dr inż. Dalia Bednarska[1)*)]
ORCID: 0000-0002-2146-0650
dr inż. Kalina Materak[1)]
ORCID: 0000-0003-1232-8399
dr inż. Alicja Wieczorek[1)]
ORCID: 0000-0003-2723-3552

Analysis of the influence of LC^3 binder composition on the durability of cementitious composites

Analiza wpływu składu spoiwa LC^3 na trwałość kompozytów cementowych

DOI: 10.15199/33.2026.10.02

Abstract. This study analyzed the effects of freeze-thaw cycles and carbonation on the properties of mortars made from low-emission LC^3 binders. The tests were conducted on a reference mortar based on Portland cement and two LC^3 mortars containing 55% and 60% clinker. The results showed that LC^3 binders are characterized by high heat release intensity during the early hydration period, while the total amount of heat released is reduced compared to Portland cement. LC^3 mortars also exhibited greater sensitivity to curing conditions and higher susceptibility to carbonation. Samples subjected to freezing prior to carbonation did not exhibit a significant decrease in strength, whereas exposure to freezing after prior carbonation led to a marked deterioration in mechanical properties. The results indicate that the assessment of the durability of LC^3-based materials should take into account both curing conditions and the sequence of environmental factors.

Keywords: LC^3 cement; low-emission binders; cementitious composites; durability of building materials; carbonation

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wpływ oddziaływania mrozu i karbonatyzacji na właściwości zapraw wykonanych z niskoemisyjnych cementów typu LC^3. Badaniom poddano zaprawę referencyjną na cemencie portlandzkim oraz dwie zaprawy na bazie spoiwa LC^3 zawierające 55% i 60% klinkieru. Wyniki wykazały, że spoiwa LC^3 charakteryzują się dużą intensywnością wydzielania ciepła we wczesnym okresie hydratacji przy jednoczesnym zmniejszeniu całkowitej ilości wydzielonego ciepła w porównaniu z cementem portlandzkim. Zaprawy zawierające LC^3 wykazały również dużą wrażliwość na warunki dojrzewania oraz na karbonatyzację. Próbki poddane zamrażaniu przed karbonatyzacją nie wykazywały istotnego spadku wytrzymałości, natomiast ekspozycja na mróz po wcześniejszej karbonatyzacji prowadziła do wyraźnego pogorszenia właściwości mechanicznych. Otrzymane wyniki wskazują, że ocena trwałości materiałów na bazie LC^3 powinna uwzględniać zarówno warunki dojrzewania, jak i oddziaływanie czynników środowiskowych.

Słowa kluczowe: cement LC^3; spoiwa niskoemisyjne; kompozyty cementowe; trwałość materiałów budowlanych; karbonatyzacja

In terms of global consumption, concrete is second only to water [1]. Its negative environmental impact is associated with the production of Portland cement (PC), which accounts for approximately 8% of CO_2 emissions [2]. Reducing this significant environmental footprint in the construction sector requires focusing on reducing carbon dioxide emissions associated with PC production. Clays and limestones are widely available materials [1], and therefore constitute a promising alternative for cement production. It has been demonstrated that clays containing a significant proportion of kaolinite exhibit high pozzolanic activity when calcined at temperatures from approximately 700 to 850°C [3]. Metakaolin is a highly reactive mineral addition produced by calcination of high-purity kaolinitic clays [4].

LC^3 cements (Limestone Calcined Clay Cement) are systems combining traditional Portland clinker, limestone and calcined kaolinitic clay. Calcined clays, particularly in com-

Beton pod względem globalnego zużycia ustępuje jedynie wodzie [1]. Jego negatywny wpływ na środowisko związany jest z produkcją cementu portlandzkiego (PC), która odpowiada za ok. 8% emisji CO_2 [2]. Ograniczenie dużego śladu środowiskowego w sektorze budowlanym wymaga skupienia się na redukcji emisji dwutlenku węgla związanej z produkcją PC. Gliny oraz wapienie są materiałami powszechnie dostępnymi [1], dlatego też mogą być wykorzystywane w produkcji cementu. Udowodniono, że gliny zawierające znaczny udział kaolinitu wykazują wysoką aktywność pucolanową, jeśli zostaną poddane kalcynacji w temperaturze 700–850°C [3]. Metakaolin to bardzo reaktywny dodatek mineralny produkowany w procesie kalcynacji glin kaolinitowych o dużej czystości [4].

Cementy LC^3 (*ang. Limestone Calcined Clay Cement)* zawierają tradycyjny klinkier portlandzki, wapień oraz kalcynowaną glinę kaolinitową. Gliny kalcynowane, szczególnie w połączeniu z wapieniem [5], wykazują ogromny potencjał jako dodatki mineralne będące częściowym zamiennikiem

[1)] Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska
[*)] Adress for correspondence: dalia.bednarska@p.lodz.pl

bination with limestone [5], show great potential as mineral additions used as a partial replacement for Portland clinker in cement or concrete. A mixture of limestone and metakaolin (formed by calcining clay) can replace 50% or more of traditional Portland clinker in the binder [6]. It has been demonstrated that combining calcined clay and limestone results in materials with mechanical properties similar to those based on pure Portland cement [7, 8].

In LC^3–50 cements, i.e. with 50% of the original binder content (i.e. Portland cement), LC^3 cement achieves a strength development comparable to conventional PC already within 7 days of hydration [9]. By reducing the Portland clinker content by 40%, higher strengths than those of the reference Portland cement can be obtained from the 7th day of hardening onwards, regardless of the degree of grinding of the calcined clay, its specific surface area or the presence of secondary phases [9]. LC^3 cements represent a promising approach to producing cement with a lower environmental impact [10]. LC^3 technology offers the potential to reduce CO_2 emissions by 30–40% per tonne of cement produced compared to ordinary Portland cement [11].

LC^3 cements represent a promising and environmentally friendly solution for modern binder technology. However, as this is a relatively new topic, the full implementation of this type of binder on an industrial scale requires further intensive research and development. A particularly important and still insufficiently recognized area concerns the durability of composite materials containing LC^3 as a binder. In this context, the carbonation process and the durability of these materials during cyclic freezing and thawing are of key importance. Due to their reduced clinker content, LC^3 cements may be characterized by an accelerated rate of carbonation compared to traditional Portland cements. This process may have a dual effect on the properties of materials: on the one hand, it may lead to densification of the porous structure through the formation of calcium carbonate, while on the other hand, it may induce changes in the hydrated phases, which directly affects the mechanical properties and durability of the material. Changes in the internal structure induced by carbonation may be of importance for the frost resistance of the material and changes in the structure and pore distribution may affect the resistance of the material to cyclic freezing and thawing. Considering the potential application of such materials in a temperate climate, including Poland, there is a justified need to precisely determine their resistance to the effects of interconnected environmental factors – carbon dioxide and frost. The aim of this study is to address existing gaps in academic knowledge through a detailed analysis of the influence of LC^3 cement composition on the properties and durability of construction materials based on an LC^3 binder.

The aim of the presented research programme is to assess the effect of the coupled action of carbonation and cyclic freezing on the properties of materials made from LC^3 cements. Particular attention was paid to the influence of the sequence of action of both degradation factors on carbonation progress and the mechanical properties of the tested mortars. The study included an analysis of compressive strength and

klinkieru portlandzkiego w cemencie czy betonie. Mieszanina wapienia oraz metakaolinu (powstałego przez wyprażanie gliny) może zastąpić 50% lub więcej tradycyjnego klinkieru portlandzkiego w spoiwie [6]. Wykazano, że dzięki połączeniu kalcynowanej gliny i wapienia uzyskuje się materiały o właściwościach mechanicznych zbliżonych do wyprodukowanych na czystym cemencie portlandzkim [7, 8]. W cementach typu LC^3-50, tj. przy zawartości 50% cementu portlandzkiego, cement LC^3 osiąga przyrost wytrzymałości porównywalny z konwencjonalnym PC już w ciągu 7 dni hydratacji [9]. Przy obniżeniu zawartości klinkieru portlandzkiego o 40% można uzyskać większą wytrzymałość niż referencyjnego cementu portlandzkiego począwszy od siódmego dnia twardnienia, niezależnie od stopnia zmielenia kalcynowanej gliny, jej powierzchni właściwej czy obecności faz wtórnych [9]. Cementy LC^3 zmniejszają negatywny wpływ produkcji cementu na środowisko [10]. Redukcja emisji CO_2 w przeliczeniu na tonę wyprodukowanego cementu wynosi o 30–40% w porównaniu ze zwykłym cementem portlandzkim [11]. W związku z tym, że jest to jednak temat nowy, wdrożenie tego typu spoiw na skalę przemysłową wymaga dalszych, intensywnych prac badawczo-rozwojowych. Szczególnie istotna i wciąż niedostatecznie zbadana pozostaje trwałość materiałów kompozytowych zawierających LC^3 jako spoiwo. W tym kontekście kluczowego znaczenia nabiera proces karbonatyzacji oraz trwałość tych materiałów podczas cyklicznego zamrażania i rozmrażania.

Ze względu na małą zawartość klinkieru, cementy LC^3 mogą charakteryzować się przyspieszonym postępem karbonatyzacji w porównaniu z tradycyjnymi cementami portlandzkimi. Proces ten ma dwojaki wpływ na właściwości materiałów: z jednej strony może prowadzić do uszczelnienia struktury porowatej przez powstawanie węglanu wapnia, a z drugiej wywołać zmiany w fazach uwodnionych, co bezpośrednio wpływa na właściwości mechaniczne oraz trwałość materiału.

Zmiany w strukturze wewnętrznej spowodowane karbonatyzacją mogą mieć znaczenie w przypadku mrozoodporności materiału, a zmiany w strukturze i rozkładzie porów mogą wpłynąć na odporność materiału na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Mając na uwadze potencjalne zastosowanie takich materiałów w klimacie umiarkowanym, w tym Polski, istnieje uzasadniona potrzeba precyzyjnego określenia ich odporności na działanie powiązanych ze sobą czynników środowiskowych – dwutlenku węgla oraz mrozu. Niniejsza praca stawia sobie za cel uzupełnienie istniejącej luki w wiedzy akademickiej przez szczegółową analizę wpływu składu cementu LC^3 na właściwości i trwałość materiałów budowlanych bazujących na tym spoiwie. Szczególną uwagę poświęcono wpływowi kolejności działania obu czynników degradacyjnych na postęp karbonatyzacji oraz właściwości mechaniczne badanych zapraw. W ramach badań przeprowadzono analizę wytrzymałości na ściskanie i głębokości karbonatyzacji zapraw poddanych różnym schematom ekspozycji, a także badania kalorymetryczne pozwalające na ocenę przebiegu hydratacji badanych spoiw. Przedstawione wyniki mają charakter wstępny i stanowią początkowy etap programu badawczego dotyczącego trwałości zapraw z cementami LC^3.

carbonation front depth for mortars subjected to different exposure schemes, as well as calorimetric tests allowing assessment of the hydration process of the tested binders. The presented results are preliminary and constitute the initial stage of a broader research programme concerning the durability of mortars with LC^3 cements.

Materials and methods

Two variants of LC^3 binders were prepared in the laboratory by dry mixing of CEM I 52.5 N-NA cement, L05 metakaolin, and limestone powder. No ready-made commercial LC^3 product was used in the study. Additionally, CEM I 52.5 N-NA Portland cement was used as a reference material. The basic properties of the raw materials used are presented in Table 1.

Experimental tests were conducted on pastes and mortars with a water-to-binder ratio of 0.4. Sand was used for preparing the mortars at a ratio of 3:1 relative to the binder. A polycarboxylate ether-based superplasticizer was used to obtain comparable consistency of the mixtures. The compositions of the tested materials are presented in Table 2. The symbols LC55 and LC60 denote binders containing 55% and 60% CEM I, respectively, while R denotes the reference binder. The selection of the LC55 and LC60 compositions was preceded by preliminary tests involving several variants of LC^3 binders with varying cement and metakaolin contents at a constant limestone powder content of 15%. The analysis of compressive strength after 28 days of curing showed that the selected compositions achieved the highest values among the analysed variants and were therefore selected for further testing. Since CEM I also contains a setting-time regulator (gypsum), the LC55 composition corresponds, in terms of the proportions of clinker and sulfate phase, to the original LC^3

Table 1. Basic properties of raw materials used for the preparation of LC^3 binders
Tabela 1. Podstawowe właściwości surowców zastosowanych do przygotowania spoiw LC^3

Material/Material	Basic properties/Podstawowe właściwości
CEM I 52,5 N-NA	Specific gravity: 3.07 g/cm³ Specific surface area: 4450 cm²/g Chemical composition: CaO 64.15%; SiO_2 20.37%; Al_2O_3 5.21%; Fe_2O_3 3.05%; MgO 1.00%; SO_3 2.79% / gęstość właściwa 3,07 g/cm³; powierzchnia właściwa 4450 cm²/g; skład chemiczny: CaO 64,15%; SiO_2 20,37%; Al_2O_3 5,21%; Fe_2O_3 3,05%; MgO 1,00%; SO_3 2,79%
Metakaolin	Specific surface area: 12.69 m²/g; D_{50} = 3 µm; D_{90} = 10 µm; Chemical composition: SiO_2 54.10%; Al_2O_3 40.10%; Fe_2O_3 1.10%; CaO 0,13% / powierzchnia właściwa 12,69 m²/g; D_{50} = 3 µm; D_{90} = 10 µm; skład chemiczny: SiO_2 54,10%; Al_2O_3 40,10%; Fe_2O_3 1,10%; CaO 0,13%
Limestone powder/ Mączka wapienna	Particle density: 2.5–2.7 Mg/m³ Particle size distribution: in accordance with EN 13139/ gęstość ziarn 2,5–2,7 Mg/m³; uziarnienie zgodne z EN 13139

Table 2. Composition of the analysed materials
Tabela 2. Skład badanych materiałów

Charakteristic/Charakterystyka		Sample designation/Oznaczenie próbek		
		R	LC55	LC60
Binder composition [% by mass]/ Skład spoiwa [% mas.]	CEM I 52,5 N-NA	100	55	60
	Metakaolin	–	30	25
	Limestone powder/ Mączka wapienna	–	15	15
Water/binder / Woda/spoiwo		0.4		
Binder/sand / Spoiwo/piasek		1:3		
Plasticizer [% by mass of binder]/ Plastyfikator [% masy spoiwa]		0.75	1.25	1.25

Materiały i metody badań

Dwa warianty spoiw LC^3 zostały przygotowane laboratoryjnie przez suche wymieszanie cementu CEM I 52,5 N-NA, metakaolinu L05 oraz mączki wapiennej. W badaniach nie stosowano gotowego produktu handlowego typu LC^3. Dodatkowo jako materiał referencyjny zastosowano cement portlandzki CEM I 52,5 N-NA. Podstawowe właściwości wykorzystanych surowców przedstawiono w tabeli 1. Badania eksperymentalne przeprowadzono na zaczynach oraz zaprawach o wskaźniku woda-spoiwo równym 0,4. Do sporządzenia zapraw wykorzystano piasek w ilości 3:1 w stosunku do spoiwa. W celu uzyskania porównywalnej konsystencji mieszanek zastosowano domieszkę upłynniającą na bazie eterów polikarboksylanowych. Skład badanych materiałów przedstawiono w tabeli 2. Symbole LC55 i LC60 oznaczają spoiwa zawierające odpowiednio 55% i 60% CEM I, natomiast R to spoiwo referencyjne. Dobór składu LC55 i LC60 poprzedzono badaniami wstępnymi obejmującymi kilka wariantów spoiw LC^3 o zróżnicowanej zawartości cementu i metakaolinu przy stałej zawartości mączki wapiennej wynoszącej 15%.

Analiza wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania wykazała, że w przypadku wybranych składów osiągnięto największe wartości tego parametru spośród analizowanych wariantów, dlatego zostały one wytypowane do dalszych badań. W związku z tym, że cement CEM I zawiera również regulator czasu wiązania (gips), skład LC55 odpowiada pod względem udziału klinkieru i fazy siarczanowej oryginalnej recepturze LC^3 opisanej w [8]. Badania zapraw przeprowadzono na próbkach normowych o wymiarach 40 × 40 × 160 mm³ [12].

Schemat programu badań przedstawiono na rysunku 1. Próbki podzielono na 4 zestawy w zależności od warunków ekspozycji (A, A.REF, B i B.REF). W ramach zestawu, każdy rozpatrywany skład (R, LC55, LC60) był reprezentowany przez 3 próbki. Po rozformowaniu próbki sezonowano przez 9 dni w warunkach laboratoryjnych (T = 20 ± 2°C,

formulation proposed by Scrivener et al. [8]. Mortar tests were carried out on standard specimens with dimensions of 40 × 40 × 160 mm³ [12].

The experimental program is schematically presented in Figure 1. The specimens were divided into four sets depending on the exposure conditions (A, A.REF, B, and B.REF). Within each set, each composition considered (R, LC55, LC60) was represented by three specimens. After demolding, the specimens were conditioned for 9 days under laboratory conditions (T = 20 ± 2°C, RH ≈ 50%) or in water, depending on the planned subsequent exposure, in accordance with the experimental program presented in Figure 1. Set A comprised specimens first subjected to cyclic freezing and subsequently to carbonation, whereas for Set B, the order of exposure to the degradation factors was reversed. Sets A.REF and B.REF constituted reference series subjected to a conditioning history and hygrothermal conditions analogous to those of Sets A and B, respectively, but without exposure to degradation factors. It was assumed that the reference condition for the carbonation process was conditioning of the specimens under laboratory conditions (T = 20 ± 2°C, RH ≈ 50%), whereas for cyclic freezing, it was storage of the specimens in water at a temperature of 20 ± 2°C.

RH ≈ 50%) lub w wodzie, w zależności od planowanego dalszego przebiegu ekspozycji, zgodnie z programem badań przedstawionym na rysunku 1. Zestaw A obejmuje próbki poddane najpierw procesowi cyklicznego zamrażania, a następnie karbonatyzacji, natomiast w przypadku zestawu B kolejność oddziaływania czynników degradacyjnych była odwrotna. A.REF oraz B.REF stanowiły zestawy referencyjne, poddawane analogicznej historii pielęgnacji i warunkom cieplno-wilgotnościowym jak odpowiednio zestawy A i B, jednak bez ekspozycji na czynniki degradacyjne. Przyjęto, że stanem referencyjnym w przypadku procesu karbonatyzacji jest kondycjonowanie próbek w warunkach laboratoryjnych (T = 20 ± 2°C, RH ≈ 50%), natomiast w przypadku cyklicznego zamrażania – przechowywanie próbek w wodzie w temperaturze 20 ± 2°C.

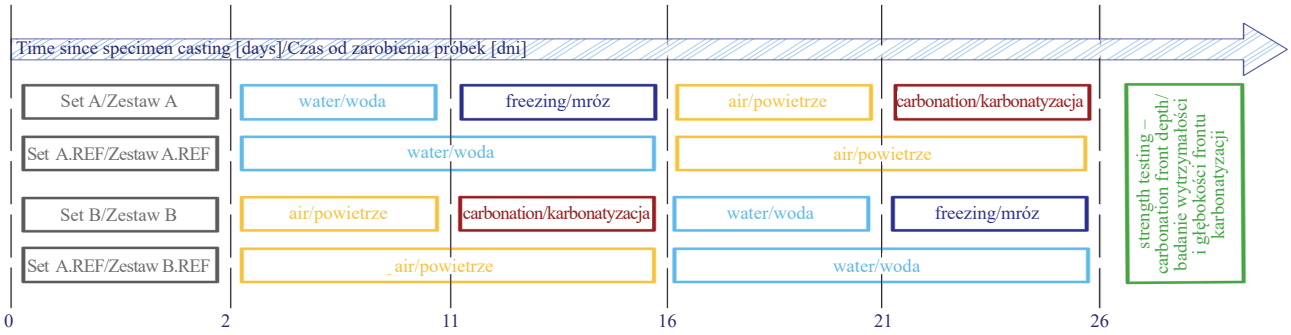


Fig. 1. Diagram of the research programme
Rys. 1. Schemat programu badań

Exposure to corrosive factors began on the 11th day after mixing the mortars. At that time, the samples from set A were placed in the freezing chamber, and those from set B in the carbonation chamber for a period of 5 days. After completion of the first exposure stage, the carbonated samples were placed in water, whereas the samples previously exposed to cyclic freezing were conditioned under laboratory conditions (T = 20 ±2°C, RH ≈ 50%) for another 5 days to prepare them for exposure to the second corrosive factor. Then, on the 21st day of curing, the samples from sets A and B were subjected to carbonation and cyclic freezing, respectively, for 5 days. Compressive strength and carbonation depth tests were performed after completion of the entire research programme, i.e. 26 days after preparation of the samples.

Before the carbonation process, the samples were partially dried by conditioning under laboratory conditions (T= 20 ±2°C, RH ≈ 50%), whereas before the frost resistance tests they were fully saturated with water.

The cyclic freezing programme was carried out in a Toropol chamber, using a temperature-change programme in accord-

Oddziaływanie czynników korozyjnych rozpoczęto jedenastego dnia od zarobienia zapraw. Próbki zestawu A umieszczono wówczas w komorze mrozowej, a zestawu B – w komorze karbonatyzacji na okres 5 dni. Po zakończeniu pierwszego etapu ekspozycji próbki poddane karbonatyzacji umieszczono w wodzie, natomiast próbki narażone uprzednio na cykliczne zamrażanie – w warunkach laboratoryjnych (T = 20 ± 2°C, RH ≈ 50%) na kolejne 5 dni w celu przygotowania ich do ekspozycji na drugi czynnik korozyjny. Następnie, w 21. dniu dojrzewania, próbki z zestawów A i B zostały poddane odpowiednio karbonatyzacji oraz cyklicznemu zamrażaniu, trwającym 5 dni. Badania wytrzymałości na ściskanie oraz głębokości karbonatyzacji wykonano po zakończeniu całego programu badań, tj. po 26 dniach od wykonania próbek.

Przed rozpoczęciem procesu karbonatyzacji próbki były każdorazowo częściowo wysuszone przez kondycjonowanie w warunkach laboratoryjnych (T = 20 ± 2°C, RH ≈ 50%), natomiast przed badaniami mrozoodporności – w pełni nasycone wodą. Program cyklicznego zamrażania i rozmrażania realizowano, przyjmując przebieg cykli temperaturowych zgodnie z normą PN-B-06250 [13]. Próbki poddawano 25 cyklom mrozowym. Ekspozycję na dwutlenek węgla (CO_2) prowadzono w komorze klimatycznej służącej do badania przyspieszonej karbonatyzacji przy stężeniu CO_2 wynoszącym 4% w temperaturze 20 ± 2°C oraz przy wilgotności względnej RH ≈ 50%. Przyjęto następujący system oznaczania próbek: symbole R, LC55 oraz LC60 odnoszą się odpowiednio do zaprawy referencyjnej oraz dwóch wariantów cementów LC³, natomiast oznaczenia A, B, A.REF lub B.REF określają wariant ekspozycji zgodnie ze schematem przedsta-

ance with PN-B-06250 [13]. It should be emphasized that in the conducted analysis, standard [13] was used only to reproduce the temperature cycles during exposure of the samples to cyclic freezing and did not constitute the basis for a full assessment of the frost resistance of the tested mortars. The samples were subjected to 25 freeze-thaw cycles. Exposure to carbon dioxide (CO_2) was carried out in a climatic chamber for accelerated carbonation testing at a CO_2 concentration of 4%, a temperature of 20 ± 2°C and relative humidity RH ≈ 50% for 5 days. It should be noted that the obtained results refer to the applied exposure conditions, which should not be directly equated with the course of carbonation under natural conditions.

In the remainder of the paper, the following sample designation system was adopted: the symbols R, LC55 and LC60 refer to the reference mortar and two variants of LC^3 cements, respectively, whereas the designations A, B, A.REF or B.REF define the exposure variant according to the scheme presented in Figure 1.

Additionally, in order to assess the influence of the binder composition on the course of the hydration process, thermal analysis was performed using a TAM Air isothermal calorimeter. The tests were carried out on cement pastes, with each composition represented by two specimens. The measurements were conducted at a temperature of 20°C for 7 days, monitoring the rate of heat release and the cumulative amount of heat of hydration.

Results

Heat of hydration. Measurements of the amount and rate of heat released in an isothermal calorimeter during hydration of the cement and LC^3 binders clearly indicate differences in the hydration behaviour of these two materials. In the case of the LC^3 binder (for both the LC55 and LC60 samples), increased heat release intensity is observed (the peak visible in Figure 2), together with a reduction in the total amount of heat released during the measurement (Table 3) compared to the reference sample (R). The amount of heat released after 15 and 41 hours of hydration and the total amount after 7 days was reduced by 16.5%, 25.7% and 21.5%, respectively, for the LC55 sample and by 15.2%, 26.4% and 21.6%, respectively, for the LC60 sample compared to the reference paste. The peak visible in Figure 2 is associated with hydration of the C_3S (alite) phase. C_3S hydration is accelerated in the case of the LC^3 binder due to the filler effect [14]. The fine particles of metakaolin and limestone powder in LC^3 provide additional nucleation sites for hydration products, which accelerates the initial hydration of alite and results in more intense heat release (observed as a higher and sharper peak) than in the reference sample, where the binder is Portland cement [11].

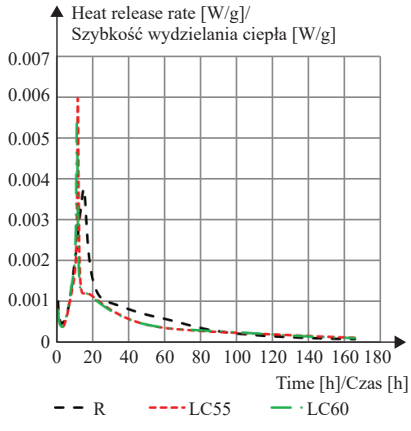


Fig. 2. Calorimetric curve of heat release
Rys. 2. Krzywa kalorymetryczna wydzielania ciepła

wionym na rysunku 1. Dodatkowo w celu oceny wpływu składu spoiwa na przebieg procesu hydratacji przeprowadzono analizę termiczną z wykorzystaniem kalorymetru izotermicznego. Badania wykonano na zaczynach cementowych, przy czym każdy skład był reprezentowany przez dwie próbki. Pomiary prowadzono w temperaturze 20°C przez 7 dni, monitorując szybkość wydzielania oraz skumulowaną ilość ciepła hydratacji.

Wyniki badań

Ciepło hydratacji. Pomiary ilości i szybkości wydzielonego ciepła w kalorymetrze izotermicznym podczas hydratacji spoiwa cementowego oraz LC^3 jednoznacznie wskazują różnice w sposobie hydratacji tych dwóch materiałów. W przypadku spoiwa LC^3 (zarówno próbki LC55, jak i LC60) obserwuje się zwiększoną intensywność wydzielania ciepła (pik widoczny na rysunku 2) przy jednoczesnym zmniejszeniu całkowitej ilości wydzielonego ciepła podczas trwania pomiaru (tabela 3) w odniesieniu do próbki referencyjnej (R). Ilość wydzielonego ciepła po 15 i 41 h hydratacji oraz całkowita ilość po 7 dniach została zmniejszona odpowiednio o 16,5%, 25,7% i 21,5% w przypadku próbki LC55 oraz o 15,2%, 26,4% i 21,6% w przypadku próbki LC60 w porównaniu z zaczynem referencyjnym (tabela 3). Pik widoczny na rysunku 2 związany jest z hydratacją fazy C_3S (alitu), przyspieszoną w przypadku spoiwa LC^3 ze względu na efekt wypełniacza. Drobne cząstki metakaolinu i mączki wapiennej w LC^3 dostarczają dodatkowych miejsc zarodkowania w przypadku produktów hydratacji, co przyspiesza wstępną hydratację alitu i skutkuje intensywniejszym wydzielaniem ciepła, obserwowanym jako wyższy i ostrzejszy pik, niż w próbce referencyjnej, gdzie spoiwem jest cement portlandzki [9, 11, 14].

Wytrzymałość na ściskanie. Wyniki wytrzymałości na ściskanie badanych próbek przedstawiono w tabeli 4. Wartości stanowią średnią z sześciu próbek. Należy zaznaczyć, że po 3 dniach przechowywania w wodzie próbki zestawu A.REF pozostawiono w tym środowisku przez kolejny tydzień, natomiast próbki zestawu B.REF były w analogicznym okresie kondycjonowane na powietrzu. Porównanie obu zestawów referencyjnych wskazuje, iż różnice w warunkach dojrzewania nie wpłynęły w zauważalny sposób na wytrzymałość zaprawy referencyjnej na cemencie portlandzkim. Średnia wytrzymałość próbek R wynosiła odpowiednio 69,4 MPa w przypadku zestawu A.REF oraz 70,6 MPa zestawu B.REF, przy porównywalnym odchyleniu standardowym.

Odmienną zależność zaobserwowano w przypadku zapraw niskoemisyjnych. Dłuższe dojrzewanie w wodzie (zestaw A.REF) skutkowało zwiększeniem średniej wytrzymałości na ściskanie o ok. 8% w przypadku zaprawy LC55 oraz o ok. 11% dla zaprawy LC60 w porównaniu z próbkami przechowywanymi na powietrzu (zestaw B.REF). W przypadku zaprawy LC60, należącej do zestawu B.REF, należy dodat-

Compressive strength. The compressive strength results of the tested samples are presented in Table 4. The values represent the average of six samples. The rows corresponding to the reference sets, i.e. samples not exposed to corrosive factors, are highlighted in grey. It should be noted that after 3 days of storage in water, the samples from set A.REF were left in this environment for another week, whereas the samples from set B.REF were conditioned in air during the corresponding period. Comparison of both reference sets indicates that differences in curing conditions did not noticeably affect the strength of the reference mortar based on Portland cement. The mean strength of the R samples was 69.4 MPa for set A.REF and 70.6 MPa for set B.REF, respectively, with comparable standard deviations. A different relationship was observed for the low-emission mortars. Longer curing in water (set A.REF) resulted in an increase in mean compressive strength of approximately 8% for LC55 mortar and approximately 11% for LC60 mortar compared to samples stored in air (set B.REF). In the case of LC60 mortar belonging to set B.REF, greater dispersion of the results should additionally be noted, manifested by a relatively high standard deviation. The obtained results indicate that under the tested conditions, LC55 and LC60 mortars showed a greater dependence of compressive strength on curing conditions than the reference mortar. This observation is consistent with the results of recent studies indicating that the development of the microstructure of LC^3 cements is particularly strongly dependent on curing conditions, which translates into the development of the material's mechanical strength [15]. One possible explanation for the observed differences is the continued course of pozzolanic reactions of metakaolin and the formation of carboaluminate phases, whose development is strongly dependent on moisture availability [16].

Table 3. Heat of hydration after 15 hours, 41 hours, and 7 days
Tabela 3. Ciepło hydratacji po 15 h, 41 h i 7 dniach

Samples/ Próbki	Amount of heat released [J/g] after/ Ilość wydzielonego ciepła [J/g] po		
	15 h	41 h	7 dniach
R	81.38	201.80	330.30
LC55	67.98	149.90	259.40
LC60	69.00	148.60	259.00

Table 4. Compressive strength of the analysed samples
Tabela 4. Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek

Sample/ Próbka	Composition symbol/ Symbol składu	Mean compressive strength [MPa]/ Średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Standard deviation [MPa]/ Odchylenie standardowe [MPa]	Change in mean compressive strength relative to the reference set [%]/ Zmiana średniej wytrzymałości na ściskanie w stosunku do zestawu referencyjnego [%]
Set A/ Zestaw A	R	71.4	0.7	2.75
	LC55	75.1	2.5	–0.91
	LC60	70.4	2.3	0.53
Set A.REF/ Zestaw A.REF	R	69.4	1.7	–
	LC55	75.8	1.3	
	LC60	70.1	2.1	
Set B/ Zestaw B	R	66.5	3.0	–5.82
	LC55	59.8	2.2	–14.77
	LC60	55.8	2.3	–11.26
Set B.REF/ Zestaw B.REF	R	70.6	1.8	–
	LC55	70.2	1.5	
	LC60	62.8	9.4	

The results obtained for set A, containing samples subjected to cyclic freezing after 11 days of curing and then to carbonation, indicate that the applied corrosive actions did not adversely affect the compressive strength of the tested mortars. For the R and LC60 samples, slightly higher strength values were recorded compared to the corresponding reference samples. However, due to the small magnitude of the observed differences, they cannot be unambiguously attributed to a specific mechanism. Possible causes of this observation include the continued course of hydration processes and a potential contribution of a partial self-healing effect. Microcracks formed during freezing may facilitate water access to unhydrated binder grains, leading to continued hydration and the formation of an

kowo zwrócić uwagę na większe rozproszenie wyników, przejawiające się dużą wartością odchylenia standardowego. Uzyskane wyniki mogą sugerować większą wrażliwość zapraw LC^3 na warunki dojrzewania w porównaniu z zaprawą referencyjną. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami najnowszych badań wskazujących, że rozwój mikrostruktury cementów LC^3 jest szczególnie silnie uzależniony od warunków pielęgnacji, co przekłada się na rozwój wytrzymałości mechanicznej materiału [15]. Jednym z możliwych wyjaśnień obserwowanych różnic jest dalszy przebieg reakcji pucolanowych metakaolinu oraz tworzenie faz karboaluminianowych, których rozwój jest silnie uzależniony od dostępności wilgoci [16].

Wyniki uzyskane w przypadku zestawu A, zawierającego próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu, po 11 dniach dojrzewania, a następnie karbonatyzacji wskazują, że zastosowane oddziaływania korozyjne nie wpłynęły niekorzystnie na wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw. W przypadku próbek R oraz LC60 zaobserwowano nawet nieznaczne zwiększenie wytrzymałości w porównaniu z odpowiednimi próbkami referencyjnymi. Można przypuszczać, że zjawisko to było związane z dalszym przebiegiem procesów hydratacji oraz częściowym efektem samouszczelniania (ang. *self-healing effect*). Powstające podczas zamrażania mikrorysy mogą ułatwiać dostęp wody do niezhydratyzowanych ziaren spoiwa, prowadząc do dalszego przebiegu hydratacji i powstawania dodatkowej objętości hydratów [17]. Zjawisko to jest szczególnie istotne w przypadku materiałów poddawanych oddziaływaniu mrozu we wczesnym okresie dojrzewania, gdy duży jest udział nie-

additional volume of hydrates [17]. This phenomenon may be particularly relevant for materials exposed to frost at an early stage of curing, when the proportion of unhydrated binder grains remains relatively high [18]. However, the presented results do not allow unambiguous confirmation of this mechanism; therefore, the proposed explanation should be treated as a hypothesis requiring further verification.

Significantly different results were obtained for set B, in which the samples were subjected to carbonation before exposure to cyclic freezing. In this case, a decrease in the strength of all tested mortars was recorded compared to the corresponding reference samples. The greatest decrease was observed for LC55 mortar, for which the strength decreased by approximately 15%. The obtained results indicate that the sequence of exposure to corrosive factors affected the mechanical properties of the tested materials. It can be assumed that in the case of the samples from set B, subjected to freezing at a later stage of hardening, the potential self-healing capacity was limited, and one possible mechanism responsible for the observed decrease in strength during cyclic freezing could have been microstructural damage caused by ice crystallization in the pores of the material. In such a case, the potential regeneration effect may not have been sufficient to compensate for the frost damage that occurred.

Carbonation depth. Table 5 presents the mean carbonation front depth based on 24 measurements for each type of mortar (R, LC55 and LC60) and the corrosive and environmental conditions to which the tested materials were exposed. Table 5 also presents the standard deviation for the obtained results. The high standard deviation value exceeding the mean carbonation depth results from the irregular carbonation front. In the initial stages of exposure, part of the analysed cross-section of the samples remained uncarbonated. After removal from the climatic chamber, the mortar prisms were broken into two parts, and the fracture surfaces were then sprayed with phenolphthalein. Three fracture surfaces from each type of mortar were subjected to carbonation front analysis. Carbonation depth was measured at 2 points on each face of the prism (8 measurements per prism in total). The measurement points were located 1 cm from the edge of the prism. A digital caliper was used for the measurements. The measurement accuracy was 0.1 mm. The transition from a colourless area to a distinct raspberry colour (corresponding to pH > 9) was selected as the criterion for determining the carbonation boundary. It should be remembered, however, that interpretation of the carbonation front using the phenolphthalein method in LC^3 materials can be difficult. This is related to the reduction in the amount of portlandite and changes in the composition of hydrated grains of the binder [18]. The presented results do not unambiguously confirm this mechanism, therefore the proposed explanation should be treated as a hypothesis requiring further verification.

Odmienne wyniki uzyskano w przypadku zestawu B, w którym próbki poddano karbonatyzacji przed ekspozycją na cykliczne zamrażanie. W tym przypadku odnotowano zmniejszenie wytrzymałości wszystkich badanych zapraw w porównaniu z odpowiadającymi im próbkami referencyjnymi. Największy spadek zaobserwowano w przypadku zaprawy LC55, w przypadku której wytrzymałość zmniejszyła się o ok. 15%. Uzyskane wyniki wskazują, że kolejność oddziaływania czynników korozyjnych wpłynęła na właściwości mechaniczne badanych materiałów. Można przypuszczać, że w przypadku próbek zestawu B, poddanych cyklicznemi zamrażaniu w późniejszym etapie twardnienia, potencjalna zdolność do samouszczelniania była ograniczona, a jednym z możliwych mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowany spadek wytrzymałości mogło być uszkodzenie mikrostruktury wywołane krystalizacją lodu w porach materiału. Potencjalny efekt regeneracji mógł nie być wówczas wystarczający do skompensowania powstałych uszkodzeń mrozowych.

Głębokość karbonatyzacji. W tabeli 5 przedstawiono średnią wartość głębokości frontu karbonatyzacji z 24 pomiarów każdego rodzaju zaprawy (R, LC55 i LC60) oraz warunków korozyjnych i środowiskowych, na które narażone były badane materiały. W tabeli 5 podano również wartość odchylenia standardowego otrzymanych wyników. Duża wartość odchylenia standardowego przekraczająca wartość średniej głębokości karbonatyzacji wynika z nieregularnego frontu karbonatyzacji. W początkowych stadiach ekspozycji część analizowanego przekroju próbek pozostawała nieskarbonatyzowana. Po wyjęciu z komory klimatycznej beleczki zaprawy przełamywano na dwie części, a następnie przełomy spryskiwano fenoloftaleiną. Badaniu frontu karbonatyzacji poddano 3 przełomy z każdego rdzaju zaprawy. Głębokość karbonatyzacji mierzono w dwóch punktach na każdej ścianie beleczki (łącznie 8 pomiarów). Dokładność pomiaru wynosiła 0,1 mm. Jako kryterium wyznaczania granicy karbonatyzacji wybrano przejście od próbki bezbarwnej do wyraźnego koloru malinowego, odpowiadającego pH > 9. Należy jednak pamiętać, że interpretacja frontu karbonatyzacji na podstawie metody fenoloftaleinowej w materiałach LC^3 bywa utrudniona. Związane jest to ze zmniejszeniem ilości portlandytu i zmianami w składzie faz uwodnionych, które sprawiają, że przejściowa strefa zmiany barwy może być mniej wyraźna.

Analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, że w przypadku

Table 5. Carbonation depth of the analysed samples
Tabela 5. Głębokość frontu karbonatyzacji badanych próbek

Sample/ Próbka	Composition symbol/ Symbol składu	Mean carbonation depth [mm]/ Średnia głębokość karbonatyzacji [mm]	Standard deviation [mm]/ Odchylenie standardowe [mm]
Set A/ Zestaw A	R	0,2	0,4
	LC55	2,0	1,1
	LC60	2,0	1,2
Set A.REF/ Zestaw A.REF	R	0,0	0,0
	LC55	0,2	0,2
	LC60	0,2	0,2
Set B/ Zestaw B	R	0,0	0,0
	LC55	2,0	0,4
	LC60	2,9	0,5
Set B.REF/ Zestaw B.REF	R	0,0	0,0
	LC55	0,1	0,3
	LC60	0,4	0,2

of hydrated phases, which make the transition zone of the colour change less distinct. When analysing the obtained results, it is worth noting that in the case of samples from the LC^3 series, slight carbonation of the mortars is observed in sets A.REF and B.REF, i.e. without exposure to degradation factors. In each case, the carbonation depth of the material was greater for LC^3 samples compared to mortar R. In the case of LC60 mortar, differences in carbonation depth depending on the sequence of exposure to corrosive factors were observed. For LC60 samples from set B (first corrosive factor: CO_2), the carbonation depth is 45% greater compared to LC60 from set A (first corrosive factor: frost). The literature also shows that the carbonation front depth in LC^3 binder materials consistently increases with decreasing PC content [19, 20].

Conclusions

The conducted studies demonstrated that the partial replacement of cement clinker with calcined clay and limestone leads to changes in both the course of hydration and the durability of the investigated mortars. The results of the compressive strength tests indicate that, under the conditions considered, the investigated mortars prepared using LC^3 binders exhibited greater sensitivity to the applied curing conditions than the reference mortar prepared with Portland cement. Prolonged curing in water resulted in an increase in the strength of the LC55 and LC60 mortars by approximately 8% and 11%, respectively, whereas the effect of the curing conditions on the reference mortar was negligible. Furthermore, it was observed that the sequence of exposure to the corrosive factors affected the mechanical properties of the investigated materials. Specimens subjected to freezing prior to carbonation did not exhibit a decrease in strength compared to the corresponding reference specimens, whereas in the case of specimens carbonated prior to exposure to frost, a decrease in compressive strength was observed. Carbonation studies indicated a greater susceptibility of the investigated LC^3 mortars to the action of carbon dioxide compared to the reference mortar. For the LC60 mortar, an effect of the sequence of exposure to the corrosive factors on the depth of the carbonation front was also observed.

The obtained results indicate that, despite the favorable mechanical properties of the investigated mortars, the assessment of their durability should take into account both the curing conditions and the sequence of exposure to environmental factors.

Received: 19.05.2026
Revised: 14.07.2026
Published: 21.10.2026

próbek z serii LC^3 wystąpiła niewielka karbonatyzacja zapraw w zestawach A.REF i B.REF, tj. bez ekspozycji na czynniki degradacyjne. Głębokość karbonatyzacji próbek LC^3 była w każdym przypadku większa w porównaniu z zaprawą R. W przypadku zaprawy LC60 zaobserwowano różnice głębokości karbonatyzacji zależne od kolejności oddziaływania czynników korozyjnych. Próbki LC60 z zestawu B (pierwszy czynnik korozyjny: CO_2) wykazały głębokość karbonatyzacji o 45% większą w porównaniu z LC60 z zestawu A (pierwszy czynnik korozyjny: mróz).Z literatury również wynika, że głębokość frontu karbonatyzacji w materiałach na spoiwie LC^3 konsekwentnie zwiększa się wraz ze spadkiem zawartości PC [19, 20].

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że częściowe zastąpienie klinkieru cementowego kalcynowaną gliną i wapieniem prowadzi do zmian zarówno w przebiegu hydratacji, jak i trwałości badanych zapraw. Na podstawie wyników badań wytrzymałości na ściskanie stwierdzono, że w rozpatrywanych warunkach zaprawy LC^3 mogą być bardziej wrażliwe na warunki dojrzewania niż zaprawa referencyjna sporządzona na cemencie portlandzkim. Wydłużone dojrzewanie w wodzie skutkowało zwiększeniem wytrzymałości zapraw LC55 i LC60 odpowiednio o ok. 8% i 11%, podczas gdy wpływ warunków dojrzewania na zaprawę referencyjną był nieznaczny. Ponadto zaobserwowano, że kolejność oddziaływania czynników korozyjnych wpłynęła na właściwości mechaniczne badanych materiałów.

Próbki poddane zamrażaniu przed karbonatyzacją nie wykazały zmniejszenia wytrzymałości w porównaniu z odpowiednimi próbkami referencyjnymi, natomiast w przypadku próbek karbonatyzowanych przed ekspozycją na mróz zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie. Z badań karbonatyzacji wynika, że podatność zapraw LC^3 na działanie dwutlenku węgla jest większa w porównaniu z zaprawą referencyjną. W przypadku zaprawy LC60 zaobserwowano również wpływ kolejności oddziaływania czynników korozyjnych na głębokość frontu karbonatyzacji.

Otrzymane wyniki wskazują, że pomimo dobrych właściwości mechanicznych zapraw LC^3, ocena ich trwałości powinna uwzględniać zarówno warunki dojrzewania, jak i oddziaływanie czynników środowiskowych. Uzyskane wyniki sugerują również, że stosowanie spoiw niskoemisyjnych wymaga odpowiednio dobranych warunków pielęgnacji oraz uwzględnienia ich potencjalnie większej podatności na karbonatyzację w porównaniu z cementem portlandzkim.

Artykuł wpłynął do redakcji: 19.05.2026 r.
Otrzymano poprawiony po recenzjach: 14.07.2026 r.
Opublikowano: 21.10.2026 r.

Literature

[1] Scrivener KL, John V, Gartner EM. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO_2 cement-based materials industry. United Nations Environment Programme (UNEP), 2016.

[2] Boden T, Andres B, Marland G. Global CO_2 emissions from fossil-fuel burning, cement manufacture, and gas flaring. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, 2017.

[3] Fernandez R, Martirena F, Scrivener KL. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Research 41 (2011) 113–122.

[4] Wang F, Kovler K, Provis JL, Buchwald A, Kamali-Bernard S, Courard L, Sideris K. Metakaolin. In: Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the

RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4. Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 153–179.

[5] Scrivener KL. Options for the future of cement. Indian Concrete Journal 88 (2014) 11–19.

[6] Yu Y, Gunasekara C, Elakneswaran Y, Robert D, Law DW, Setunge S. On the hydration of limestone calcined kaolinitic clay cement and energy--efficient production. Cement and Concrete Composites 153 (2024) 105698.

[7] Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. Cement and Concrete Research 42 (2012) 1579–1589.

[8] Scrivener K, Martirena F, Bishnoi S, Maity S. Calcined clay limestone cements (LC^3). Cement and Concrete Research 114 (2018) 49–56.

[9] Avet F, Scrivener K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of limestone calcined clay cement (LC^3). Cement and Concrete Research 107 (2018) 124–135.

[10] Sánchez Berriel S, Favier A, Rosa Domínguez E, Sánchez Machado IR, Heierli U, Scrivener K, Martirena Hernández F, Habert G. Assessing the environmental and economic potential of limestone calcined clay cement in Cuba. Journal of Cleaner Production 124 (2016) 361–369.

[11] Sun J, Zunino F, Scrivener K. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC^3) with clinker content below 50%. Cement and Concrete Research 177 (2024) 107417.

[12] PN-EN 196-1. Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.

[13] PN-B-06250:1988. Beton zwykły.

[14] Zunino F, Scrivener K. Hydration and strength development of low--clinker (<50 %) factor limestone calcined clay cements (LC3): A comparative study with natural pozzolans, Construction and Building Materials 499 (2025) 144075.

[15] Fu Q, Liu Y, Niu D. Hydration characteristics and microstructure of limestone calcined clay cement. Journal of Building Engineering 117 (2025) 114729.

[16] Zunino F, Scrivener K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect on porosity refinement and mechanical properties. Cement and Concrete Research 140 (2021) 106307.

[17] Snoeck D, De Belie N. From straw in bricks to modern use of microfibers in cementitious composites for improved autogenous healing: A review. Construction and Building Materials 95 (2015) 774–787.

[18] Neville AM. Właściwości betonu. Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2012.

[19] Khan MSH, Nguyen Q.D., Castel A. Carbonation of Limestone Calcined Clay Cement Concrete. Martirena F. i in. (red.), Calcined Clays for Sustainable Concrete, Springer, 2018, s. 238–243.

[20] Díaz E, González R, Rocha D, Alujas A, Martirena F. Carbonation of Concrete with Low Carbon Cement LC3 Exposed to Different Environmental Conditions. Martirena F. i in. (red.), Calcined Clays for Sustainable Concrete, Springer, 2018, s. 141-146.