

Hydratacja cementów wieloskładnikowych zawierających popiół z trzciny cukrowej, popiół z wytlóków z trzciny cukrowej i wapien

The hydration behaviour of blended cements incorporating sugarcane bagasse ash and limestone

P. Nirmal^{1,*}, K. Chinnaraju², S. Chithra¹

¹Department of Civil Engineering, Government College of Technology, Coimbatore

²Department of Civil Engineering, College of Engineering Guindy, Anna University

*Corresponding author: P Nirmal, e-mail: pnirmal@gct.ac.in

Streszczenie

Wykorzystanie dodatków mineralnych do cementu i betonu jako częściowego substytutu cementu jest jednym z najskuteczniejszych sposobów obniżenia emisji dwutlenku węgla w produkcji cementu. Choć wcześniejsze badania nad wykorzystaniem popiołu z trzciny cukrowej, wytlóków z trzciny cukrowej [SBA] i wapienia jako częściowego substytutu cementu, zostały opublikowane, to jednak niewiele jest badań na temat ich łącznego zastosowania w cemencie. Wpływ SBA i wapienia na kinetykę hydratacji cementów mieszanych badano poprzez określenie właściwości mieszanek oraz stwardniałych zapraw uzupełnionych analizą TGA i XRD. Połączone efekty aktywności pucolanowej SBA i efektu zarodkowania wapienia w cemencie trójskładnikowym, B15L10 pozwoliły na uzyskanie największej wytrzymałości na ściskanie. Po dodaniu SBA i wapienia wyraźnie zanotowano zmniejszenie zawartości portlandytu w dwuskładnikowych i trójskładnikowych cementach mieszanych przy użyciu XRD i TGA. W zaczynie B15L10 stwierdzono około 44% zmniejszenie zawartości portlandytu w porównaniu z zaczynem kontrolnym. Dodatkowe produkty hydratacji, takie jak hemikarboaluminian i monokarboaluminian, powstają w wyniku dodania wapienia do mieszanego cementu, co sugeruje synergiczną reakcję między SBA a wapieniem.

Słowa kluczowe: popiół z wytlóków z trzciny cukrowej, spoiwa trójskładnikowe, mączka wapienna, cement mieszany, wytrzymałość, hydratacja cementu

Summary

The utilization of supplementary cementitious material [SCMs] as a partial substitution of cement is one of the most effective way to lower carbon-dioxide emissions in the cement production. Although previous research on the use of sugarcane bagasse ash [SBA] and limestone as SCMs as a partial substitution of cement has been reported. However, there is little research on their combined use in cement. The impact of SBA and limestone on the hardening and hydration property in blended cements were examined by testing properties of fresh and hardened mortars supplemented with TGA and XRD analysis. The combined effects of SBA pozzolanic reaction and limestone nucleation effect in ternary cement, B15L10 exhibits the maximum compressive strength. With the addition of SBA and limestone, a reduction in portlandite content was clearly observed in binary and ternary blended cements using XRD and TGA. B15L10 accounts for about 44 % decrease in portlandite when compared to control observed by TGA. Additional hydration products like hemikarboaluminate and monokarboaluminate are produced as an outcome of the addition of limestone in blended cement were detected by XRD which implies synergistic reaction between SBA and limestone.

Keywords: sugarcane bagasse ash, ternary binders, limestone powder, blended cement, strength, cement hydration

1. Wprowadzenie

Równowaga ekologiczna staje się istotną kwestią dla zrównoważonego rozwoju. Beton jest drugim najczęściej wykorzystywanym materiałem na Ziemi, zaraz po wodzie (1). Z dnia na dzień popyt

1. Introduction

Ecological balance is emerging as a significant issue for sustainable development. Concrete is the second most-utilized material on earth next to water (1). On daily basis cement demand is rising

na cement rośnie ze względu na szybki rozwój infrastruktury. Produkcja cementu przyczynia się do 6-7% globalnej emisji CO₂. Produkcja jednej tony cementu powoduje wytworzenie 0,65–0,95 tony CO₂ (2). Jednym ze skutecznych sposobów redukcji emisji CO₂ w przemyśle cementowym jest zamiana klinkieru portlandzkiego dodatkami mineralnymi. Przez lata dodatki takie jak metakaolin, pył krzemionkowy, popiół lotny itp., były stosowane w zastępstwie cementu nie tylko w celu zminimalizowania zawartości cementu, ale także w celu poprawy właściwości mieszanki betonowej oraz stwardniałego betonu (3). W przemyśle cementowym w Indiach powszechnie stosowano cementy z dwoma składnikami głównymi. Każdy składnik główny ma swoje zalety i wady. Poziom zastępowania klinkieru jest ograniczony gdy stosuje się jeden dodatek. Stąd, stosując więcej niż jeden składnik nieklinkierowy, negatywny wpływ jednego z nich może być kompensowany przez pozytywny wpływ innego. Jeśli taka kombinacja dodatków jest stosowana razem, spowoduje to zmniejszenie zużycia klinkieru, co doprowadzi do zrównoważonej produkcji cementu.

Włączenie popiołu z trzciny cukrowej [SBA] do materiałów budowlanych przyciągnęło wielu badaczy (4-6). Trzcina cukrowa stanowi około 21% światowych upraw roślin. Indie są drugim co do wielkości producentem trzciny cukrowej na świecie. Około 4,8 miliona hektarów gruntów rolnych w Indiach jest wykorzystywanych pod uprawę trzciny cukrowej (7). Wierzchołki trzciny cukrowej, szlam filtracyjny, wyłoki z trzciny cukrowej i melasa to cztery podstawowe produkty uboczne przemysłu trzciny cukrowej. SBA to pozostałość otrzymywana ze spalania wyłoków z trzciny cukrowej w przemyśle cukrowniczym, a każdego roku w Indiach produkuje się około 9 milionów ton popiołu z wyłoczyn (8). Na właściwości fizyczne i skład chemiczny SBA wpływają różne czynniki, w tym odmiany trzciny cukrowej, temperatura i czas spalania, czystość popiołu, miejsce zbierania popiołu, metoda chłodzenia, techniki zbierania popiołu i rozdrobnienie. SBA ma małą gęstość, znaczną zawartość krzemionki jego składowanie na otwartych składowiskach i w dużych ilościach stwarza negatywny wpływ na środowisko. Ponieważ SBA jest jednym z najczęściej wytwarzanych produktów ubocznych światowego przemysłu rolnego, obecnie nie ma konkretnego zastosowania w wielu krajach.

Na całym świecie przeprowadzono liczne badania dotyczące aktywności pucolanowej SBA, wykorzystania SBA jako składnika cementu i betonu (9-13). W tym kontekście w większości opublikowanych prac omówiono wpływ SBA na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu (14–18).

Surowy SBA nie może być stosowany bezpośrednio jako materiał pucolanowy. Wymaga on minimalnego przetwarzania. Surowy popiół z wyłoków z trzciny cukrowej składa się z cząstek takich jak gruboziarniste cząstki włókniste, drobne cząstki włókniste i drobne cząstki [4]. W poprzednich badaniach analizowano wpływ różnych technik przetwarzania na właściwości pucolanowe SBA. Morales i in. (19) opisali wpływ spalonego SBA w temperaturze 800°C i 1000°C i doszli do wniosku, że wszystkie badane próbki wykazują lepszą aktywność pucolanową. Bahurudeen i in. badali SBA przesiewany przez sito 300 µm. Zawierał on tylko spalone

due to rapid development in infrastructure. The cement production contributes for 6-7 % of global CO₂ emissions. About one ton production of cement produces 0.65 – 0.95 tons of CO₂ (2). One of the effective ways of reducing CO₂ emissions in the cement industry is by replacing Portland clinker with Supplementary Cementitious Material [SCMs]. Over the years, SCMs like fly ash, metakaolin, silica fume, and so on are employed in the replacement of cement not only to minimize cement content but also to improve the fresh and hardened behaviour of the concrete. This paper reports a study to compare the influence of silica-rich supplementary cementitious materials [slag, fly ash, and bottom ash]. Binary types of cement production have been commonly practiced in the cement industry in India. Each SCM has its own merits and demerits. The clinker replacement level is restricted due to single cementitious material replacement. Hence by using more than one SCMs, the negative effect of one SCM can be compensated by other SCM. If such a combination of SCMs is used together, it will result in reducing clinker content usage leading to sustainable cement production.

Globally, the incorporation of Sugarcane Bagasse Ash [SBA] in construction material has attracted many researchers (4-6). Sugarcane accounts for about 21 % of global crop cultivation. India is the world's second-biggest cultivator of sugarcane. About 4.8 million hectares of agricultural land in India are used for the sugarcane crop (7). Cane tops, filter mud, bagasse and molasses are the four primary byproducts of the sugarcane industry. SBA is the residue obtained from the combustion of bagasse in the sugar industry and about 9 million tons of bagasse ash is produced in India every year (8). Different factors including sugar cane varieties, temperature and duration of ignition, purity of ash, location of ash collection, method of cooling, techniques of ash collection ash and fineness affects the physical characteristics and chemical compositions of SBA. The SBA has low specific gravity, significant quantity of silica and its disposition in the open field in large volumes create a negative impact on the environment. Since SBA is one of the most widely produced by-products of the worldwide agro industry, it currently has no specific use in many nations.

Across the world, numerous research has been performed regarding the pozzolanic activity of SBA, utilization of SBA as SCMs in cement and concrete (9-13). In this context, the majority of the published paper discuss the effect of SBA on the fresh and hardened properties of various concretes (14-18).

Raw SBA cannot be employed directly in concrete as a pozzolana material. It requires minimum processing to act as pozzolanic material. Raw sugarcane bagasse ash comprise of particles like coarse fibrous particles, fine fibrous particles and fine particle (4). Previous studies have examined the influence of different processing techniques on the pozzolanic properties of SBA. Morales et al. (19) reported the effect of burnt SBA at 800 °C and 1000 °C and concluded that all incarnated samples exhibit better pozzolanicity. Bahurudeen et al. investigated SBA sieved through 300 µm sieve contains only burnt particles that are abundant in silica content and exhibit increased pozzolanic activity higher than permissible limit of 75 % strength activity index (4). Cordeiro et al. (20) examined

cząstki, które są bogate w krzemionkę i wykazują zwiększoną aktywność pucolanową, wyższą niż dopuszczalna granica 75% wskaźnika aktywności wytrzymałościowej (4). Cordeiro i in. (20) zbadali właściwości pucolanowe SBA za pomocą różnych metod mielenia i stwierdzili, że nie ma znaczącej zmiany pucolaniczności spowodowanej mieleniem. Aby zminimalizować wpływ na środowisko, konieczne jest wybranie metody przetwarzania, która zwiększa aktywność pucolanową, a jednocześnie wykorzystuje jak najmniejszą ilość energii przetwarzania.

Chusilp i wsp. (20) zanotowali, że częściowe zastąpienie cementu przez SBA do 20% nie ma negatywnego wpływu na właściwości betonu, a także stwierdzili 13% wzrost wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z mieszanką kontrolną. Setayesh Gar i in. (22) stwierdzili zwiększoną wytrzymałość na ściskanie ze względu na udoskonalenie wielkości porów związane z działaniem pucolanowym podczas włączania cementu przez SBA do 15%. Wielu badaczy stwierdziło, że 10-15% zastąpienie cementu przez SBA dawało najwyższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu ze wszystkimi innymi mieszankami (23).

Mimo że dodatek SBA poprawił wiele właściwości betonu, ma również niekorzystny wpływ na. Arif i wsp. (23) stwierdzili, że włączenie 10-15% SBA jako zamiennika do cementu prowadzi do znacznego zmniejszenia wczesnej wytrzymałości. Podobne wyniki zostały opisane przez Akkarapongtrakul i wsp. (25), że dodanie 10% SBA spowodowało 26% zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie w 7 dniu. Jagadesh i wsp. (26) również zanotowali zmniejszoną wytrzymałość na ściskanie po dodaniu SBA w 7 dniu. Reakcje między SBA a cementem mogą spowolnić reakcje hydratacji cementu, co może zmniejszyć wytrzymałość we wczesnych dniach, ze względu na mniejszą reaktywność SBA we wczesnym wieku.

Mielony wapień jest stosowany w cemencie od ponad dekady. Zwiększone przez szereg organów normalizacyjnych dopuszczalne limity zawartości wapienia w cemencie odzwierciedlają rosnące zastosowanie dodatków wapiennych jako realnej opcji dla trójskładnikowych kompozytów cementowych. Większość norm międzynarodowych, takich jak norma europejska EN 197-1-2000, norma irańska ISIRI 4220-2005, norma ASTM C150-04 i tak dalej, zezwalają na stosowanie 10-30% wapienia jako dodatku do betonu lub składnika cementu portlandzkiego wapiennego [PLC]. Dodatek wapienia do betonu wpływa na właściwości betonu poprzez efekt wypełniacza, efekt chemiczny i efekt zarodkowania, a także efekty rozcieńczenia (27).

Wpływ wapienia na hydratację cementu był badany na przestrzeni lat. Li i in. (26) zanotowali poprawę wytrzymałości na ściskanie w 7 dniu w obecności 12% wapienia z powodu efektu zarodkowania. Podczas hydratacji wapień reaguje z C_3A w cemencie, tworząc uwodnione karbogliniany wapnia, co powoduje stabilizację ettringitu i zwiększa objętość produktów hydratacji (28). Dodatek wapienia do cementu zwiększa początkową wytrzymałość na ściskanie przy skróconym czasie wiązania (29). Wapień ma wyższą powierzchnię właściwą, co zapewnia dodatkowe miejsca do szybkiej produkcji i wzrostu hydratu krzemianu wapnia, co znacznie przyspiesza pro-

the pozzolanic properties of SBA by different grinding method and reported that no significant change in pozzolanicity due to grinding. To minimize the effects on the environment, it is essential to choose a processing method that boosts pozzolanic activity which is also utilizing the least amount of processing energy.

Chusilp et al. (20) observed that partial replacement of cement with SBA upto 20% has no negative impact on the properties of concrete and also found a 13 % increase in compressive strength compared to control mix. Setayesh Gar et al. (22) reported an enhanced compressive strength due to refinement of pore size associated with pozzolanic action when incorporating cement by SBA upto 15 %. Many researcher reported that 10%-15% replacement of SBA exhibited the highest compressive strength with respect to all other concrete mixes (23).

Even though addition of SBA improved many properties of concrete, it also has adverse effect on concrete. Arif et al. (23) found that incorporating 10-15 % of SBA as replacement in cement leads to significant reduction in early strength. Similar findings were reported by Akkarapongtrakul et al. (25) by up to 20 percent by mass. Jagadesh et al (26) also observed reduced compressive strength with addition of SBA on the 7th day. The reactions between the SBA and cement can slow down cement hydration reactions, which can reduce strength in early days, because of SBA's less reactivity at early ages.

Limestone powder has been used in cement for more than a decade. Increased limestone permissible limits, by a number of standardization bodies, reflect the expanding use of limestone additives as a viable option for ternary cement composites. Most international standards such as European standard [EN 197-1-2000], Iran standard [ISIRI 4220-2005], ASTM standard [C150-04] and so on permits the use of 10-30 % limestone as a performance enhancer or in formulations for Portland Limestone Cement [PLC]. The addition of limestone in concrete influences the properties of concrete through Filler effect, Chemical effect and Nucleation effect as well as dilution effects (27).

The influence of limestone on the hydration behaviour of cement has been examined over the years. Li et al. (26) observed an improved compressive strength at 7th day in presence of 12 % limestone due to nucleation effects. During hydration, limestone reacts with C_3A in cement to form carboaluminate which results in the ettringite stabilising and improves the volume of the hydration products (28). Limestone addition in cement increases initial compressive strength with reduced setting times (29). Limestone has a higher specific area providing additional sites for the rapid production and growth of calcium silicate hydrate which considerably accelerates the calcium silicate hydration process and raises the hydration peak (30).

Reactivity of limestone is improved by substitution of aluminate based SCM to some extent. Vance et al. (31) observed synergetic interaction between limestone and metakaolin. Ternary cement incorporated with limestone and metakaolin shows higher compressive strength than control blend, in which limestone is seems

ces hydratacji krzemianu wapnia i podnosi intensywność głównego efektu egzotermicznego w toku hydratacji (30).

Reaktywność wapienia ulega pewnej poprawie dzięki wprowadzeniu do spoiwa składnika zawierającego aktywny tlenek glinu. Vance i in. (31) zaobserwowali synergiczne oddziaływanie między wapieniem a metakaolinem. Cement trójskładnikowy z dodatkiem wapienia i metakaoliny wykazuje wyższą wytrzymałość na ściskanie niż mieszanka kontrolna, w której wapień wydaje się przyspieszać wczesną hydratację cementu mieszanego. Pomimo wysokiego poziomu wymiany cementu, mieszanki trójskładnikowe oferowały większą wytrzymałość na ściskanie niż mieszanki kontrolne i binarne. De Weerd et al. (32) badali wpływ trójskładnikowych cementów kompozytowych składających się z popiołu lotnego i wapienia, w których popiół lotny dostarcza dodatkowych glinianów i wzmacnia działanie wapienia. Wytrzymałość na ściskanie cementu trójskładnikowego składającego się w 30% z popiołu lotnego i 5% wapienia jest nieznacznie lepsza lub równoważna cementowi referencyjnemu po 90 dniach.

2. Znaczenie badań

Niniejsze badanie ma na celu poznanie wpływu popiołu z trzciny cukrowej [SBA] i wapienia na hydratację cementu wieloskładnikowego. Dostępność danych na temat hydratacji cementów mieszanych z różnymi składnikami nie klinkierowymi [SCM] służy jako podstawa do produkcji cementu trójskładnikowego w przemyśle cementowym. Nie stwierdzono wystarczających badań dotyczących stosowania SBA i wapienia w cemencie trójskładnikowym, co wymaga dalszych badań na ten temat. Z oczekiwaniem, że dodatkowa ilość tlenu glinu wprowadzona przez SBA będzie oddziaływała z wapieniem, wytwarzając dodatkowe produkty hydratacji i zwiększając możliwy stopień zastąpienia cementu przez SBA i wapień. Celem pracy jest wykorzystanie SBA i kamienia wapiennego w produkcji cementu mieszanego oraz zbadanie właściwości świeżych i stwardniałych zaczynów i zapraw wytwarzanych z cementów mieszanych.

3. Program badawczy

3.1. Materiały

Surowcami wykorzystanymi w badaniach są: klinkier cementowy, popiół z trzciny cukrowej [SBA], wapień i gips naturalny. Klinkier został zmielony razem z 3,5% gipsu w laboratoryjnym młynie kulowym o pojemności 10 kg, jak pokazano na rys. 1 i jest określany jako cement odniesienia [C]. SBA został zebrany ze spółdzielni cukrowniczej Subramaniyan Siva i był suszony w temperaturze 100°C przez 24 godziny w celu usunięcia wilgoci. Suszone SBA zawierają spalone i niespalone cząstki. Przesiano je przez sito 300 µm w celu usunięcia niepożądanych cząstek. Rys. 2. pokazuje SBA użyty do produkcji cementu mieszanego. Właściwości fizyczne i chemiczne materiałów w tym badaniu przedstawiono w tabeli 1. Jeśli materiał zawiera więcej niż 70% krzemionki + tlenku żelaza + tlenku glinu, klasyfikuje się go jako puzolan naturalny zgodnie z ASTM-C618.

to accelerate the early hydration process of blended cement. In spite of a high cement replacement level, ternary blends offered greater compressive strengths than both control and binary blends. De Weerd et al. (32) studied the effect of ternary composite cements comprised of fly ash and limestone in which fly ash provides extra aluminates and enhance the effects of the limestone. The compressive strength of the ternary cement consists of 30 % fly ash and 5 % limestone is marginally better than or equivalent to reference cement at 90 days.

2. Research significance

This research investigation aims to find out the effect of SBA and limestone in blended cement in terms of assessing its hydration behaviour. The availability of data on the hydration behaviour of blended cement incorporated with various SCMs serves as the basis for ternary cement production in the cement industry. There are insufficient studies identified on the usage of SBA and limestone in ternary cement necessitates more investigation into this subject. With the expectation that the additional alumina contributed by the SBA will interact with limestone produce additional hydration products and enhances in higher degree of cement substitution by SBA and limestone. The objective of this study is to utilize SBA and limestone in production of blended cement and to study the fresh, hydration and hardened properties of cement pastes and mortars produced with blended cements.

3. Experimental program

3.1. Materials

The raw materials employed in this study are Cement clinker, Sugar Bagasse Ash [SBA], limestone and natural gypsum. The clinker was interground with 3.5 % of gypsum in laboratory ball mill of 10 kg capacity as shown in Fig. 1 and is referred to as Control [C]. SBA was collected from the Subramaniyan Siva Sugar Cooperative Society and dried at 100 °C for 24 hours in a hot air oven to remove the water content. Dried SBA contains burned and unburnt particles. They were sieved through a 300 µm sieve to remove undesirable particles. Fig. 2. shows SBA used for blended cement production. The physical and chemical properties of the materials in this study are shown in Table 1. If a material includes more than 70 % silica + iron oxide + alumina, it is classified as natural pozzolan as per ASTM-C618. The data in Table 1 showed that SBA satisfies this pozzolanicity requirement. The XRD patterns of the SBA and limestone are shown in Figs. 3a and 3b respectively. Blended cements used in this study were obtained by the intergrinding of clinker, SBA, limestone and gypsum in laboratory ball mill. On the basis of many trials, in this study the grinding time of 120 minutes was employed to obtain a fineness equivalent to cement. The SBA was sieved and ground together with other materials in a ball mill, as previously mentioned, to improve the pozzolanic activity (4). Ennore sand [Standard sand] conforming to IS 650 (1991) comprised of three different grades [Grade I, Grade



Rys. 1. Produkcja cementu mieszanego w młynie kulowym

Fig. 1. Production of blended cement in ball mill

Dane zawarte w tabelicy 1 pokazują, że SBA spełnia ten wymóg. Dyfraktogramy SBA i wapienia pokazano odpowiednio na rys. 3a i 3b. Cementy mieszane użyte w niniejszej pracy otrzymano w wyniku przemiału klinkieru, SBA, wapienia i gipsu w laboratoryjnym młynie kulowym. Na podstawie wielu prób, w niniejszym badaniu zastosowano czas mielenia wynoszący 120 minut, aby uzyskać stopień rozdrobnienia równoważny cementowi odniesienia. Jak wspomniano wcześniej, SBA przesiano i zmieszano razem z innymi materiałami w młynie kulowym w celu poprawy aktywności pucolanowej (4). Jako drobne kruszywo zastosowano piasek Ennore [piasek standardowy] zgodny z IS 650 (1991) składający się z trzech różnych gatunków [klasa I, klasa II i klasa III o rozmiarach odpowiednio od 1 mm do 2 mm, 0,5 mm do 1 mm i 0,09 mm do 0,5 mm]. Woda pitna z laboratorium służyła do produkcji zaczynów i zapraw cementowych.

3.2. Składy mieszanek

Do badań przygotowano trzy główne grupy próbek: cement kontrolny, cementy dwuskładnikowe i cementy trójskładnikowe. W mieszankach dwuskładnikowych SBA i wapień zastępują odpowiednio 10% cementu kontrolnego. W mieszankach trójskładnikowych cement kontrolny zastępowany jest różnymi składami SBA i wapienia. Składy cementów pokazano w tabelicy 2.

3.3. Przygotowanie próbek

Zaprawy wykonano z cementu, piasku i wody w proporcjach 1 : 3 : 0,4 i zaformowano w formach walcowych o średnicy 70,6 mm. Po za-



Rys. 2. Popiół z wytłoków z trzciny cukrowej

Fig. 2. Sugarcane bagasse ash

II, and Grade III with sizes ranging from 1 mm to 2 mm, 0.5 mm to 1 mm, and 0.09 mm to 0.5 mm, respectively] was used as fine aggregate. Potable water from the laboratory was used to make pastes and cement mortars.

3.2. Mix proportion

Three major groups can be made up of the experimental matrix such as the control, binary blends, and ternary blends. In the binary blends, SBA and limestone replace 10 % of control cement, respectively. In the ternary blends, various composition of SBA and limestone replace the control cement. The different blended cements that were tested are listed in Table 2.

3.3. Specimens preparation

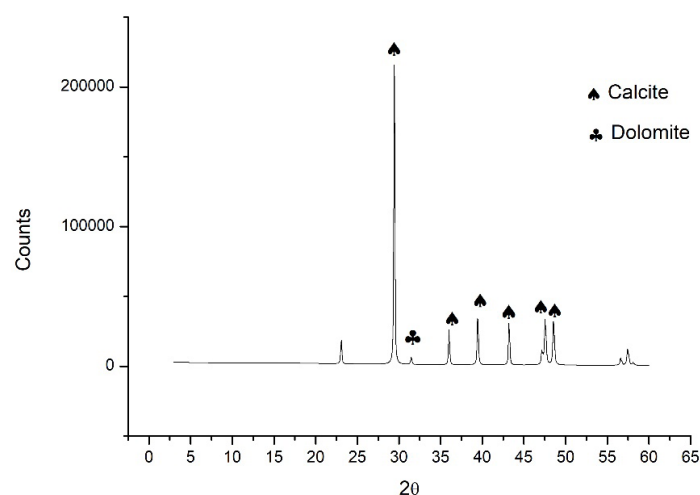
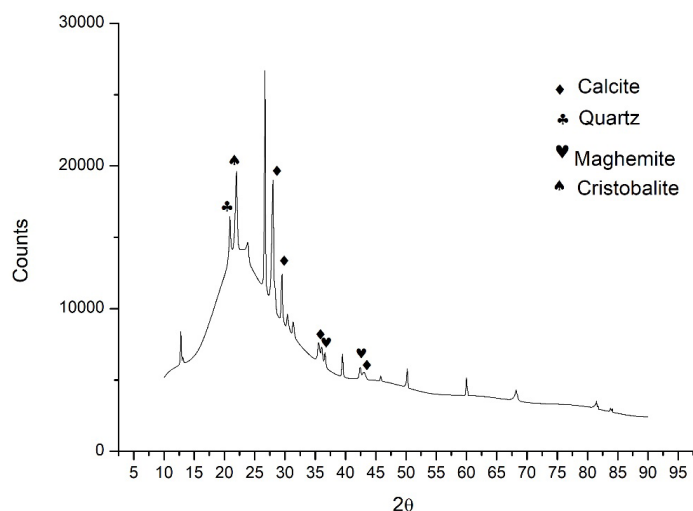
Mortar mixes made with cement: sand: water in the ratio of

Tabela 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE SUROWCÓW

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF RAW MATERIALS

	Cement kontrolny Control Cement	SBA	Wapień / Limestone
Powierzchnia wg. Blaine'a / Blaine surface, m ² /kg	280	520	350
Gęstość / Density, g/cm ³	3.13	1.95	2.65
Skład chemiczny / Chemical Composition, %			
SiO ₂	21.4	72.5	2.54
Al ₂ O ₃	3.1	15.56	0.67
CaO	63.5	3.95	0.38
Fe ₂ O ₃	2.3	3.87	0.38
MgO	1.2	-	0.42
SO ₃	0.23	1.54	<0.01
P ₂ O ₅	-	3.11	-
K ₂ O	0.13	4.82	-
Straty prażenia / LOI	1.2	8.26	42.46



Rys. 3a. Dyfraktogram SBA

Fig. 3a. XRD pattern of SBA

formowaniu przechowywany w warunkach laboratoryjnych przez 24 godziny, następnie wyjęto z form i utwardzono w wodzie do dnia badania. Wytrzymałość zaprawy cementowej na ściskanie określano po 3, 7 i 28 dniach utwardzania.

W celu opisanie hydratacji i mikrostruktury zaczyny o stosunku wodno-cementowym 0,4 przygotowano w aparacie Le'Chateliera do badania stałości objętości, jak pokazano na rys. 4a., a następnie próbki sproszkowano w moździerzu agatowym po określonych czasach hydratacji. Hydratację zatrzymano w określonym dniu badania poprzez wymianę rozpuszczalnika przy użyciu acetonu. Sproszkowane próbki o wielkości cząstek mniejszej niż 45 μm przechowywano w plastikowych fiolkach, jak pokazano na rys. 4b, i wykorzystano do analizy mikrostruktury.

3.4. Procedura badania

Za pomocą kolby Le'Chateliera zgodnej z normą indyjską (33) zmierzono ciężar właściwy mieszanych cementów. Aparat Vicata z bolcem o średnicy 10 mm, igłą o średnicy 1 mm i igłą z pierścieniem o średnicy 5 mm służył do pomiaru konsystencji (34) oraz czasów początku i końcową wiązania (35) zgodnie z normą indyjską. Stałość objętości cementów określono metodą Le'Chateliera zgodnie z normą indyjską (36) w celu zmierzenia rozszerzalności zaczynu cementowego. Pomiary urabialności zaprawy cementowej o stałym stosunku woda-cement wynoszącym 0,4 oceniono zgodnie z normą ASTM (37).

Wytrzymałość zaprawy na ściskanie mierzono zgodnie z normą indyjską (38). Dla każdej mieszanki zaformowano dziewięć próbek sześciennych o boku 70,6 mm i zbadano je po 3, 7 i 28 dniach utwardzania w wodzie.

Analizę termogravimetryczną [TGA] przeprowadzono na 5 mg sproszkowanej próbce umieszczonej w tyglu z Al_2O_3 przy użyciu aparatu Shimadzu DTA - TGA 60 przy szybkości grzania wynoszącej 20°C/min. Zmierzono ubytki masy między 40 a 1000°C w celu zidentyfikowania zawartości fazy C-S-H, ettringitu, portlandytu i węglanów (39, 40).

Rys. 3b. Dyfraktogram wapienia

Fig. 3b. XRD pattern of limestone

1 : 3 : 0.4 were cast in 70.6 mm cube moulds. After casting, stored in laboratory condition for 24 hours, then demolded and cured in a water bath until the date of testing. Compressive strength of cement mortar are determined at 3, 7 and 28 days of curing.

For hydration and microstructure characterization, samples were prepared in Le'Chatelier's soundness test apparatus with a water cement ratio of 0.4 as displayed in Fig. 4. and then the samples were powdered in an agate mortar at the specified age. The hydration was stopped on a specific day of testing via solvent exchange using acetone. Powdered samples with a particle size less than 45 μm were stored in plastic vials as shown in Fig. 4 and were used for microstructure analysis.

3.4. Test Procedure

Using a Le'Chatelier's flask in accordance with Indian Standard (33), the specific gravity of blended cements was measured. Vicat apparatus with 10 mm dia. plunger, needle of 1 mm diameter and a needle with angular arrangement of 5 mm in diameter was used to measure the consistency (34) and the initial and final setting times (35) as per Indian standard. Soundness test was performed using the Le'Chatelier's method in accordance with Indian standard (36)

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MIESZANEK

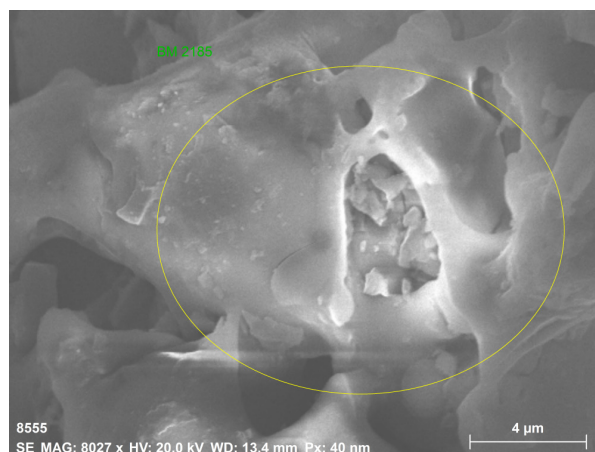
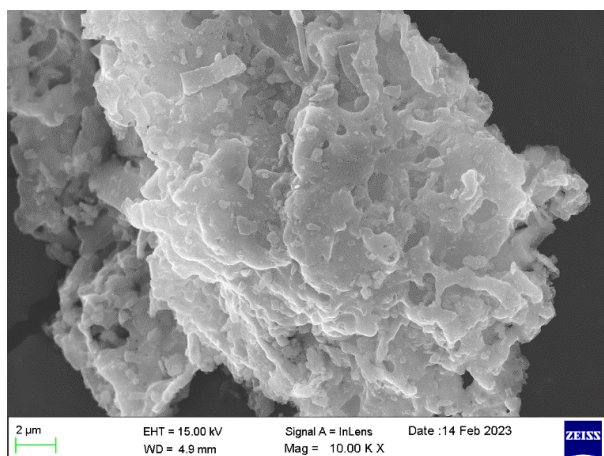
MIX PROPORTIONS

Oznaczenie mieszanki Mix Name	Cement	SBA	Wapień / Limestone
	Zawartość / Content, %		
C	100	-	-
B10	90	10	-
L10	90	-	10
B10L10	80	10	10
B10L15	75	10	15
B10L20	70	10	20
B15L10	75	15	10
B20L10	70	20	10

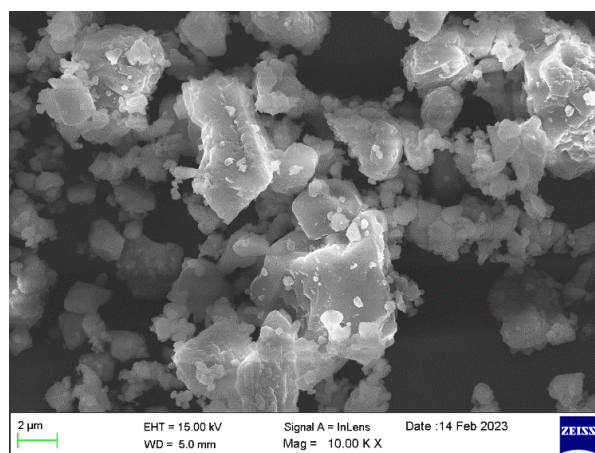
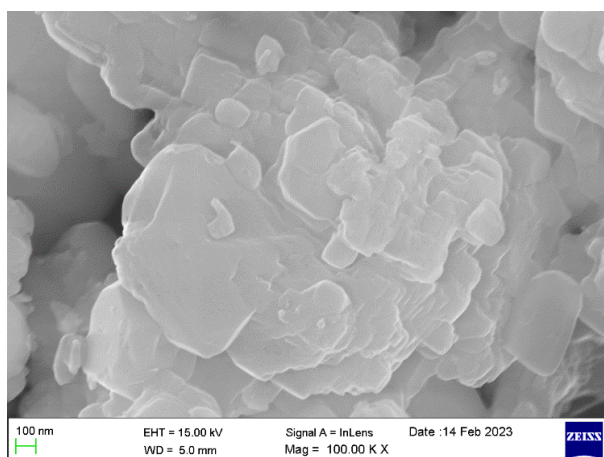


Rys. 4. Przygotowanie próbek do badań mikrostruktury

Fig. 4. Samples preparation for microstructure studies



(a)



(b)

Rys. 5. Obrazy SEM a) SBA i b) wapienia

Fig. 5. SEM images of a) SBA and b) limestone

Analizę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera [FTIR] wykonano przy użyciu spektrometru Perkin Elmer dla próbek proszkowych o masie 10 mg. Sproszkowane próbki do analizy FTIR przygotowano przez zmielenie uwodnionej próbki z KBr w moździerzu agatowym. Pomiar wykonano w zakresie liczb falowych $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ przy maksymalnej rozdzielczości $0,09 \text{ cm}^{-1}$.

to measure expansion of the cement paste. Measurements of the workability of cement mortar with fixed water-cement ratio of 0.4 were assessed in accordance with ASTM standard (37).

Compressive strength of mortar cubes were measured using CTM in accordance with Indian standard (38). For each blend, nine 70.6 mm cube specimens were casted and examined after 3, 7 and 28 days of curing in water bath.

Analizę XRD przeprowadzono przy użyciu Rigaku i Mini Flex 600 na próbce proszkowej na obrotowym stoliku z krokiem $0,1^\circ 2\theta$ i czasem zliczania 30 s.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Badania mineralogiczne SBA i wapienia

Skład fazowy popiołu z wytlóków z trzciny cukrowej określono techniką XRD. Dyfraktogram SBA zawiera refleksy kwarcu, kalcytu, maghemitu i krystobalitu z wyraźnym podniesieniem tła w zakresie od 15° do $30^\circ 2\theta$, co sugeruje obecność amorficznej krzemionki. Ponadto stwierdzono, że uzyskane wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami (41). Oczywiście jest, że SBA, który ma wysoką zawartość krzemionki amorficznej, jest użytecznym składnikiem cementów mieszanych. Rys. 5a i 5b pokazują obrazy SEM SBA i wapienia. Stwierdzono, że SBA zawiera nieregularne cząstki o porowatej teksturze. Właściwości reologiczne zaprawy z cementu mieszanego SBA są z tego względu gorsze. Dyfraktogram wapienia zawiera refleksy kalcytu oraz słabe refleksy dolomitu. Stwierdzono, że wapień ma kanciaste i krystaliczne cząstki o gładkiej teksturze. Podobne wyniki uzyskali inni autorzy (42, 43).

4.2. Gęstość

Gęstość cementu mieszanego zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości SBA (44) i wapienia. Można to wytłumaczyć małą gęstością SBA i wapienia w porównaniu z klinkierem. Gęstość cementów zmniejsza się z 3,13 do 2,85 g/cm³, jak pokazano w tabelicy 3. Gęstość dwuskładnikowego i trójskładnikowego cementu mieszanego jest mniejsza niż cementu odniesienia.

4.3. Wodozadržność i czas wiązania

Tabela 3 przedstawia wynik badania wodozadržności [konsystencji normowej] i czasu wiązania mieszanych cementów. Rys. 6. pokazuje różnice w wodozadržności i czasie wiązania mieszanych cementów. Wraz ze wzrostem zawartości SBA następuje zwiększenie wodozadržności cementu. Wynika to z dużej powierzchni SBA, co prowadzi do absorpcji większej ilości wody (45). Wodo-

Thermogravimetric analysis [TGA] was carried out on 5 mg powdered sample placed in Al₂O₃ crucibles using Shimadzu simultaneous DTA - TGA 60 model and heated at a rate of 20 °C/min. Mass losses between 40 and 1000 °C were measured to identify the amounts of C-S-H, ettringite, portlandite and carbonates present (39, 40).

The Fourier transform infrared spectroscopy [FTIR] analysis using Perkin Elmer spectrometer was done on 10 mg of the prepared powdered sample. Powdered sample for FTIR analysis prepared by grinding hydrated sample with KBr in agate mortar. The measured range of wavenumbers was 400 – 4000 cm⁻¹ with a maximum resolution of 0.09 cm⁻¹.

XRD analysis using Rigaku & Mini Flex 600 was done on powdered sample placed on a rotating stage with a unit step size of $0.1^\circ 2\theta$ per 30 s.

4. Results and discussion

4.1. Mineralogical examination of SBA and limestone

Mineralogical composition of bagasse ash was assessed by XRD technique. The SBA's XRD pattern exhibit quartz, calcite, maghemite and cristobalite peaks with a notable rise from 15° to $30^\circ 2\theta$, which suggests existence of amorphous silica. Additionally, it is found that the current findings are consistent with past research work (41) It is evident that SBA, which has a high amorphous silica content, is a useful addition to SCMs in blended cement concrete. Figs. 5a and 5b show SEM images of SBA and limestone. The SBA was found to have the irregular particles with porous texture. The rheological characteristics of the SBA blended cement are negatively by these particles. The XRD pattern of limestone exhibits calcite peaks along with less amount of dolomite. Limestone found to have angular and crystalline particles with smooth round texture. Similar results have been observed by other authors(42, 43).

4.2. Density

Specific gravity of blended cement decreases with increase in SBA (44) and limestone content. This can be explained by SBA

Tablica 3 / Table 3

RÓŻNICE W CIĘŻARZE WŁAŚCIWYM, KONSYSTENCJI WZORCOWEJ, CZASIE WIĄZANIA, SOLIDNOŚCI I ROZPŁYWIE CEMENTÓW I ZACZYNÓW
VARIATION IN SPECIFIC GRAVITY, STANDARD CONSISTENCY, SETTING TIME, SOUNDNESS AND FLOW VALUE OF CEMENTS AND PASTES

Cement	Gęstość Density, g/cm ³	Wodozadržność Standard consistency, %	Czas wiązania / Setting Time, min		Stałość objętości Expansion, mm	Rozpływ Flow value, mm
			Początku / Initial	Końca / Final		
Kontrolny Control	3.13	30	110	250	0.96	145
B10	2.92	37	180	380	1.25	141
L10	3.07	28	90	230	1.16	153
B10L10	2.95	33	150	360	1.36	148
B10L15	2.96	31	120	320	1.45	150
B10L20	2.92	30	135	340	1.48	155
B15L10	2.91	35	170	370	1.46	145
B20L10	2.85	36	180	390	1.48	142

żądność cementu trójskładnikowego wzrosła z 33% do 36% wraz ze wzrostem zawartości SBA. Jest to prawdopodobnie związane z porowatą mikrostrukturą SBA, jak zaobserwowano na obrazie SEM, która umożliwia absorpcję większej ilości wody, co skutkuje zwiększoną wodożądnością cementu. Jednak wraz ze wzrostem zawartości wapienia wodożądność zmniejsza się ze względu na krępy i kanciasty kształt ziaren wapienia. Zastąpienie klinkieru kamieniem wapiennym przyspiesza czas wiązania. Wraz ze wzrostem udziału SBA w cemencie mieszanym, czas wiązania uległ opóźnieniu. Opóźnienie w czasie wiązania z dodatkiem SBA wynika z hydratacji krzemianów (46). Stwierdzono, że trójtlenek siarki obecny w SBA wydłuża czas wiązania mieszanych cementów dwuskładnikowych i trójskładnikowych z SBA (47). Ganesan i wsp. (17) dokonali podobnych ustaleń dotyczących twardnienia zaczynów cementowych zawierających popiół z trzciny cukrowej. Mieszanek trójskładnikowych B20L10 miały najdłuższe czasy wiązania, podczas gdy L10 miała najkrótsze czasy wiązania. Maksymalny wzrost czasu początku i końca wiązania, w porównaniu do cementu odniesienia, wynoszący 70 minut i 140 minut zanotowano dla B20L10. Maksymalne skrócenie czasu wiązania w mieszance trójskładnikowej stwierdzono dla B10L15 i dalszy wzrost zawartości wapienia powyżej 15% opóźnia czas wiązania ze względu na efekt rozcieńczenia.

4.4. Stałość objętości

Stałość objętości cementu jest badana w celu określenia odporności cementu na niekontrolowaną ekspansję. Wpływ dodatku SBA i wapienia na stałość objętości przedstawiono w tablicy 4. Ekspansja cementu kontrolnego była najmniejsza spośród wszystkich innych mieszanek cementowych. Wyniki wykazały, że wszystkie zmiany objętości cementów mieszanych były mniejsze niż 10 mm, w granicach dopuszczalnych określonych w IS 12269:2013 (36).

4.5. Urabialność

Rozpływ zapraw cementowych przedstawiono w tablicy 4. Rozpływ zapraw z cementów mieszanych zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości SBA i wzrastała wraz ze wzrostem zawartości wapienia. Rozpływ zaprawy kontrolnej wynosi 145 mm. Zwiększenie zawartości SBA z 10 do 20% w mieszance trójskładnikowej powoduje zmniejszenie wartości rozplwy ze 148 mm do 142 mm. W porównaniu z zaprawą odniesienia, SBA wymaga dodatkowej wody do utrzymania konsystencji ze względu na nieregularną morfologię, nadmiernie porowatą mikrostrukturę i nasiąkliwość SBA (48). Wartość rozplwy wzrasta ze 148 mm do 155 mm przy zwiększeniu udziału wapienia od 10 do 20% w cemencie trójskładnikowym, co wynika z gładkiej tekstury i krępego kształtu ziaren wapienia, co zapewnia mniejszą siłę tarcia między cząstkami i poprawia urabialność.

4.6. Wytrzymałość na ściskanie

Rys. 7 przedstawia wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych dojrzewających przez 3, 7 i 28 dni. W przypadku B10 po 3 dniach wytrzymałość na ściskanie jest mniejsza niż wytrzymałość zaprawy odniesienia ze względu na małą reaktywność SBA.

and limestone's low relative density when compared with clinker. Density of blended cement decreases from 3.13 to 2.85 g/cm³ as shown in Table 3. Density of binary and ternary blended cement is less than control.

4.3. Standard consistency and setting time

Table 3 shows the result of standard consistency and setting time of blended cements. Fig. 6. displays variations in consistency and setting time of blended cements. There is an increase in the consistency of mortars as the SBA content increases. This is due to the high surface area of SBA leading to absorption of more water (45). The consistency of ternary cement increased from 33 % to 36 % with an increase in the SBA content. This is possibly related to the porous microstructure of SBA, as observed in SEM image, which allows absorption of more water, resulting in increased consistency of blended cement. But with increase in limestone content, consistency decreases because of the spherical and angular shape of limestone grains which requires less water for producing paste. Replacement with limestone accelerates the setting time and with increase in SBA in blended cement, setting time was retarded. Delay in setting time with addition of SBA is due to silicate hydration (46). Sulfur trioxide present in SBA is found to increase the setting time of SBA blended binary and ternary cements (47). Ganesan et al (17) made similar findings regarding the setting behaviour of cement pastes containing bagasse ash. The ternary blend B20L10 had the longest setting times, while L10 had the shortest setting times. Maximum increase in initial and final setting times of 70 minutes and 140 minutes was observed in B20L10 compared to control. Maximum shortening of setting time in ternary blend was identified for B10L15 and further increase in limestone content beyond 15 % delay the setting time due to dilution effect.

4.4. Soundness

Soundness of cement is examined to determine the cements resistance to volume change. The effect of addition of SBA and limestone on the expansion is shown in Table 4. The expansion of the control cement was least among all other blended cement. The results showed that all of the blended cement expansions were less than 10 mm, within the permissible limit specified in IS 12269:2013 (36).

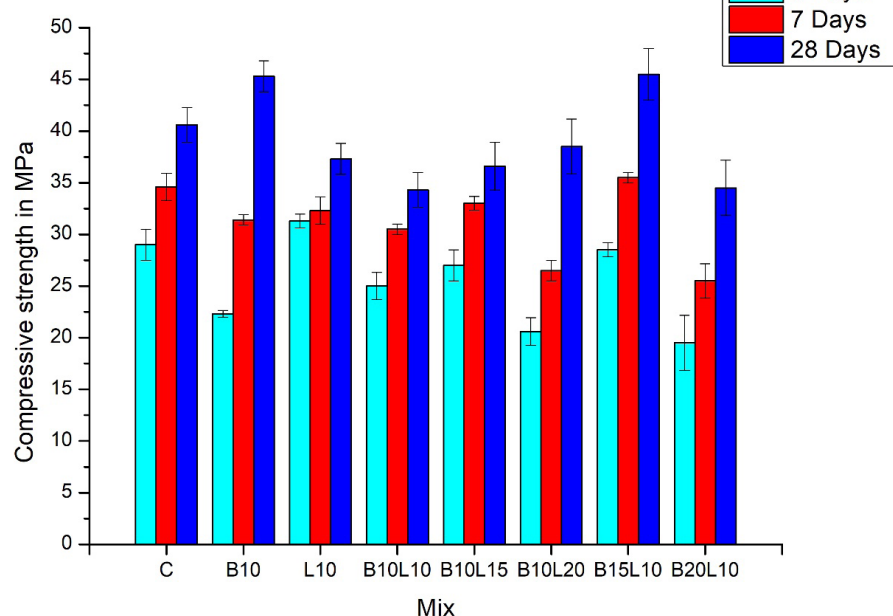
4.5. Workability

The flow value of the blended cement mortars is displayed in Table 4. The flow value of the blended cement mortars reduced with an increase in the SBA content and increased with an increase in the limestone content. The flow value of the control is 145 mm. The increase in SBA content from 10 to 20 % in the ternary blend results in a reduction in flow value from 148 mm to 142 mm. Compared to control, SBA requires additional water to maintain consistency due to its irregular morphology, excessively porous microstructure and absorbent nature of the SBA (48). Flow value increases from 148 mm to 155 mm with increase in limestone from 10 to 20 % in ternary cement, which due to smooth round texture of limestone

Sytuacja odwraca się po 28 dniach. B10 osiąga wytrzymałość na ściskanie, która jest większa niż kontrola, ponieważ dodatkowa w reakcji pucolowej powstaje dodatkowa ilość fazy C-S-H, co skutkuje zwiększoną wytrzymałością na ściskanie. Dwuskładnikowy cement mieszany L10 wykazuje wyższą wytrzymałość na ściskanie niż cement B10 w początkowym okresie, co przypisuje się reakcji wapienia z C_3A . W L10 po 3 dniach obecność wapienia doprowadziła do wzrostu wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z kontrolą ze względu na efekt zarodkowania, podczas gdy po 28 dniach notuje się zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie. Znamienne jest, że dodatek wapienia nie przyczynia się do zwiększenia późnej wytrzymałości na ściskanie.

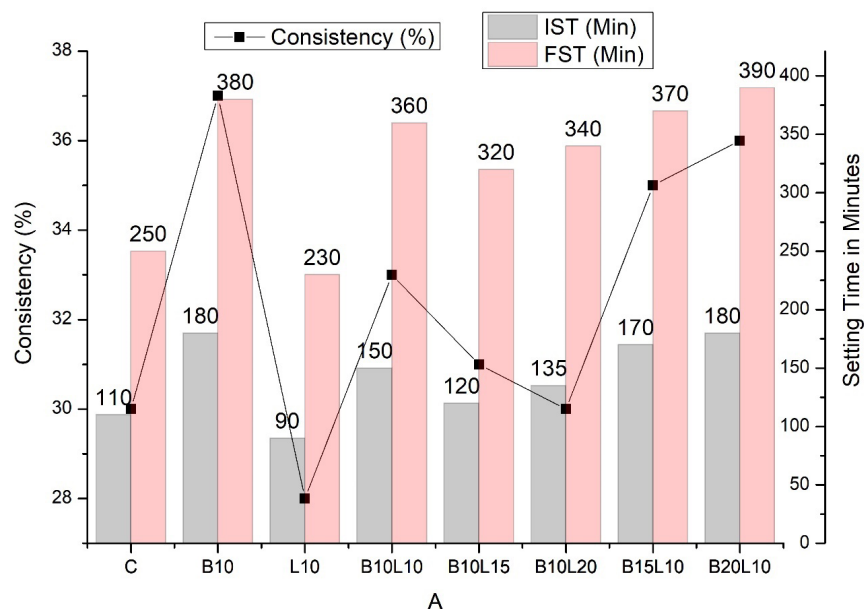
W miarę postępu procesu hydratacji wytwarza się więcej produktów hydratacji, co zwiększa wytrzymałość cementu mieszanego. Cement B10 ze względu na zawartość SBA po 3 i 7 dniach ma wytrzymałości niższe niż cement odniesienia. Jednak w mieszance trójskładnikowej, gdy cement został zastąpiony SBA i wapieniem do określonej proporcji, wytrzymałość na ściskanie po 3 i 7 dniach jest większa. Poprawa wytrzymałości na ściskanie była wynikiem obecności wapienia w trójskładnikowym cemencie mieszanym, który poprawił proces hydratacji SBA, zapewniając dodatkowe miejsce zarodkowania produktów hydratacji.

Cement B15L10 ma wyższą wytrzymałość na ściskanie niż inne cementy trójskładnikowe zawierające SBA i wapień w każdym wieku. Może to wynikać z faktu, że cement zawierający SBA reaguje szybciej w obecności wapienia. Dodatek wapienia tworzy bardziej zwartą mikrostrukturę, która może być również przyczyną poprawy



Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie cementów mieszanych

Fig. 7. Compressive strength of blended cements



Rys. 6. Wodozadržność i czas wiązania cementów mieszanych

Fig. 6. Standard consistency and setting time of blended cements

which offers less friction force between particles and improve the workability.

4.6. Compressive strength

Fig. 7 shows the compressive strength of blended cement mortar cured for 3, 7 and 28 days. In B10 at 3 days, the compressive strength of SBA blended cement is less than control at early ages because of slow reactivity of SBA. The scenario reverses at 28 days. B10 achieves a compressive strength that is greater than the control because the additional C-S-H gel is produced by pozzolanic reaction as the hydration process continues, resulting in increased compressive strength. Binary blended cement L10 show higher compressive strength than B10 cement at early ages, which is attributed to reaction of limestone with C_3A . In L10 at 3 days, the presence of limestone led to an increase in compressive strength compared to the control due to the nucleation effect, while a reduction in compressive strength is observed at 28 days. It is significant that the addition of limestone does not contribute to the latter compressive strength.

More hydration products and cementing materials are produced as the hydration process continues, enhancing the compressive strength of blended cement. In B10, the presence of SBA causes the decrease in compressive strength at 3 and 7 days. However, in ternary blend, when cement was substituted with SBA and limestone up to a specific proportion, the compressive strength rises at 3 and 7 days. Improvement in compressive strength was a result of limestone presence in the ternary blended cement that

wytrzymałości na ściskanie. W toku hydratacji cementu B15L10 przebieg reakcji pucolanowej był bardziej wydajny niż B10L15, o czym świadczą wyniki TGA, stąd cement B15L10 charakteryzował się najwyższą wytrzymałością na ściskanie. Dzieje się tak, ponieważ wapień działa również jako wypełniacz, co znacząco wpływa na wytrzymałość na ściskanie. Zgadza się to z ustaleniami DeWeerdta i in. (32), którzy opisali zwiększoną wytrzymałość na ściskanie, gdy popiół lotny został zmieszany z wapniem i wydaje się, że obecność wapienia w cemencie trójskładnikowym może poprawić wytrzymałość na ściskanie.

4.7. Thermogravimetric analysis

Wyniki badań TGA zaczynów cementowych zawierających wapień i SBA przedstawiono na rys. 8. Krzywe TGA wykazują typowe reakcje zaczynu cementowego zachodzące w trakcie stopniowego podnoszenia temperatury, od temperatury pokojowej do 1000°C. Efekty 1, 2 i 3 były trzema wyraźnymi stratami masy obserwowanymi na krzywej TGA. Efekt 1 może być związany z rozkładem żelu C-S-H i ettringitu, które zachodzą w zakresie temperatur od 50°C do 170°C (49). Efekty 2 i 3 odpowiadające rozkładowi portlandytu i węglanów zachodzą odpowiednio w zakresie temperatur 380°C – 520°C (40) i od 600°C do 740°C (43).

Efekt około 105°C wykryto we wszystkich próbkach, i wiąże się on z obecnością fazy C-S-H i ettringitu. Krzywe TGA zaczynu cementu z SBA i wapniem wykazały większe efekty związane z rozkładem żelu C-S-H i ettringitu w porównaniu z zaczynem odniesienia. Ubytek masy zarejestrowany od temperatury pokojowej do 550°C zarejestrowano w celu obliczenia ilości związanej wody i portlandytu (32). Zawartość wody związanej i portlandytu w wieku 3, 7 i 28 dni w mieszanych cementach przedstawiono w tablicy 4.

$$\text{Woda związana} = \frac{M_{40} - M_{550}}{M_{550}} \cdot 100\%$$

$$\text{Portlandyt} = \frac{M_{380} - M_{520}}{M_{520}} \cdot \frac{74}{18} \cdot 100\%$$

Natomiast M_{40} , M_{380} , M_{520} i M_{550} to masa zaczynu cementowego w temperaturze odpowiednio 40°C, 380°C, 520°C i 550°C.

Zawartość portlandytu w zaczynie kontrolnym była największa wśród cementów mieszanych po wszystkich okresach dojrzewania. W każdym czasie ilość portlandytu powstającego w zaczynie B10 i zaczynach trójskładnikowych jest niższa niż w zaczynie kontrolnym. Wyjaśnia to działanie pucolanowe SBA, które zużywa wodorotlenek wapnia do wytworzenia żelu C-S-H i może być związane ze wzrostem zawartości wody związanej. Po 30% zastąpieniu przez SBA i wapień, wszystkie mieszane zaczyny mają najmniejszą zawartość portlandytu i wody związanej w każdym wieku ze względu na efekt rozcieńczenia. Zmniejszona zawartość klinkieru przy większej zamianie cementu przez SBA i wapień w mieszanym cemencie doprowadziła do zmniejszenia ilości produktów hydratacji. B15L10 wykazuje większe zmniejszenie zawartości portlandytu i większą zawartość wody związanej chemicznie po

improved the hydration process of SBA by providing an additional nucleation site for hydration.

B15L10 cement shows higher compressive strength than other ternary cement containing SBA and limestone at all ages. This may be due to the fact that the cement containing SBA reacts more quickly in the presence of limestone. Addition of limestone creates a denser microstructure, which may also be the cause of the improvement in compressive strength. The B15L10 cement displayed a better pozzolanic reaction than the B10L15, as evidenced by TGA results, hence the B15L10 cement offered the highest compressive strength. This is because limestone acts as a filler as well, which significantly influences compressive strength. This agrees with finding of DeWeerd et al. (32) who reported increased compressive strength when fly ash was blended with limestone and it appears that the presence of limestone in ternary cement can improve the compressive strength.

4.7. Thermogravimetric analysis

The TGA test results of the blended cements pastes incorporating limestone and SBA are shown in Fig. 8. TGA curves for the pastes during examination generally demonstrate typical reactions in a cement paste subjected to a gradual temperature rise, from room temperature to 1000 °C. Peaks 1, 2 and 3 were three distinct mass loss transitions observed in the TGA curve. Peak 1 can be related to the decomposition of the C-S-H gel and ettringite, which occur in a temperature range of 50 °C to 170 °C (49). Peaks 2 and 3 corresponding to the portlandite and carbonates decomposition take place in the temperature range of 380 °C – 520 °C (40) and 600 °C to 740 °C (43) respectively.

Peak around 105 °C was detected in all samples which relates to the presence of C-S-H and ettringite. The TGA curves of cement blended with SBA and limestone showed greater decomposition peaks of C-S-H gel and ettringite in comparison to the control. The mass loss recorded from room temperature to 520 °C was recorded to calculate the amount of bound water and portlandite present in blended cement (32). The bound water and portlandite contents at ages of 3, 7 and 28 days of blended cements are displayed in Table 4.

$$\text{Bound water} = \frac{M_{40} - M_{550}}{M_{550}} \cdot 100 \%$$

$$\text{Portlandite} = \frac{M_{380} - M_{520}}{M_{520}} \cdot \frac{74}{18} \cdot 100 \%$$

whereas M_{40} , M_{380} , M_{520} and M_{550} are mass of cement paste at 40 °C, 380 °C, 520 °C and 550 °C respectively.

The portlandite content in the control paste was highest among the blended cements at all ages. At all ages, the amount of portlandite produced by B10 and ternary cements is lower than that of the control. This explains the SBA pozzolanic action, which consumes calcium hydroxide in paste to produce a C-S-H gel, and can

28 dniach w porównaniu z B10L15. Potwierdzają to również wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej. Po dodaniu wapienia do cementu mieszanego z SBA notuje się zmniejszenie zawartości portlandytu po 3 i 7 dniach. Wynika to z faktu, że wapień tworzy większą powierzchnię zarodkowania do hydratacji SBA, co z kolei przyspiesza reakcję pucolanową SBA. Efekty endotermiczne w okolicach 170 °C odpowiadające tworzeniu się monosiarczanu zanotowano dla zaczynu kontrolnego i mieszanego z SBA. Efekty około 260 °C odpowiadające tworzeniu się mono/hemi karboglinianu zidentyfikowano dla zaczynu mieszanego zawierającego wapień, co jest dowodem reakcji wapienia z glinianami (50).

Zgodnie z wynikami analizy termogravimetrycznej, dodatek wapienia zwiększył stopień uwodnienia cementu trójskładnikowego, o czym świadczy zmniejszenie zawartości portlandytu, czego dowodem był również wzrost zawartości wody związanej. Dzieje się tak, ponieważ w wyniku reakcji pucolanowej SBA z portlandytem powstaje więcej żelu C-(A)-S-H.

4.8. Dyfrakcja rentgenowska

Rys. 9(a), (b) i (c) pokazują dyfraktogramy zaczynów z cementów mieszanych odpowiednio po 3, 7 i 28 dniach. Na dyfraktogramach zanotowano obecność refleksów pochodzących od głównych produktów krystalicznych: ettringitu [9,1° 2θ], monosiarczanu [9,9° 2θ], monokarboglinianu [11,7° 2θ] i portlandytu [18,0° 2θ].

W wyniku reakcji C₃A z gipsem powstał ettringit [9,1° 2θ]. Ettringit był obecny na wszystkich etapach hydratacji. Intensywność refleksów ettringitu wykazuje znaczne zmniejszenie z 3 dni do 28 dni w grupie kontrolnej i B10, ale szczytowa intensywność ettringitu wzrosła lub pozostaje taka sama w cementach mieszanych z dodatkiem wapienia. Wspomaga to stabilizację ettringitu w obecności wapienia spowodowaną powstawaniem hemi/monokarboglinianu, a nie monosiarczanu i jest podobne do wyników ujawnionych przez wielu badaczy (39,51,52). Szczytowa intensywność ettringitu dla B10L15 jest niższa niż B15L10. Sugeruje to zwiększoną stabilizację ettringitu ze wzrostem zawartości tlenku glinu w mieszanym cemencie poprzez tworzenie hemi/mono karboglinianów w B15L10

be related with an increase in the bound water content. At 30% replacement by SBA and limestone, all blended cements show a maximum reduction in portlandite and bound water content at each age due to the dilution effect. The reduced cement content with the higher substitution of cement by SBA and limestone in the blended cement led to a decrease in the production of hydration products. B15L10 shows the highest reduction in portlandite and a higher chemically bound water content at 28 days compared to B10L15. The results of the X-ray diffraction test also confirm the same. When limestone is added to SBA blended cement, there is a reduction in portlandite formation observed at 3 and 7 days. This is due to the fact that limestone creates more nucleation surface area for SBA hydration, which in turn accelerates the pozzolanic reaction of SBA. Peaks around 170 °C corresponding to the formation of monosulfate were observed for control and SBA blended cement. Peaks around 260 °C corresponding to the formation of mono/hemi carboaluminate were identified for blended cement containing limestone which is the evidence of limestone reaction with aluminates (50).

According to the results of TGA, the addition of limestone accelerated the degree of hydration of ternary cement as evidenced by the decrease in portlandite content which was also proven by the rise in bound water content. This is because more C-(A)-S-H gel was produced as a outcome of the pozzolanic reaction of SBA with portlandite.

4.8. X-ray diffraction

Fig. 9(a), (b) and (c) illustrate the XRD patterns of blended cements pastes at 3, 7 and 28 days, respectively. Major crystalline products such as ettringite [9.1 ° 2θ], monosulfate [9.9 ° 2θ], monocarboaluminate [11.7 ° 2θ] and portlandite [18.0 ° 2θ] were observed from XRD patterns.

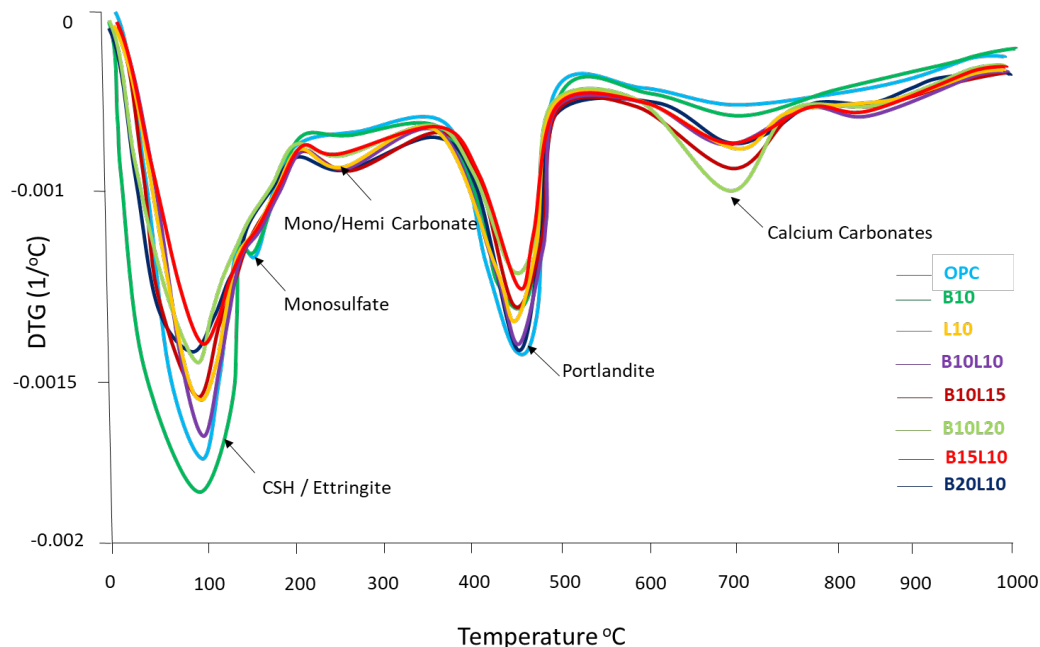
The reaction between C₃A and gypsum resulted in the formation of ettringite [9.1 ° 2θ]. Ettringite was observed at all stages of hydration. The peak intensity of ettringite shows a significant reduction from 3 days to 28 days in control and B10 but the peak intensity of

Tablica 4 / Table 4

WAHANIA ZAWARTOŚCI WODY ZWIĄZANEJ I WODOROTLENKU WAPNIA W MIESZANYCH CEMENTACH W [%]

VARIATION IN BOUND WATER AND CALCIUM HYDROXIDE CONTENT OF BLENDED CEMENTS IN [%]

Miszanka / Mix	3 dni / days		7 dni / days		28 dni / days	
	Woda związana Bound water	Wodorotlenek wapnia Calcium hydroxide	Woda związana Bound water	Wodorotlenek wapnia Calcium hydroxide	Woda związana Bound water	Wodorotlenek wapnia Calcium hydroxide
C	14.35	12.85	20.00	18.42	23.14	19.58
B10	13.15	8.84	21.30	12.71	25.21	11.67
L10	16.67	12.53	19.63	15.33	21.32	17.67
B10L10	12.53	11.77	20.53	10.72	20.95	11.59
B10L15	13.69	10.60	22.28	9.14	21.32	11.24
B10L20	9.20	7.25	17.82	9.93	19.85	10.59
B15L10	14.28	8.66	22.45	8.48	25.45	10.35
B20L10	9.12	7.30	16.82	9.50	20.10	9.97



Rys. 8. Krzywe TGA dla cementów mieszanych hydratyzujących przez 28 dni

Fig. 8. TGA curves of blended cements hydrated for 28 days

w porównaniu z B10L15, pomimo większej zawartości wapienia w tym ostatnim. Dyfraktogram B15L10 wykazuje wyższy refleks ettringitu niż inne próbki ze względu na efekt zarodkowania, który zwiększa tworzenie ettringitu. Wyższa ilość składników nieklinierowych w cemencie mieszanym B10L20 skutkuje mniejszą ilością ettringitu ze względu na efekt rozcieńczenia i zmniejszoną zawartość klinkieru. Zaczyny trójskładnikowe B15L10 i B20L10 wykazują najwyższą zawartość ettringitu spośród zaczynów trójskładnikowych po 28 dniach.

Ettringit reaguje z jonami glinianowymi w cemencie, tworząc monosiarczan. Cementy mieszane bez wapienia wykazują znaczne zwiększenie intensywności refleksu od monosiarczanu [9,9° 2θ] w czasie, podczas gdy cement z kamieniem wapiennym wykazuje słabe refleksy od monosiarczanu na wszystkich etapach. Po zużyciu gipsu glinian trójwapienny szybko hydratyzuje i reaguje z ettringitem, tworząc monosiarczan. Ale w obecności wapienia jony glinianowe w cemencie reaguje z wapieniem, tworząc karboglinian, który ogranicza konwersję ettringitu w monosiarczan, o czym świadczą słabe refleksy od monosiarczanu.

Reakcja między jonami glinianowymi występującymi w mieszanych cementach i wapieniem prowadzi do powstania karboglinianu. Karboglinian występował we wszystkich próbkach zawierających wapień, co można powiązać z synergią między wapieniem a tlenkiem glinu z SBA/cementu. Potwierdza to wcześniejsze badania (32, 53), które wykazały, że nawet niewielka ilość dodatku wapienia jest wystarczająca, dla krystalizacji hemi/monokarboglinianu zamiast monosiarczanu. Powstały hemikarboglinian przechodzi następnie w bardziej stabilny monokarboglinian w 7 i 28 dni, o czym świadczy zwiększenie intensywności refleksów od monokarboglinianu i spadek intensywności refleksów hemikarboglinianu, co jest zgodne z innymi wynikami (54, 55). Zaczyny

ettringite was increased or remain same in limestone incorporated blended cements. This supports the ettringite stabilization in the presence of limestone caused by the formation of hemi/monocarboaluminate rather than monosulfate and is similar to the results revealed by many researchers (39, 51, 52). The peak intensity of ettringite for B10L15 is lower than B15L10. This suggests enhanced ettringite stabilization with rise in alumina content in blended cement through the formation of hemi/monocarboaluminate phases in B15L10 when compared to B10L15 despite the latter's higher limestone content. B15L10 shows highest ettringite peak than other sample due to nucleation effect that enhances the formation of ettringite. Higher substitution of B10L20 in blended cement result in smaller amount of ettringite due to dilution effect and reduced clinker content. Ternary samples B15L10 and B20L10 shows the highest ettringite content among ternary blends at 28 days.

Ettringite reacts with aluminate ions in cement to form monosulfate. Blended cements without limestone show significant rise in monosulfate peak [9.9° 2θ] over a time whereas cement with limestone exhibits weak monosulfate peaks at all stages. When gypsum is used up, aluminate hydrates quickly and react with ettringite to develop monosulfate. But in the presence of limestone, aluminate in cement react with limestone to form carboaluminate which restricts the conversion of ettringite into monosulfate which is evidence by weak monosulfate peaks.

The reaction between aluminates present in blended cements and limestone results in the formation of carboaluminate. Carboaluminates were observed in all samples containing limestone, which can be linked to the synergy between limestone and aluminate from SBA/ blended cement. This supports earlier studies (32, 53), which revealed that even a small amount of limestone addition is sufficient leading to the development of hemi/

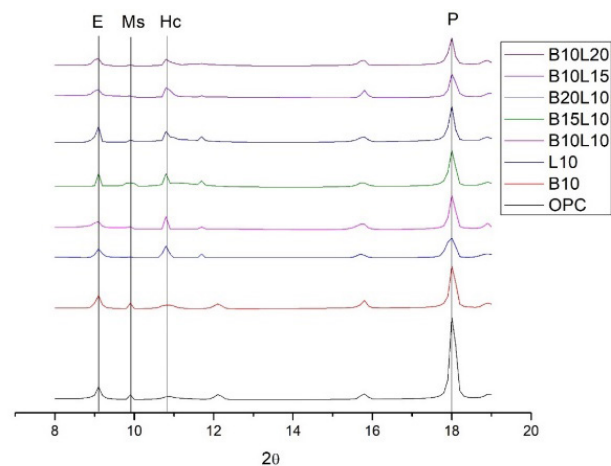
B15L10 i B20L10 wykazały wyższe refleksy hemikarboglinianu [10,8 ° 2 θ] i monokarboglinianu [11,7 ° 2 θ], w porównaniu z innymi, wykazując synergiczny wpływ SBA i wapienia w celu wytworzenia dodatkowych faz karboglinianu (56).

Proces hydratacji C₃S i C₂S prowadzi do powstania portlandytu. Zaczyny z cementów mieszanych mają mniejszą intensywność refleksu portlandytu niż zaczyn kontrolny, ze względu na zmniejszoną ilość klinkieru i wykorzystanie portlandytu w reakcji pucolanowej SBA. W mieszankach trójskładnikowych intensywność refleksu portlandytu jest niższa niż w mieszankach kontrolnych. Wzrost zawartości wapienia ograniczył rozwój portlandytu ze względu na efekt rozcieńczenia. Zwiększenie ilości SBA powoduje również zmniejszenie zawartości portlandytu. Zaczyn B10L15 ma najniższą intensywność refleksu portlandytu po 28 dniach wśród cementów trójskładnikowych, co wskazuje na znaczące występowanie reakcji pucolanowej.

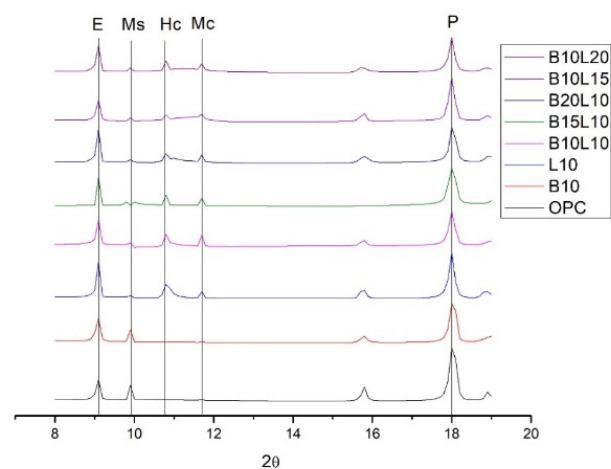
5. Wnioski

W pracy zbadano wpływ SBA i wapienia na cementy mieszane. Na podstawie wyników doświadczeń wyciągnięto następujące wyniki.

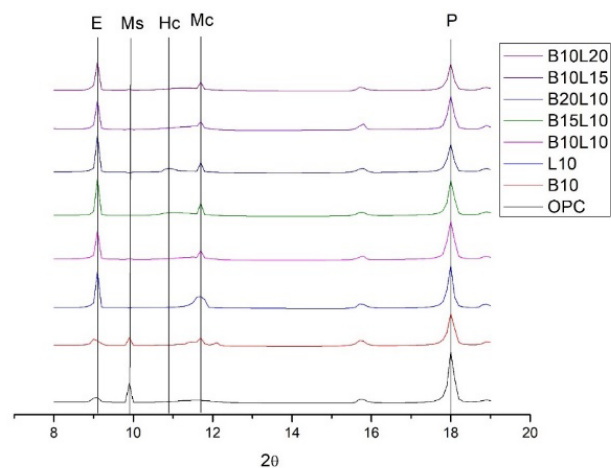
1. Jak wykazały obserwacje SEM, ziarna SBA miały nieregularny kształt o porowatej powierzchni i chropowatej powierzchni, podczas gdy wapień ma kanciaste, krystaliczne cząstki o gładkiej powierzchni.
2. Gęstość cementu zmniejsza się wraz z zastąpieniem klinkieru przez SBA i wapień.
3. Konsystencja normowa [wodożądność] cementu wzrasta wraz ze wzrostem zawartości SBA ze względu na dużą powierzchnię właściwą SBA. Czas wiązania wydłuża się wraz ze zwiększeniem zawartości SBA i skraca się wraz ze zwiększeniem zawartości wapienia w wyniku hydratacji krzemianów. Czas wiązania i stałość objętości mieszanego cementu mieszczą się w dopuszczalnych normami granicach.
4. Włączenie SBA do cementu pogarsza urabialność zaprawy cementowej ze względu na obecność porowatych cząstek SBA, które pochłaniają więcej wody, podczas gdy włączenie wapienia poprawia urabialność mieszanego cementu ze względu na gładką powierzchnię wapienia.
5. Dodatek wapienia poprawia wczesną wytrzymałość na ściskanie cementu mieszanego poprzez zwiększenie liczby powierzchni zarodkowania w cemencie mieszanym. Obecność SBA poprawia późniejszą wytrzymałość cementu na ściskanie w wyniku reakcji pucolanowej SBA. B15L10 wykazuje najwyższą wytrzymałość ze względu na połączony efekt zarodkowania wapienia i reakcji pucolanowej SBA.
6. Dyfraktogramy wykazały, że intensywność refleksów ettringitu zwiększyła się pomiędzy 3 do 28 dniem we wszystkich mieszanych cementach zawierających wapień. Daje to wyraźną wskazówkę co do stabilizacji ettringitu, która występuje w obecności wapienia.



(a)



(b).



(c)

Rys. 9. Dyfraktogramy zaczynów po 3, 7 i 28 dniach. Wskazane są główne refleksy, takie jak ettringit [E], monosiarczan [Ms], hemikarboglinian [Hc], monokarboglinian [Mc] i portlandyt [P]

Fig. 9. XRD-patterns for the blended cements at 3, 7 and 28 days. The major peaks such as Ettringite [E], Monosulfate [Ms], Hemikarbonate [Hc], Monocarbonate [Mc] and Portlandite [P] are indicated

7. Włączenie wapienia do mieszanego cementu powoduje powstawanie dodatkowych produktów hydratacji, takich jak hemikarboboglinian i monokarboboglinian wapnia, które zaobserwowano za pomocą analizy TGA i XRD.

Literatura/ References

1. Energy Technology Perspectives 2020. Energy Technol Perspect 2020. <https://doi.org/10.1787/ab43a9a5-en> (2020)
2. N. Müller, J. Harnisch, A blueprint for a climate friendly cement industry. Rep WWF–Lafarge Conserv Partnership (2008)
3. O. Sevim, C.G. Sengul, Comparison of the Influence of Silica-rich Supplementary Cementitious Materials on Cement Mortar Composites: Mechanical and Microstructural Assessment. *Silicon* **13**, 1675–1690 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01013-7>
4. A. Bahurudeen, M. Santhanam, Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. *Cem. Concr. Compos.* **56**, 32–45 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.002>
5. G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, E.M.R. Fairbairn, Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. *Constr. Build. Mater.* **29**, 641–646 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.095>
6. S. Praveenkumar, G. Sankarasubramanian, Synergic Effect of Sugarcane Bagasse Ash Based Cement on High Performance Concrete Properties. *Silicon* **13**, 2357–2367 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00832-4>
7. W. Food, STATISTICS STATISTICAL YEARBOOK (2022)
8. S. Deepika, G. Anand, A. Bahurudeen, M. Santhanam, Construction Products with Sugarcane Bagasse Ash Binder. *J. Mater. Civ. Eng.* **29**, 1–10 (2017). [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001999](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001999)
9. Ribeiro DV, Morelli MR. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of Brazilian sugar cane bagasse ash (SCBA). *Mater. Res.* **17**, 974–981 (2014). <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000093>
10. Q. Xu, T. Ji, S.J. Gao et al., Characteristics and applications of sugar cane bagasse ash waste in cementitious materials. *Materials (Basel)* **12**, 1–19 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma12010039>
11. K. Montakarnitwong, N. Chusilp, W. Tangchirapat, C. Jaturapitakkul, Strength and heat evolution of concretes containing bagasse ash from thermal power plants in sugar industry. *Mater. Des.* **49**, 414–420 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.031>
12. T.C. Cardoso, P.R. de Matos, L. Py et al., Ternary cements produced with non-calcined clay, limestone, and Portland clinker. *J. Build. Eng.* **45**, 103437 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103437>
13. C. Patil, M. Manjunath, S. Bandekar, Physicochemical analysis of sugarcane bagasseash (SBA) blended concrete to evaluate the pozzolanic activity of SBA. *J. Phys. Conf. Ser.* **1706** (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1706/1/012140>
14. J.P. Moretti, S. Nunes, A. Sales, Self-compacting concrete incorporating sugarcane bagasse ash. *Constr. Build. Mater.* **172**, 635–649 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.277>
15. C.K. Gupta, A.K. Sachan, P. Kumar, Examination of Microstructure of Sugar Cane Bagasse Ash and Sugar Cane Bagasse Ash Blended Cement Mortar. *Sugar. Tech.* **23**, 651–660 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12355-020-00934-8>

monocarboaluminate instead of monosulfate. The formed hemicarboaluminate is then transformed into a more stable monocarboaluminate on days 7 and 28, which is evidenced by the rise in the peak of monocarboaluminate and the fall in the peak of hemicarboaluminate, in accordance with other findings (54, 55). Pastes B15L10 and B20L10 showed higher hemicarboaluminate peaks [10.8 ° 2θ] and monocarboaluminate peaks [11.7 ° 2θ], compared to others, showing the synergic effect of the SBA and limestone to produce additional carboaluminate phases (56).

The C₃S and C₂S hydration process resulted in the formation of portlandite. Blended cements have a lower intensity of the portlandite peak than control, due to the decreased amount of clinker and utilization of portlandite by the pozzolanic reaction of SBA. In ternary blends, the portlandite peak intensity is lower than control and binary blends. The increase in limestone content reduced the development of portlandite due to the dilution effect. Increase in SBA also decreases the portlandite content. B10L15 has lowest peak portlandite intensity at 28 days among ternary cements, indicating a significant pozzolanic reaction occurrence.

5. Conclusions

This study examined the effect of SBA and limestone in blended cements. The following outcomes are drawn based on the result of the experiments.

1. The irregular shape with porous texture and rough surface was observed in SBA while limestone has angular, crystalline particles with smooth texture were observed in the SEM image.
2. Density of cement decreases with replacement of clinker by SBA and limestone.
3. The standard consistency [water demand] of cement increases with increase in SBA content owing to high specific surface area of SBA. The setting time increases with an increase in the SBA content and reduces with an increase in the limestone content due to silicate hydration. Setting time and soundness of blended cement are within standard permissible limits.
4. The incorporation of SBA in cement reduces the workability of cement mortar due to the presence of porous particles of SBA, which absorb more water whereas incorporation of limestone improves workability of blended cement due to smooth texture of limestone.
5. The presence of limestone improves early compressive strength of blended cement by increase in nucleation sites in blended cement. The presence of SBA improves later compressive strength of cement due to pozzolanic reaction of SBA. B15L10 shows highest compressive due to combined effect of limestone nucleation and SBA pozzolanic reaction.
6. The XRD patterns showed that the intensities of the ettringite peaks increased between 3 to 28 days in all the blended cements containing limestone. This gives a clear indication of the stabilization of the ettringite that occurs in the presence of limestone.

16. B. Yogitha, M. Karthikeyan, M.G. Muni Reddy, Progress of sugarcane bagasse ash applications in production of Eco-Friendly concrete - Review. *Mater. Today Proc.* **33**, 695–699 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.814>
17. K. Ganesan, K. Rajagopal, K. Thangavel, Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cem. Concr. Compos.* **29**, 515–524 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.03.001>
18. K. Nandhini, J. Karthikeyan, Influence of Industrial and Agricultural by-Products as Cementitious Blends in Self-Compacting Concrete – A Review. *Silicon* **14**, 2431–2452 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01043-1>
19. E.V. Morales, E. Villar-Cociña, M. Frías M et al., Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. *Cem. Concr. Compos.* **31**, 22–28 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.10.004>
20. G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, E. de M.R. Fairbairn, Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cem. Concr. Res.* **39**, 110–115 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.005>
21. N. Chusilp, C. Jaturapitakkul, K. Kiattikomol, Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. *Constr. Build. Mater.* **23**, 3352–3358 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.030>
22. P. Setayesh Gar, N. Suresh, V. Bindiganavile, Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures. *Constr. Build. Mater.* **153**, 929–936 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.107>
23. M. Jahanzaib Khalil, M. Aslam, S. Ahmad, Utilization of sugarcane bagasse ash as cement replacement for the production of sustainable concrete – A review. *Constr. Build. Mater.* **270**, 121371 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121371>
24. E. Arif, M.W. Clark, N. Lake, Sugar cane bagasse ash from a high efficiency co-generation boiler: Applications in cement and mortar production. *Constr. Build. Mater.* **128**:287–297 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.091>
25. A. Akkarapongtrakul, P. Julphunthong, T. Nochaiya, Setting time and microstructure of Portland cement-bottom ash–sugarcane bagasse ash pastes. *Monatshefte für Chemie* **148**:1355–1362 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1953-5>
26. P. Jagadesh, A. Ramachandramurthy, R. Murugesan, Evaluation of mechanical properties of Sugar Cane Bagasse Ash concrete. *Constr. Build. Mater.* **176**:608–617 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.037>
27. I. Ahmad, D. Shen, K.A. Khan et al., Effectiveness of Limestone Powder in Controlling the Shrinkage Behavior of Cement Based System: a Review. *Silicon* **14**:359–371 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00897-1>
28. V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cem. Concr. Res.* **31**:853–859 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00491-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00491-4)
29. E.H. Kadri, S. Aggoun, G. De Schutter, K. Ezziiane, Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Mater. Struct. Constr.* **43**:665–673 (2010). <https://doi.org/10.1617/s11527-009-9519-6>
30. D.P. Bentz, Activation energies of high-volume fly ash ternary blends: Hydration and setting. *Cem. Concr. Compos.* **53**:214–223 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.018>
31. K. Vance, A. Kumar, G. Sant, N. Neithalath, The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and
7. The incorporation of limestone into the blended cement results in the development of additional hydration products such as hemicarboaluminate and monocarboaluminate, which were observed by TGA and XRD analysis.

- metakaolin or fly ash. *Cem. Concr. Res.* **52**:196–207 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.007>
32. K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout et al., Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cem. Concr. Res.* **41**:279–291 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>
33. IS 4031 (Part 11). Methods of physical tests for hydraulic cement. Part 11- Determination of fineness by air permeability method. Bur Indian Stand, New Delhi (1988).
34. IS 4031 (Part 4). Methods of physical tests for hydraulic cement. Part IV- Determination of consistency of standard cement paste. Bur Indian Stand New Delhi (1988) Reaffirmed in 2005.
35. IS 4031 (Part 5). Methods of physical tests for hydraulic cement. Part V- Determination of initial and final setting times. Bur Indian Stand, New Delhi (1988) Reaffirmed in 2005.
36. IS 4031 (Part 3). Methods of physical tests for hydraulic cement. Part 3- Determination of soundness. Bur Indian Stand, New Delhi (2005).
37. ASTM C1437-07. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar. ASTM Int 7–8 (2007)
38. IS 4031 (Part 7). Methods of physical tests for hydraulic cement. Part VII- Determination of compressive strength of masonry cement. Bur Indian Stand, New Delhi (1988).
39. Lothenbach B, Le Saout G, Gallucci E, Scrivener K. 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>
40. K. De Weerd, K.O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes, Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cem. Concr. Compos.* **33**, 30–38 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006>
41. G. Athira, A. Bahurudeen, Rheological properties of cement paste blended with sugarcane bagasse ash and rice straw ash. *Constr. Build. Mater.* **332**, 127377 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127377>
42. G. Sua-lam, N. Makul, Utilization of limestone powder to improve the properties of self-compacting concrete incorporating high volumes of untreated rice husk ash as fine aggregate. *Constr. Build. Mater.* **38**, 455–464 (2013). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.08.016>
43. P. Thongsanitgarn, W. Wongkeo, A. Chaipanich, C.S. Poon, Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. *Constr. Build. Mater.* **66**, 410–417 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.060>
44. A. Bahurudeen, A.V. Marckson, A. Kishore, M. Santhanam, Development of sugarcane bagasse ash based Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers. *Constr. Build. Mater.* **68**, 465–475 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.013>
45. K. Sudalaimani, M. Shanmugasundaram, Influence of ultrafine natural steatite powder on setting time and strength development of cement. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/532746>
46. N. Jain, Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. *Constr. Build. Mater.* **27**, 39–44 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.006>
47. G.C. Cordeiro, T.R. Barroso, R.D. Toledo Filho, Enhancement the Properties of Sugar Cane Bagasse Ash with High Carbon Content by a Controlled Re-calcination Process. *KSCE J. Civ. Eng.* **22**, 1250–1257 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12205-017-0881-6>
48. N. Bheel, F.A. Memon, S.L. Meghwar, Study of Fresh and Hardened Properties of Concrete Using Cement with Modified Blend of Millet Husk Ash as Secondary Cementitious Material. *Silicon* **13**, 4641–4652 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00794-7>
49. N. Saca, M. Georgescu, Behavior of ternary blended cements containing limestone filler and fly ash in magnesium sulfate solution at low temperature. *Constr. Build. Mater.* **71**, 246–253 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.037>
50. A. Arora, G. Sant, N. Neithalath, Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and pore structure. *Constr. Build. Mater.* **102**, 113–124 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.179>
51. F. Avet, K. Scrivener, Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cem. Concr. Res.* **107**, 124–135 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>
52. S. Hoshino, K. Yamada, H. Hirao, XRD/rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement. *J. Adv. Concr. Technol.* **4**, 357–367 (2006). <https://doi.org/10.3151/jact.4.357>
53. M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach, Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cem. Concr. Compos.* **46**, 99–108 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007>
54. H.J. Kuzel, H. Pöllmann, Hydration of C_3A in the presence of $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$. *Cem. Concr. Res.* **21**, 885–895 (1991). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90183-I](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90183-I)
55. M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cem. Concr. Res.* **42**, 1579–1589 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>
56. T.C. Cardoso, P.R. de Matos, L. Py et al., Ternary cements produced with non-calcined clay, limestone, and Portland clinker. *J. Build. Eng.* **45**, 103437 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2021.103437>