

# Trwałość samozagęszczalnej zaprawy ze spoiwa wieloskładnikowego pod wpływem zewnętrznych czynników chemicznych

## Durability of self-compacting mortar based on composite binder under external chemical attacks

Ammar Benguit<sup>1</sup>, Aboubakeur Boukhelkhal<sup>2,\*</sup>, Lakhdar Azzouz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Structure Rehabilitation and Materials Laboratory, University of Amar Telidji, Laghouat 03000, Algeria.

<sup>2</sup> Research Laboratory of Civil Engineering, University of Amar Telidji, Laghouat 03000, Algeria.

\*Corresponding author: A. Boukhelkhal, [a.boukhelkhal@lagh-univ.dz](mailto:a.boukhelkhal@lagh-univ.dz)

### Streszczenie

Właściwości użytkowe betonów i zapraw są szczególnie powiązane z ich składem i stosunkiem wody do cementu. Zastosowanie cementu portlandzkiego [OPC] jako spoiwa zwiększa ciepło hydratacji i koszt cementu oraz emisję CO<sub>2</sub>. Zatem użytecznym rozwiązaniem może być zastosowanie spoiwa wieloskładnikowego poprzez zmniejszenie ilości OPC i wprowadzenie dodatków mineralnych. W tym badaniu OPC częściowo zastąpiono mączką marmurową [MP] w różnych proporcjach: 5, 10, 15 i 20% i zbadano wpływ MP na trwałość zapraw samozagęszczalnych [SCM] narażonych na agresję chemiczną. Zastosowano dwa roztwory korozyjne: siarczanu sodu [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] i kwasu chlorowodorowego [HCl]. Stężenia roztworów wynosiły odpowiednio 5 i 1%. Wyniki wykazały, że zastosowanie proszku marmurowego korzystnie wpływa na poprawę odporności SCM na agresywne roztwory. Dodanie 20% MP zwiększyło odporność na działanie siarczanu sodu o 46% po 180 dniach. Stwierdzono, że stosowanie dodatku MP w zakresie od 10 do 20% zmniejsza utratę masy o 1 do 0,47%.

**Słowa kluczowe:** zaprawa samozagęszczalna, spoiwo wieloskładnikowe, środowiska agresywne, wytrzymałość, ubytek masy

### Summary

The performance of concrete / mortar is specially related to their composition and water to cement ratio. The use of Ordinary Portland cement [OPC] as binder increases the hydration heat and cost of cement and CO<sub>2</sub> emissions. So the use of composite binder by reducing the amount of OPC and introducing mineral additions can be a useful solution. In this study, OPC was partially substituted with marble powder [MP] at various percentages (5, 10, 15 and 20%) and the effect of MP on the durability of self-compacting mortars [SCM] exposed to chemical aggressions was investigated. Two aggressive solutions were used sodium sulfate [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] and hydrochloric acid [HCl]. The dosages of the solutions were 5 and 1%, respectively. The results revealed that the use of marble powder is beneficial for improving the resistance of SCM to aggressive solutions. Adding 20% MP increased the resistance against sodium sulfate attack by 46% at 180 days. Using MP with content ranged between 10 to 20% was found to reduce mass loss by 1 to 0.47%.

**Keywords:** self-compacting mortar, composite binder, aggressive environments, strength, mass loss

### 1. Wprowadzenie

Na trwałość betonu duży wpływ ma skład i właściwości jego zaprawy. W betonie samozagęszczalnym [SCC] zaprawa stanowi około 70% objętości betonu, więc jej właściwości określają zachowanie SCC w stanie świeżym i stwardniałym. W rzeczywistości dobrze wiadomo, że zaprawa wpływa na końcowe właściwości betonu, takie jak wytrzymałość na ściskanie i przyczepność. Poza tym trwałość zaprawy odgrywa ważną rolę w procesie budowy ścian murowanych. Można ją uznać za jedną z najważniejszych właści-

### 1. Introduction

Concrete durability is strongly influenced by composition and characteristics of its mortar part. In self-compacting concrete [SCC], mortar occupy about 70% of the concrete volume so its properties define the performance of SCC in fresh and hardened states. In fact, it is well known that mortar influences the final properties of concrete such as compressive and bond strengths. Besides, durability of mortar has an important role on the construction process of masonry walls. It may be considered as one of the

wości, gdyż bezpośrednio i długoterminowo wpływa ona na pracę muru (1). Jednym z najważniejszych czynników wpływających na trwałość zaprawy jest agresja chemiczna. Zniszczenie kompozytów cementowych w wyniku ich narażenia na agresję chemiczną występującą w przyrodzie, na przykład w niektórych wodach gruntowych, glebach bogatych w siarczany, ściekach przemysłowych, kwaśnych deszczach, kwaśnej mgie i wodzie morskiej, jest jedną z głównych przyczyn ograniczających żywotność elementów konstrukcyjnych budynku (2). Do najbardziej agresywnych środków chemicznych mogących mieć wpływ na trwałość konstrukcji betonowych i zapraw zaliczamy siarczany i kwasy. W rzeczywistości siarczany magnezu lub sodu reagują z wodorotlenkiem wapnia z zaczynu cementowego z ekspansywnymi i agresywnymi produktami [gips i ettringit wtórny], co prowadzi do rozwoju pęknięć oraz do osłabienia i pogorszenia matrycy cementowej (3). Najbardziej szkodliwe dla betonu roztwory kwasów to siarkowy, azotowy czy solny. Ich negatywny wpływ na konstrukcje budowlane jest szybszy i bardziej wyraźny niż atak siarczanów, nawet przy małym stężeniu (4).

Wiadomo, że wodorotlenek wapnia jest składnikiem najbardziej podatnym na ataki kwasów (5). Odpowiednie wydaje się stosowanie dodatków mineralnych, ponieważ reagują one z wodorotlenkiem wapnia i powodują zmniejszenie średnicy porów matrycy cementowej, zwiększając w ten sposób odporność na zewnętrzne ataki siarczanów i kwasów (6–10). Z drugiej strony zmniejsza to ryzyko pęknięcia związanego z ciepłem hydratacji, co prowadzi do doskonałych właściwości użytkowych zapraw i betonów w długim okresie (11–13). Stwierdzono, że recykling odpadowych proszków marmurowych i granitowych przy produkcji SCC jest korzystny, ponieważ proszek marmurowy działa jako wypełniacz, a proszek granitowy działa jako materiał pucolanowy pomimo jego małej aktywności pucolanowej (14).

W ostatnich latach w Algierii zaobserwowano rosnące zainteresowanie wykorzystaniem marmuru w budynkach w celach dekoracyjnych, ale niestety spowodowało to poważny problem środowiskowy, jakim jest wzrost ilości odpadów marmurowych. W niniejszym badaniu trwałość zapraw samozagęszczalnych [SCM] wykonanego z cementu portlandzkiego i różnych kombinacji cementu i proszku marmurowego w dwóch agresywnych środowiskach. Trwałość oceniono, badając odporność, zmiany masy i skład fazowy SCM wystawionych na działanie dwóch różnych roztworów:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HCl}$ .

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

W badaniach użyto cementu portlandzkiego CEM I 42.5 zgodnego z normą europejską EN 197-1. Proszek marmurowy [MP] używany jako drobny dodatek był produktem ubocznym cięcia, i szlifowania kamienia marmurowego. Skład chemiczny i właściwości fizyczne cementu i MP przedstawiono w tablicy 1. Rozkład wielkości cząstek określono za pomocą dyfrakcji laserowej. Wyniki pokazane na rys. 1 wskazują, że MP jest drobniejszy niż cement. Tablica 1

most important properties because it influences directly the brick layer's work in the long term (1). One of the most factors that can affected the durability of mortar is chemical attack. The deterioration of cementitious composite due to their exposure to chemical aggressions that may be found in nature, such as in some ground waters, sulphate-rich soils, industrial effluents, acid rain, acid mist, and seawater is one of the main causes that reduces the service life of building structural elements (2). Among the most aggressive chemicals that can affect the durability of concrete and mortar structures, we find the sulfates and acids. In fact, the magnesium or sodium sulfates reacts with calcium hydroxide from cement paste to form expansive and aggressive products (gypsum and secondary ettringite) which leads to development of cracks and to weakness and deterioration in cement matrix (3). Sulfuric, nitric or hydrochloric are the most harmful acid solutions to concrete. Their negative effects on building structures are faster and clearer than sulfate attack even under low concentration (4).

It is known that the calcium hydroxide is the most vulnerable component to acid attacks (5). Using mineral additions seems to be suitable, because they consume calcium hydroxide and provide pore structure refinement of cement matrix enhancing therefore the resistance to external sulfate and acid attacks (6–10). On other hand, this reduces the risk of cracking associated to the heat of hydration leading thereby to superior performance of mortars and concretes at long-term (11–13). Recycling waste powders from marble and granite wastes in the production of SCC was found to be advantageous because the marble powder acts as filler, and granite powder acts as pozzolanic material despite its small pozzolanic activity (14).

In recent years, Algeria knew a growing interest in the use of marble in the buildings for decorative purpose, but unfortunately, this has caused a serious environmental problem, which is the increase in the waste marble disposal. In this study, the durability of self-compacting mortars [SCM] made of ordinary Portland cement and different combinations of cement and marble powder in two aggressive environments was investigated. The durability was assessed by examining the resistance, mass variation and the mineralogical phases of SCM mixtures exposed to two different chemical solutions:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HCl}$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Ordinary Portland cement CEM I 42.5 that complies with the European Standard EN 197-1 was used to produce the various SCC mixtures. Marble powder used as a fine additive is a by-product of marble stone sawing, shaping, and lustration. The chemical composition and physical properties of cement and MP are presented in Table 1. Particle size distribution was determined by laser diffraction. The results shown in Figure 1 indicate that MP is finer than cement. Table 1 gives the diameter of particles that correspond to 10%, 50% and 90% of passing. This table shows

podaje średnice, którym odpowiada przepad odpowiednio 10%, 50% i 90% cząstek. Ta tablica pokazuje, że prawie 50% proszku marmurowego ma cząstki drobniejsze niż 6,5 µm, a około 50% cząstek cementu jest mniejszych niż 12,4 µm. Rys. 2 przedstawia wyniki obserwacji pokroju ziarem MP za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM]. Badanie to zidentyfikowało kształt cząstek badanego materiału i potwierdziło wyniki dotyczące rozkładu wielkości cząstek [rys. 1]. Cząstki proszku marmurowego są drobniejsze i wydają się mieć mniej kanciasty kształt niż cement.

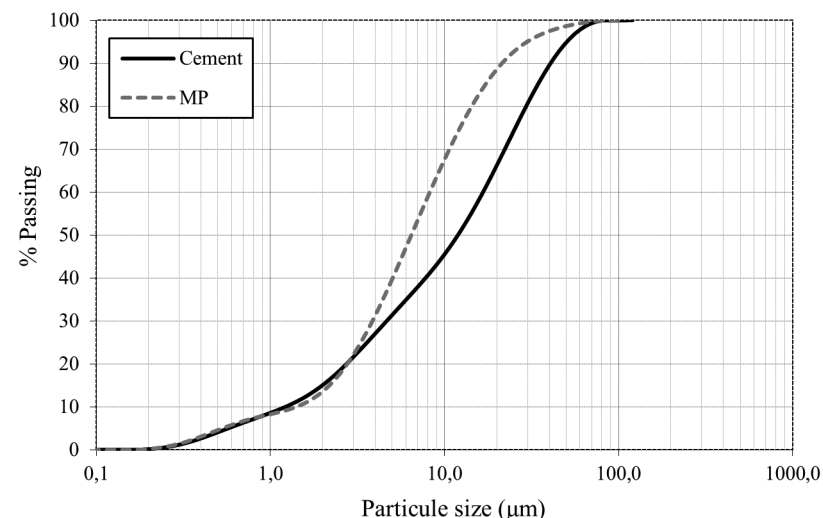
Analiza fazowa MP pokazana na rys. 3 wskazuje, że składa się on głównie z kalcytu, z pewnymi śladami kwarcu i dolomitu. Jako domieszkę chemiczną zastosowano superplastyfikator polikarboxylanowy o gęstości i pH odpowiednio 1,07 g/cm<sup>3</sup> i 8. Do produkcji zapraw jako kruszywo drobne zastosowano piasek rzeczny o maksymalnej wielkości ziarna 5 mm, gęstości 2,60 g/cm<sup>3</sup> i nasiąkliwości 0,60%. Właściwości fizyczne tego kruszywa podano w tablicy 2. Do przygotowania i pielęgnacji próbek SCM użyto wody kranowej.

## 2.2. Składy zapraw

Przygotowano i przebadano pięć mieszanek. Mieszanek bez dodatku MP wybrano jako mieszanek referencyjną, a cztery inne przygotowano z różnymi dodatkami MP: 5%, 10%, 15% i 20%. We wszystkich mieszankach stosunek piasku do zaprawy [S/M], całkowita zawartość spoiwa i stosunek wody do spoiwa [w/b] utrzymywano na stałym poziomie odpowiednio 0,5, 693 kg/m<sup>3</sup> i 0,4. W celu zapewnienia pożądanej płynności zastosowano SP z dozowaniem 0,8% masy spoiwa. Proporcje mieszanek SCM podsumowano w tablicy 3.

## 2.3. Przygotowanie i pielęgnacja próbek

Do badań trwałości wykorzystano próbki o wymiarach 40×40×160 mm. Badano odporność na działanie siarczanu sodu i kwasu solnego. Wszystkie próbki zaformowano w jednej warstwie bez zagęszczania. Po 24 godzinach próbki wyjęto z formy



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek OPC i MP

Fig. 1. Particle size distribution of OPC and MP

Tablica 1 / Table 1

## SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE OPC I MP

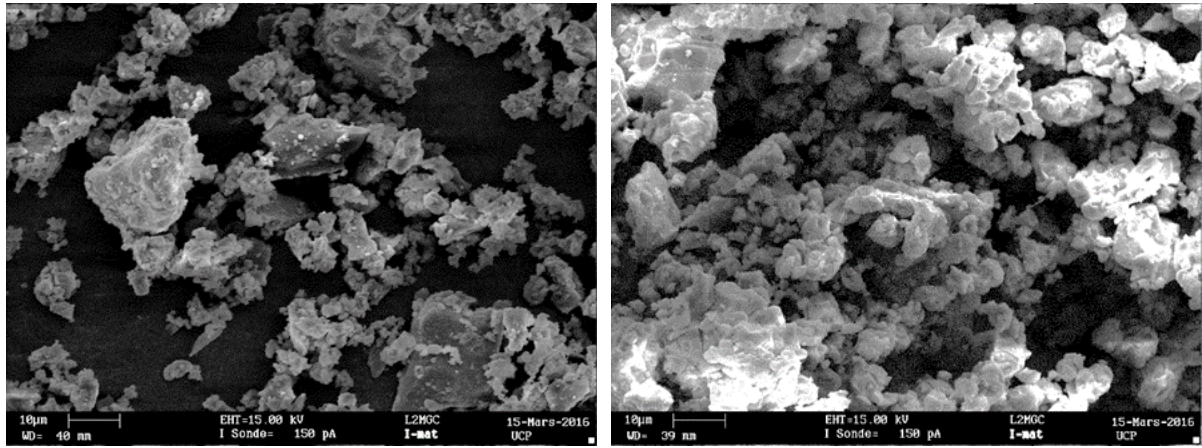
### CHEMICAL COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF OPC AND MP

| Składnik / Compound, %                     |   | OPC   | MP    |
|--|---|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                           |   | 20.14 | 0.42  |
| CaO  |   | 63.47 | 56.01 |
| MgO  |   | 2.12  | 0.12  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             |   | 3.71  | 0.13  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             |   | 4.74  | 0.06  |
| SO <sub>3</sub>                            |   | 2.67  | 0.01  |
| K <sub>2</sub> O                           |   | 0.47  | 0.01  |
| TiO <sub>2</sub>                           |   | 0.21  | 0.01  |
| Na <sub>2</sub> O                          |   | 0.69  | 0.43  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>              |   | 0.06  | 0.03  |
| Straty prażenia / Loss on ignition         |   | 1.72  | 42.78 |
| Właściwości fizyczne / Physical properties |   |       |       |
| Gęstość / Density, g/cm <sup>3</sup>       |   | 3.1   | 2.7   |
| Uziarnienie<br>Fineness                    | Powierzchnia właściwa<br>Specific surface area,<br>m <sup>2</sup> /kg | 330   | 360   |
|  | d <sub>10</sub> , µm  | 1.19  | 1.36  |
|  | d <sub>50</sub> , µm  | 12.35 | 6.50  |
|  | d <sub>90</sub> , µm  | 40.53 | 21.09 |

that, almost 50% of the MP material has particles that are finer than 6.5 µm, and the about 50% of the cement particles are smaller than 12.4 µm. Fig. 2 shows the results of the observation of the grain habit of MP using a scanning electron microscope [SEM].

This study identified the shape of the particles of the tested material and confirmed the results regarding the particle size distribution [Fig. 1]. The particles of marble powder are finer and appear to have a less angular shape than the cement.

The phase analysis of MP shown in Fig. 3 indicates that it consists mainly of calcite, and with some traces of quartz and dolomite. A polycarboxylate-based superplasticizer was used as the chemical admixture; it has a specific gravity and pH of 1.07 g/cm<sup>3</sup> and 8 respectively. The fine aggregates used for mortars was a river sand with 5 mm maximum aggregate size, specific gravity of 2.60 and absorption coefficient of 0.60%. The physical properties of this aggregate are given in Table 2. Tap water was used for mixing of SCM constituents and curing of the SCM specimens.

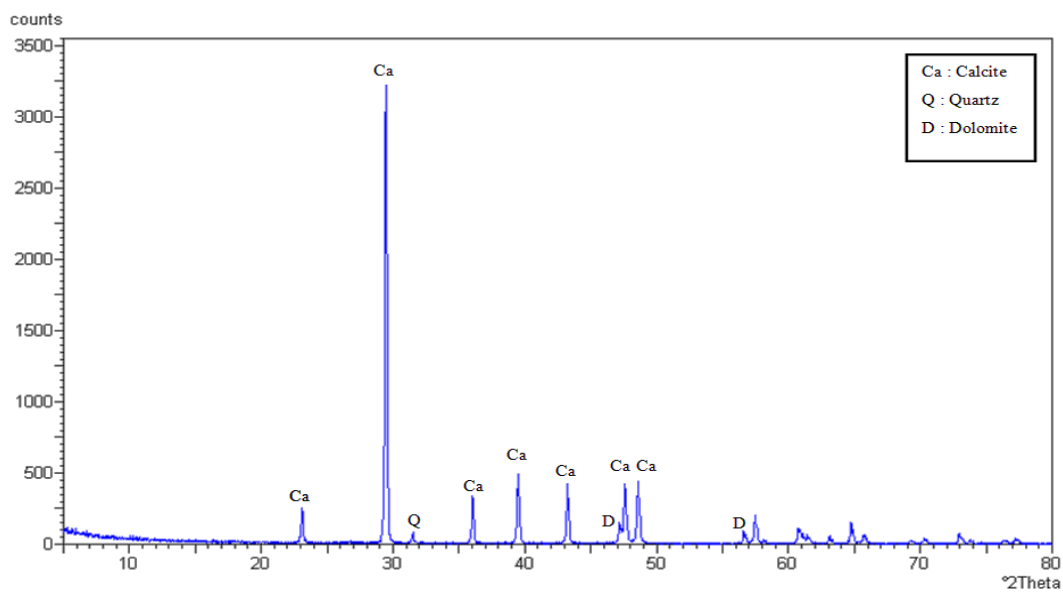


(a)

(b)

Rys. 2. Kształt cząstek: (a) cementu i (b) proszku marmurowego.

Fig. 2. Particle's shape of: (a) cement and (b) marble powder.



Rys. 3. Dyfraktogram proszku marmurowego

Fig. 3. XRD pattern of marble powder

i przechowywano w wodzie o temperaturze  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  przez 28 dni.

## 2.4. Metody

Badania trwałości przeprowadzono zgodnie z normą ASTM C1012-04 dla korozji powodowanej przez siarczan sodu i normą ASTM C 267 korozji powodowanej przez kwas solny (15, 16). W tym celu przygotowano próbki o wymiarach 40x40x160 mm i poddano je wstępnemu utwardzaniu w wodzie przez 28 dni. Następnie próbki całkowicie zanurzono w roztworach siarczanu sodu i kwasu solnego [rys. 4]. Roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miał stężenie 5% i był wymieniany co 30 dni, ze względu na wzrost pH z powodu wymywania jonów  $\text{OH}^-$  z zaprawy do roztworu. Roztwór kwasu solnego miał stężenie 1:100 [na litr wody destylowanej przypadowało 10 ml stężonego HCl] i był wymieniany co 15 dni. Aby ocenić trwałość wszystkich mieszanek, przeprowadzono następujące badania:

- wytrzymałość na ściskanie,
- zmienność masy,

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KRUSZYWA DROBNEGO  
PHYSICAL PROPERTIES OF FINE AGGREGATE

|  |      |
|--|------|
| Nasiąkliwość / Absorption coefficient, %         | 0.60 |
| Gęstość / Density, $\text{g/cm}^3$               | 2.60 |
| Gęstość nasypowa / Bulk density, $\text{g/cm}^3$ | 1.58 |

## 2.2. Mix design

A total of five mixtures were prepared and tested. Mixture without mineral addition was chosen as reference mix and four others were made incorporating different substitution levels of MP: 5%, 10%, 15% and 20%. In all of the mixtures, sand/mortar ratio [S/M], the total content of binder and water binder ratio [w/b] were kept constants at 0.5,  $693 \text{ kg/m}^3$  and 0.4, respectively. For providing the desired fluidity, a SP was used with a dosage of 0.8% by

- inspekcja wizualna,
- badanie mikrostruktury metodą XRD.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD ZAPRAW SAMOZAGĘSZCZALNYCH

MIX PROPORTIONS OF SCM

| Składnik / Compound                   |                   | Zaprawy SCM / SCM mMixtures |       |        |        |        |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------|--------|--------|--------|
|                                       |                   | 0% MP                       | 5% MP | 10% MP | 15% MP | 20% MP |
| Cement                                |                   | 693                         | 658.4 | 623,7  | 399.5  | 376.4  |
| Pył marmurowy / Marble powder         | %                 | 0                           | 5     | 10     | 15     | 20     |
|                                       | kg/m <sup>3</sup> | 0                           | 34.6  | 69.3   | 103.9  | 138.6  |
| Piasek / Sand 0/5, kg/m <sup>3</sup>  |                   | 1300                        |       |        |        |        |
| Woda / Water, kg/m <sup>3</sup>       |                   | 278.9                       |       |        |        |        |
| Superplastyfikator / Superplasticizer | %                 | 0.8                         |       |        |        |        |
|                                       | kg/m <sup>3</sup> | 5.54                        |       |        |        |        |

Próbki zapraw po wyjęciu z roztworów korozyjnych płukano trzykrotnie wodą kranową, a następnie pozostawiono do wyschnięcia na 30 minut. Wytrzymałość na ściskanie określono po okresie zanurzenia wynoszącym 0, 28, 56, 90, 180 i 65 dni. Wzrost lub spadek wytrzymałości próbek zaprawy badano, porównując wytrzymałość przed zanurzeniem [0 dni] i po zanurzeniu na 28, 56, 90, 180 i 365 dni w roztworze siarczanu. Wybrane próbki poddano kontroli wizualnej. Odporność na działanie kwasu oceniano fizycznie, mierząc zmienność masy [równanie 1]. Skład fazowy próbek przed i po agresji chemicznej badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD]. Ponadto przeprowadzono wizualną inspekcję wyglądu powierzchni zewnętrznej wybranych próbek.

$$\text{Mass variation (\%)} = \frac{M_1 - M_i}{M_1} \cdot 100 \quad [1]$$

gdzie:

$M_1$  – średnia masa próbek przed wystawieniem na działanie roztworu kwasu, g,

$M_i$  – średnia masa próbek po i czasie wystawienia na działanie roztworu kwasu, g.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Korozja powodowana przez siarczan sodu

##### Wytrzymałość na ściskanie

Rys. 5 przedstawia zmiany wytrzymałości na ściskanie zapraw w funkcji czasu zanurzenia w roztworze siarczanu sodu. Analiza wyników pokazała, że mieszanka kontrolna wykazała wzrost wytrzymałości na ściskanie o 11% po 28 dniach przechowywa-



Rys. 4. Próbki w roztworze korozyjnym

Fig. 4. Immersion of specimens in corrosive solution

weight of the binder content. The proportions of SCM mixes are summarized in Table 3.

#### 2.3. Preparation of specimens and curing

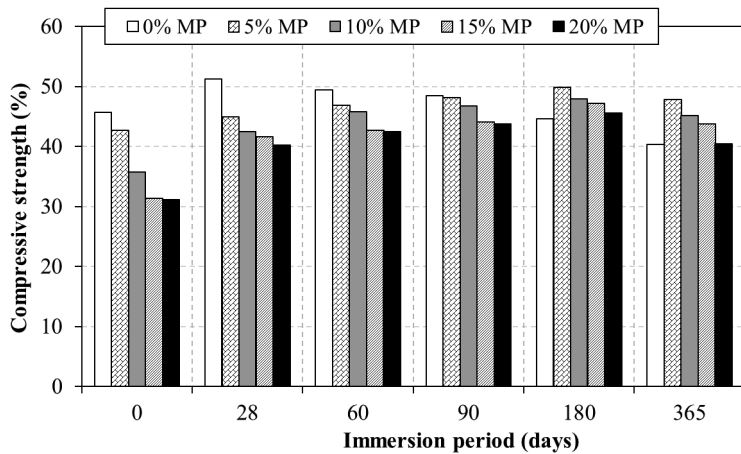
Prismatic specimens of 40×40×160 mm in sizes, were used for the durability tests: resistance to sodium sulphate attack and hydrochloric acid attack. All specimens were cast in one layer without any compaction. After 24 h, specimens were demoulded and stored in water at 21±2 °C for 28 days.

#### 2.4. Test methods

Durability tests were conducted in accordance with ASTM C1012-04 for sodium sulfate attack and ASTM C 267 for hydrochloric acid attack (15, 16). For this, prismatic specimens 40x40x160 mm, were prepared and exposed to an initial water cure for 28 days. The specimens were then completely immersed in two chemical solutions: sodium sulphate and hydrochloric acid [Fig. 4]. The Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution had a concentration of 5% and was replaced every 30 days due to the increase in pH due to the leaching of OH<sup>-</sup> ions from the mortar into the solution. The hydrochloric acid solution had a concentration of 1:100 [10 ml of concentrated HCl per liter of distilled water] and was replaced every 15 days. To assess the durability of all mixtures, the following tests were carried out:

- Compressive strength,
- mass variation,
- visual inspection,
- study of the microstructure by XRD.

After removing the mortar samples from the corrosive solutions, they were rinsed three times with tap water and then left to dry for 30 minutes. The compressive strength was determined after immersion period of 0, 28, 56, 90, 180 and 365 days. The strength gain or loss of the mortar cube specimens was investigated by comparing the strength before immersion (0 days) and after immersion (28, 56, 90, 180 and 365 days) in sulfate solution. Visual control was performed on selected specimens. The resistance to acid attack was evaluated physically by measuring the mass variation (eq 1). The mineralogical compositions of the samples before and after chemical aggression was studied by X-Ray diffraction



Rys. 5. Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw dla różnej zawartości proszku marmurowego

Fig. 5. Evolution of compressive strength of mortars with various content of marble powder

nia w roztworze korozyjnym. Jednak wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się w toku dalszego przechowywania i po 365 dniach zmniejszyła się o 12 MPa. W przypadku mieszanek zawierających MP wytrzymałość na ściskanie nadal wzrastała do 180 dni. Mieszanka zawierająca 15% i 20% MP wykazała największy wzrost wytrzymałości na ściskanie, odpowiednio 50% i 46%. Wytrzymałości na ściskanie zapraw z MP, zaczęła się zmniejszać, gdy czas ekspozycji na środowisko korozyjne przekroczył 180 dni.

Przejściowy wzrost wytrzymałości może być wyjaśniony z jednej strony postępowaniem procesu hydratacji, a z drugiej strony reakcjami pomiędzy jonami siarczanowymi  $SO_4^{2-}$  i portlandytem, uwodnionymi glinianami wapnia i fazą C-S-H, które prowadzą do tworzenia się gipsu i ettringitu [równania 2-4]. Powstające fazy wypełniają pory i prowadzi to do poprawy struktury porowatości. Spadek wytrzymałości po 180 dniach jest spowodowany dalszym powstawaniem gipsu i ettringitu wewnątrz porów, które generują naprężenia wewnętrzne i pogarszają niszczącą matrycę. W tym czasie zaczynają pojawiać się pęknięcia, a porowatość wzrasta, co przyspiesza szybkość przenikania jonów siarczanowych. W rezultacie matryca cementowa zaczyna tracić sztywność i wy-

[XRD]. In addition, visual inspection of the exterior surface appearances was performed on selected specimens.

$$\text{Mass variation (\%)} = \frac{M_1 - M_i}{M_1} \cdot 100 \quad [1]$$

where:

$M_1$  – average mass of specimens before exposure to acid solution, g,

$M_i$  – average mass of specimens after  $i$  duration of exposure to acid solution, g.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Sodium sulfate attack

##### Compressive strength

Fig. 5 shows the changes in the compressive strength of mortars as a function of immersion time in sodium sulphate solution. The analyses of results revealed that control mix showed a compressive strength gain (11%) after immersion period of 28 days. However, compressive strength decreased after 28 days and reached a reduction by 12 MPa after 365 days. For mixtures including MP, compressive strength continued to increase until 180 days. Mixture with 15% and 20% of MP exhibited the highest compressive strength gain (50% and 46%), respectively. It was observed a reduction in compressive strength of MP mixtures when immersion period exceed 180 days.

The transient increase in strength can be explained on the one hand by the progress of the hydration process and on the other hand by the reactions between sulphate ions  $SO_4^{2-}$  and portlandite, hydrated calcium aluminates and the C-S-H phase, which lead to the formation of gypsum and ettringite [Eqs. 2-4]. The formed phases fill the pores and this leads to an improvement in the porosity structure. The decrease in strength after 180 days is caused by the further formation of gypsum and ettringite inside the pores, which generate internal stresses and deteriorate the destructive matrix. At this time, cracks start to appear and porosity increases, which



Rys. 6. Wygląd próbek po 336 dniach zanurzenia w roztworze  $Na_2SO_4$

Fig. 6. Visual control of specimens after 336 days of immersion in  $Na_2SO_4$  solution

trzymałość (17). Zmniejszenie utraty wytrzymałości po wprowadzeniu MP wynika ze zmniejszenia ilości wodorotlenku wapnia w mieszankach MP, co skutkuje mniejszą objętością faz ekspansywnych.

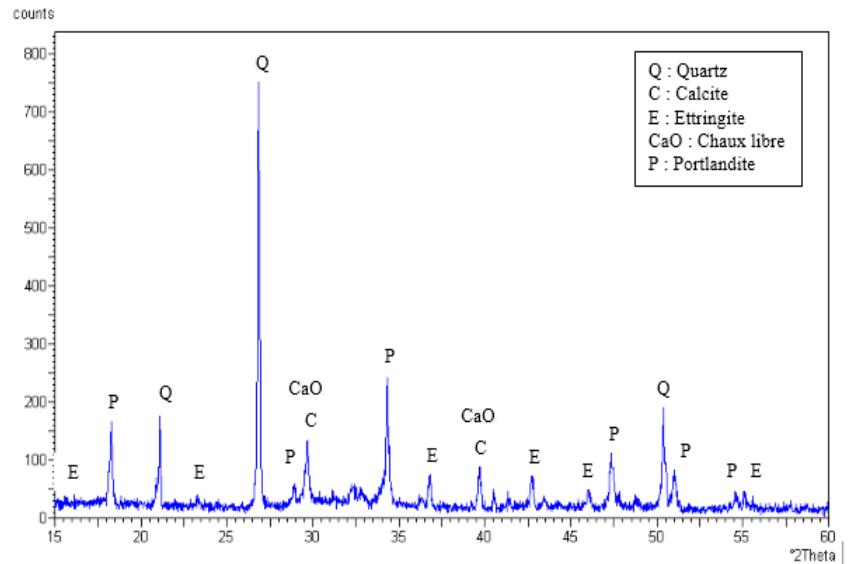
#### Kontrola wizualna

Przeprowadzono kontrolę wizualną wybranych próbek po 365 dniach zanurzenia w roztworze siarczanu sodu. Wszystkie zaprawy zanurzone w roztworze miały prawie takie same objawy. Zaobserwowano pewne pęknięcia, szczególnie w narożach i krawędziach, co prawdopodobnie wynika z faktu, że części te są narażone na dwa [krawędzie] i trzy [naroża] strumienie penetracji jonów siarczanowych, co przyspiesza ich degradację. Rys. 6 przedstawia niektóre uszkodzenia. Pojawienie się pęknięć odpowiada wzrostowi objętości zaczynu, co doprowadziło do degradacji próbek. Na powierzchni próbek zauważono również biały osad, który jest spowodowany krystalizacją gipsu powstałego w wyniku reakcji jonów siarczanowych i portlandytu.

#### Dyfrakcja rentgenowska

W tym badaniu małe kawałki zostały pobrane z powierzchni próbek, które miały bezpośredni kontakt z roztworem przez 365 dni i zostały zmielone do uzyskania drobnego proszku [ $<80 \mu\text{m}$ ]. Skład fazowy wybranych próbek SCM przed i po zanurzeniu w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pokazano na rys. 7 i 8. W przypadku rys. 7, na którym pokazano wyniki dla próbek przechowywanych w wodzie przez 28 dni, wyniki XRD wykazały obecność portlandytu i ettringitu w dużych ilościach, co jest wynikiem hydratacji cementu. Kwarc jest również obecny, co jest wynikiem zastosowania piasku rzeczno-krzemionkowego. Kalcyt występuje w bardzo małej ilości.

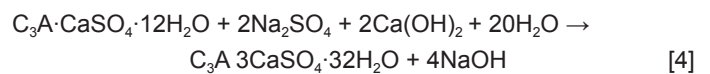
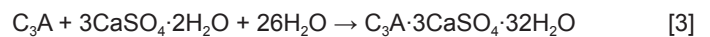
W agresywnym środowisku [rys. 8] można zauważyć, że gips i wtórny ettringit występują w dużych ilościach i jest to wynik re-



Rys. 7. Dyfraktogram zaprawy przed zanurzeniem w roztworach korozyjnych

Fig. 7. XRD pattern of mortar before immersion in corrosive solutions

accelerates the rate of sulphate ion penetration. As a result, the cement matrix starts to lose its stiffness and strength (17). The decrease in strength loss after the introduction of MP is due to the reduction in the amount of calcium hydroxide in the MP mixtures, which results in a smaller volume of expansive phases.

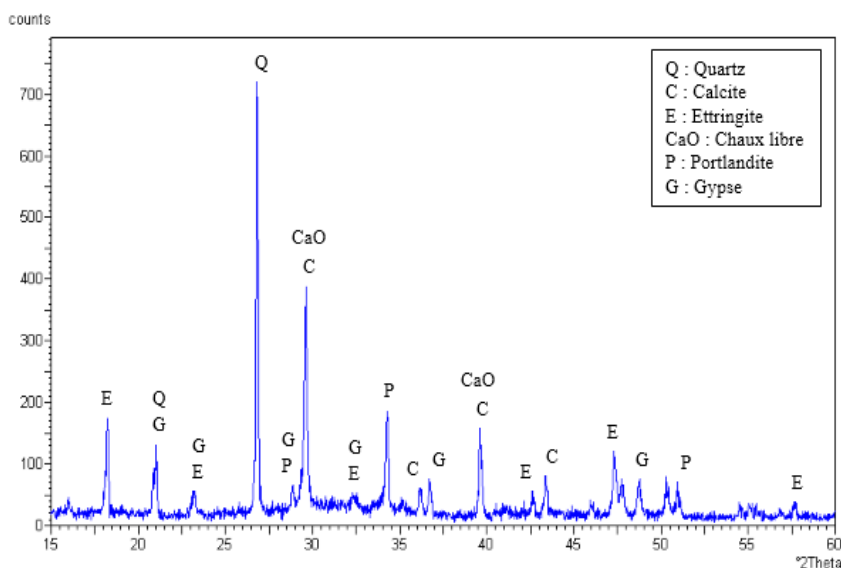


#### Visual inspection

A visual inspection of selected specimens was carried out after 365 days of immersion in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution. All mortars immersed in the solution have almost the same symptoms. It was observed some cracks and deterioration especially in corners and edges, which is probably due to the fact that these parts are exposed to two [edges] and three [corners] penetration fluxes of ions sulphate, which accelerates their degradation. Figure 6 shows some observed degradations. The appearance of cracks corresponds to the increase in paste volume led to the degradation of the specimens. A white deposit was also noticed on the surface of the specimens and is due to the gypsum formed as a result of the reaction between sulfate ions and portlandite.

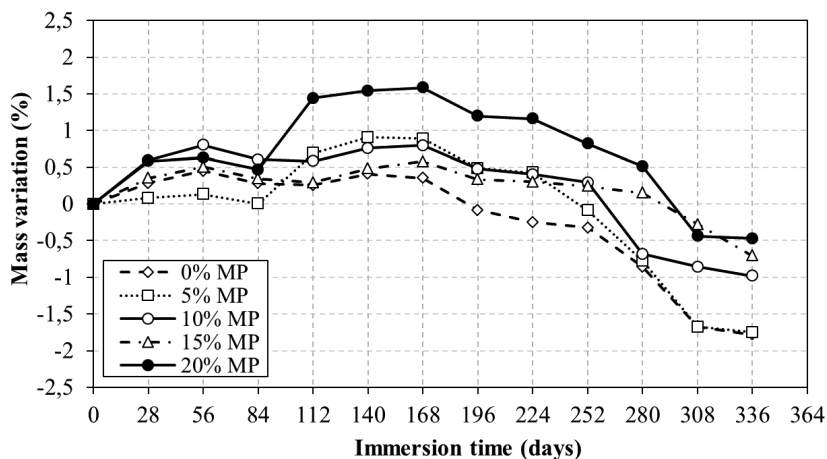
#### X-ray diffraction analysis

For this study, small bits were extracted from the samples surface that was in direct contact with the solution during 365 days and were milled until obtaining fine powder ( $<80 \mu\text{m}$ ). The latter was exposed to X-rays to get an idea about new



Rys. 8. Dyfraktogram próbki zaprawy przechowywanej w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fig. 8. XRD image after immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Rys. 9. Zmiany masy zapraw przechowywanych w roztworze kwasu solnego

Fig. 9. Mass variation of mortars exposed to HCl solution

akcji między portlandytem, glinianem trójwapiowym i fazą C-S-H a jonami siarczanowymi. W tej reakcji część ilości portlandytu została zużyta, co wyjaśnia redukcję liczby i intensywności pików portlandytu na rys. 8 w porównaniu do rys. 7.

### 3.2. Korozja pod wpływem roztworu kwasu solnego

#### Zmiany masy

Rys. 9 ilustruje zmiany masy próbek zapraw zanurzonych w 1% roztworze HCl przez 336 dni. Dla wszystkich próbek zanotowano wzrost masy do 140 dni, po upływie którego masa zaczyna spadać. Przyrost masy jest większy w przypadku mieszanin zawierających MP. Po 336 dniach próbki zapraw 0%MP i 5%MP były bardziej dotknięte korozją i wykazywały ubytek masy wynoszący 1,8%. Zwiększenie zawartości MP do 10, 15 i 20% doprowadziło do utraty masy odpowiednio 1,0; 0,7 i 0,47%. Oznacza to, że dodatek MP większy niż 5% jest bardziej korzystne dla poprawy odporności MAP na atak środowiska kwasowego. Utrata masy, która nastąpiła po 140 dniach, wskazuje na to, że zaczęło się niszczenie poprzez rozpuszczanie składników zaprawy.

Dodatek MP spowodował mniejszą utratę masy i w konsekwencji lepszą odporność na działanie HCl. W rzeczywistości MP miał więcej drobniejszych cząstek w porównaniu z OPC, co zwiększa zawartość i zmniejsza wzajemne połączenie porów, a tym samym zapobiega wnikaniu rozworu. Ponadto zmniejszenie ilości cementu zmniejsza zawartość wodorotlenku wapnia, który jest składnikiem najbardziej wrażliwym w przypadku ataku kwasu. Innym powodem, który może wyjaśnić korzystne działanie MP, jest zwiększenie zawartości węgla wapnia w mieszaninach MP, co zwiększa zdolność zapraw z MP do neutralizowania bardziej agresywnego kwasu (18). Badania wykazały, że zastosowanie mączki marmurowej jako częściowego zastąpienia drobnego kruszywa w obecności dodatków pucolanowych [pyłu krzemionkowego i metakaolinu] poprawiło wytrzymałość betonu (19).

products formed. The various mineral phases found in the powder of selected SCM specimens before and after immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  are shown in Figs. 7 and 8. For Fig. 7, in which specimens were conserved in water for 28 days, the XRD results showed the presence the portlandite and primary ettringite in large quantities, and this is the result of the hydration of cement. Quartz is also present and this is to the use of river sand with siliceous nature. Calcite is present in very small amount.

In aggressive environment (figure 8), it could be noted that gypsum and secondary ettringite are present in large quantities and this is the result of the reaction between hydrate compounds (portlandite, tricalcium aluminate and calcium silicate hydrate) and sulfate ions. In this reaction, a part of the amount of portlandite was consumed which explain the reduction of the number and intensity of portlandite peaks in figure 8 in comparison to Fig. 7.

### 3.2. Hydrochloric acid attack

#### Mass variation

Figure 9 illustrates the mass variation for samples immersed in the 1% HCl solution for 336 days. An increase in mass was observed for all mixtures up to 140 days, beyond which the mass begins to decrease. The mass gain is greater for mixtures including MP. After 336 days, mixtures 0%MP and 5%MP were more affected and showed a mass loss of 1.8%. Increasing MP content to 10, 15 and 20% led to a mass loss of 1, 0.7 and 0.47%, respectively. This means that MP percentages greater than 5% are more beneficial to improve the resistance of SCM to acid attack. The mass gain can be attributed to a certain number of factors (i): continuous hydration of cement, (ii) filling pores by adsorbed solution. The mass loss occurred after 140 days indicated that the deteriorations due to dissolution of mortar components started.

Adding MP led to lower mass loss and consequently better resistance to HCl attack. In fact, MP had more finer particles in comparison to OPC, this increases the compactness and decreases the pores interconnection and prevents infiltration of the sample. Furthermore, the reduction in the cement amount decreases the calcium hydroxide content which is the most vulnerable component in case of acid attack. Another reason can explain the best performance of MP is the presence of high content of calcium carbonate in MP mixtures which increases the ability of MP mixtures to consume more aggressive acid (18). Study conducted showed that the use of marble powder as partial replacement of fine aggregate in presence of supplementary cementitious material [silica fume and metakaolin] improved the durability parameters of concrete (19).

#### Visual inspection

Figure 10 presents visual observation that was conducted on some SCM specimens after 336 days of immersion in the 1% HCl solution. The results showed that specimens conserved their initial



## Kontrola wizualna

Na rys. 10 wygląd wybranych próbek SCM po 336 dniach zanurzenia w 1% roztworze HCl. Wyniki wykazały, że próbki zachowały swój pierwotny kształt. Na powierzchni materiału mającego kontakt z roztworem kwasu zaobserwowano brązową warstwę. Według (20) jest to spowodowane przedostawaniem się na powierzchnię zapraw chlorek wapnia. W rzeczywistości kalcyt obecny w zaprawie reaguje z kwasem solnym, tworząc chlorek wapnia zgodnie z równaniem 5.



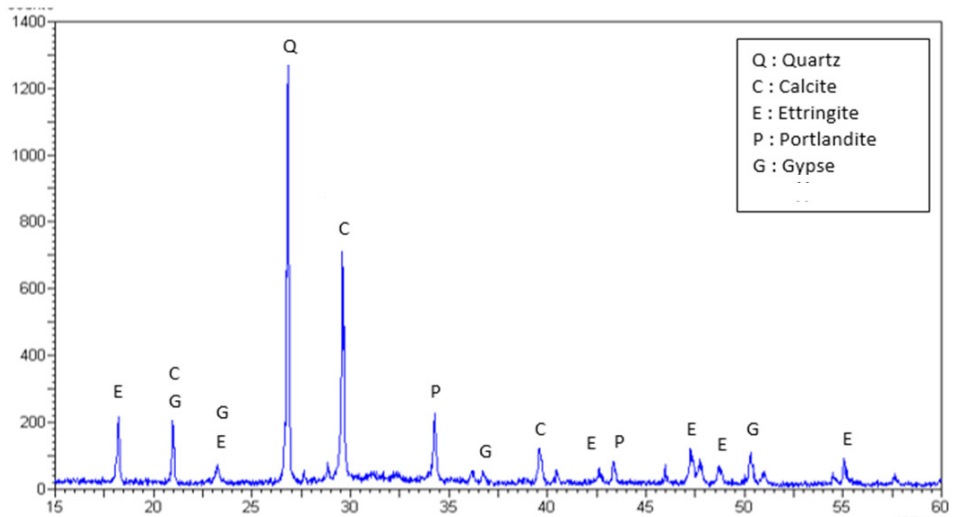
## Dyfrakcja promieni rentgenowskich

Na rys. 11 pokazano dyfraktogram zaprawy przechowywanej w roztworze kwasu solnego. W tym środowisku można zauważyć, że refleksy kalcytu są mniej wyraźne w porównaniu z dyfraktogramem na rys. 7. Potwierdziło to, że część kalcytu reaguje z HCl zgodnie z równaniem (5). Zanotowano zanik niektórych refleksów i zmniejszenie intensywności innych [portlandyt i ettringit]. Refleksy kwarcu są obecne na dyfraktogramach [rys. 7 i 11] z taką samą intensywnością, ponieważ ilość piasku rzecznoego była utrzymywana na stałym poziomie.

## 4. Wnioski

Badania przeprowadzono w celu oceny wpływu częściowego zastąpienia cementu portlandzkiego mączką marmurową na trwałość zaprawy samozagęszczalnej poddanej dwóm różnym rodzajom agresji chemicznej. Na podstawie wyników testu możemy wyciągnąć następujące wnioski.

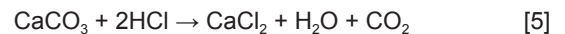
- Dodatek MP znacznie zmniejszył wpływ oddziaływania siarczuanu sodu na próbki SCM w porównaniu z referencyjnym SCM. Zwiększenie dodatku MP z 5 do 20% zmniejszyło utratę wytrzymałości o około 17 do 51%.
- Jeśli chodzi o odporność na działanie roztworu HCl, dodatek proszku marmurowego zmniejsza straty masy. Najmniejszy ubytek masy po 336 dniach przetrzymywania w roztworze miała mieszanka zawierająca 20% mączki marmurowej i cement w ilości 376,4 kg/m<sup>3</sup>. Przypisuje się to udziałowi drobnych cząstek MP, które zmniejszają porowatość i wzajemne połączenia porów, w wyniku czego przenikanie roztworu jest znacząco ograniczone.
- Na podstawie wyników można stwierdzić, że zalecany poziom zastąpienia MP wynosi 20%, zwłaszcza w agresywnym środowisku.
- Zastąpienie OPC odpadami przemysłowymi może pomóc w zmniejszeniu zużycia cementu, oszczędzaniu energii i ochronie środowiska.



Rys. 11. Dyfraktogram próbki zaprawy przechowywanej w roztworze kwasu solnego

Fig. 11. XRD pattern of mortar exposed to HCl solution

shape. It was observed a brown layer deposited on the material surface which is in contact with the acid solution. According to (20), it is due to calcium chloride which rushed to the surface of the mortars. In fact, the calcite, present in the mortar, reacts with hydrochloric acid to form calcium chloride according to the equation 5.



## X-ray diffraction analysis

The XRD pattern of mortar exposed to HCl solution is presented in Fig. 11. In this environment, it could be noted that the peaks of calcite are less pronounced in comparison to figure 7. This confirmed that a part of calcite is reacted to HCl according to equation (5). It was observed the disappearance of some peaks and decreasing the intensity of others peaks (portlandite and ettringite). Peaks of quartz are present in the diffractogrammes [Figs. 7 and 11] with the same intensity because the quantity of river sand was kept constant.

## 4. Conclusions

This study was conducted to assess the effect of partial replacement of Ordinary Portland cement by marble powder on the durability of self-compacting mortar which is subjected to two different types of chemical aggressions. Based on the test results, we can draw the following conclusions:

- MP replacement significantly reduced the impact of sodium sulphate attack on SCM specimens compared to the reference SCM. Increasing MP replacement levels from 5 to 20% reduced the strength loss by about 17 to 51%.
- Concerning the durability against HCl solution attack, the incorporation of marble powder decreases the mass loss. The mixture having 20% of marble powder and cement amount of

## Literatura/ References

1. M. Bederina, Z. Makhloufi, A. Bounoua, T. Bouziani, M. Queneudec, Effect of partial and total replacement of siliceous river sand with limestone crushed sand on the durability of mortars exposed to chemical solutions. *Constr. Build. Mater.* **47**, 146–158 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.037>
2. H. Pengfey, B. Yiwang, Y. Yan, Influence of HCl corrosion on the mechanical properties of concrete. *Cem. Concr. Res.* **35**, 584–9 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.027>
3. A. Boukhelkhal, L. Azzouz, S. Kenai, E.H. Kadri, B. Benabed, Combined effects of mineral additions and curing conditions on strength and durability of self-compacting mortars exposed to aggressive solutions in the natural hot-dry climate in North African desert region. *Constr Build Mater.* **197**, 307–318 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.233>
4. M.A. Neville, *Propriétés des bétons*, 4<sup>th</sup> ed., Eyrolles, 2000.
5. Z. Makhloufi, E.H. Kadri, M. Bouhicha, A. Benaissa, Resistance of limestone mortars with quaternary binders to sulfuric acid solution. *Constr. Build. Mater.* **26**, 497–504 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.050>
6. D.K. Ashish, S.K. Verma, Robustness of self-compacting concrete containing waste foundry sand and metakaolin: A sustainable approach. *J. Hazard. Mater.* **401**, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123329>
7. A. Boukhelkhal, S. Kenai, Assessment of fluidity retention, mechanical strength and cost production of blended cement self-compacting concrete using the concept of a performance index. *Frat. ed Integrità Strutt.* **60**, 89–101 (2022). <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.60.07>
8. D.K. Ashish, S.K. Verma, Determination of optimum mixture design method for self-compacting concrete: Validation of method with experimental results. *Constr. Build. Mater.* **217**, 664–678 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.034>
9. A. Boukhelkhal, Assessment of the behavior under conventional and high temperatures of eco-friendly self-compacting mortar containing glass and ceramic powders. *Arab. J. Sci. Eng.* **47**, 4821–4831 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13369-020-05306-8>
10. M. Tennich, M. Ben Oueddou, A. Kallel. Behavior of self-compacting concrete made with marble and tile wastes exposed to external sulfate attack. *Constr. Build. Mater.* **135**, 335–342 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.193>
11. S.K. Adhikary, D.K. Ashish, H.Sharma, J. Patel, ~Z.R.~zionis, M. Al-Ajamee, B.S. Thomas, J.M. Khatib, Lightweight self-compacting concrete: A review. *Resour. Conserv. Recycl. Adv.* **15**, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200107>
12. M. Abdulqader, H.R. Khalid, M. Ibrahim, S.K. Adekunle, M. A. Al-Osta, S. Ahmad, M. Sajid, Physicochemical properties of limestone calcined clay cement (LC3) concrete made using Saudi clays. *J. Mater. Res. Technol.* **25**, 2769–2783 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.114>
13. A. Boukhelkhal, B. Benabed, Fresh and hardened properties of self-compacting repair mortar made with a new reduced carbon blended cement. *Epa. - J. Silic. Based Compos. Mater.* **71**, 108–113 (2019). <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.19>
14. D.M. Sadek, M.M. El-Attar, A.A. Haitham, Reusing of marble and granite powders in self-compacting concrete for sustainable development. *J. Clean. Prod.* **121**, 19–32 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.044>
15. ASTM C 1012-04, Standard test methods for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution. *Annual Book of ASTM Standards* (2004).

376.4 kg/m<sup>3</sup> had the lowest mass loss at the age of 336 days. This is attributed to the contribution of fine particles in MP which reduced porosity and pores interconnection, as solution penetration was remarkably limited.

- Based on the results, the recommended MP replacement level is 20%, especially in aggressive environments.
- Replacing OPC with industrial wastes can help reduce cement consumption, save energy and protect the environment.

16. ASTM C 267, Standard test methods for chemical resistance of mortars, grouts and monolithic surfacing and polymer concretes. Annual Book of ASTM Standards (1997).
17. J. Sun, Z. Chen, Influences of limestone powder on the resistance of concretes to the chloride ion penetration and sulfate attack. *Powder Technol.* **338**, 725-733 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.041>
18. Y. Senhadja, G. Escadeillas, M. Mouli, Khelafi H, Benosman, Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. *Powder Technol.* **254**, 314–323 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.046>
19. D.K. Ashish, Concrete made with waste marble powder and supplementary cementitious material for sustainable development. *J. Clean. Prod.* **211**, 716-729 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.245>
20. M. Ghrici, S. Kenai, M. Said-Mansour, Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cem. Concr. Compos.* **29**, 542–549 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009>
21. G. Menéndez, V. Bonavetti, E.F. Irassar, Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cem. Concr. Compos.* **25**, 61–67 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00056-7)
22. L. Turanlı, B. Uzal, F. Bektas, Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. *Cem. Concr. Res.* **35**, 1106–1111 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.022>
23. B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cem. Concr. Res.* **38**, 848–860 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>