

# Vers l'usage en France des bi-additions dans les bétons : exemple du couple métakaolin flash et addition calcaire

Raphaël Bucher<sup>1</sup>, Philippe Hauza<sup>3</sup>, Martin Cyr<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Argeco Développement, Rue Fournié Gorre, 47500 Fumel, France

<sup>2</sup> LMDC, Université de Toulouse, INSA/UPS Génie Civil, 31077 Toulouse, France

<sup>3</sup> COLAS, 4, Rue Jean-Mermoz 78771 Magny-les-Hameaux cedex, France

**ABSTRACT** Afin d'abaisser l'impact carbone des bétons, la réduction du facteur clinker est essentielle. Ce travail montre l'impact d'une réduction du dosage en clinker (moins de 50% du liant) sur les caractéristiques du béton (résistances mécaniques et performances de durabilité). Il s'attarde particulièrement à l'utilisation couplée de métakaolin flash et d'addition calcaire en complément d'un CEM I. Trois bétons ont ainsi été formulés avec 50% de CEM I ; le complément a été apporté par le couplage d'additions minérales. Des mélanges ne contenant plus que 40 ou 30% de CEM I ont également été évalués. Toutes les compositions citées ont été comparées à un ciment CEM II/A, qui correspond à lui seul à plus de 50% des volumes de ciments consommés en France.

Avec une baisse d'au moins 30% de l'impact carbone par rapport à un CEM II/A-LL, l'utilisation de la bi-addition est une solution viable pour la formulation des bétons dits bas carbone. A dosages en liant et en eau équivalents, les bétons à base de bi-addition ont tous respectés la résistance mécanique de la classe d'exposition visée.

**Keywords** métakaolin, addition calcaire, bi-addition, durabilité

## I. INTRODUCTION

La Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC) et la feuille de route de l'industrie du ciment établissent un calendrier et des objectifs de réduction de l'empreinte carbone à atteindre (24% en 2030 et 80% en 2050). Pour parvenir à ces objectifs, les industries du ciment et du béton devront réaliser des efforts importants pour produire et confectionner de nouveaux ciments moins carbonés.

Une des voies principales sera de réduire la part de clinker actuellement très présente dans les ciments afin de pouvoir en optimiser au maximum l'impact carbone. Pour cela, l'utilisation d'additions minérales reste la voie la plus accessible et donc plébiscitée actuellement. Afin de pouvoir respecter les spécifications de la norme NF EN 206/CN, deux alternatives existent pour réduire l'impact carbone des liants utilisés dans les bétons : l'utilisation de ciments moins impactants (CEM III, CEM IV, CEM V et maintenant les CEM VI et CEM II/C-M) ou la substitution d'une partie du ciment au cours de la fabrication de béton. Pour cette deuxième

solution, la norme NF EN 206/CN demeure restrictive, car contrairement aux ciments commerciaux, les ciments CEM I ou CEM II/A ne peuvent être substitués que par une seule addition et dans des proportions généralement faibles (10 à 30% en fonction de l'addition), insuffisantes pour répondre aux besoins d'abaissement de l'impact carbone. Pourtant dotées d'un impact carbone faible et de ressources importantes (Scrivener, 2018), des additions minérales comme le métakaolin et les additions calcaires ne peuvent être utilisées en quantité significative dans les bétons, ce qui est pourtant le cas dans les ciments. Afin de compléter la substitution d'un ciment par une seule addition minérale, l'utilisation de deux additions minérales (bi-addition) pourrait permettre de réduire de façon notable l'impact carbone des bétons sans utiliser un ciment dit bas carbone.

Les études décrivant les liants ternaires se basent le plus souvent sur la formulation de ciments (c'est-à-dire à base de clinker et non de recombinaison à partir de CEM I) ; il s'agit notamment des ciments LC3 (Scrivener, 2018 ; Avet, 2018 ; Dhandapani, 2018).

Dans le cas d'une bi-addition, Vance et al. (2013) montre que la rhéologie peut être impactée par l'utilisation d'une grande quantité de métakaolin d'une part (à cause de sa grande surface spécifique), mais aussi par une trop grande finesse des additions calcaires. En effet, à quantité d'eau identique, l'utilisation de matériaux dont la surface spécifique est importante entraîne une réduction de l'épaisseur d'eau enrobant chaque grain et permettant sa lubrification.

En comparaison directe avec un ciment Portland seul, la substitution par une bi-addition métakaolin/additions calcaires peut réduire les performances mécaniques du béton (Medjigbodo, 2018). Néanmoins, une synergie est mise en avant par une réaction pouzzolanique améliorée par cette combinaison des deux additions minérales, avec la formation de nouveaux hydrates (carboaluminates) et le développement légèrement plus important d'ettringite (Cardinaud, 2021). La réaction pouzzolanique du métakaolin entraîne un affinement du réseau poreux qui permet d'améliorer la barrière physique protégeant ainsi le béton face aux éléments extérieurs. Cependant, la consommation de Portlandite, inhérente à cette réaction, réduit l'effet de la barrière chimique qui permet de ralentir la propagation du CO<sub>2</sub>. Hameed et al. (2020) ont montré que plus la quantité de clinker était faible, plus la profondeur de carbonatation mesurée était importante.

L'utilisation de bétons formulés à base de liants ternaires recomposés et la validation de la rhéologie, des résistances mécaniques et de certains critères de durabilité forment l'objectif de cette étude. Le métakaolin et les additions calcaires ont été utilisés car elles disposent de réserves importantes. De plus, les données récoltées lors de cette étude pourraient participer à la possibilité d'intégrer la bi-addition à l'EN 206/CN.

## II. MATERIAUX ET METHODES

### A. Matériaux

Les ciments employés dans cette étude sont un ciment CEM I 52,5 R (95% de clinker) et un ciment CEM II/A-LL 42,5 R (84% de clinker), provenant tous les deux de l'entreprise CEM'In'Eu (Aliénor) ; ils répondent aux exigences de la norme NF EN 197-1 (2001).

Le métakaolin est une addition minérale issue de la calcination à environ 600-800°C d'une argile kaolinite. La spécificité du métakaolin de cette étude réside dans l'originalité de sa calcination, dite flash. Elle consiste à faire passer les particules de kaolinite près d'une flamme durant quelques secondes (Salvador, 1992), cette calcination permet une économie d'énergie par rapport aux calcinations plus standards (San Nicolas, 2013). Le métakaolin, produit par l'entreprise Argeco Développement, est conforme aux spécifications de la norme française NF P 18-513 (2012).

Les additions calcaires proviennent de l'entreprise OMYA (Bétocarb-HP). Les granulats employés sont des granulats calcaires concassés de granulométrie 0-4mm pour le sable et 12-20mm pour le gravier (carrière du Boulonnais). Le superplastifiant utilisé est un polycarboxylate (Optima 372) de l'entreprise Chryso. Les caractéristiques physico-chimiques du ciment, du métakaolin et des additions calcaires sont résumées dans le Tableau 1.

**TABLEAU 1. Caractéristiques physico-chimiques des ciments et du métakaolin**

	CEM I 52.5	CEM II/A-LL	Métakaolin	Additions calcaires
SiO <sub>2</sub> (%)	19,8	16,0	68,1	0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,5	3,7	24,1	-
Fe <sub>2</sub> O (%)	3,6	3,4	3,7	-
CaO (%)	64,2	64,5	0,91	98
MgO (%)	1,9	1,5	0,22	-
SO <sub>3</sub> (%)	3,0	2,7	0,03	-
K <sub>2</sub> O (%)	0,5	0,5	0,35	-
Na <sub>2</sub> O (%)	0,4	0,05	0,08	-
% Clinker	97	84	-	-
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	4700 (Blaine)	4300 (Blaine)	165000 (BET)	6300 (Blaine)
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	3140	3000	2551	2700
Rc 28 j (MPa)	61	54	-	-

### B. Méthodes

Après confection et coulage, les moules ont été mis dans une salle humide à température ambiante pour les éprouvettes de résistance en compression et pour les éprouvettes dédiées aux essais de carbonatation. Les autres moules ont été placés dans une enceinte à 10°C pour les éprouvettes soumises à la résistance à la compression à faible température.

Les essais de résistance à la compression ont été effectués à une vitesse de 0.6MPa/s sur des éprouvettes cubiques de 10cm de côté (NF EN 12390-3, 2003). A chaque échéance, 3 éprouvettes ont été testées, les résultats présentés en sont la moyenne.

Les essais de porosité à l'eau sont effectués sur deux morceaux d'éprouvette 7\*7\*9 cm<sup>3</sup> par formulation (prélevés dans une éprouvette de 7\*7\*28cm<sup>3</sup>). Après une cure de 6 mois, les éprouvettes sont mises sous vide pendant 4 heures puis elles sont saturées pendant 44h. Les éprouvettes sont ensuite pesées dans l'air et dans l'eau avant d'être séchées à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse (NF P18-459, 2010).

Les essais de carbonatation accélérée sont effectués en s'inspirant de la norme NF EN 12390-12 (2020). Après une cure de 90 jours en salle humide, les éprouvettes sont placées dans une salle régulée en température (20°C) et en humidité relative (60% HR) pendant 14 jours. Ensuite, les éprouvettes sont placées dans une enceinte de carbonatation à 3% de CO<sub>2</sub> et à 57±3% d'HR. Des points de mesure de la cinétique de carbonatation sont effectués à 7, 28, 56, 63 et 70 jours.

Les essais sont effectués sur éprouvettes prismatiques de 7\*7\*28 cm<sup>3</sup> avec une carbonatation unidirectionnelle (deux faces protégées de la carbonatation par de l'aluminium). A chaque échéance, l'éprouvette est fendue afin d'en récupérer un échantillon (environ 5cm de long). La profondeur de carbonatation est révélée à l'aide de la pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine.

### C. Formulations

L'ensemble des bétons étudiés a été formulé avec un dosage en liant de 280kg/m<sup>3</sup> et un E/L=0,6. Ces caractéristiques correspondent à la classe d'exposition XC4 de la norme béton européenne NF EN 206/CN (2014). L'ensemble de ces formules sont résumées dans le Tableau 2.

**TABLEAU 2. Formulations des bétons**

Référence	CEM II/A-LL (%)	CEM I (%)	MK (%)	Additions calcaires (%)	Super-plastifiant (%)	Affaiss. (cm)
CEM II/A-LL	100	0	0	0	0,4	19
CEM50/MK30/F20	0	50	30	20	0,5	19
CEM50/MK35/F15	0	50	35	15	0,6	18
CEM50/MK40/F10	0	50	40	10	0,7	20
CEM50/MK30/F20-0.55	0	50	30	20	0,9	20
CEM50/MK40/F10-0.55	0	50	40	10	1,1	17
CEM50/MK30/F30	0	40	30	30	0,6	18
CEM50/MK35/F35	0	30	35	35	0,7	18

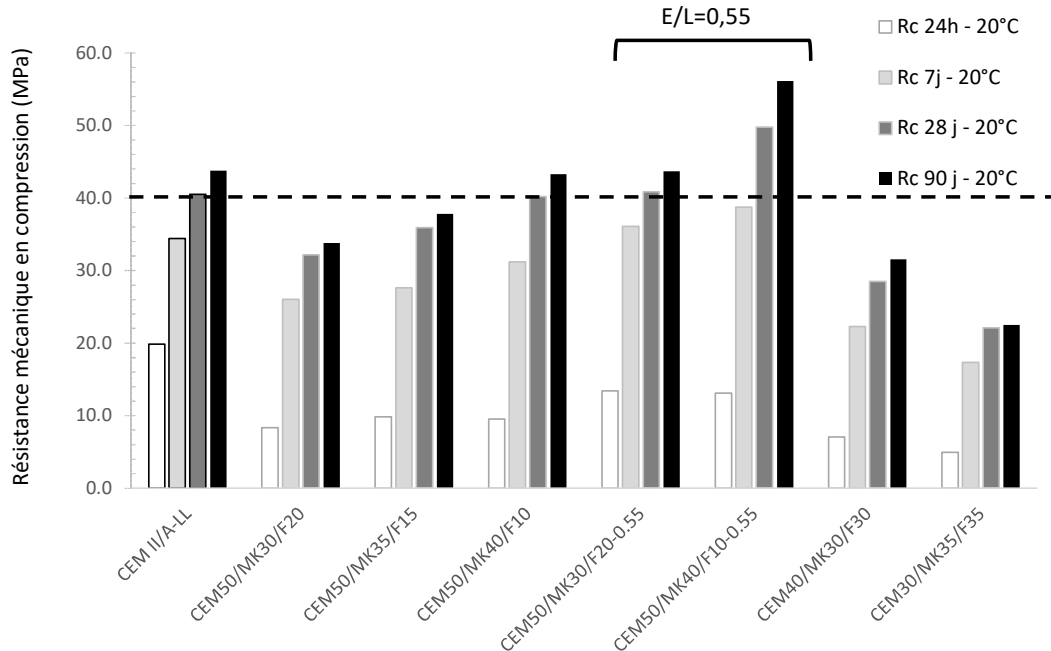
## III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### A. Résistance à la compression

La Figure 1 illustre les résistances mécaniques des mélanges à base de bi-addition en comparaison avec le témoin CEM II/A-LL aux échéances de 24h, 7j, 28j et 90j. A 20°C, une cure de 90 jours permet au mélange contenant du CEM II/A-LL de presque atteindre 45MPa. Malgré une cinétique un peu plus lente dans les premiers jours, le mélange CEM50/MK40/F10 permet d'atteindre des résistances équivalentes au témoin dès 28 jours. Les mélanges CEM50/MK30/F20 et CEM50/MK35/F15 présentent des performances légèrement moindres avec respectivement 35 et 40 MPa. Cependant une remontée des résistances semble être observée à plus long terme relativement au CEM II/A-LL. La diminution de la quantité de CEM I à 40 puis 30% entraîne dans ces conditions de formulation de la bi-addition (NB : aucune tentative d'optimisation du ratio MK/Additions calcaires n'a été entreprise pour ces deux mélanges) une baisse significative des résistances mécaniques, jusqu'à deux fois plus faible que celle du témoin. Le métakaolin ayant besoin de la portlandite produite par l'hydratation du ciment pour développer sa réaction pouzzolanique (Cyr, 2014), il est possible que la réserve en chaux soit cette fois-ci trop faible pour

permettre une réaction plus complète ou que le ratio MK/Additions calcaires ne soit pas à son optimum.

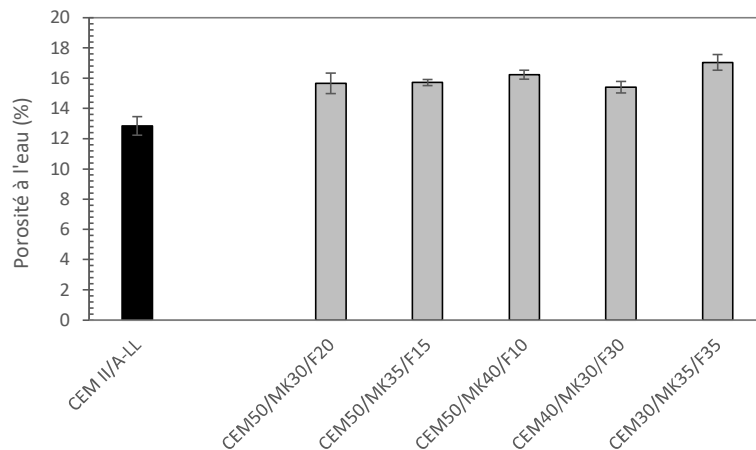
Une baisse du rapport E/L de 0,05 permet une nette amélioration des résistances mécaniques en compression. Le mélange CEM50/MK30/F20-0,55 atteint les mêmes performances que le témoin dès 7 jours. A cette même échéance, le mélange CEM50/MK40/F10-0,55 dépasse le témoin ; à 90 jours, la résistance mécanique est supérieure de 10MPa par rapport au CEM II/A-LL.



**FIGURE 1.** Résistances mécaniques des mélanges à base de bi-addition en comparaison avec le témoin CEM II/A-LL aux échéances de 24h, 7j, 28j et 90j

### B. Porosité à l'eau

Comme le montre la Figure 3, les bétons contenant 50% et 40% de CEM I semblent mener à des valeurs de porosité à l'eau se situant dans la même gamme (15,5-16,0%).



**FIGURE 3.** Porosité à l'eau des bétons témoins et ceux contenant une bi addition après une cure de 6

### mois

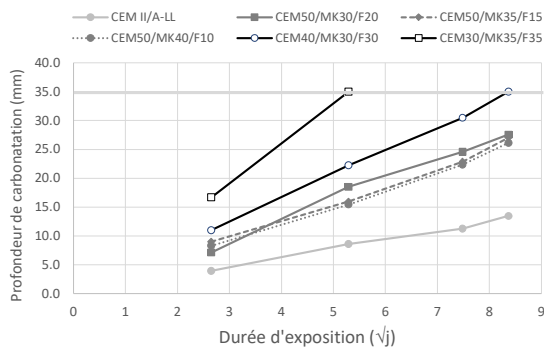
La baisse plus importante de la quantité de CEM I (30% de CEM I dans la formule) entraîne une augmentation de la porosité à l'eau à 17% (CEM30/MK35/F35). Ces volumes de porosité accessible à l'eau sont plus importants que ceux atteints par le béton témoin. L'augmentation de la porosité à l'eau, malgré un affinement du réseau poreux, a déjà été observée sur des bétons à base de métakaolin, mais il a été montré que cela ne limitait pas sa durabilité (Bucher, 2021 ; San Nicolas, 2014).

### C. Carbonatation

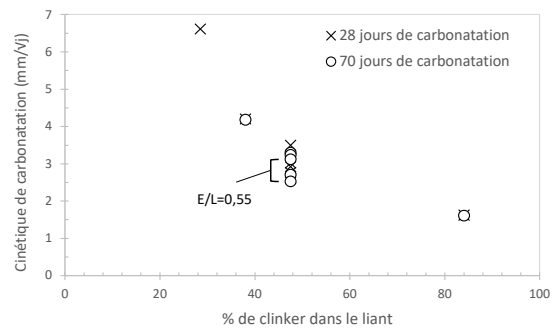
La Figure 4 présente les profondeurs de carbonatation des mélanges étudiés en fonction du temps d'exposition dans l'enceinte à 3% de CO<sub>2</sub>. Le mélange témoin (CEM II/A-LL) possède la profondeur de carbonatation la plus faible à chaque échéance d'essai ; après 70 jours, la carbonatation atteint moins de 15 mm. Ensuite, quelle que soit la proportion des additions calcaires et de métakaolin, les mélanges contenant 50% de CEM I montrent des profondeurs de carbonatation très semblables à toutes les échéances. La baisse à 40% de CEM I entraîne également une augmentation des cinétiques de carbonatation. Lorsqu'il ne reste plus que 30% de CEM I, la carbonatation a traversé l'éprouvette (35mm) au bout de 28 jours.

Deux facteurs influent sur la cinétique de carbonatation, un premier d'ordre chimique et un second d'ordre physique.

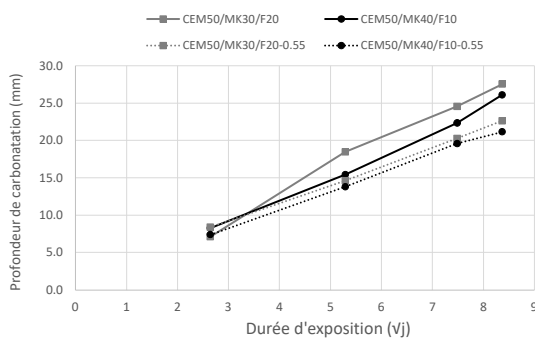
- La barrière chimique est jouée par l'effet tampon de la portlandite produite par l'hydratation du clinker. La Figure 5 montre que la quantité de clinker est liée directement, et de façon notable, à la cinétique de carbonatation. Les cinétiques ont été calculées à partir de points après 28 ou 70 jours de carbonatation. Pour ces deux échéances, les points se superposent, montrant ainsi une régularité dans la vitesse de pénétration du CO<sub>2</sub>. Ce comportement existe aussi dans les ciments composés, Bucher et al. (2017) ont aussi montré que plus la quantité de clinker diminue dans la composition du ciment, plus la cinétique de carbonatation est importante.
- La barrière physique peut être jouée par la quantité de pores connectés pouvant être traversée par le CO<sub>2</sub>. Pour illustrer cela, la Figure 7 montre une relation entre la profondeur de carbonatation et le pourcentage de porosité accessible à l'eau : plus la quantité de pores est importante, plus le CO<sub>2</sub> pourra pénétrer facilement dans le matériau. La baisse du rapport E/L permet aussi d'illustrer cet effet de barrière physique. Lorsque le rapport E/L d'une formule est réduit, la quantité de pore l'est aussi. La baisse du rapport E/L de 0,60 à 0,55 des mélanges CEM50/MK40/F10 et CEM50/MK30/F20 entraîne une réduction de la profondeur carbonatée d'environ 20% après 70 jours d'essai (Figure 6).



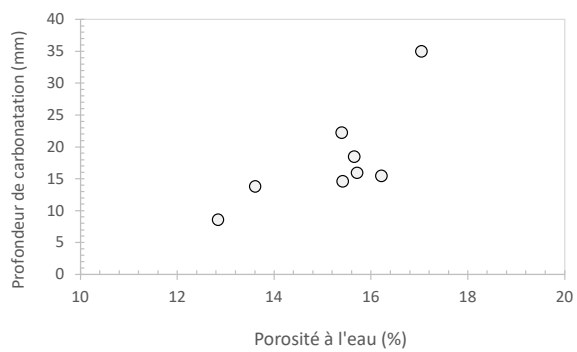
**FIGURE 4.** Profondeur de carbonatation en fonction du temps d'exposition



**FIGURE 5.** Cinétique de carbonatation en fonction du pourcentage de clinker



**FIGURE 6.** Impact d'une réduction du E/L de 0.05 sur la profondeur de carbonatation



**FIGURE 7.** Profondeur de carbonatation en fonction de la porosité accessible à l'eau

k

#### D. Réduction de l'impact carbone

Un des intérêts principaux de la bi-addition est qu'elle permet une forte réduction du dosage en ciment Portland et donc une baisse de l'impact carbone du béton formulé avec ce liant. La Figure 8 met en avant l'impact carbone des différents liants utilisés dans ce travail. Le ciment CEM II/A-LL est le ciment le plus impactant avec 676 kg eq CO<sub>2</sub>/t (84% de clinker) (Tableau 3). Ensuite, les trois liants contenant 50% de CEM I obtiennent quasiment les mêmes impacts, malgré une proportion de MK/additions calcaires variable (ce résultat illustre la prépondérance de la quantité de clinker dans le calcul de l'impact carbone). Les trois mélanges CEM50/MK30/F20, CEM50/MK35/F15 et CEM50/MK40/F10 permettent une baisse de l'impact carbone de plus de 30% (par rapport à un CEM II/A-LL). Les liants CEM40/MK30/F30 et CEM30/MK35/F35 permettent des baisses de réduction de l'impact carbone de 45 et 55%, respectivement.

Une autre approche de l'impact carbone des liants est possible, celle-ci prend en compte les performances obtenues par les liants créés. La Figure 9 représente donc l'impact carbone du liant contenu dans 1m<sup>3</sup> de béton ramené par unité de résistance (kg eqCO<sub>2</sub>/MPa). Avec cette méthode, le CEM II/A-LL reste le mélange le plus impactant de ceux testés dans cette étude. Le liant CEM50/MK40/F10 étant celui qui permet les meilleures performances mécaniques, il en découle

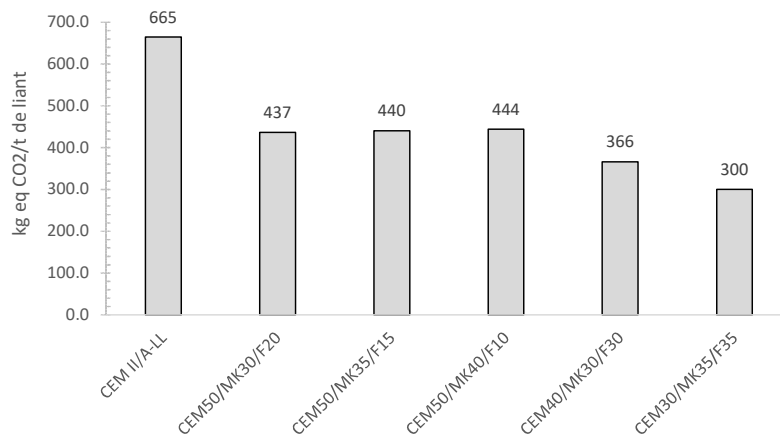
que l'impact carbone, ramené à une résistance mécanique, est le plus faible de l'ensemble des mélanges contenant 50% de CEM I. En revanche, en dessous de 50% de CEM I dans le liant, les résistances mécaniques en compression sont fortement impactées et ne permettent plus de répondre à la même classe de résistance du béton. L'impact carbone ramené à une résistance mécanique est donc moins bon pour les mélanges CEM40/MK30/F30 et CEM30/MK35/F35 par rapport au mélange CEM50/MK40/F10 (le plus performant des mélanges contenant 50% de CEM I). Pour autant, ils demeurent eux aussi en deçà de l'impact carbone par MPa de la référence en CEM II/A-LL

La baisse du E/L permettant d'améliorer les résistances mécaniques, l'impact carbone par MPa des liants à E/L=0,55 est amélioré par rapport au mélange au E/L=0,6.

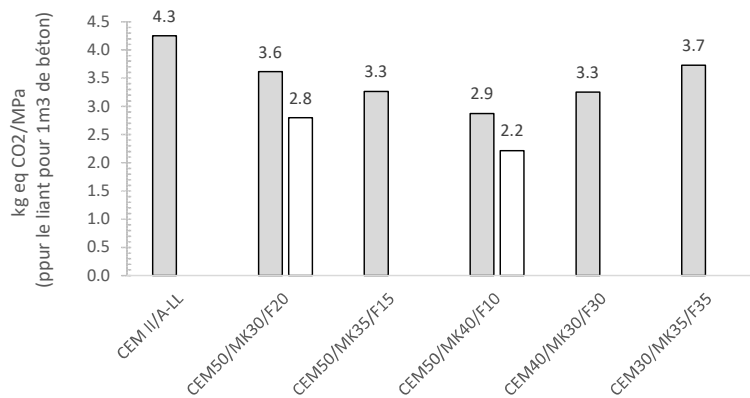
**TABLEAU 3. Impact carbone des liants et ciments utilisés**

Référence matériaux	Impact carbone (kg eq CO <sub>2</sub> /t)
CEM II/A-LL	676 (DIOGEN, 2014)
Métakaolin	139 (DIOGEN, 2014)
Additions calcaires	62*
CEM I	765 (DIOGEN, 2014)

\*Données issues de l'Industrial Mineral Europe (IMA)



**FIGURE 8. Impact carbone des mélanges (phase liante uniquement) par tonne de liant**





**FIGURE 9. Impact carbone des liants des bétons ramené à 1 MPa. Les barres grises correspondent aux mélanges de rapports E/L=0,6, celles blanches au rapport E/L=0,55**

#### IV. CONCLUSION

Cette étude traite de l'introduction d'une bi-addition Métakaolin Flash – Addition calcaire destinée à être associée en centrale à un ciment CEM I 52.5 ne représentant plus que 50% du liant total dans une composition de béton dosée à 280 kg/m<sup>3</sup> de liant. La formulation visée est un béton C25/30 XC4. Ce travail apporte les conclusions suivantes :

- Les critères inhérents à la porosité à l'eau et à la carbonatation accélérée sont moins favorables par rapport à la référence 100% CEM II/A, mais les écarts restent mesurés. La baisse du rapport E/L permet une baisse de la cinétique de carbonatation par une baisse du volume de pores et probablement un affinement du réseau poreux.
- Sur le plan mécanique (résistances à la compression simple), tous les mélanges CEM I 50 + (MK-Addition calcaire) dépassent à 28j la valeur minimale exigée par la norme NF EN 206/CN de résistance de 30 MPa sur cubes.
- La bi-addition métakaolin/additions calcaires en substitution de CEM I 52,5 permet d'obtenir des liants dont l'impact carbone est réduit de plus de 30% par rapport à un CEM II/A-LL.
- L'indicateur CO<sub>2</sub>eq/MPa des bi-additions est plus intéressant que celui du CEM II/A. Pour demeurer pertinent, cet indicateur doit toutefois être examiné dans une même plage de résistances mécaniques que le témoin, ce qui est le cas dans cette étude.

#### V. REFERENCE

Avet F, Scrivener K, (2018). Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3), *Cement and Concrete Research*, 107, 124–135

Bucher R, Diederich P, Escadeillas G, Cyr M, (2017). Service life of metakaolin-based concrete exposed to carbonation. Comparison with blended cement containing fly ash, blast furnace slag and limestone filler, *Cement and Concrete Research*, 99, 18-29

Bucher R, Cyr M, Escadeillas G, (2021). Performance-based evaluation of flash-metakaolin as cement replacement in marine structures – Case of chloride migration and corrosion, *Construction and Building Materials*, 267, 120926

Cardinaud G, Rozière E, Martinage O, Loukili A, Barnes-Davin L, (2021). Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays, *Construction and Building Materials*, 277, 122271

Cyr M, Trinh M, Husson B, Casaux-Ginestet G (2014). Effect of cement type on metakaolin efficiency, *Cement and Concrete Research*, 64, 63-72

Yuvaraj Dhandapani, T. Sakthivel, Manu Santhanam, Ravindra Gettu, Radhakrishna G. Pillai, (2018). Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3), *Cement and Concrete Research*, 107, 136–151

- Données d'impact pour les ouvrages de génie civil, (2014). <http://diogen.fr/index.php>
- Hameed R, Seo J, Park S, Amr I.T, Lee H.K, (2020), CO<sub>2</sub> Uptake and Physicochemical Properties of Carbonation-Cured Ternary Blend Portland Cement–Metakaolin–Limestone Pastes. *Materials*, 13,
- Husem M, Gozutok S, (2005). The effects of low temperature curing on the compressive strength of ordinary and high performance concrete, *Construction and Building Materials*, 19, 49–53
- Medjigbodo G, Rozière E, Charrier K, Izoret L, Loukili A, (2018). Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin, *Construction and Building Materials*, 183, 114–126
- Miura T, Iwaki I, (2000). Strength Development of Concrete Incorporating High Levels of Ground Granulated Blast-Furnace Slag at Low Temperatures, *ACI Materials Journal/January-February*
- NF EN 12390-3, (2003). Testing hardened concrete Part 3: Compressive strength of test specimens,
- NF P18-459, (2010). Concrete - Testing hardened concrete - Testing porosity and density,
- NF EN 12390-12 (2020). Testing hardened concrete - Part 12 determination of the carbonation resistance of concrete - Accelerated carbonation method
- NF EN 197-1, (2001). Cement, part1: composition, specifications and conformity criteria for common cements,
- NF P18-513, (2012). Addition for concrete - Metakaolin - Specifications and conformity criteria
- NF EN 206/CN Béton (2014) — Spécification, performance, production et conformité — Complément national à la norme NF EN 206,
- S. Salvador, (1992). Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux; étude de produits et conception d'une installation. Doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, Mécanique, in french. p.230,
- San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G, (2013). Characteristics and applications of flash metakaolins. *Apply Clay Sciences*, 83-84, 253-262
- San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G, (2014). Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement. *Construction and Building Materials*, 55, 313-322
- Scrivener K, Martirena F, Bishnoi S, Maity S, (2018). Calcined clay limestone cements (LC3), *Cement and Concrete Research*, 114, 49–56
- Vance K, Aguayo M, Oey T, Sant G, Neithalath N, (2013). Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin, *Cement & Concrete Composites*, 39, 93–103
- Vance K, Kumar A, Sant G, Neithalath N, (2013) The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash, *Cement and Concrete Research*, 52, 196–207