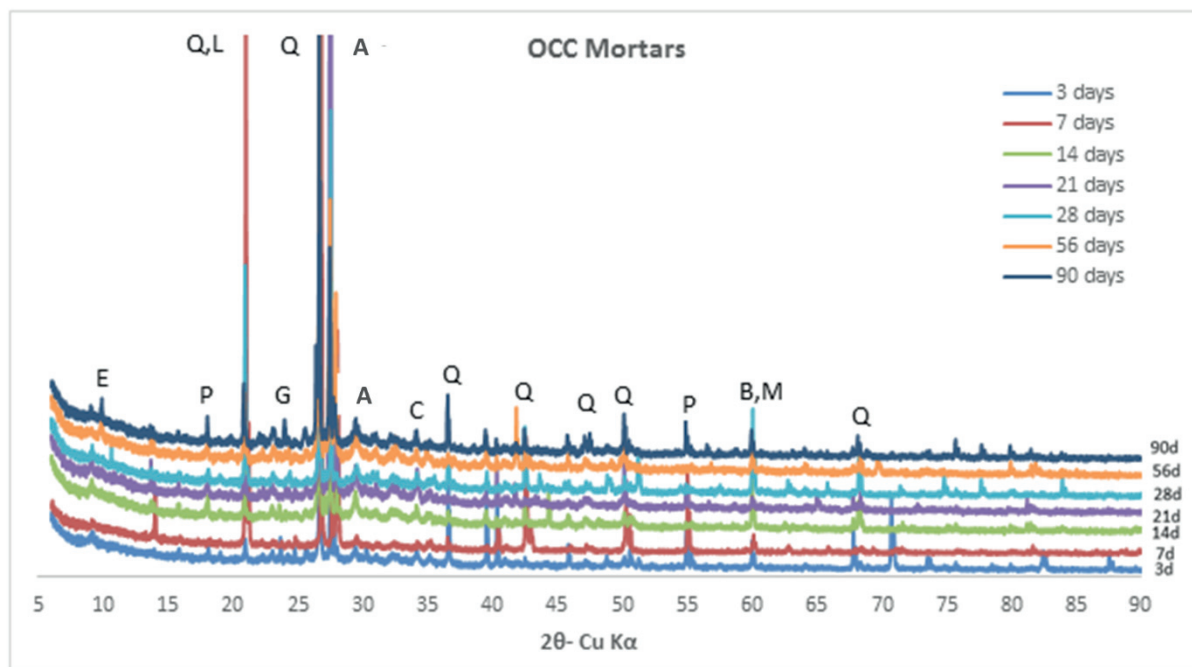
Fig. 6. XRD of neat (a) OPC and (b) CC; A = alite, L = larnite, G = gypsum, C = calcite, Q = quartz



Rys. 7. Dyfraktogramy zapraw z cementu portlandzkiego po różnych czasach twardnienia; E = ettringit, P = portlandyt, Q = kwarc, C = kalcyt, L = belit, A = alit, B = brownmillerit, M = mikroklin, G = gismondyn

Fig. 7. XRD of OPC Mortars at different ages of curing; E = ettringite, P = portlandite, Q = quartz, C = calcite, L = belite, A = alite, B = brownmillerite, M = microcline, G = gismondine



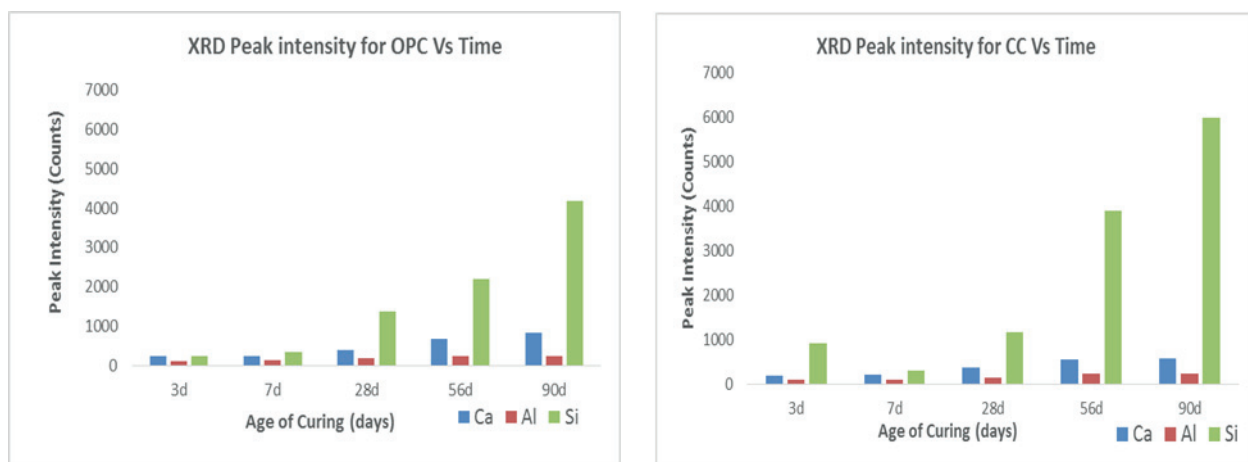


Rys. 8. Dyfraktogramy zapraw z cementu wieloskładnikowego po różnych czasach twardnienia; E = ettringit, P = portlandyt, Q = kwarc, C = kalcyt, L = larnit, A = alit, B = brownmillerit, M = mikroklin, G = gismondyn

Fig. 8. XRD of CC Mortars at different ages of curing; E = ettringite, P = portlandite, Q = quartz, C = calcite, L = larnite, A = alite, B = brownmillerite, M = microcline, G = gismondine

7 widać, że wraz ze wzrostem czasu dojrzewania zaprawy z CP zwiększa się ilość portlandytu i ettringitu. Postęp hydratacji zapraw z CP, jest szybszy w porównaniu z zaprawami z CW. Na rys. 6 (b) pokazano obecność gipsu, kwarcu, alitu i belitu w niewodnionym cemencie wieloskładnikowym. W trakcie hydratacji zapraw z CW powstają różne hydraty, przede wszystkim ettringit. Z rys. 8 można zauważyć, że wraz z czasem hydratacji w zaprawach z CW intensywności refleksów portlandytu są mniejsze w porównaniu z CP ze względu na zachodzącą reakcję pucolanową. Można również zauważyć, że w przypadku CW, z biegiem hydratacji zmniejszają się intensywności refleksów pochodzących od ettringitu powstałego w początkowym okresie. Może to być spowodowane reakcją ettringitu z  $C_3A$  obecnym w CW z utworzeniem monosiarczanu.

mass of the elemental composition from EDX results. The alumina peaks of higher intensities are identified in CC than in OPC and the Fe peaks are more predominant in the case of OPC than in CC. This also agrees with the results obtained from XRF analysis as shown in Table 2. The  $(Al+Fe)/Ca$  ratio for OPC is lower than 0.4, except after 3 days, indicating the presence of calcium hydroxide but in CC this ratio is lower than 0.4 up to 14 days – except at 3 days, and is higher than 0.4 from 21 to 90 days. This is due to the consumption of initially formed calcium hydroxide by pozzolanic reaction. The ratio  $(Al+Fe)/Ca$  higher than 0.4 also indicates the conversion of the early formation of ettringite to monosulphate.



Rys. 9. Intensywność pasm na widmie z mikroanalizy rentgenowskiej dla Ca, Al i Si w zaprawach z CP i CW

Fig. 9. XRD peak intensity of Ca, Al, and Si in OPC and CC mortars

Jest to również w dobrej zgodzie z obserwacjami mikroskopowymi i wynikami wytrzymałości na ściskanie.

Obydwie zaprawy cementowe: z CP i CW wykazują obecność tych samych faz krystalicznych, ale intensywność ich refleksów jest w dużej mierze różna. Można zauważyć, że intensywność refleksów portlandytu jest nieco większa w przypadku cementu portlandzkiego w porównaniu z cementem wieloskładnikowym. Wynika to z dodania krzemionkowych dodatków, takich jak popiół lotny i żużel, jako zamiennik CP w cemencie wieloskładnikowym.

#### 4. Wnioski

Na podstawie badań wytrzymałości i mikrostruktury zapraw z cementu portlandzkiego i wieloskładnikowego można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wytrzymałość na ściskanie cementu wieloskładnikowego jest o 34,5% mniejsza niż cementu portlandzkiego po 3 dniach, 27,8% mniejsza po 7 dniach, 10,9% mniejsza po 28 dniach i tylko 5,2% mniejsza niż cementu portlandzkiego po 90 dniach. Świadczy to o wolniejszym przyroście wytrzymałości w zaprawach z cementu wieloskładnikowego. Można to również potwierdzić na podstawie obrazów z elektronowego mikroskopu skaningowego.
2. Wodozadržność cementu wieloskładnikowego okazała się większa niż cementu portlandzkiego i wynosiła 32%. Początek i koniec czasu wiązania cementu wieloskładnikowego są dłuższe niż portlandzkiego i wynoszą odpowiednio 185 minut i 300 minut.
3. Obserwacje pod mikroskopem elektronowym wskazują na bardziej zwartą mikrostrukturę zapraw z CW w porównaniu do CP, ze względu na dodatek żużla i popiołu. Przyczynia się to do zwiększenia trwałości zapraw z CW w porównaniu z CP. W początkowym etapie tworzenie się żelu C-S-H w zaprawie z CW jest spowolnione, podczas gdy w tym czasie tworzy się większa ilość ettringitu i monosiarczanu w porównaniu z CP. Wraz z biegiem czasu dojrzewania ilość żelu C-S-H w zaprawie z CW zwiększa się, a powstający w początkowej fazie ettringit ulega stopniowej przemianie w monosiarczan.
4. Na podstawie wyników mikroanalizy rentgenowskiej określono stosunek molowy Ca/Si, Ca/Al, (Al+Fe)/Ca, Ca/(Si+Al) oraz stosunek S/Ca dla próbek zapraw z obu cementów. Stosunek Ca/Si w próbkach z CW jest mniejszy w porównaniu z CP na wszystkich etapach dojrzewania. Można to przypisać obecności popiołu lotnego i żużla w CW.
5. Analiza dyfraktogramów zaczynów wykazała, że zawartość portlandytu w próbkach z CP wzrastała wraz z czasem dojrzewania. Z kolei w próbkach zaprawy z CW ilość portlandytu stopniowo zmniejszała się w związku z zachodzącą reakcją pucolanową.

#### 3.2.2. X-ray Diffraction analysis

Fig. 6 (a) shows the XRD of OPC which consists of typical cement phases alite, larnite [belite], and contains quartz and calcite, probably introduced with 5% addition of secondary addition. From Fig. 7, it can be seen that with an increase of curing time, OPC mortars show the formation of portlandite and ettringite. It can also be noticed that OPC based mortars, hydrates at a higher rate to form different hydrated compounds, compared to OCC based mortars. Fig. 6 (b) shows the presence of gypsum, quartz, alite, and larnite in anhydrous composite cement. In CC mortars, various hydrated compounds are formed, at an early age principally ettringite. From Fig.8, it can be seen that with the increase of curing age in CC based mortars, the portlandite peaks are less predominant compared to OPC, due to consumption of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the pozzolanic reaction. It can also be noticed in the case of CC, that the early formed ettringite peaks became reduced, with progressive hydration. This is due to the reaction of ettringite with  $\text{C}_3\text{A}$  present in CC, with the formation of monosulphate. This is also in good agreement with SEM and compressive strength results.

Both cement mortars of OPC and CC are composed of almost the same crystalline phases, but the peaks intensities are largely different. As the alite, larnite [belite], calcite are the main phases present in the both cements, their peaks intensity is compared with the age of curing as shown in Fig.9. It can be noticed that Portlandite peak intensity is slightly higher in the case of OPC compared to CC. This is due to the addition of siliceous additives such as fly ash and slag as a replacement to OPC in CC.

#### 4. Conclusions

Based on the strength and microstructure investigations on OPC and CC based mortars the following conclusions can be drawn.

1. The compressive strength of composite cement is 34.5% less than OPC at 3 days, 27.8% less at 7 days, 10.9% less at 28 days and only 5.2% less than OPC at 90 days. This is an indication of delayed strength in CC based mortars. This can also be confirmed from the Back Scattered Electron images of CC and OPC at different curing periods.
2. The standard consistency of CC paste was higher than OPC paste and was found to be 32%. The initial and final setting times of CC are more than OPC and were found to be 185 minutes and 300 minutes respectively.
3. SEM analysis indicates dense microstructure in CC than OPC due to the presence of GBFS and FA. This contributes to the durability of CC than OPC. During the initial ages, the formation of CSH gel is less, while, more quantity of ettringite and monosulphate is formed in CC compared to OPC. However, with an increase in the age of curing, the quantity of CSH gel is found to increase in CC and the ettringite formed during the initial stage is transformed gradually to monosulphate.
4. From EDX test, the ionic ratio of Ca/Si, Ca/Al, (Al+Fe)/Ca, Ca/(Si+Al) and S/Ca ratio was determined for OPC and CC



## Literatura / References

1. A.A. Shubbar, H. Jafer, A. Dulaimi, K. Hashim, W. Atherton, M. Sadique, The development of a low carbon binder produced from the ternary blending of cement, ground granulated blast furnace slag and high calcium fly ash: an experimental and statistical approach. *Constr. Build Mater.* **187**, 1051-1060 (2018).
  2. C.B. Cheah, L.L. Tiong, E.P. Ng, C.W. Oo, The engineering performance of concrete containing high volume of ground granulated blast furnace slag and pulverized fly ash with polycarboxylate-based superplasticizer. *Constr. Build. Mater.* **202**, 909-921 (2019)..
  3. Indian Brand Equity Foundation (IBEF) report on cement, January 2016.
  4. P. Mhaskhe, P. D. Siwal, R. S. Ram, Report on fly ash generation at coal/ lignite based thermal power stations and its utilization in the country for the year 2017-18, Central Electricity Authority (CEA), New Delhi, India (2018).
  5. Indian minerals year book vol.II- Metals and alloys, 57th edition, Government of India, Ministry of Mines, Indian Bureau of Mines (2018).
  6. IS 16415:2015, Indian Standard Specification for Composite Cement, Bureau of Indian Standards, New Delhi.
  7. Q. Wang, P. Yan, G. Mi, Effect of blended steel slag–GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement. *Constr. Build. Mater.* **35**, 8-14 (2012).
  8. J.S. Yeung, M.C. Yam, Y.L. Wong, 1-Year development trend of concrete compressive strength using Calcium Sulfoaluminate cement blended with OPC, PFA and GGBS. *Constr. Build. Mater.* **198**, 527-536 (2019).
  9. M. Sadique, H. Al Nageim, W. Atherton, L. Seton, N. Dempster, A new composite cementitious material for construction. *Constr. Build. Mater.* **35**, 846-855 (2012).
  10. Mo, K. H., Ling, T. C., Alengaram, U. J., Yap, S. P., & Yuen, C. W. (2017). Overview of supplementary cementitious materials usage in lightweight aggregate concrete. . *Constr. Build. Mater.* 139, 403-418.
  11. X. Fu, W. Hou, C. Yang, D. Li, X. Wu, Studies on high-strength slag and fly ash compound cement. *Cem. Concr. Res.*, **30**(8), 1239-1243 (2000).
  12. N. Bouzoubaa, M.H. Zhang, V.M. Malhotra, Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cements using a coarse fly ash. *Cem. Concr. Res.* **31**(10), 1393-1402 (2001).
  13. C.D. Atiş, C. Bilim, Wet and dry cured compressive strength of concrete containing ground granulated blast-furnace slag. *Build. Environm.* **42**(8), 3060-3065 (2007).
  14. G. Li, X. Zhao, Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Cem. Concr. Comp.* **25**(3), 293-299 (2003).
  15. M.L. Berndt, Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. *Constr. Build. Mater.* **23**(7), 2606-2613 (2009).
  16. A. Gholampour, T. Ozbakkaloglu, Performance of sustainable concretes containing very high volume Class-F fly ash and ground granulated blast furnace slag. *J. Clean. Prod.* **162**, 1407-1417 (2017).
  17. L. Pu, C. Unluer, Durability of carbonated MgO concrete containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Constr. Build. Mater.* **192**, 403-415 (2018).
  18. IS 269:2015, Indian Standard Specification for Ordinary Portland Cement - specifications, sixth revision, Bureau of Indian Standards, New Delhi.
  19. IS 383:2016, Indian Standard Specification for Coarse and Fine Aggregates for concrete, Bureau of Indian Standards, New Delhi.
  20. IS 10080:1982, Indian standard specification for vibration machine for standard cement mortar cubes, Bureau of Indian Standards, New Delhi.
- mortar samples. The Ca/Si ratio of CC samples is lower compared to OPC at all ages of curing. This can be attributed to the presence of fly ash and slag in CC.
5. From XRD spectrum, it is evident that the content of portlandite in OPC samples increased with the age of curing. However, in CC mortar samples, the quantity of portlandite available is gradually reduced due to the consumption by pozzolanic activity of mineral additives.

21. IS 4031 (Part 6):2005, Indian Standard Specification for physical tests for hydraulic cement, Bureau of Indian Standards, New Delhi.
22. IS 4031 (Part 4):2005, Indian Standard Specification for Determination of consistency of standard cement paste, Bureau of Indian Standards, New Delhi.
23. K.L. Scrivener, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cem. Concr. Comp.* **26**(8), 935-945 (2004).
24. J. Tragardh, Microstructural features and related properties of self-compacting concrete. In *Self-Compacting Concrete: Proceedings of the First International RILEM Symposium held in Stockholm, Sweden 13-14 September pp. 175-186* (1999).