

Danuta Wala\*, Genowefa Rosiek\*

## Synteza spoiw wapiennych z zastosowaniem różnych minerałów ilastych w kontekście zapraw historycznych

## Synthesis of lime binders using different clayey minerals in the context of binders used in the history

### 1. Wprowadzenie

Przy konserwacji i rehabilitacji zabytkowych konstrukcji budowlanych istotnym zagadnieniem jest zastosowanie materiałów o odpowiednich właściwościach i charakterystyce odpowiadającej analizowanemu obiektowi. Wprowadzane spoiwa powinny być kompatybilne z oryginalnymi materiałami, powinny posiadać charakterystykę fizykochemiczną i morfologiczną zbliżoną do produktów stosowanych w czasach historycznych. W starożytności podstawowym spoiwem do wykonywania zapraw był cement rzymski lub spoiwa wapienne o zbliżonym do niego składzie.

Zaprawy na cemencie rzymskim charakteryzują się krótkim czasem wiązania (15 ÷ 20 minut), wysoką wczesną wytrzymałością, ciepłymi barwami. Charakteryzuje je struktura mikroporowata umożliwiająca odparowanie wilgoci znajdującej się w murach, zapewniając szybkie wysychanie konstrukcji narażonej na podciąganie kapilarne, [1, 2].

Cement rzymski wytwarzany jest z gliniastych margli wapiennych, naturalnych surowców, w których występuje dokładne wymieszanie  $\text{CaCO}_3$  z minerałami ilastymi wnoszącymi do układu głównie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Przy wypaleniu w temperaturze 900-1100°C powstają krzemiany, gliniany i żelaziany wapnia. Tlenek wapnia jest na ogół całkowicie związany. Obecność wolnego  $\text{CaO}$  jest niepożądana ze względu na możliwość tworzenia soli ekspansywnych.

### 1. Introduction

When conservation works and rehabilitation of antique building constructions are carried out, the essential question is to use materials of suitable properties and characteristics, corresponding to the analyzed object. The binders used there should be compatible with the original materials, they should possess their physical-chemical and morphological characteristics close to that of the products applied in historical times. In the antique complexes of the town center in the XVIII and XIX century the basic binder for making mortars was Roman cement or lime binders of similar composition.

Mortars on Roman cement are characterized by short setting time (15 ÷ 20 minutes), high initial strength, warm colors. Their characteristic microporous structure enables vaporization of moisture contained in the walls, thus providing quick drying of the construction subject to capillary suction, [1, 2].

Roman cement is produced from calcareous clays, natural materials in which  $\text{CaCO}_3$  is exactly mixed with clayey minerals which bring in to the composition mainly  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . When burning at the temperature 900-1100°C there are created calcium silicates, aluminates and ferrites. Calcium oxide is generally entirely compounded. The presence of free  $\text{CaO}$  is unwanted because of the possibility of creating expansive salts.

Praca dopuszczona do druku po recenzjach

Article accepted for publishing after reviews

Zaprawy starożytne często wykazują właściwości zbliżone do zapraw zawierających cementy rzymskie. Grecy, Rzymianie poznali właściwości puzolanowe niektórych rodzajów osadów wulkanicznych, które zmielone i zmieszane z wapnem oraz piaskiem dawały zaprawy o dobrej wytrzymałości oraz odporności na działanie środowisk agresywnych. Odporność chemiczna starożytnych zapraw związana jest z obecnością w ich strukturze geopolimerów i składników zeolitopodobnych [3]. Badania auterek potwierdziły bardzo dobrą odporność zapraw geopolimerowych na korozję kwasową i siarczanową [4, 5].

Celem przeprowadzonych badań była synteza spoiw wapiennych o składzie podobnym do cementów rzymskich oraz określenie wpływu rodzaju surowca ilastego (kaolin, glina kamionkowa) oraz temperatury wypału na właściwości mechaniczne, gęstość, porowatość oraz barwę zapraw.

## 2. Synteza spoiw

Do syntezy spoiw użyto węglan wapnia – odczynnikowy, oraz surowce ilaste: kaolin Grolleg i glinę kamionkową, o składach podanych w tab. 1. Aby zapewnić możliwie całkowite związanie CaO w formę krzemianów, glinianów i żelazianów wapnia dla obu surowców ilastych przyjęto proporcje: 65% węglanu wapnia i 35% minerały ilaste. Do wymieszanych, w odpowiednich proporcjach surowców, dodawano wodę destylowaną w ilości umożliwiającej uzyskanie konsystencji lejnnej, a następnie mieszano przez 15 minut w homogenizatorze. Po wysuszeniu w 110°C, a następnie przesianiu przez sito o wielkości oczka # 1mm, mieszaninę rozdzielono na trzy porcje, które wypalano w temperaturach: 900°C, 1000°C i 1100°C. W tab. 2 przedstawiono skład tlenkowy spoiw po wypaleniu w zależności od użytego surowca ilastego. Spoiwa oznaczone: A są na bazie kaolinu, a B na bazie gliny kamionkowej. Czas wiązania tak przygotowanych spoiw wynosił od 10-13 minut.

Spoiwa oznaczone A<sub>9</sub>, B<sub>9</sub> – wypalane były w temperaturze 900°C, natomiast oznaczone indeksem „11” w 1100°C. Dla spoiw A<sub>9</sub>, A<sub>11</sub> oraz B<sub>9</sub>, B<sub>11</sub> wykonano analizę rentgenograficzną, wyniki przedstawiono w tabeli 3.

W spoiwach A<sub>9</sub>, B<sub>9</sub> wypalonych w 900°C występują małe ilości krystalicznych glinianów wapnia. Można przyjąć, że w tej temperaturze występują one w formie struktur nieuporządkowanych i charakteryzują się bezpostaciową budową. W spoiwach A<sub>11</sub>, B<sub>11</sub> wypalonych w tem-

Ancient mortars often show properties similar to those of mortars containing Roman cements. The Greeks, the Romans got to know pozzolanic properties of some kinds of volcanic sediments which after grinding and mixing with lime and sand gave mortars of good strength and resistance to action of aggressive environments. Chemical resistance of ancient mortars is connected with the presence of geopolymers and zeolitic components [3] in their structure. Authors' investigations confirmed very good resistance of geopolymer mortars to acidic and sulphate corrosion [4, 5].

The objective of the conducted investigations was to synthesize lime binders of composition similar to those of the Roman cements and to determine the influence of the kind of clayey material (kaolin, stoneware clay) and the temperature of burning on mechanical properties, density, porosity and color of mortars.

## 2. Synthesis of binders

The following raw materials were used to synthesis of binders: calcium carbonate – reagent grade, and clayey materials: kaolin Grolleg and stoneware clay, whose compositions were as presented in tab. 1. In order to provide possibly complete compounding CaO into the form of calcium silicates, aluminates and ferrites, for both clayey materials the following proportions were applied: 65% calcium carbonate and 35% clayey minerals. To the materials mixed in the suitable proportions, distilled water was added in the quantity enabling to obtain freely flowing consistency, and then the mixture was stirred for 15 minutes in a homogenizer. After drying at 110°C, and then sifting through the sieve of mesh size # 1 mm, the mixture was divided onto three parts, which were burnt at the temperatures: 900°C, 1000°C and 1100°C. Chemical analysis of these binders, in the oxide form, after burning, has been presented in tab. 2 as referred to the used clayey material. Binders are marked as follows: A – these on the basis of kaolin, and B – on the basis of stoneware clay. Setting time of binders so prepared was from 10-13 minutes.

Binders designed as A<sub>9</sub>, B<sub>9</sub> were burnt at the temperature 900°C, whereas those designed with the index „11” at the temperature 1100°C. The X-ray analysis was made for the binders A<sub>9</sub>, A<sub>11</sub> and B<sub>9</sub>, B<sub>11</sub>, the results have been presented in table 3.

In binders A<sub>9</sub>, B<sub>9</sub> burnt at 900°C there occur small quantities of crystalline calcium aluminates. One can accept that at this temperature they occur in the form of disordered structures and are characterized by amorphous build. In binders A<sub>11</sub>, B<sub>11</sub>

peraturze 1100°C stwierdzono obecność gehlenitu  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

burnt at the temperature 1100°C the presence of gehlenite  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  was found.

Tab.1. Skład chemiczny surowców ilastych  
Chemical analysis of clayey materials

Tlenek Oxide	Udział w % tlenku: Fraction % in oxide:	
	Kaolin Kaolin	Gлина plastyczna Plastic clay
SiO <sub>2</sub>	48,05	60,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,12	18,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	6,42
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,61
CaO	0,16	0,86
MgO	0,26	1,62
K <sub>2</sub> O +Na <sub>2</sub> O	1,80	2,88
Straty prażenia, % Ignition loss, %	12,2	6,80
% frakcji < 2µm % fraction < 2µm	55,1	59,2

Skład mineralogiczny:

Mineralogical composition:

- Kaolin: ~90% stanowi kaolinit:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - Kaolin: ~90% is kaolinite:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
8% skaień  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
8% feldspar  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
2% kwarc SiO<sub>2</sub>  
2% quartz SiO<sub>2</sub>
  - Gлина kamionkowa: ~25% kaolinit (minerał dwuwarstwowy)
  - Stoneware clay: ~25% kaolinite (two-layer mineral)  
~22% montmorylonit  
~22% montmorillonite  
~22% illit  
~22% illite  
~10% chloryt  
~10% chlorite  
~20% kwarc + skaień  
~20% quartz + feldspar  
1% FeOOH
- } minerały trój-  
i czterowarstwowe  
three- or four-layer  
minerals

Tab.2. Skład tlenkowy i barwa spoiw po wypaleniu  
Chemical composition in the oxide form and color of binders after burning

Ozn spoiwa Designation of the binder	udział w % tlenku w spoiwie % ratio of oxide in the binder							barwa spoiwa w zależności od temp wypału: color of the binder depending on the temperature of burning:		
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	900°C	1000°C	1100°C
A	54,21	25,02	19,26	0,31	0,01	0,14	0,94	Kremowa Cream- white	jasno kre- mowa Pale cream	biało szara White- grayish
B	53,56	30,09	9,65	3,28	0,31	0,83	1,46	Ceglasty Brick red	pomarań- czowy orange	żółto szary Yellow- grayish

Tab. 3. Skład fazowy spoiw  
Phase composition of binders

Próbka Sample	CaCO <sub>3</sub> kalcyt calcite	Ca(OH) <sub>2</sub> portlandyt portlandite	CaO	SiO <sub>2</sub> kwarc quartz	CaO·SiO <sub>2</sub> wollastonit wollastonite	2CaO·SiO <sub>2</sub> , Iarnit Iarnite	CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> gehlenit gehlenite
A <sub>9</sub>	+	+	+	+		++	+		
A <sub>11</sub>			+	+		++		+	++
B <sub>9</sub>		+	+	++	+	+	+		
B <sub>11</sub>			+	++		++			++

Oznaczenie: + ślady lub małe ilości; ++ większe ilości  
Key: + traces or little amounts; ++ considerable amounts

### 3. Przygotowanie próbek do badań

Z uzyskanych spoiw przygotowano zaprawy, w których stosunek spoiwa do kruszywa wynosił 1:3. Stosowano piasek kwarcowy o uziarnieniu poniżej 1mm. Do wymieszanych na sucho składników, dodawano wodę do uzyskania konsystencji gęsto plastycznej umożliwiającej formowanie beleczek o wymiarach 10 x 10 x 60 mm. Część próbek przygotowano z 5 % dodatkiem gipsu. Po 24 godzinach próbki rozformowano i przechowywano w warunkach zapewniających 100% wilgotności. Właściwości próbek oznaczano po 7, 28 i 65 dniach. 24 godziny przed wykonaniem oznaczeń próbki przechowywano w warunkach atmosfery laboratoryjnej. Dla przygotowanych zapraw oznaczono: gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na zginanie. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabelach 4 i 5.

Zaprawy w zależności od temperatury wypalania spoiwa (900, 1000, 1100°C) oznaczono odpowiednio: A-9, A-10, A-11, B-9, B-10, B-11.

### 3. Preparation of samples for investigations

The obtained binders were used for preparing mortars in which the ratio of binder to aggregate was 1:3. Quartz sand was applied of grain size below 1mm. To the dry mixed components water was added to obtain thick plastic consistency enabling to form small beams of dimensions 10 x 10 x 60 mm. A part of samples was prepared with 5% addition of gypsum. After 24 hours, the samples were taken out from the moulds and kept in conditions assuring 100% humidity. Properties of the samples were determined after 7, 28 and 65 days. 24 hours before carrying out analyses, the samples were kept in the conditions of the laboratory atmosphere. For the prepared mortars the following features were determined: apparent density, open porosity, compression strength and bending strength. The results of the tests have been presented in tab. 4 and 5.

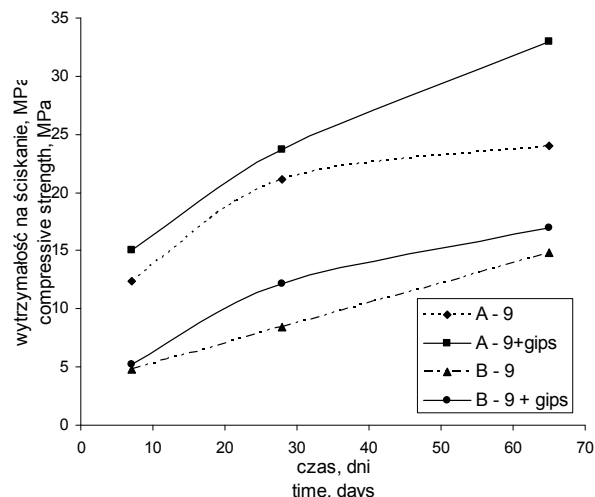
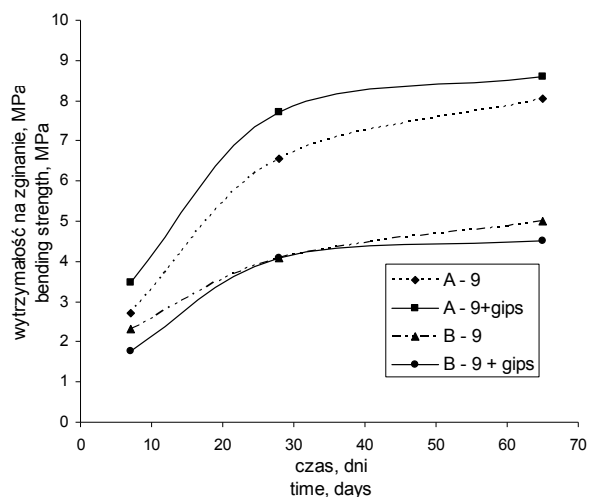
Mortar depending on the temperature of burning of the binder (900, 1000, 1100°C) was designed suitably: A-9, A-10, A-11, B-9, B-10, B-11.

Tab. 4. Właściwości zapraw po 7 dniach przechowywania w warunkach 100% wilgotności  
Properties of mortars after being kept for 7 days in the conditions of 100% humidity

Oznaczenie zapraw Designation of mortars	Próbki bez dodatku gipsu Samples without addition of gypsum					Próbki z dodatkiem gipsu Samples with addition of gypsum					
	w/c	d g/cm <sup>3</sup>	P <sub>o</sub> %	R <sub>g</sub> MPa	R <sub>c</sub> MPa	w/c	d g/cm <sup>3</sup>	P <sub>o</sub> %	R <sub>g</sub> MPa	R <sub>c</sub> MPa	
A	9	1,0	1,84	23,14	2,70	12,42	0,85	1,88	21,44	3,48	15,05
	10	0,96	1,86	23,99	1,85	2,69	0,76	1,92	19,77	2,61	6,70
	11	0,87	1,85	26,26	1,40	2,43	0,65	1,96	19,46	2,02	5,15
B	9	0,78	1,90	23,80	2,32	4,80	0,85	1,89	21,10	1,72	5,23
	10	0,76	2,01	21,41	0,99	2,50	0,81	1,92	19,47	1,74	5,06
	11	0,71	1,91	22,26	0,85	1,80	0,725	1,98	18,73	2,05	4,91

Tab. 5. Wytrzymałość na zginanie (R<sub>g</sub>) i ściskanie (R<sub>c</sub>) badanych zapraw w zależności od czasu przechowywania próbek bez i z dodatkiem gipsu  
Bending strength (R<sub>g</sub>) and compression strength (R<sub>c</sub>) of tested mortars as dependent on the storage time of samples with and without addition of gypsum

Oznaczenie zapraw Designation of mortars	Próbki bez dodatku gipsu Samples without addition of gypsum						Próbki z dodatkiem gipsu Samples with addition of gypsum						
	R <sub>g</sub> (MPa)			R <sub>c</sub> (MPa)			R <sub>g</sub> (MPa)			R <sub>c</sub> (MPa)			
	7 d.	28d.	65d.	7 d.	28d.	65d.	7 d.	28d.	65d.	7 d.	28d.	65d.	
A	9	2,70	6,57	8,05	12,42	21,13	24,0	3,48	7,71	8,60	15,05	23,68	33,0
	10	1,85	2,70	2,85	2,69	5,52	7,07	2,61	5,10	5,80	6,70	11,84	17,40
	11	1,40	1,74	1,92	2,43	3,15	3,73	2,02	5,11	5,21	5,15	10,70	15,41
B	9	2,32	4,09	5,00	4,80	8,42	14,80	1,77	4,10	4,51	5,23	12,21	17,0
	10	0,99	2,15	2,17	2,50	7,01	9,31	1,74	2,66	2,96	5,06	9,81	10,79
	11	0,85	1,47	1,63	1,80	2,83	3,85	2,05	2,89	2,96	4,91	7,51	8,77



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie zapraw w zależności od czasu przechowywania próbek  
 Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w zależności od czasu przechowywania próbek  
 Fig. 1. Bending strength of mortar, depending on the time of storage of samples  
 Fig. 2. Compressive strength of mortar, depending on the time of storage of samples

Tab. 6. Skład i wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbki porównawczej (1) oraz zapraw modyfikowanych (2,3,4) w zależności od czasu  
 Composition and bending strength and compressive strength of the reference sample (1) and mortars modified (2,3,4) in dependence on the time

Ozn. zapraw Designation of mortars	Skład zapraw, g Composition of mortars, g					Wytrzymałość na zginanie $R_g$ , MPa Bending strength $R_g$ , MPa			Wytrzymałość na ściskanie $R_c$ , MPa Compressive strength $R_c$ , MPa		
	Spoivo Binder	Metakaolin Metakaolin	wapno hydrat. Hydrated lime	piasek kwarc. Quartz sand	Woda Water	7 dni 7 days	28 dni 28 days	60 dni 60 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days	60 dni 60 days
	1	cem. port. 100	–	–	300,0	65,0	5,10	8,30	10,35	24,94	29,90
2	A-9 65,8	12,3	21,9	251,0	75,0	–	8,79	11,13	–	28,77	30,53
3	A-9 39,0	22,0	39,0	212,5	73,0	–	9,20	11,12	–	29,72	30,98
4	–	35,9	64,1	264,0	80,0	–	6,44	7,62	–	21,57	22,51

#### 4. Omówienie wyników badań

Barwa uzyskanych spoiw zależała od rodzaju użytego do syntezy surowca ilastego oraz od temperatury. Kaolin nadawał spoiwom delikatną barwę kremową, która w temperaturze 1100°C zmieniła odcień na szary. Spoiwa syntezowane na bazie gliny kamionkowej, w zależności od temperatury wypalania posiadały barwę od ceglastoczerwonej dla temperatury 900°C do żółto-szarej dla temperatury 1100°C.

W trakcie przygotowania zapraw, po dodaniu wody do składników stałych pojawił się efekt egzotermiczny szczególnie wyraźny dla spoiwa A<sub>9</sub>. Efekt ten wyraźnie malał wraz ze wzrostem temperatury wypalania spoiwa. Ponadto dla spoiwa A zaobserwowano tzw. „wczesne fałszywe wiązanie”. Za przyczynę tego zjawiska uznano obecność glinianów wapnia, zastosowano, więc jako

#### 4. Discussion of the results of investigations

Color of the obtained binders depended on the kind of clayey material used for the synthesis and on the temperature. Kaolin gave gentle cream color to the binders, the color at temperature 1100°C altered the tint to grey. Binders synthesized on the basis of stoneware clay possessed colors depending on their temperature of burning: from brick-red for the temperature 900°C to yellowish-grey for the temperature 1100°C.

During preparation of the mortars, after addition of water to solid components, there occurred exothermic effect, particularly visible for binder A<sub>9</sub>. This effect clearly diminished together with the growth of the temperature of binder burning. Moreover, for binder A the so-called effect of ‘early false setting’ was observed. The occurrence of this phenomenon was attributed to presence of

regulator czasu wiązania, 5-% dodatek gipsu ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Wyniki z oznaczeń właściwości zapraw po 7 dniach dla spoiw A i B bez dodatku oraz z dodatkiem gipsu przedstawiono w tab. 4 i 5.

Dla obu spoiw niezależnie od rodzaju użytego surowca ilastego za optymalną temperaturę wypalania należy przyjąć  $900^\circ\text{C}$ . Podniesienie temperatury wypalania powoduje istotne obniżenie parametrów wytrzymałościowych badanych zapraw.

Dodatek gipsu do spoiw spowodował wydłużenie czasu wiązania, zmniejszenie ilości wydzielającego się ciepła. Ponadto dla spoiwa A dodatek gipsu istotnie obniża ilość wody zarobowej (niższa wartość w/s), oraz porowatość otwartą zapraw po procesie wiązania. Dodatek gipsu do badanych spoiw, niezależnie od temperatury wypalania powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej wszystkich badanych zapraw.

W tab. 5 przedstawiono wyniki oznaczeń wytrzymałości na zginanie i ściskanie badanych zapraw po 7, 28, 65 dniach przechowywania próbek w warunkach 100% wilgotności. Dla zaprawy zawierającej spoiwo A<sub>9</sub>, B<sub>9</sub> bez dodatku oraz z dodatkiem gipsu przedstawiono zależność wytrzymałości na zginanie od czasu przechowywania próbek, (rys. 1) oraz zależność wytrzymałości na ściskanie od czasu (rys. 2).

Z przedstawionych wyników wynika, że wszystkie badane zaprawy wykazują istotny wzrost wytrzymałości w miarę upływu czasu przechowywania próbek.

Zaprawa zawierająca spoiwo A wypalone w  $900^\circ\text{C}$ , oraz dodatek gipsu wykazuje najwyższą wytrzymałość na ściskanie, po 65 dniach 33,0 MPa. Mikrostrukturę zaprawy A-9 przedstawiono na rys 3 i 4. Obserwacje wykonano w mikroskopie skaningowym na świeżo przygotowanych przełomach próbek. Podwyższenie temperatury wypalania tego spoiwa do  $1000$  i  $1100^\circ\text{C}$  powoduje drastyczny spadek wytrzymałości zapraw na ściskanie po 65 dniach odpowiednio do wartości 17,4 i 15,4 MPa.

Zaprawy z dodatkiem gipsu zawierające spoiwo B, do syntezy którego użyto glinę kamionkową zamiast kaolinu, wykazują znacznie niższe wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałości te wynoszą odpowiednio dla temperatury wypalania  $900^\circ\text{C}$  – 17,0 MPa,  $1000^\circ\text{C}$  – 10,8 MPa,  $1100^\circ\text{C}$  – 8,8MPa, po 65 dniach przechowywania próbek.

Ponieważ badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw nie przeprowadzono na próbkach normowych, jako próbkę odniesienia przygo-

calcium aluminate, this is why as the regulator of time of setting 5% addition of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ) was applied. The results from the tests of properties of mortars after 7 days for binders A and B without any addition of gypsum and with addition of gypsum have been presented in tab. 4, 5.

For both binders, irrespective of the kind of used clayey material, the temperature  $900^\circ\text{C}$  should be regarded as the optimum temperature of burning. Raising the temperature of burning causes considerable lowering of strength parameters of investigated mortars.

The addition of gypsum to the binders caused extension of their setting time, and decrease of the quantity of given off heat. Moreover, the addition of gypsum to the binder A considerably decreases the quantity of make-up water (lower value w/s), and the open porosity of mortars after the process of setting. The addition of gypsum to the tested binders, irrespective of the burning temperature, caused increase in mechanical strength of all studied mortars.

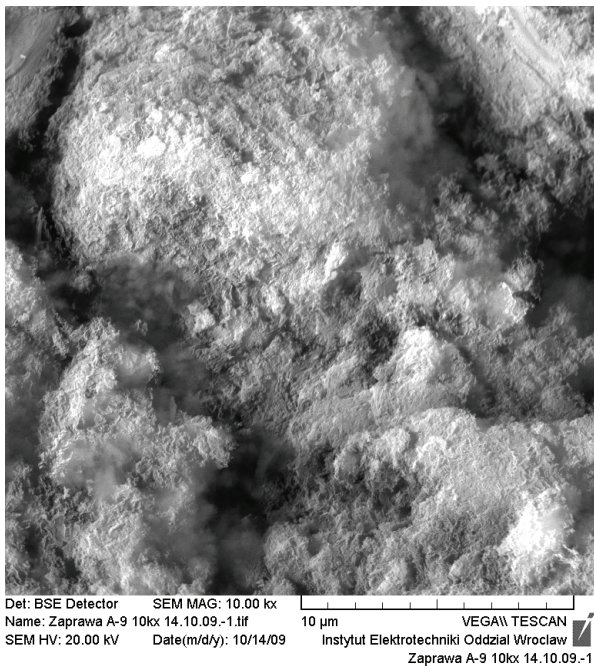
Tab. 5 presents the results of tests of bending strength and compressive strength of the studied mortars after 7, 28, 65 days of storage of samples in the conditions of 100% humidity. For the mortar including binder A<sub>9</sub>, B<sub>9</sub>, without the addition and with the addition of gypsum, the dependence of bending strength (fig. 1) and compressive strength (fig. 2) of the samples on the time of storage have been presented in the graphs.

The results present that all studied mortars show essential growth of strength with the passed time of sample storage.

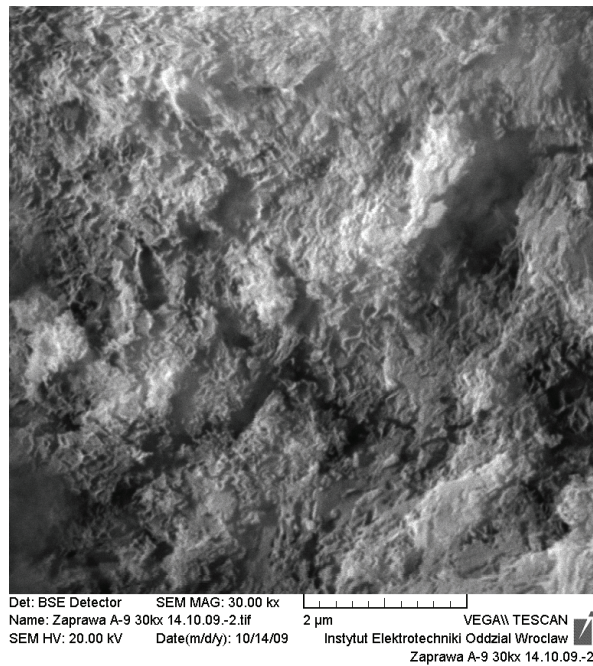
The mortar containing binder A burnt at  $900^\circ\text{C}$ , and with the addition of gypsum, shows the highest compressive strength, after 65 days it is 33.0 MPa. The microstructure of mortar A-9 was presented in fig. 3 and 4. Observations were executed with the scanning microscope on freshly prepared fracture of samples. Raising the temperature of binder burning to  $1000$  and  $1100^\circ\text{C}$  causes drastic fall of the compressive strength of mortars after 65 days, respectively to the values 17.4 and 15.4 MPa.

Mortars with the addition of gypsum including binder B, which had been synthesized with the use of stoneware clay instead of kaolin, show considerably lower compressive strength values. These values, respectively to the temperatures of burning, are as follows:  $900^\circ\text{C}$  – 17.0 MPa,  $1000^\circ\text{C}$  – 10.8 MPa,  $1100^\circ\text{C}$  – 8.8 MPa, after 65 days of storage of the samples.

Because the investigation of bending strength and compressive strength of mortars was not conducted on normative samples, the reference sample



Rys.3. Mikrostruktura zaprawy A-9, x10000, mikroskop skaningowy  
 Fig. 3. Microstructure of mortar A-9, x10000, scanning microscope



Rys.4. Mikrostruktura zaprawy A-9, x30000, mikroskop skaningowy  
 Fig. 4. Microstructure of mortar A-9, x30000, scanning microscope

towano zaprawę (zaprawa 1) zawierającą cement portlandzki CEM I 32,5. Stosunek cementu do kruszywa podobnie jak w badanych zaprawach wynosił 1:3. Kruszywo stanowił piasek kwarcowy o uziarnieniu < 1mm. Wyniki z oznaczeń wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 7, 28, 60 dniach przedstawiono w tabeli 6. W tabeli 6 przedstawiono również wyniki badań zapraw modyfikowanych (ozn. 2, 3, 4), w których spoiwo A<sub>9</sub> częściowo lub całkowicie zastąpiono mieszanką metakaolinu i wapna hydratyzowanego. Przedstawione wyniki wskazują na dużą możliwość modyfikacji składu zapraw zawierających spoiwa na bazie kaolinu z gwarancją utrzymania dobrych parametrów wytrzymałościowych.

## 5. Wnioski

- Spoiwa o składzie zbliżonym do cementów rzymskich o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych można uzyskać przez wypalenie w 900°C mieszanki kaolinu (35%) i węgla wapnia (65%).
- Dodatek gipsu do syntezowanych spoiw wydłuża czas wiązania, eliminuje efekt egzotermiczny podczas wiązania oraz w sposób istotny zwiększa wytrzymałość mechaniczną zapraw.
- Składniki ilaste użyte do syntezy spoiw wapiennych decydują o ich barwie po wypaleniu. Kaoliny zapewniają barwę kremową, zastosowana glina nadaje barwę cegląstą.

of mortar (mortar 1) was prepared, which consisted of Portland cement CEM I 32.5. The ratio of cement to aggregate in the reference sample was similar to that in the studied mortars, and was 1:3. The aggregate was quartz sand of grain size < 1 mm. The results from bending strength and compressive strength tests after 7, 28, 60 days have been presented in tab. 6. The results of the investigations of modified mortars in which binder A<sub>9</sub> was partly or entirely replaced by the mixture of metakaolin and hydrated lime have also been presented in tab. 6 (designations 2, 3, 4). The presented results indicate large possibility of modification of the compositions of mortars including binders on the basis of kaolin with guarantee of maintaining good strength parameters.

## 5. Conclusions

- Binders of composition close to the composition of Roman cements, of very good mechanical properties, can be synthesized by burning at 900°C a mixture of kaolin (35%) and calcium carbonate (65%).
- The addition of gypsum to the synthesized binders extends the time of setting, eliminates the exothermic effect while setting and considerably increases mechanical strength of mortars.
- Clayey components used for synthesis of lime binders decide on their color after burning. Kaolins lead to cream color, applied clay results in red brick color.

- Spoiwa syntezowane z dodatkiem kaolinu w szerokim zakresie mogą być modyfikowane mieszką metakaolinu i wapna hydratyzowanego z gwarancją utrzymania bardzo dobrych parametrów wytrzymałościowych.
- Binders synthesized with the addition of kaolin may be in a wide range modified by addition of the mixture of metakaolin and hydrated lime, with guarantee of maintaining very good strength parameters.

## Literatura • References

- [1] Weber J. i in., *Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions*. *Materials Characterization*, 2007, 58: 1217-1228.
- [2] Huges D. i in., *Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby*. *Construction and Building Materials*, 2008, 22: 1446-1455.
- [3] Davidovits J., *Ancient and Modern Concretes: What is the Real Difference*. *Concrete International*, 1987, 23-29.
- [4] Wala D., Rosiek G., *Zaczyny i zaprawy na bazie alkalizowanych wypalonych minerałów ilastych*. *Ceramika/Ceramics*, 2003, 80: 663-668.
- [5] Rosiek G., Wala D., *Właściwości mechaniczne i odporność korozyjna geopolimerowych kompozytów*. *Inżynieria Materiałowa*, 2007, 27(5): 857-862.

---

\* Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska  
Wrocław University of Technology, Wrocław, Poland

---

## Streszczenie

Wapienne spoiwo, kompozycja podobna do rzymskich cementów, było zsyntetyzowane w temperaturach 900, 1000, 1100°C używając węgla wapnia (odczynnik) i surowców gliniastych (kaolin lub glina, glina kamionkowa, odpowiednio do składu chemicznego i mineralogicznego). Aby regulować czas wiązania użyto gipsu. Otrzymane spoiwa zostały użyte do przygotowania zaprawy murarskiej, gdzie stosunek spoiwa do kruszywa wynosił 1 do 3. Wypełniaczem był piasek kwarcowy o wielkości ziarna mniej niż 1 mm. Dla tych zapraw murarskich określono: wytrzymałość na zginanie i na ściskanie, gęstość, otwartą porowatość. Wytrzymałość na ściskanie zapraw murarskich, testowana po 65 dniach, zależnie od typu surowca, użytej gliny i temperatury wypalania spoiwa, wynosiła w zakresie 3,8 – 33 MPa. Najwyższa wytrzymałość została uzyskana dla spoiwa na bazie kaolinu, przy wypalaniu w temperaturze 900°C i z dodatkiem gipsu. Kolor wypalonych spoiw zmieniał się od ceglastej czerwieni do kremowego.

## Abstract

Lime binder, a composition similar to the Roman cements was synthesized at temperatures of 900, 1000, 1100°C using calcium carbonate (reagent) and clayey raw materials (kaolin, or clay, stoneware clay, depending on their chemical and mineral composition). Gypsum was used to adjust setting time. The obtained binders were used to prepare mortar, where the ratio of binder to the aggregate was 1 to 3. The filler was quartz sand of grain size less than 1 mm. For the mortars the following features were determined: bending strength and compressive strength, density, open porosity. Compressive strength of mortars, tested after 65 days, depending on the type of raw material, the clay used and the temperature of burning of binders, ranged 3.8 – 33 MPa. The highest strength was obtained for the kaolin-based binder, burned at the temperature 900°C and with an addition of gypsum. The color of burned binders changed from brick red to cream-white.