

# Reologia mieszanek betonowych z proszków reaktywnych – przegląd zagadnienia

## Rheology of reactive powder concrete – a review

Stefania Grzeszczyk<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Opole University of Technology, Department of Civil Engineering and Architecture, Opole, Poland

\*Corresponding author: S. Grzeszczyk, e-mail: [s.grzeszczyk@po.edu.pl](mailto:s.grzeszczyk@po.edu.pl)

### Streszczenie

W pracy na podstawie danych literaturowych przedstawiono zagadnienia związane z reologią mieszanek BPR. Na wstępie scharakteryzowano właściwości zawiesin, jako układów wielofazowych z uwzględnieniem ich struktur i oddziaływujących sił w tych układach. Omówiono wpływ małych cząstek wprowadzanych do cementu z dodatkami mineralnymi na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Szczególną uwagę zwrócono na ich rolę w zwiększeniu gęstości cementu i wpływie na wzrost upłynnienia w obecności superplastyfikatora w zaczynach i mieszankach BPR. Omówiono wpływ mieszania składników mieszanki BPR na reologię mieszanki z uwzględnieniem kolejności podawania składników, prędkości i czasu mieszania.

**Słowa kluczowe:** reologia, cement, dodatki mineralne, gęstość upakowania, mieszanka BPR

### Summary

The paper presents issues on the rheology of RPC mixtures based on data from the literature. First, the properties of pastes as multi-phase systems are described, taking into account their structures and the interacting forces in these systems. The influence of small particles introduced to cement with mineral additives on the rheological properties of cement pastes has been discussed. Particular attention has been paid to their role in increasing cement packing density and their effect on increased fluidity in the presence of superplasticizer in cement pastes and RPC mixes. The effect of mixing the RPC ingredients on its rheology has been discussed, taking into account a sequence for the addition of ingredients, the speed, and the time of mixing.

**Keywords:** rheology, cement, mineral additives, packing density, RPC mix

### 1. Właściwości reologiczne zawiesin cementowych, jako układów dyspersyjnych

Świeża zaprawa i mieszanka betonowa mogą być traktowane, jako dyspersje zaczynów cementowych. Zgodnie z takim modelem, układ odkształca się pod wpływem przyłożonych naprężeń, ziarna kruszywa przemieszczają się w deformującym się ośrodku zaczynu. Z tego powodu właściwości reologiczne mieszanki betonowej można opisać stosując reologię, o ile właściwości reologiczne zaczynu oraz współdziałania zaczynu z kruszywem są w pełni zdefiniowane (1). Poszukiwania zależności właściwości reologicznych zaczynu cementowego i zwykłej mieszanki betonowej nie przyniosły oczekiwanych wyników, ze względu na złożone właściwości tych materiałów (2,3).

Szybki rozwój technologii betonów samozagęszczających się w latach dziewięćdziesiątych spowodował przeprowadzenie wielu badań reologicznym tych mieszanek. Jak wiadomo mieszanki

### 1. Rheological properties of cement pastes as dispersion systems

Fresh mortar and concrete mix can be treated as dispersions of cement pastes. According to such a model, the system deforms under the stresses applied, and the aggregate grains move in the paste being deformed. For this reason, the rheological properties of a concrete mix can be described using rheology, provided that these properties of the paste and its interaction with the aggregate are fully defined (1). A search for correlations between the rheological properties of the cement paste and ordinary concrete mix did not produce the desired results due to the complex properties of these materials (2, 3).

The rapid development of self-compacting concrete technology in the 1990s led to many rheological studies on these mixtures. It is well known that self-compacting mixtures contain much more fine fractions of cement and mineral additives compared to ordinary

samozagęszczające się mają znacznie większy udział frakcji drobnych cementu i dodatków mineralnych, w porównaniu do mieszanek betonu zwykłego. Zaczyn cementowy w tych złożonych mieszankach stanowi około 40% objętości (4). Stwierdzono, że ze zwiększeniem udziału objętościowego zaczynu w mieszance, powiększa się jego wpływ na właściwości reologiczne mieszanki. Wykazano, że na podstawie właściwości reologicznych zaczynu cementowego można przewidywać właściwości reologiczne mieszanki samozagęszczającej się (5,6). Autor pracy (6) wykazał, że właściwości reologiczne mieszanki samozagęszczającej się zależą od właściwości reologicznych zaczynu i wskaźnika wypełnienia kruszywa zaczynem. W mieszance betonowej z proszków reaktywnych [BPR], w której cement stanowi znaczną ilość dochodzącą nawet do 900 kg/m<sup>3</sup> wpływ zaczynu, którego udział wynosi około 60% objętości (7), na właściwości reologiczne mieszanki będzie znaczny.

Ze względu na wielkość ziaren cementu, zaczyny cementowe należy zaliczyć do układów dyspersyjnych, w których fazą rozproszoną są cząstki ciała stałego - cementu. Właściwości reologiczne zależą od wielu czynników fizycznych i chemicznych, związanych zarówno z fazą rozproszoną jak i fazą ciekłą (8).

Zaczyny cementowe mogą wykazywać różne właściwości reologiczne, pozwalające zaliczyć je do płynów newtonowskich i nienewtonowskich. Krzywe płynięcia mogą być odwracalne lub mogą wykazywać histerezę (9,10). Z badań właściwości reologicznych zaczynów cementowych wynika, że zależą one od wielu czynników, do których należą: stosunek wodno-cementowy - w/c, powierzchnia właściwa cementu, jego skład fazowy, warunki, metoda i czas pomiaru, licząc od momentu powstania zaczynu. Stosunek w/c, jest obok powierzchni właściwej cementu zaliczany do najważniejszych czynników, wpływających na właściwości reologiczne zaczynów cementowych (11,12).

Ze względu na szczególną rolę małych cząstek w zaczynie cementowym, w kształtowaniu właściwości reologicznych BPR, szczególną uwagę zwrócono na rolę fazy rozproszonej utworzonej z cząstek cementu, cząstek aktywnych dodatków pucolanowych i mikrowypełniaczy oraz ich wpływu na właściwości zaczynów cementowych.

Bomblod (8) podaje, że w przypadku fazy rozproszonej najważniejszymi czynnikami wpływającymi na właściwości reologiczne zawiesin są: powierzchnia właściwa cementu oraz pucolan, rozkład wielkości cząstek ich kształt, ponieważ właśnie te parametry decydują o liczbie kontaktów cząsteczek, co z kolei decyduje o siłach tarcia oraz zdolności do aglomeracji. Autor wyraził opór przepływu „f”, przypadający na jednostkę powierzchni zawieszony w funkcji liczby ziaren n<sub>s</sub> liczby kontaktów przypadających na jedno ziarno λ\* oraz adhezji A, które to czynniki reprezentują sumę sił międzycząsteczkowych, siły tarcia, siły kulombowskie, siły van der Waalsa, za pomocą równania [1]:

$$f = n_s \cdot \lambda \cdot A \quad [1]$$

concretes. The cement paste in these complex mixtures accounts for approximately 40 % of the volume (4). It has been found that as the volume of paste in the mix increases, its influence on the rheological properties of the mix is greater. It has been shown that rheological properties of a self-compacting mix can be predicted from rheological properties of the cement paste (5,6). The author of the article (6) has demonstrated that the rheological properties of the self-compacting mix depend on the rheological properties of the cement paste and the filling aggregate ratio with paste. In Reactive Powders Concrete mix, where cement makes up a significant amount reaching up to 900 kg/m<sup>3</sup>, the impact of the cement paste, which accounts for about 60 % of the volume (7), on rheological properties of the mix will be considerable.

Due to the size of cement grains, cement pastes should be classified as dispersion systems, where a dispersed phase is formed by solid particles – cement. Rheological properties depend on several physical and physicochemical factors related to both the dispersed and liquid phases (8).

Cement pastes can exhibit different rheological properties, which allow them to be classified as Newtonian and non-Newtonian fluid. Flow curves may be reversible or may exhibit hysteresis (9,10). Studies on the rheological properties of cement pastes show that they depend on a number of factors, which include a water-cement ratio [w/c], the specific surface area of the cement, its phase composition, as well as conditions, the method and time of measurement, counting from the formation of the paste. Together with the cement-specific surface area, the w/c ratio is one of the most important parameters that affect the rheological properties of cement pastes. (11,12).

Due to a special role of small particles in cement pastes in shaping rheological properties of RPC, special attention has been paid to the role of a dispersed phase formed by cement particles, particles of active pozzolanic additives, and micro fillers, and their influence on the properties of cement pastes.

Bomblod (8) states that, in the case of the dispersed phase, the most important factors affecting the rheological properties of the pastes are the specific surface area of the cement and pozzolans, the distribution and shape of the particle size, as these parameters determine the number of contacts between the particles, and thus the frictional forces and the ability to agglomerate. The author has expressed the flow resistance ‘f’ per unit area of the slurry as a function of the number of grains ‘n<sub>s</sub>’, the number of contacts per grain “λ\*” and the adhesion ‘A’, which represents the sum of intermolecular forces, frictional forces, Coulomb’s forces, van der Waals forces, using the following equation [1]:

$$f = n_s \cdot \lambda \cdot A \quad [1]$$

The number of contacts per grain increases exponentially as the specific surface area grows (1,Ref.33). There is an exponential relationship, determined experimentally, between the viscosity or a yield stress of the paste and the specific surface area of the cement (8). At the same time, particles of the same size are

Liczba kontaktów przypadająca na jedno ziarno, rośnie wykładniczo w miarę zwiększenia powierzchni właściwej (1, cyt. 33). Istnieje wykładnicza zależność, wyznaczona doświadczalnie, pomiędzy lepkością lub granicą płynięcia zaczynu, a powierzchnią właściwą cementu (8). Przy czym stwierdzono, że cząstki o tej samej wielkości tworzą zawiesiny o niekorzystnych właściwościach reologicznych. Poprawa tych właściwości jest związana ze składem zawiesiny z cząstek o rozmiarach i kształcie pozwalającym na korzystne wypełnienie matrycy cementowej. W istocie rzeczy, krzywa wielkości cząstek determinuje stopień wypełnienia wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami. Gdy stopień wypełnienia wolnych przestrzeni wzrasta, właściwości reologiczne mogą zmieniać się od pseudoplastycznych do dylatancyjnych, głównie na skutek oporu, jaki napotyka woda w gęstej zawieszynie (13).

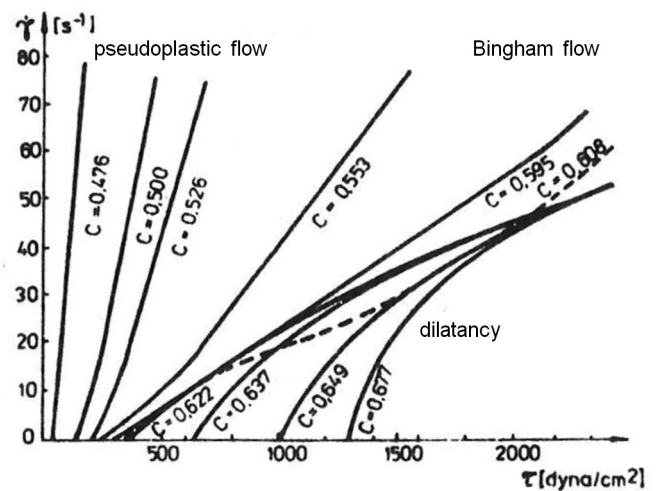
Właściwości fazy ciekłej przede wszystkim napięcie powierzchniowe, lepkość, adsorpcja na powierzchni cząstek i stała dielektryczna, wpływają również na właściwości reologiczne zawiesin. W szczególności duże napięcie powierzchniowe wody, łącznie z adsorpcją do powierzchni ziaren cementu, powoduje powstawanie znacznych sił kapilarnych, zwłaszcza, gdy przestrzenie międzyziarnowe są niedostatecznie wypełnione wodą. Przy większej ilości wody kohezja zawiesiny ulega znacznemu zmniejszeniu na skutek zaniku sił kapilarnych (13).

Uporządkowanie wody przy powierzchni matrycy ze względu na specyfikę budowy cząsteczek wody (14), odgrywa ważną rolę w kształtowaniu właściwości reologicznych zawiesin. Powierzchnie te oddziałują na wodę, tworząc warstwę zorientowaną o spolaryzowanych nieruchomych cząsteczkach wody, dalej strefę pośrednią o zaburzonej strukturze i strefę zewnętrzną o normalnej strukturze. Wielkość stref wewnętrznej i pośredniej decyduje o lepkości roztworów wodnych. W zależności od właściwości powierzchni ciał stałych [niepolarne, polarne, jonowe] zmienia się zasięg kolejnych warstw uporządkowania wody oraz siła ich wiązania z powierzchnią (15).

Cząstki cementu mają ujemny ładunek powierzchniowy spowodowany połączeniami krzemotlenowymi. W obecności wody, uwalniane w wyniku reakcji jony  $Ca^{2+}$ , są adsorbowane na powierzchni ziarn cementu. Jony wapnia są jonami potencjałotwórczymi, określającymi wielkość i ładunek powierzchniowy (16). Adsorpcja jonów i cząsteczek na powierzchniach ciał stałych, prowadzi do zmiany właściwości reologicznych zawiesin. Trzeba jednak pamiętać, że w zaczynie cementowym, ze względu na dużą reaktywność faz cementowych, właściwości reologiczne zaczynu są określone poza stosunkiem wodno-cementowym i dyspersją ziaren cementu, także rodzajem i ilością jonów z hydratacji cementu, natomiast właściwości powierzchni faz klinkierowych mają mniejsze znaczenie (17, 18).

W zawiesinach występują różnego rodzaju oddziaływania, można je podzielić na trzy kategorie:

- działania hydrodynamiczne, powodujące wzrost lepkości płynu,
- przyciąganie między cząstkami, sprzyjające powstawaniu agregatów oraz ciągłej struktury matrycy,
- kontakty między cząstkami powodujące tarcie dynamiczne.



Rys. 1. Krzywe płynięcia zapraw cementowych w zależności od zawartości fazy stałej c (13).

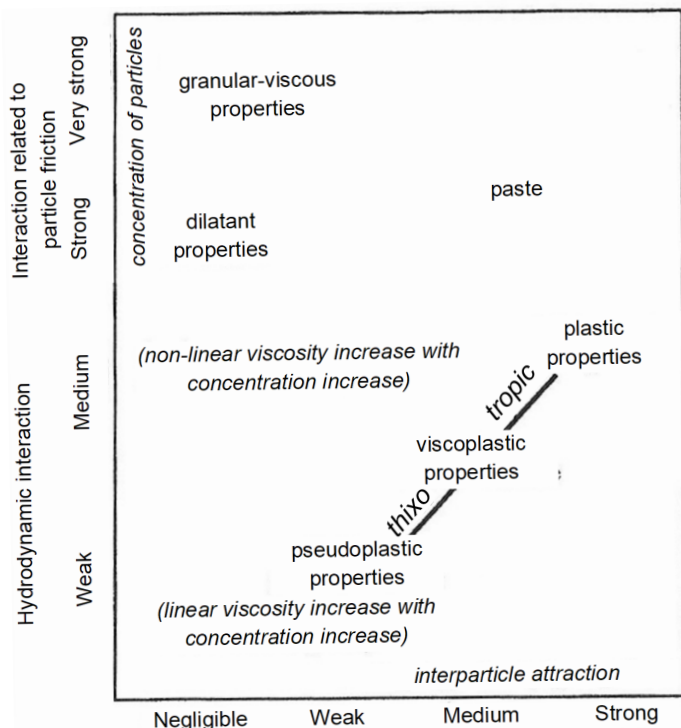
Fig. 1. Flow curves of cement mortars as a function of solid phase content (13).

found to form slurries with unfavourable rheological properties. The improvement in these properties is related to the slurry being composed of particles of a size and shape that allow favourable filling of the cement matrix. In fact, the particle size curve determines a ratio of filling free spaces between grains. When the ratio of filling free spaces increases, rheological properties can change from pseudoplastic to dilatant, mainly as a result of the resistance encountered by water in a dense slurry (13).

Properties of a liquid phase, mainly the surface tension, viscosity, adsorption on the particle surface and the dielectric constant, also affect rheological properties of slurries. In particular, the high surface tension of water together with adsorption to cement grains surface, results in significant capillary forces, especially when the inter-particle spaces are insufficiently filled with water. With more water, the cohesion of the suspension is significantly reduced as the capillary forces disappear (13).

The arrangement of water near the matrix surface, due to a specific structure of water molecules (14), plays an important role in shaping rheological properties of slurries. These surfaces interact with water to form an oriented layer with polarized immobile water molecules, and further an intermediate zone with disturbed structure and an outer zone with normal structure. The size of the inner and intermediate zones determines the viscosity of the aqueous solutions. Depending on the surface properties of solids [non-polar, polar, ionic], the extent of successive layers of water arrangement and the strength of their binding to the surface changes (15).

Cement particles have a negative surface charge as a result of silicon-oxygen bonding. In the presence of water,  $Ca^{2+}$  ions released by the reaction are adsorbed on the surface of the cement particles. Calcium ions are potential-determining ions that determine a size and surface charge (16). Adsorption of ions and molecules on the surfaces of solids leads to a change in rheological properties of slurries. However, it must be remembered that in cement paste,



Rys. 2. Zależność właściwości reologicznych zawiesin od trzech rodzajów oddziaływań (19).

Fig. 2. Dependence of rheological properties of slurries on three types of interaction (19).

Cheng (19) próbował dokonać podsumowania tych oddziaływań w postaci schematu przedstawionego na rys. 2, który obrazuje zależności pomiędzy wyżej wymienionymi kategoriami oddziaływań.

Każdy rodzaj oddziaływań ma inną wielkość, w zależności od udziału fazy stałej w zawieszynie. Wpływ czynników hydrodynamicznych wzrasta przy średnich i małych udziałach fazy stałej. Siły przyciągania dominują przy udziałach średnich i dużych, natomiast tarcie między cząstkami, odgrywa dużą rolę, tylko przy bardzo dużych udziałach.

Przesunięcie wzdłuż osi pionowej wykazuje, że przy braku sił przyciągania międzycząsteczkowego, właściwości reologiczne zawiesiny zmieniają się w miarę wzrostu udziału fazy stałej, od newtonowskich do nienewtonowskich. Kontakty między cząstkami dominują przy bardzo dużych udziałach, czemu towarzyszy zmiana właściwości dylatancyjnych, do bardziej złożonych ziarnisto-lepkich. Jeśli uwzględnimy siły przyciągania międzycząsteczkowego, wówczas we wszystkich tych przypadkach obserwuje się zwiększenie lepkości zawiesin, ponieważ rozproszona faza stała dąży do koagulacji. Gdy siły te rosną, co występuje w zawieszinach o małych i średnich udziałach fazy stałej, właściwości reologiczne zmieniają się od pseudoplastycznych do lepkoplastycznych i plastycznych. Jeśli siły przyciągania są słabe, wówczas struktura staje się łatwa do zniszczenia. Gdy siły te są znaczne, struktura jest trwała i może być odporna na działanie naprężeń, nie poddając się degradacji. W takim stanie matrycy, wykazuje normalną sprężystość oraz ujawnia naprężenie graniczne, określane, jako granica płynięcia, występuje, więc zmiana właściwości pseudoplastycznych na lepkoplastyczne.

due to high reactivity of cement phases, rheological properties of the paste are determined, apart from the water-cement ratio and dispersion of cement particles, also by a type and amount of ions from cement hydration, while the surface properties of clinker phases are of lesser importance (17,18).

There are different types of interactions in slurries and they can be divided into three categories:

- hydrodynamic effects that cause increased fluid viscosity,
- attraction between particles, promoting formation of aggregates and a continuous matrix structure,
- contacts between particles causing dynamic friction.

Cheng (19) attempted to summarise these interactions in a form of a diagram shown in Fig. 2, which illustrates relationships between the above-mentioned categories of interaction.

Each type of interaction has a different magnitude depending on the concentration of the solid phase in the slurry. The impact of hydrodynamic factors increases at medium and low concentration values of the solid phase. Attraction forces dominate at medium and high concentration, while friction between particles, plays a major role, only at very high concentration.

A shift along a vertical axis shows that in the absence of intermolecular attraction forces, rheological properties of the slurry change as the concentration increases, from Newtonian to non-Newtonian. Contacts between particles dominate at very high concentrations, accompanied by a change in dilatant properties to more complex granular-viscous ones. When intermolecular attraction forces are taken into account, then an increase in the viscosity of slurries is observed in all of these cases, because the dispersed solid phase tends toward coagulation. When these forces increase, which occurs in slurries with low and medium concentration, rheological properties change from pseudoplastic to viscoplastic and plastic. If forces of attraction are weak, then the structure is susceptible to destruction. When these forces are significant, the structure is durable and can withstand stress without degradation. In this state of the matrix, it exhibits normal elasticity and reveals a limit stress, referred to as the yield stress, so a change from pseudo-plastic to viscoplastic properties occurs.

Assessment of rheological properties depending on the structure of slurries is difficult. For example, the same rheological properties can be obtained by combining weak attraction forces with a high solid phase concentration or by combining moderate attraction forces with a low solid phase content.

Forces that occur in slurries between particles and between particles and the liquid phase were given by Costa and Massazza (1). They are given in Table 1 along with associated particle sizes.

The main forces acting within a group of particles are the van der Waals forces and Coulomb electrostatic forces. In addition, there are also forces associated with the layer of water adsorbed on the particle surface, referred to as "structural forces". Usually they are forces of mutual repulsion, producing an effect known as

Ocena właściwości reologicznych w zależności od budowy zawiesin jest trudna. Przykładowo takie same właściwości reologiczne można uzyskać łącząc słabe siły przyciągania z dużym stężeniem fazy stałej lub łącząc umiarkowane siły przyciągania z małą zawartością fazy stałej.

Siły występujące w zawiesinach pomiędzy cząstkami oraz cząstkami i fazą ciekłą podał Costa i Massazza (1). Są one podane w tab.1, wraz z związanymi z nimi rozmiarami cząstek.

Głównymi siłami działającymi w obrębie grupy cząstek są siły van der Waalsa oraz siły elektrostatyczne Coulomba. Ponadto istnieją również siły związane z warstwą wody zaadsorbowanej na powierzchni cząstek, określane mianem „sił strukturalnych”. Zwykle są to siły wzajemnego odpychania, wywołujące efekt znany, jako „ciśnienie rozpychające”. Ponadto w układzie występują oddziaływania powietrze-woda, mogą pojawić się przyciągające siły kapilarne, które przeważają, przy wielkościach ziaren od 1 do 0.1 mm.

W zaczynach cementowych, w których udział fazy stałej jest znaczny, dominuje przyciąganie van der Waalsa cząstek cementu oraz przyciąganie elektrostatyczne, pomiędzy różnoimiennymi ładunkami na powierzchni cząstek. Wówczas wynikiem jest przyciąganie i cząstki wykazują tendencję do flokulacji. Natomiast w przypadku pokrycia powierzchni ziaren cementu ładunkami jednoimiennymi oddziaływanie jest odpychanie i cząstki pozostają rozdzielone (19, 20).

Wprowadzane do cementu mikrowypełniacze mogą wpływać na siły elektrostatyczne, w zależności od ich ładunku powierzchniowego. Ponieważ oddziaływania zależą również od średniej odległości między sąsiadującymi cząstkami, przemieszczanie się małych ziaren mikrowypełniacza pomiędzy cząstkami cementu może wpłynąć na ich przyciąganie elektrostatyczne, a tym samym na mikrostrukturę. Ponadto, zastąpienie cementu materiałem o innej powierzchni właściwej powoduje zmianę powierzchni całkowitej składników oraz ilości zaadsorbowanej wody. Ponieważ niektóre mikrowypełniacze wykazują pewną rozpuszczalność w wodzie mogą, zatem modyfikować fazę ciekłą i tym samym wpływać na oddziaływania elektrostatyczne (1).

Wpływ mikrowypełniacza na reologiczne właściwości zawiesiny będzie zależał od jego rozdrobnienia, rozkładu wielkości cząstek oraz ich kształtu. Efektem rozszerzenia rozkładu rozmiarów czą-

“pushing pressure”. In addition, there are air-water interactions in the system, and capillary attraction forces can occur, which prevail at grain sizes from 1 to 0.1 mm.

In cement pastes, where the content of the solid phase is significant, the van der Waals attraction of cement particles as well as electrostatic attraction dominate between dissimilar charges on the particle surface. Then the result is attraction and the particles tend to flocculate. On the other hand, when the same charges are on the surfaces, repulsion is the interaction on the surface of cement particles and the solution and the particles remain separated (19, 20).

Micro-fillers introduced into cement can affect electrostatic forces, depending on their surface charge. As interactions also depend on the average distance between adjacent particles, the movement of small microfiller grains between cement particles can affect their electrostatic attraction and thus their microstructure. In addition, replacing the cement with a material with a different specific surface area changes the surface area and the amount of water adsorbed. As some microfillers show some solubility in water, they can, therefore, modify the liquid phase and thus affect electrostatic interactions (1).

The effect of the microfiller on rheological properties of the slurry will depend on its fineness, particle size distribution and particle shape. The effect of extending the particle size distribution at constant volume concentration is reduction in the slurry viscosity. This effect is associated with the ability of particles for effective packing (21).

Viscosity of the slurry usually increases and reaches a minimum value for a given amount of water and at the most dense arrangement of particles. Furthermore, any deviation from a spherical shape of slurry particles, causes increased viscosity at the same volume concentration. According to Furguson and Kembłowski (21), the Maron & Pierce equation [2] may be applied for many slurries:

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{c}{c_{\max}}\right)^2} \quad [2]$$

where:

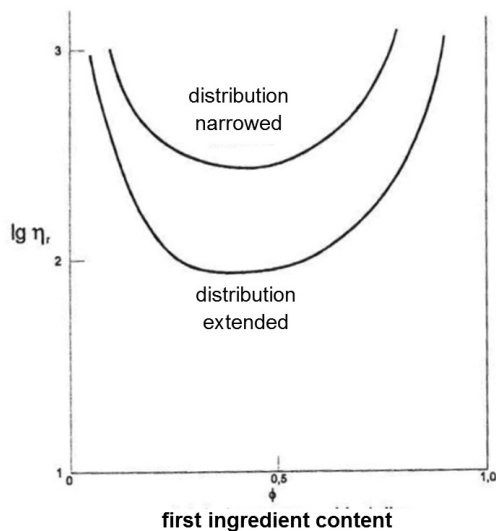
$\eta_r$  – relative viscosity,

Tablica 1 / Table 1

SIŁY DZIAŁAJĄCE MIĘDZY CZĄSTKAMI (1).

FORCES ACTING BETWEEN PARTICLES (1).

Typ siły / Type of force	Rozmiar cząstek Size of particles, mm	Rodzaj oddziaływania Type of interaction	Odległość oddziaływania Range of interaction, mm
Kapilarne / Capillary	1 – 0.1	Przyciąganie / Attraction	-
Van der Waals	0.1 – 10 <sup>-4</sup>	Przyciąganie / Attraction	5 – 20 · 10 <sup>-7</sup>
Coulomba [warstwa podwójna] / Coulomb [double layer]	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-4</sup>	Odpychanie / Repulsion	10 – 50 · 10 <sup>-7</sup>
Ciśnienie rozpychające / Expanding pressure	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-6</sup>	Odpychanie / Repulsion	5 – 30 · 10 <sup>-7</sup>



Rys. 3. Wpływ rozkładu rozmiaru cząstek na lepkość fazy ciekłej (21).

Fig. 3. Effect of particle size distribution on liquid phase viscosity (21).

stek przy stałym udziale objętościowym jest zmniejszenie lepkości zawiesiny. Efekt ten jest związany ze zdolnością cząstek do efektywnego upakowania (21).

Lepkość zawiesiny zwykle wzrasta i osiąga minimum dla danej ilości wody oraz przy najgęstszym ułożeniu cząstek. Ponadto, każde odchylenie od kulistego kształtu cząstek zawiesiny, powoduje wzrost lepkości przy tym samym stężeniu objętościowym. Jak podaje Furguson i Kembłowski (21), dla wielu zawiesin można zastosować równanie Marona-Pierce'a [2]:

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{c}{c_{\max}}\right)^2} \quad [2]$$

gdzie:

$\eta_r$  – lepkość względna,

$c$  – stała związana z geometrię upakowania.

Maksymalne upakowanie  $c_{\max}$  zmienia się w zakresie 0.74 - 0.63 dla cząstek kulistych, do 0.18 dla włókien, o stosunku większej osi do mniejszej, równym 27. Dla stężenia objętościowego  $\phi$ ,  $\eta_r$  będzie wzrastać ze wzrostem stosunku większych włókien do mniejszych. Dane doświadczalne tego oddziaływania przedstawiono na rys. 4. Potwierdzają one, że w miarę wzrostu wyżej wspomnianego stosunku, przy stałym stężeniu objętościowym, wzrasta także lepkość zawiesiny.

Z powyższych rozważań dotyczących wpływu, rozkładu rozmiaru cząstek oraz ich kształtu na lepkość zawiesiny, wynikają ważne informacje odnośnie do właściwości zawiesin cementowych, zawierających cząstki mikrowypełniaczy, wprowadzone do cementu.

$c$  – a constant related to the packing geometry.

The maximum packing  $c_{\max}$  varies from 0.74 – 0.63 for spherical particles, up to 0.18 for fibres, with a major to minor axis ratio of 27. For volume concentration,  $\phi$ ,  $\eta_r$  will increase with increasing ratio of larger to smaller fibres. Experimental data of this interaction are shown in Fig. 4. They confirm that as the above-mentioned ratio increases, at a constant volume concentration, the viscosity of the slurry also rises.

Based on the above analyses on the impact of the particle size distribution and particle shape on viscosity of the slurry, important information emerges regarding the properties of cement slurries containing microfiller particles introduced to the cement.

## 2. Effect of interaction of superplasticiser and small particles

A progress in concrete technology is closely associated with application of mineral additives and chemical admixtures. Fine particles, below 10  $\mu\text{m}$ , introduced into cement with active mineral additives to get Ultra High Performance Concrete, including RPC, have a considerable effect on properties of these materials. Their effect on rheological properties of cement pastes is particularly important. Their introduction causes an increase in viscosity, in particular at a low w/c ratio (21-24). Therefore it is essential to apply water reducing admixtures, which, in combination with fine particles, significantly shape the rheological properties of concrete mixes.

The latest generation of composite material technologies, where Reactive Powder Concrete can be mentioned, require application of more effective superplasticisers, compared to those used in the 1980s. The latter are sulphonated melamine-formaldehyde [SMF] resins and sulphonated naphthalene-formaldehyde [SNF] resins (18). More effective are polycarboxylate multifunctional superplasticisers, which are copolymers of acrylic acid [AAc], methacrylic acid [MAAc] and maleic acid [MAc] [Fig. 5] (25).

A vast majority of superplasticisers currently in use are acrylic copolymers (26). Acrylate copolymers include compounds that differ in a type of unit and their sequence in the polymer chain. Therefore, their effect as well as a degree of fluidity of cement slurries may vary.

Acrylic copolymers are usually composed of units of units blocks of three types of acid derivatives [Fig. 5]:

- carboxylic e.g. – free carboxylic acid or its sodium salt, block A,
- alkyl ester, block B,
- polyether ester, block C

Each of these units in the superplasticiser copolymer has different properties and plays a different function in fluidization of cement pastes (26).

The effect of polycarboxylate superplasticisers is relatively well understood and is based on their adsorption on the cement grains

## 2. Efekt współdziałania superplastyfikatora i małych cząstek

Postęp w technologii betonów jest ściśle związany ze stosowaniem dodatków mineralnych i domieszek chemicznych. Drobne cząstki poniżej 10  $\mu\text{m}$ , wprowadzone do cementu z dodatkami mineralnymi do mieszanek ultra wysokowartościowych betonów, w tym BPR, mają znaczny wpływ na właściwości tych materiałów. Szczególnie ważny jest ich wpływ na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Ich wprowadzenie powoduje wzrost lepkości, szczególnie przy małym w/c (21-24). Dlatego też niezbędne jest stosowanie domieszek upłynniających, które w połączeniu z cząstkami drobnymi, w znacznym stopniu kształtują właściwości reologiczne mieszanek betonowych.

Technologie materiałów kompozytowych najnowszej generacji, w których można wymienić betony z proszków reaktywnych, wymagają stosowania bardziej efektywnych superplastyfikatorów, w porównaniu do stosowanych w latach osiemdziesiątych. Te ostatnie są sulfonowanymi żywicami melaminowo-formaldehydowymi [SMF] i sulfonowanymi żywicami naftalenowo-formaldehydowymi [SNF] (18). Bardziej skuteczne to polikarboksyłanowe superplastyfikatory wielofunkcyjne, które są kopolimerami kwasu akrylowego [AAc], kwasu matakrylowego [MAAc] i maleinowego [Mac] (rys. 5) (25).

Zdecydowana większość obecnie stosowanych superplastyfikatorów, to zazwyczaj kopolimery akrylowe (26). Do kopolimerów akrylowych należą związki różniące się rodzajem merów i ich sekwencją w łańcuchu polimerowym. Dlatego ich wpływ i stopień upłynnienia zawiesin cementowych może być różny.

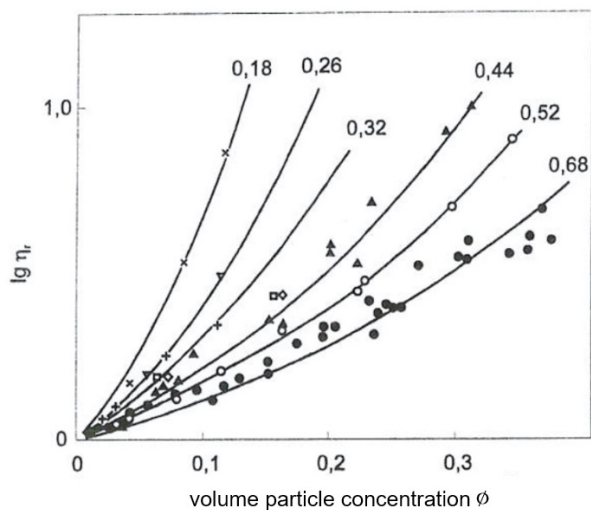
Zazwyczaj kopolimery akrylowe zbudowane są z merów lub bloków merów, trzech rodzajów pochodnych kwasowych (rys. 5):

- karboksylowych - wolny kwas lub karboksylanowych - sól sodowa, blok A,
- alkiloestrowych, blok B,
- polieteroestrowych, blok C.

Każdy z tych merów w kopolimerze superplastyfikatora na inne właściwości i pełni różną funkcję w procesie upłynnienia zawiesin cementowych (26).

Działanie superplastyfikatorów polikarboksyłanowych jest stosunkowo dobrze poznane i polega na ich adsorpcji na ziarnach cementu i wywołaniu, oprócz anionowych oddziaływań elektrostatycznych, efektu blokady sterycznej, przez zhydratyzowane polieterowe łańcuchy boczne, co w efekcie powoduje znaczną deflokulację cementu.

Na rys. 6. Przedstawiono schemat struktury szeroko stosowanych superplastyfikatorów z polikarboksyłanowych estrów glikoli polioksyetylenowych (PCE) o strukturze grzebieniowej (28). W budowie tych polimerów jest łańcuch główny polikarboksyłanowy oraz łańcuchy boczne polioksyetylenowe. Poprzez zmianę długości łańcuchów bocznych oraz gęstości ich występowania w łańcu-



Rys. 4. Wpływ kształtu cząstek na lepkość zawiesiny przy stałym stężeniu objętościowym. Wartości liczbowe są proporcjonalne do odwrotności czynnika kształtu (21).

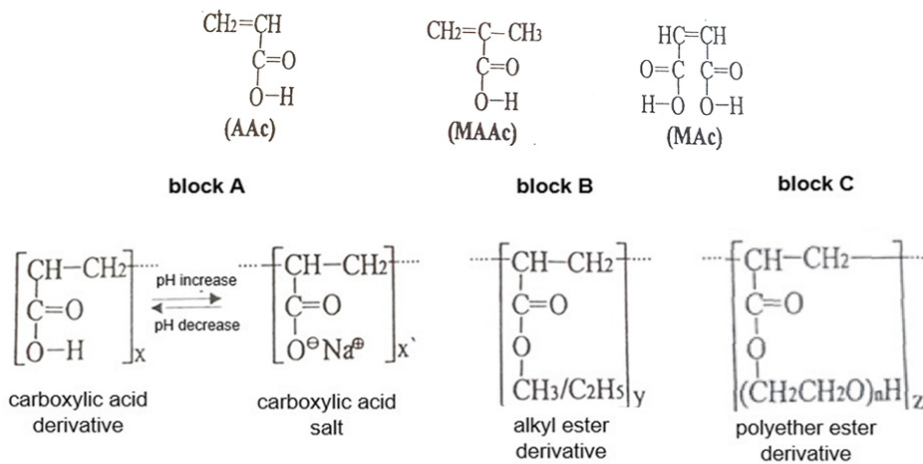
Fig. 4. Effect of a particle shape on slurry viscosity at constant volume concentration. Numerical values are proportional to the inverse of the shape factor (21).

and induction, in addition to anionic electrostatic interactions, of a steric blocking effect by hydrated polyether side chains, resulting in a significant defloculation of the cement.

Fig. 6 shows a schematic structure of widely used superplasticisers made of polyoxyethylene glycol polycarboxylate esters (PCE) with a comb-like structure (28). In these polymers, the polycarboxylate main chain contains polyoxyethylene side branches. By changing the length of side chains and their density in the main chain, properties of the admixture can be adapted to specific purposes. It should also be noted that properties of the superplasticisers discussed above also depend on the anionic carboxylate groups in the main chain.

Superplasticisers applied together with microfillers are the basis of Ultra High Performance Concrete technology. Of particular importance is the effect of small particles in cement introduced with additives, especially silica fume, ground ash and granulated blast furnace slag, and also limestone powder (23, 24, 29-33).

Microfillers increase the particle packing density in materials, mainly cement, by filling the spaces between its particles. An active microfiller commonly used is silica fume. A small grain size of this additive, 10-100 times smaller than cement particles, allows filling the pores between cement grains. A classical idea of particle packing is based on a so-called Apollonian concept [Fig. 7 a], where small particles fill the spaces left between larger ones. However, in a concrete mix made strictly according to such an arrangement, the particles would not be able to move. To combine high packing density with good workability of the mix, it is necessary to increase the content of fine particles in order to better distribute the larger particles and allow them to pass each other, Fig. 7b. In Reactive Powder Concrete, particle distribution is essential to ensure proper rheological properties of the mix and the hardened concrete.



Rys. 5. Struktura chemiczna kwasów: akrylowego [AAc], metakrylowego [MAAc] i maleinowego [MAc] (25) oraz fragmenty struktury superplastyfikatorów akrylowych (27).

Fig. 5. Chemical structure of acrylic [AAc], methacrylic [MAAc] and maleic [MAc] acids (25) and fragments of the structure of acrylic superplasticizers (27).

chu głównym, można dostosowywać właściwości domieszki do określonych celów. Trzeba także zwrócić uwagę, że właściwości wyżej omawianych superplastyfikatorów, zależą także od grup anionowych karboksylanowych w łańcuchu głównym.

Superplastyfikatory, stosowane łącznie z mikrowypełniaczami, są podstawą technologii otrzymywania betonów o dużej wytrzymałości. Szczególne znaczenie ma wpływ małych cząstek w cemencie, wprowadzonych z dodatkami, a szczególnie z pyłami krzemionkowymi, z mielonymi popiołami i granulowanymi żużłami wielkopieczowymi, a także z mączką wapienną (23, 24 29-33).

Mikrowypełniacze zwiększają gęstość cząstek w materiałach, przede wszystkim w cemencie, poprzez wypełnienie przestrzeni między jego ziarnami. Powszechnie stosowanym aktywnym mikrowypełniaczem są pyły krzemionkowe. Niewielki rozmiar ziaren tego dodatku, 10-100 razy mniejszy od ziaren cementu, umożliwia wypełnienie porów między ziarnami cementu. Klasyczna idea upakowania cząstek opiera się na tzw. koncepcji apollinińskiej [rys. 7 a], w której małe cząstki wypełniają przestrzenie pozostawione między większymi. Jednak w mieszance betonowej, wykonanej ściśle według w takiego układu, cząstki nie mogłyby się poruszać. Aby połączyć duże upakowanie z dobrą urabialnością mieszanki, konieczne jest zwiększenie udziału cząstek drobnych w celu lepszego rozmieszczenia większych cząstek i umożliwienia im przejścia obok siebie, rys. 7 b. W betonach z proszków reaktywnych rozmieszczenie cząstek jest niezbędne dla zapewnienia odpowiednich właściwości reologicznych mieszanki i stwardniałego betonu.

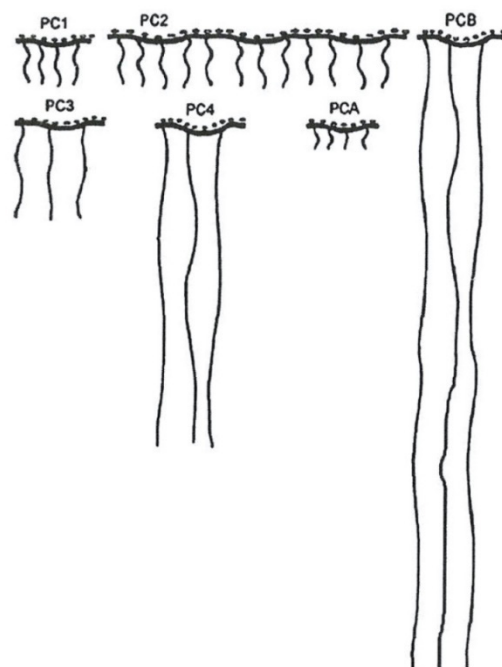
Połączenie działania superplastyfikatorów oraz cząstek drobnych wprowadzanych z dodatkami w mieszankach BPR ma na celu poprawę reologii mieszanki. Uplynnacze przeciwdziałają siłom elektrostatycznym i zapewniają rozproszenie ultra drobnych cząstek, podczas gdy mikrowypełniacze redukują siły lepkości oraz tarcie pomiędzy ziarnami kruszywa. Im drobniejszy i szerszy jest rozkład wielkości cząstek oraz im bardziej sferyczne są cząstki mikrowypełniaczy, tym lepsze właściwości reologiczne można

A combined effect of superplasticisers and fine particles introduced with mineral additives to RPC mixes aims at improvement of rheological properties of the mix. Superplasticisers counteract electrostatic forces and ensure dispersion of ultra-fine particles, while microfillers reduce viscous forces and friction between aggregate grains. The finer and wider the particle size distribution and the more spherical the microfiller particles, the better rheological properties can be achieved (1). The authors of the paper (33), when investigating the effect of fly ash with different particle size distribution in cement on fluidity of cement pastes, showed that fluidity of pastes increased with an extended range of ash particle size distribution, and then the value of the Rosin-Rammler "n" coefficient decreased.

Fly ash particle size distribution curves are shown in Figure 8, while the particle size distribution according to Rosin-Rammler and "η" viscosity of pastes are shown in Fig. 9.

According to Banfill (35), reduction in intermolecular interactions, with addition of the superplasticiser, reduces the yield stress and increases or decreases the plastic viscosity of pastes.

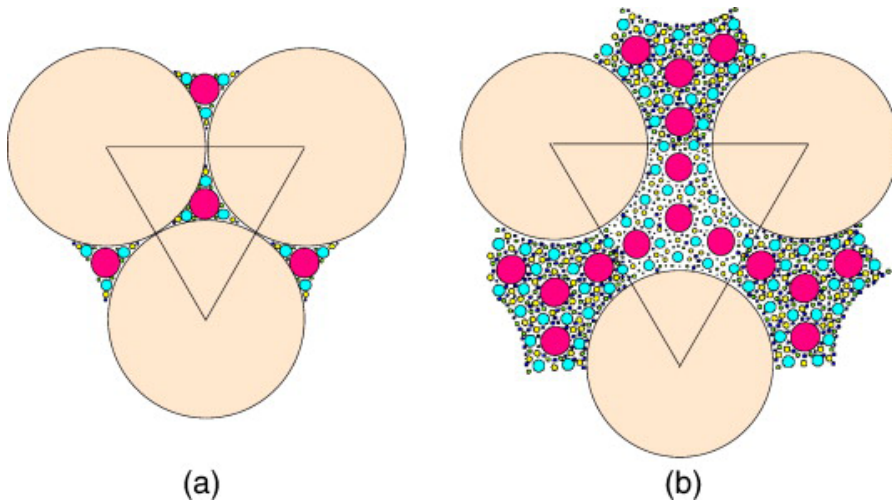
Nehdi et al. (30) point out that the effect of the superplasticiser also depends on a type of a microfiller in the cement. Microfillers can show different effectiveness in adsorption of superplasticisers. If



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie kopolimerów z ujemnie naładowanym szkieletem polikarboksylanu, z łańcuchami bocznymi tlenku polietylenu, o różnej długości (28).

Fig. 6. Scheme of copolymers with a negatively charged polycarboxylate main chain and polyethylene oxide branches of different lengths (28).





Rys.7. Schemat upakowania apolińskiego, w którym mniejsze cząstki wypełniają przestrzenie pozostawione przez większe cząstki (a), cząstki o tej samej gęstości rozmieszczenia jak w (a), ale cząstki tej samej wielkości są oddzielone przez mniejsze ziarenka (b) (34, poz. 2).

Fig. 7. A diagram of Apollonian packing concept in which smaller particles fill the spaces left by larger particles (a), particles with the same distribution density as in (a), but particles of the same size are separated by smaller grains (b) (34, ref. 2).

osiągnąć (1). Autorzy pracy (33) badając wpływ popiołów lotnych o różnym rozkładzie wielkości cząstek w cemencie na upłynnienie zaczynów cementowych wykazali, że upłynnienie zaczynów zwiększa się z rozszerzeniem zakresu rozkładu wielkości cząstek popiołów, wówczas wartość współczynnika  $n$  Rosina–Rammlera, zmniejsza się. Krzywe rozkładu wielkości cząstek popiołów lotnych przedstawiono na rys. 8, natomiast rozmieszczenie ziaren według Rosina - Rammlera i lepkość zaczynów  $\eta$ , przedstawiono na rys. 9.

Według Banfilla (35) zmniejszenie oddziaływań między ziarnami, dodatkiem superplastyfikatora, zmniejsza granicę płynięcia i zwiększa lub zmniejsza lepkość plastyczną zaczynów.

Nehdi in. (30) zwracają uwagę, że działanie superplastyfikatora zależy także od rodzaju mikrowypełniacza w cemencie. Mikrowypełniacze mogą wykazywać różną efektywność w adsorpcji

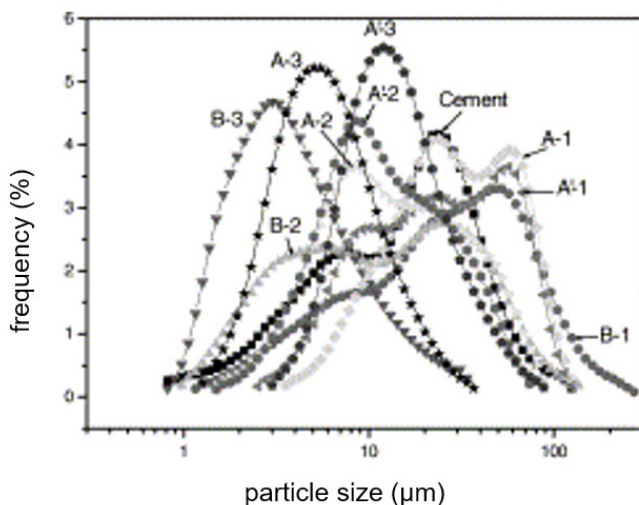
they are soluble, then it is possible to introduce foreign ions into the cement paste, which can affect cement hydration and formation of hydration products.

One of the commonly used active microfillers in concrete mixtures are silica fume (36). According to Bache (37), silica fume increases the effect of the superplasticiser in the cement paste. A similar opinion is expressed by Zang and Han (38) and Szwabowski and Gołaszewski (39). The effect of superplasticiser addition on reduction in plastic viscosity of cement pastes, with increasing silica fume content, is shown in Fig. 10.

The research also shows that a type of the superplasticiser also affects interaction with silica fumes. Vikan and Justnes (41) showed that an increase in silica fume content up to 14 vol.% in cement caused reduced fluidity in the presence of sulphonated naphthalene

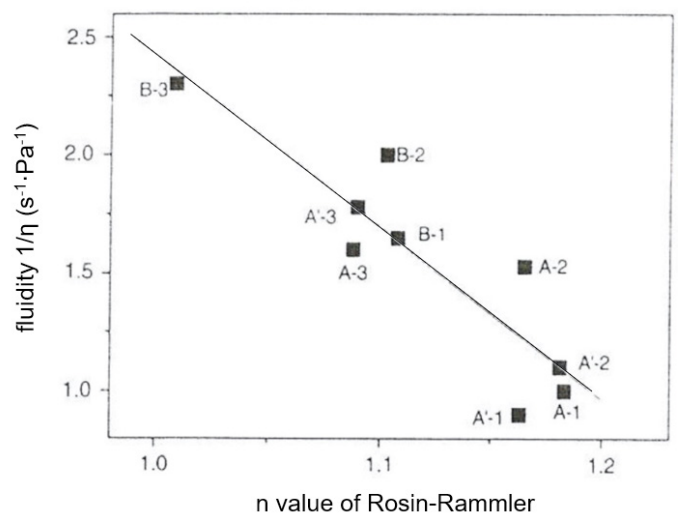
superplasticiser [SNF] – Fig.11 and reduced flow resistance when polycarboxylate superplasticiser was used – Fig.12. According to the authors, this is due to greater dispersion of fine particles of cement and silica fume, in presence of the superplasticiser and placement of small spherical fume grains in gaps between larger cement grains, which would otherwise be filled with water. Water closed in pores would not contribute to fluidity of the cement paste. In addition, the effect caused by small silica fume particles on the surface of irregular cement particles also improves dispersion and fluidity of the cement paste.

The increased effect of the superplasticiser, in addition to silica fume, has been observed by a number of researchers in High Performance Concrete mixes. Fluidity of the concrete mix was



Rys. 8. Krzywe rozkładu wielkości cząstek popiołów lotnych i cementu portlandzkiego (33).

Fig. 8. Particle size distribution curves of fly ash and Portland cement (33).



Rys. 9. Zależność pomiędzy wartością współczynnika  $n$  - Rosin–Raamler i upynnieniem zaczynów cementowych z popiołami lotnymi (33).

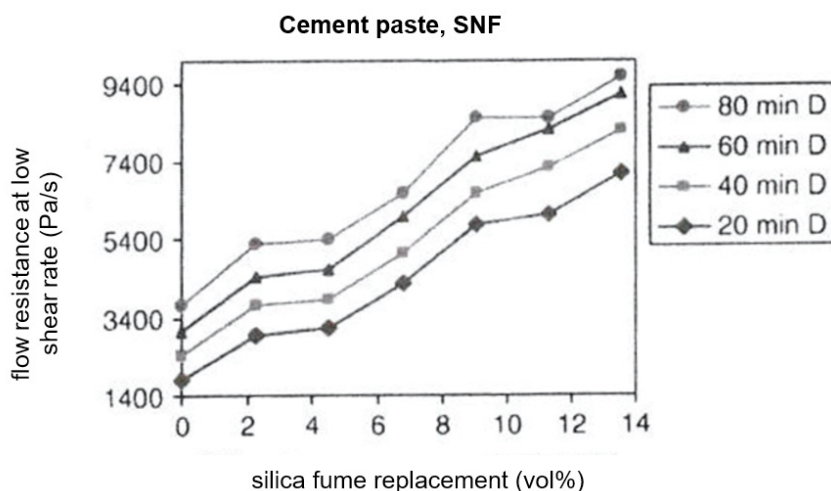
Fig. 9. Relation between “n” value of Rosin-Raamler coefficient and fluidity of cement pastes with fly ash (33).

superplastyfikatorów. Jeśli są rozpuszczalne, wówczas jest możliwe wprowadzenie obcych jonów do zaczynu cementowego, które mogą wpływać na hydratację cementu oraz powstawanie produktów hydratacji.

Jednym z powszechnie stosowanych aktywnych mikrowypełniaczy w mieszankach betonowych, są pyły krzemionkowe (36). Według Bache (37) pyły krzemionkowe zwiększają wpływ superplastyfikatora w zaczynie cementowym. Podobnego zdania jest Zang i Han (38) oraz Szwabowski i Gołaszewski (39). Wpływ dodatku superplastyfikatora na zmniejszenie lepkości plastycznej zaczynów cementowych, ze wzrostem zawartości pyłów krzemionkowych przedstawiono na rys. 10.

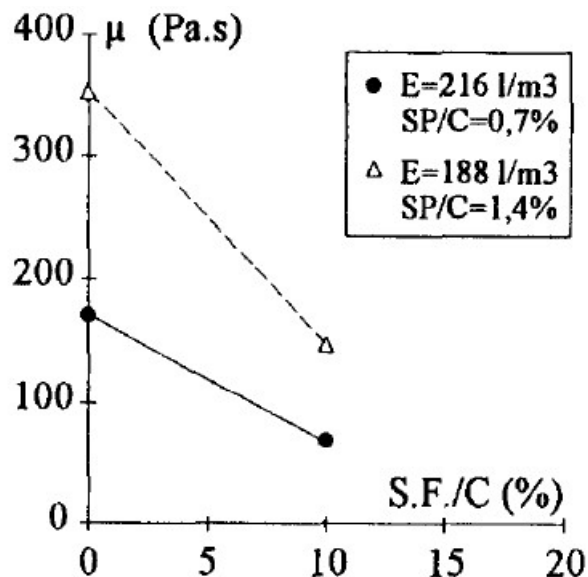
Z badań wynika również, że rodzaj superplastyfikatora ma wpływ na współdziałanie z pyłami krzemionkowymi. Vikan i Justnes (41), wykazali, że wzrost dodatku pyłów krzemionkowych do 14% obj. w cemencie, powoduje zmniejszenie płynności w obecności superplastyfikatora sulfonowanego naftalenu [SNF] – rys. 11 i zmniejszenie oporu przepływu, gdy stosowano superplastyfikator polikarboksylanowy - rys. 12. Zdaniem autorów jest to spowodowane większą dyspersją drobnych cząstek cementu i pyłów krzemionkowych, w obecności superplastyfikatora i umieszczenia małych sferycznych ziaren pyłów, w lukach między większymi ziarnami cementu, które w przeciwnym razie byłyby wypełnione wodą. Woda zamknięta w porach nie przyczyniałaby się do upłynnienia zaczynu cementowego. Dodatkowo efekt spowodowany małymi cząstkami pyłów krzemionkowych na powierzchni nieregularnych ziaren cementu, poprawia również rozproszenie i upłynnienie zaczynu cementowego.

Zwiększenie działania superplastyfikatora obok pyłów krzemionkowych, zanotowało wielu badaczy w mieszankach betonów wysokowartościowych. Upłynnienie mieszanki betonowej badali Sellevold i Radjy (42). Wodożądność mieszanki zawierającej pyły krzemionkowe i superplastyfikator ulegała wyraźnemu zmniejszeniu, natomiast bez dodatku superplastyfikatora, znacznie się zwiększa.



Rys. 11. Opór przepływu, jako funkcja zawartości pyłów krzemionkowych, zawartość superplastyfikatora SNF w postaci suchej 1.32% mas., w stosunku do cząstek drobnych (41).

Fig. 11. Flow resistance as a function of silica fume content, SNF superplasticiser content in a dry form 1.32 % by mass, to fine particles (41).



Rys. 10. Lepkość plastyczna w zależności od dodatku superplastyfikatora do cementu S.F./C (40, cyt. 8).

Fig. 10. Plastic viscosity as a function of superplasticiser addition to cement S.F./C (40, ref. 8).

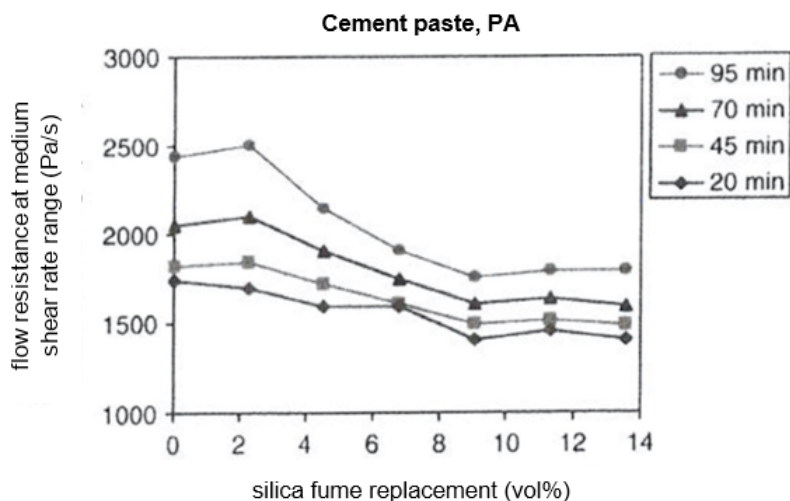
observed by Sellevold and Radjy (42). The water demand of the mix containing silica fume and superplasticiser was significantly reduced, while without the addition of superplasticiser, it increased significantly. Similarly, three authors (43), found an improvement in rheological properties of the HPC mix. In the presence of the superplasticiser, they observed reduction in viscosity of the mix at silica fume content of up to 9% and reduction in the yield stress at silica emission content in cement up to 6%.

The results of rheological studies on HPC mixes have been summarised by Hu and Larrand (40). They have found that concrete mixes generally exhibit Bingham fluid properties, with a determinable yield stress and plastic viscosity, and they can also

demonstrate thixotropy, which may be due to an unstable structure that can be destroyed with certain energy and then rebuilt. Fig. 13 shows changes in rheology of the HPC mix, with increasing content of the superplasticiser.

Data presented in Fig. 13 show that the increased content of the superplasticiser in the HPC mix results in a significant reduction in the yield stress. Plastic viscosity decreases at lower superplasticiser content, while above 1.3 % an increase in viscosity occurs. The authors (40) stated that rheological properties of the HPC mix depended on the type of superplasticiser, and demonstrated a lack of correlation between the yield stress and plastic viscosity of HPC mix.

An increase in the effectiveness of the superplasticizer in the case of silica fume in cement, associated with a reduction in viscosity, was observed for several other micro fillers used in concrete



Rys. 12. Opór przepływu, jako funkcja zawartości pyłów krzemionkowych, zawartość superplastyfikatora PA w postaci suchej 0.79 % mas. w stosunku do cząstek drobnych (41).

Fig. 12. Flow resistance as a function of silica fume content, PA superplasticiser content in a dry form 0.79 % by mass to fine particles (41).

szyla. Podobnie trzej autorzy (43), stwierdzili poprawę właściwości reologicznych mieszanki BWW. W obecności superplastyfikatora notowali zmniejszenie lepkości mieszanki przy zawartości pyłów krzemionkowych do 9% i zmniejszenie granicy płynięcia przy zawartości do 6%, pyłów krzemionkowych w cemencie.

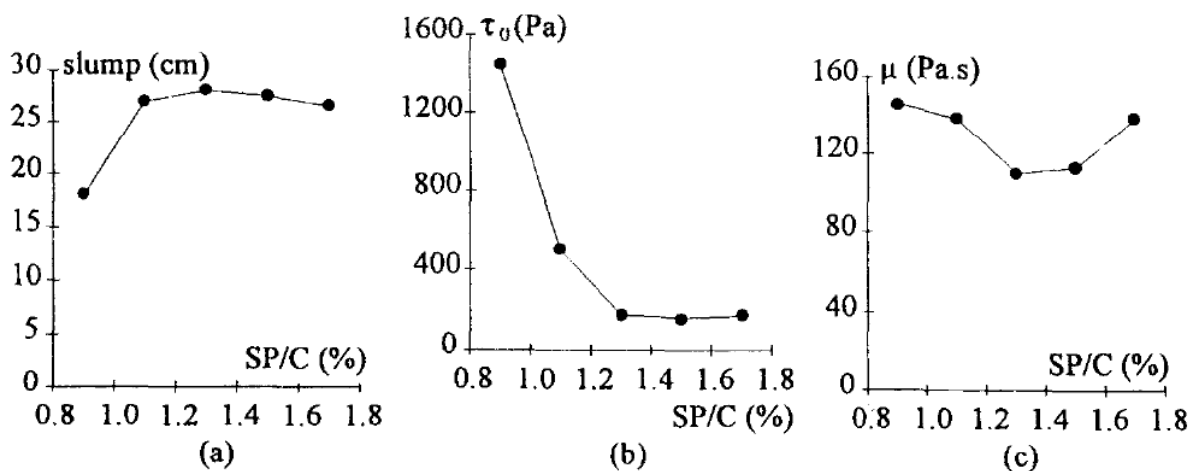
Wyniki badań reologicznych mieszanek BWW podsumowali Hu i Larrand (40). Stwierdzili, że mieszanki betonowe wykazują na ogół właściwości płynu Binghama, z dającą się określić granicą płynięcia i lepkością plastyczną, a także mogą wykazywać tiksotropię, co może być spowodowane niestabilną strukturą, którą można zniszczyć z pewną energią, a następnie ją odbudować. Na rys. 13 przedstawiono zmiany reologii mieszanki betonowej BWW, ze wzrostem zawartości superplastyfikatora.

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 13, można stwierdzić, że wzrost zawartości superplastyfikatora w mieszance BWW, powoduje znaczne zmniejszenie granicy płynięcia. Lepkość

technology. They are ground granulated blast furnace slag (24, 44-46), fly ash (33,38), and also limestone powder (23,29,30,48,49). However, there are also studies stating that fine particles of mineral additives to cement in presence of the superplasticiser may result in deterioration of rheological properties. (30,45). Nehdi et al. (30) tried to explain that phenomenon by testing the impact of silica fume and limestone powder of different fineness on rheological properties of HPC mixes. They showed that addition of 20 % limestone powder with a significant surface area of BET = 10000 m<sup>2</sup>/kg, or ground micro-silica [BET = 1250 m<sup>2</sup>/kg] in the same quantity, did not increase consumption of the superplasticiser, while achieving the same workability of the concrete mix. In contrast, introduction of 5 % silica fume, BET = 17500 m<sup>2</sup>/kg increased consumption of the superplasticiser, in order to achieve the same workability. According to the authors (30), the above test results may indicate that specific surface area is not the only factor affecting superplasticiser consumption. In their opinion, the greater quantity of superplasticiser added to silica fume may indicate significant adsorption of the superplasticiser. Nehdi et al. (29) also made statistical modelling of the effect of limestone powder microparticles on rheological properties of cement pastes and found that they could play a similar role to silica fume in shaping rheological properties of the paste. Their addition reduces the amount of superplasticiser, which can be extremely important in concretes with a low water-to-binder ratio.

Taking into account the test results presented by Zhang and Han (38), it has been found that addition of finely ground fly ash, blast furnace slag, limestone powder and condensed microsilica to cement can reduce the yield stress and viscosity of the cement paste. This indicates that fine particles of given additives to cement reduce porosity, which results in improved rheological properties of cement pastes. This is particularly evident when the superplasticiser is added. However, in this case, it is not always the effect of mineral additives to cement that causes fluidity of the paste.

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 13, można stwierdzić, że wzrost zawartości superplastyfikatora w mieszance BWW, powoduje znaczne zmniejszenie granicy płynięcia. Lepkość



Rys.13. Reologiczne właściwości mieszanki BWW: opad stożka, granica płynięcia, lepkość plastyczna w stosunku do zawartości superplastyfikatora (SP/C) (40 - cyt. 9).

Fig.13. Rheological properties of the HPC mix: slump, yield stress, plastic viscosity vs superplasticiser content (SP/C) (40 - ref. 9).

plastyczna zmniejsza się przy mniejszej zawartości superplastyfikatora, natomiast powyżej 1,3% następuje wzrost lepkości. Autorzy (40) stwierdzili, że właściwości reologiczne mieszanki BWW, zależą od rodzaju superplastyfikatora, wykazali ponadto brak korelacji pomiędzy granicą płynięcia i lepkością plastyczną mieszanek BWW.

Wzrost skuteczności działania superplastyfikatora w przypadku pyłów krzemionkowych w cemencie związany ze zmniejszeniem lepkości, obserwowano dla kilku innych mikrowypełniaczy, stosowanych w technologii betonu. Są to zmielone granulowane żużle wielkopieczowe (24, 44-46), popioły lotne (33,38), a także mączka wapienna (23,29,30,48,49). Są jednak także badania stwierdzające, że cząstki drobne dodatków mineralnych w cemencie przy dodatku superplastyfikatora mogą powodować pogorszenie właściwości reologicznych. (30,45). Próbowali to wyjaśnić Nehdi i in. (30), na podstawie badań wpływu pyłów krzemionkowych i mączki wapiennej o różnym stopniu rozdrobnienia, na właściwości reologiczne mieszanek BWW. Wykazali, że dodatek 20% mączki wapiennej o znacznej powierzchni BET = 10000 m<sup>2</sup>/kg, lub mielonej mikrokrzemionki [BET = 1250 m<sup>2</sup>/kg] w tej samej ilości, nie powoduje wzrostu zużycia superplastyfikatora, przy osiągnięciu jednakowej urabialności mieszanki betonowej. Natomiast wprowadzenie 5% pyłów krzemionkowych o BET = 17500 m<sup>2</sup>/kg zwiększa zużycie superplastyfikatora, w celu osiągnięcia takiej samej urabialności. Zdaniem autorów (30), powyższe wyniki badań mogą wskazywać, że powierzchnia właściwa nie jest jedynym wpływającym na zużycie superplastyfikatora. Ich zdaniem większy dodatek superplastyfikatora do pyłów krzemionkowych może wskazywać na znaczną adsorpcję superplastyfikatora. Nehdi i in (29) przeprowadzili także statystyczne modelowanie wpływu mikrocząstek mączki wapiennej na właściwości reologiczne zaczynów cementowych i stwierdzili, że mogą one pełnić podobną rolę jak pyły krzemionkowe, w kształtowaniu właściwości reologicznych zaczynu. Ich dodatek zmniejsza ilość superplastyfikatora, co może być niezwykle ważne w betonach o małym w/s.

Biorąc pod uwagę wyniki badań Zhanga i Hana (38), stwierdzono, że dodatek do cementu drobno zmielonych popiołów lotnych, żużli wielkopieczowych, mączki wapiennej i skondensowanej mikrokrzemionki, może zmniejszyć granicę płynięcia i lepkość zaczynu cementowego. Wskazuje to, że drobne cząstki podanych dodatków w cemencie zmniejszają porowatość, co powoduje poprawę właściwości reologicznych zaczynów cementowych. Jest to szczególnie widoczne przy dodatku superplastyfikatora. Jednak w tym przypadku nie zawsze wpływ dodatków mineralnych do cementu powoduje upłynnienie zaczynu.

Atzeni i in. (45) wykazali, że granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów ze wzrostem zawartości żużla może stopniowo maleć lub wzrastać, w zależności od ilości tego dodatku i stopnia rozdrobnienia cementu i żużla. Jeśli stopień rozdrobnienia żużla jest mniejszy od cementu, przy wzroście zawartości żużla autorzy obserwowali stopniowy wzrost upłynnienia. Z kolei Park i in. (46), obserwowali zmniejszenie lepkości zaczynów zawierających około 45% żużla, jeżeli stopień jego rozdrobnienia jest znacznie większy

Atzeni et al. (45) have showed that the yield stress and plastic viscosity of pastes with increasing slag content can gradually decrease or increase, depending on the amount of this additive and fineness of the cement and slag. When slag was finer than cement, the authors observed a gradual increase in fluidity with increasing slag content. On the contrary, Park et al. (46) observed reduced viscosity of pastes containing approximately 45 % slag if the fineness of slag was much greater than that of cement. They explained placement of fine slag particles – average particle size 8.07 μm, in spaces between larger cement particles – average particle size 18.07 μm, as well as reduction in the degree of hydration, by replacement of cement by blast furnace slag. An analogous effect of cement fineness as well as slag and its content in cement on rheological properties of cement pastes as in paper (45) was found by the authors of the paper (24). In addition, they showed a beneficial effect of the superplasticiser on reducing viscosity of the paste, with increased quantity of fine particles in cement with addition of granulated blast furnace slag.

Differences in rheological properties of cement pastes containing fine fraction of microfillers are a result of many combined factors. These include, in particular, the content of microfillers in cement – their particle size distribution and grain shape are also important – as well as a type of cement used, including its C<sub>3</sub>A content (18, 47). However, the fine particles content in cement has a crucial impact on cement paste rheological properties, in particular when the superplasticiser is added.

The presented analysis of the effect of microfillers in cement on rheological properties of cement pastes shows that addition of very fine particles to cement reduces porosity and results in improved rheological properties, in the presence of a superplasticiser. This is particularly important in Reactive Powder Concrete mixes.

### 3. Particle porosity vs. rheological properties

Reduction in the particle size, which defines the content of water-filled pores in cement pastes, determines the properties and strength of the cement paste. The higher density requires less water to fill the pores between particles and, with the same water/cementitious materials ratio [w/c], allows to release more water to increase fluidity of the paste. Ordinary Portland cement usually has a packing density of ca. 0.6. At this density, the minimum w/c ratio for filling voids with water can be assumed as 0.67 by volume or 0.22 by mass. If the w/c ratio is less than 0.22 there will be air voids in the cement paste, no matter how much it is compacted and there will be no excess water for paste fluidization (1).

Reduction of the w/c ratio and obtaining fluidity at the lower w/c ratio is possible due to addition of microfillers to cement that increase the particle packing density. This allows to lower the w/cm ratio to 0.20 or even below this value. A certain amount of water is then released and the paste density is reduced. However, these changes do not always lead to the reduced w/c ratio. Introduction of very fine particles allows filling small voids and the paste fluidization,

od cementu. Wyjaśnili oni lokowanie się drobnych cząstek żużla - średni rozmiar cząstek 8,1  $\mu\text{m}$ , w przestrzeniach pomiędzy większymi cząstkami cementu - średni rozmiar cząstek 18,1  $\mu\text{m}$ , a także zmniejszenie stopnia hydratacji, przez zastępowanie cementu przez żużel wielkopieczowy. Analogiczny wpływ rozdrobnienia cementu oraz żużla i jego zawartości w cemencie na właściwości reologiczne zaczynów cementowych jak w pracy (45) stwierdzili autorzy pracy (24). Ponadto wykazali korzystny wpływ superplastyfikatora na zmniejszenie lepkości zaczynu, ze wzrostem ilości ziaren drobnych w cemencie z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego.

Różnice we właściwościach reologicznych zaczynów z cementów zawierających frakcję drobną mikrowypełniaczy, są wynikiem wielu nakładających się czynników. Do nich przede wszystkim należy zaliczyć, zawartość mikrowypełniaczy w cemencie, ważny jest ich skład ziarnowy i kształt ziaren, a także ma wpływ rodzaj stosowanego cementu w tym zawartość  $C_3A$  (18, 47). Jednak decydujący wpływ na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, szczególnie w przypadku dodatku superplastyfikatora, ma zawartość drobnych ziaren w cemencie.

Przedstawiona analiza wpływu mikrowypełniaczy w cemencie na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, wykazuje, że dodatek bardzo drobnych cząstek wprowadzonych do cementu, zmniejsza porowatość i powoduje poprawę właściwości reologicznych, w obecności superplastyfikatora. Ma to szczególne znaczenie w mieszankach betonowych, z proszków reaktywnych.

### 3. Porowatość cząstek, a właściwości reologiczne

Zmniejszenie rozmiaru cząstek określające zawartość porów wypełnionych wodą w zawiesinach cementowych, decyduje o właściwościach i wytrzymałości zaczynu cementowego. Większa gęstość wymaga mniej wody do wypełnienia porów między cząstkami i przy tym samym stosunku woda/ składniki cementowe  $[w/c]$ , pozwala uwolnić więcej wody w celu zwiększenia upłynnienia zaczynu. Zwykły cement portlandzki ma zwykle gęstość opakowania około 0.6. Przy tej gęstości minimalny stosunek  $w/c$ , do wypełnienia pustych przestrzeni wodą można przyjąć 0.67 objętości lub 0.22 masy. Jeśli stosunek  $w/c$  jest mniejszy od 0.22 w zaczynie cementowym będą pustki powietrzne, bez względu na to jak bardzo jest zagęszczany i nie będzie nadmiaru wody, do upłynnienia zaczynu (1).

Zmniejszenie stosunku  $w/c$  i uzyskanie płynności przy mniejszym stosunku  $w/c$  jest możliwe dzięki dodatkowi mikrowypełniaczy do cementu, zwiększających gęstości cząstek. Pozwala to na zmniejszenie stosunku  $w/m$  do 0.20, a nawet mniej. Następuje wówczas uwolnienie pewnej ilości wody i zmniejszenie gęstości zaczynu. Jednak te zmiany nie zawsze prowadzą do zmniejszenia  $w/c$ . Wprowadzenie bardzo drobnych ziaren umożliwia wypełnienie małych pustek i upłynnienie zaczynu, lecz ich duża powierzchnia właściwa prowadzi do efektu odwrotnego tj. zwiększenia zapotrzebowania na wodę. Ta woda tworzy warstwy pokrywające

but their large specific surface area leads to the opposite effect, i.e. increased water demand. This water forms layers that cover the surface of the microfiller, or at the same time increases a need for superplasticiser to fill the pores in the paste (1).

A good RPC mix can be achieved using de Larrard and Sedran densities (50). For RPC mixes, Richard and Cheyrezy (51) prefer an experimental method based on the following principles. The concrete mix should consist of ingredients of different particle size grades, with a narrow particle distribution range in each class. A ratio of particle diameters of two subsequent grades should exceed 13. However, cement-superplasticiser tests and the beneficial addition of a superplasticiser shall be determined by rheological testing. The main assessment of the RPC mix composition is the water demand and the associated minimum amount of water to ensure good viscosity of the mix. Once the particle size distribution of the mix has been selected according to the minimum water demand, the optimum water content is analysed by the authors of the paper (51). Density defined as  $d_0/d_s$ , where  $d_0$  is density of concrete after demoulding and  $d_s$  is density of ingredients of the dense mix without water and air. A change in relative density with a change in water content, expressed as a water/binder ratio  $[w/b]$ , is shown in Fig.14.

Point A in Fig. 14 corresponds to the density for a minimum  $w/b$  ratio. When the  $w/s$  ratio increases slightly, the extra water replaces the trapped air. The mass of the mix then increases, while the volume remains constant, and the density  $d_0$  and  $d_0/d_s$  increases. When point B is reached, the mix contains no air trapped. If the  $w/b$  ratio is then increased again, the additional water increases the volume of the mix and relative density  $d_0/d_s$  decreases – point C. There is, therefore, a maximum level of relative density corresponding to the theoretical optimum content of water. As the figure shows, relative density can be obtained with two different quantities of water located on both sides of the theoretical optimum – points D and E. The composition of the mix in point E provides better mechanical properties of the material than composition corresponding to point D, as the former contains less air and more water, which will partly react with the solid phase during hydration. An additional advantage of sample E over sample D, is its better rheological properties, providing easier flow of the mix. Therefore, the theoretical optimum [point B] shall be slightly shifted towards a higher  $w/b$  ratio, so that the effective mix is on the BE segment of the diagram, instead of AB.

The ABC curve can be derived from two experimental measurements for samples A and C. It must be added, however, that the analysis described only partly corresponds to real conditions, in particular for mixtures with maximum relative density – point B, the trapped air is close to 2%. However, this does not undermine the correctness of this approach, for determination of favourable quantity of water.

The relative density is an important parameter to compare different compositions of RPC, as it defines the quality of the mix, water content, mixing and vibrating performance in overall terms. It is

powierzchnię mikrowypełniacza, lub równocześnie zwiększa zapotrzebowanie superplastyfikatora w celu wypełnienia porów w zaczynie (1).

Dobłą mieszankę BPR można osiągnąć stosując gęstości De Lar-rarda i Sedrana (50). Richard i Cheyrezy (51) dla mieszanki BPR stosują metodę doświadczalną opartą na następujących zasadach. Mieszanka powinna składać się ze składników o różnych klasach uziarnienia, z wąskim rozkładem ziaren w każdej klasie. Stosunek średnicy ziaren dwóch kolejnych klas powinien przekroczyć 13. Natomiast badania cement – superplastyfikator oraz korzystny do-datek superplastyfikatora trzeba ustalić badaniami reologicznymi. Główną oceną składu mieszanki BPR jest zapotrzebowanie na wodę i związana z nią minimalna ilość wody, zapewniająca dobrą lepkość mieszanki. Po dokonaniu doboru składu ziarnowego mieszanki zgodnie z minimalnym zapotrzebowaniem na wodę. Optymalna zawartość wody jest analizowana przez autorów pracy (51). Gęstość określona, jako:  $d_0/d_s$ , w którym  $d_0$  jest gęstością betonu po rozformowaniu, a  $d_s$  gęstością składników gęstej mieszanki bez wody i powietrza. Zmianę gęstości względnej ze zmianą zawartości wody, wyrażoną, jako stosunek wody do spoiwa [w/s, ang. w/b], pokazano na rys.14.

Punkt A na rys. 14 odpowiada gęstości dla minimalnego stosunku w/s. Kiedy stosunek w/s zwiększa się nieznacznie, dodatkowa ilość wody zastępuje uwięzione powietrze. Wówczas masa mieszanki zwiększa się, przy czym jej objętość pozostaje stała, a gęstość  $d_0$  i  $d_0/d_s$ , zwiększa się. Po osiągnięciu punktu B mieszanka nie zawiera uwięzonego powietrza. Jeżeli następnie stosunek w/s zostanie znowu zwiększony, dodatkowa woda zwiększy objętość mieszanki i gęstość względna  $d_0/d_s$  zmniejszy się - punkt C. Istnieje, zatem maksymalny poziom gęstości względnej, odpowiadający teoretycznej optymalnej zawartości wody. Jak widać na rysunku, gęstość względną można uzyskać przy dwóch różnych ilościach wody, położonych po obu stronach teoretycznego optimum - punkty D i E. Skład mieszanki w punkcie E zapewnia lepsze właściwości mechaniczne materiału, niż skład odpowiadający punktowi D, ponieważ ta pierwsza zawiera mniej powietrza i więcej wody, która częściowo będzie reagowała z fazą stałą, w czasie hydratacji. Dodatkową zaletą próbki E w stosunku do próbki D, są lepsze właściwości reologiczne, zapewniające łatwiejszy przepływ mieszanki. W związku z tym teoretyczne optimum [punkt B] należy przesunąć nieco w kierunku większego stosunku w/s, tak, aby efektywna mieszanka znajdowała się na segmencie BE wykresu, zamiast AB.

Krzywą ABC można wyznaczyć z dwóch pomiarów doświadczalnych dla próbki A i C. Trzeba jednak dodać, że opisana analiza tylko częściowo odpowiada rzeczywistym warunkom, w szczególności dla mieszanin o maksymalnej gęstości względnej - punkt B, uwięzione powietrze jest bliskie 2%. Nie podważa to jednak słuszności tego podejścia, do określenia korzystnej ilości wody.

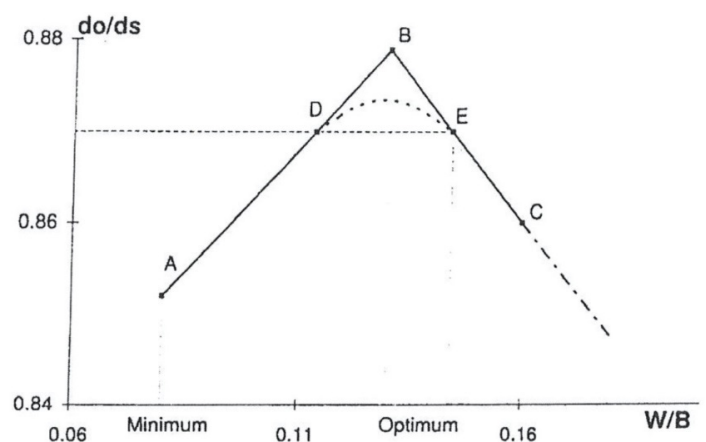
Względna gęstość jest ważnym czynnikiem do porównywania różnych składów BPR. Określa jakość mieszanki, zawartość wody, wydajność mieszania, w ujęciu globalnym. Służy do testowania

used to test the quality of concrete at the production stage. Fig. 15 shows the favourable compressive strength values obtained for different relative values. A significant growth in the RPC compressive strength is visible as the relative density increases.

Measurement of the packing density of fine particles is problematic. For cement-sized particles, which tend to agglomerate under dry conditions, traditional dry packing methods are not suitable. Furthermore, the packing density measured depends on the compaction method used (56). Wong and Kwan (52, 53) developed a wet packing method to measure the packing density of cement-sized particles. This method allows to determine the actual condition of the cement paste with water, and enables addition of a superplasticiser, which has a significant impact on density. The authors of the method believe that without measuring the actual particle distribution density, claiming that improvement in density of cementitious materials increases fluidity of the cement paste, remains unverified, and conclusions on this subject are only qualitative descriptions.

There is no doubt that density of the particle arrangement in the cement paste affects rheological properties, but as the authors of the paper (54) have shown, apart from density and void content, the surface area of cementitious materials can have a significant impact on the increase in the flow limit of the paste. However, rheological tests of cement pastes containing different types of ingredients, undertaken by the authors of the paper (53) to determine the correlation between rheological properties and the average particle size of pozzolanic additives demonstrated a lack of clear relation between these parameters. The average particle size, however, is to some extent an indirect measure of the specific surface area.

It is evident from the above discussion that the properties of cement paste containing microfillers are affected by several correlated parameters. For example, the addition of fine particles to cement fills up empty spaces between larger cement particles and improves the density of the mix. It reduces a number of voids and increases the amount of excess water, which should have a beneficial effect



Rys.14. Zmiana gęstości względnej ze zmianą zawartości wody (51).

Fig. 14. Change in relative density with change in water content (51).

jakości betonu na etapie wytwarzania. Na rys. 15 przedstawiono uzyskane korzystne wartości wytrzymałości na ściskanie, dla różnych wartości względnych. Znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie BPR jest widoczny ze zwiększeniem gęstości względnej.

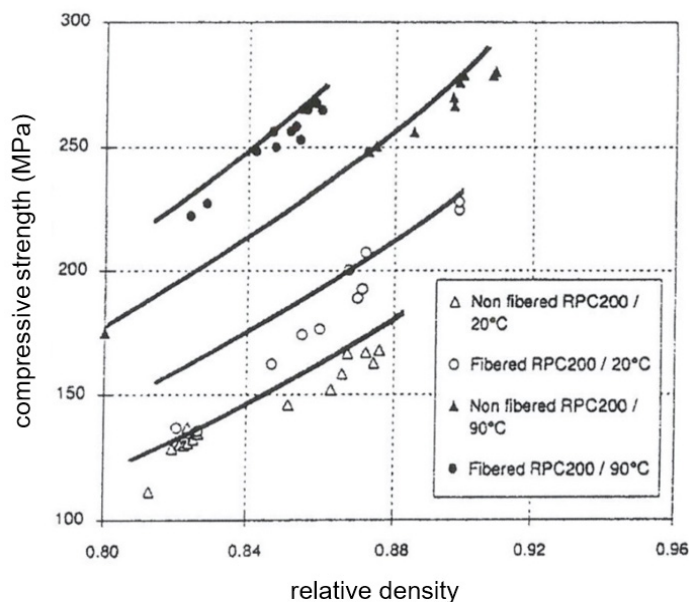
Pomiar gęstości upakowania drobnych cząstek jest problematyczny. Tradycyjne metody pomiaru na sucho nie są odpowiednie dla cząstek wielkości ziaren cementu, które mają tendencję do aglomeracji, w stanie suchym. Ponadto zmierzona gęstość upakowania zależy od metody zagęszczania (56). Wong i Kwan (52, 53) opracowali metodę pomiaru gęstości rozmieszczenia cząstek o wielkości ziaren cementu, na mokro. Metoda ta pozwala na określenie rzeczywistego stanu zaczynu cementowego z wodą, umożliwia dodatek superplastyfikatora, co ma znaczny wpływ na gęstość. Autorzy metody uważają, że bez pomiaru rzeczywistej gęstości rozmieszczenia cząstek, stwierdzenie, że poprawa gęstości materiałów cementowych, zwiększa upłynnienie zaczynu cementowego, pozostaje niezwyfikowane, a wnioski na ten temat, są jedynie opisami jakościowymi.

Nie ulega wątpliwości, że gęstość ułożenia cząstek w zaczynie cementowym, wpływa na właściwości reologiczne, ale jak wykazali autorzy pracy (54), oprócz gęstości i zawartość pustek, pole powierzchni materiałów cementowych może mieć znaczący wpływ na wzrost granicy płynięcia zaczynu. Jednakże badania reologiczne zaczynów cementowych, zawierających różnego rodzaju składników, podjęte przez autorów pracy (53), mające na celu określenie korelacji właściwości reologicznych, i średniej wielkości cząstek dodatków pucolanowych, wykazały brak wyraźnego związku pomiędzy tymi parametrami. Aczkolwiek, średni rozmiar cząstek, jest w pewnym stopniu pośrednią miarą powierzchni właściwej.

Z powyższych rozważań wynika, że na właściwości zaczynu z cementu, zawierającego mikrowypełniacze, wpływa kilka powiązanych z sobą zagadnień. Na przykład dodatek drobnych cząstek do cementu wypełnia puste przestrzenie pomiędzy większymi cząstkami cementu i poprawia gęstość mieszaniny. Zmniejsza to ilość pustek i zwiększa ilość wody nadmiarowej, co powinno mieć korzystny wpływ na reologię. Jednak zmniejszenie średniej wielkości cząstek, zwiększa ich powierzchnię właściwą, co ma niekorzystny wpływ na reologię. Efekt końcowy związany z upłynnieniem zaczynu zależy od tego, która z tych zmian jest większa (54).

Kwan i Wong (54) określili gęstość ułożenia cząstek mieszanin cementu portlandzkiego, popiołów lotnych i pyłów krzemionkowych, jako maksymalny uzyskany udział fazy stałej, w tych mieszaninach. Gęstość tę określono zaczynając od stosunkowo dużego stosunku w/c, sukcesywnie go zmniejszając, aż udział fazy stałej w zaczynie osiągnie maksymalną wartość. Następnie połączyli na podstawie doświadczeń, upłynnienie z zawartością wody, nadmiarem wody i powierzchnią właściwą spoiw. Wykazali, że zwiększenie gęstości materiałów cementowych, jest korzystne dla upłynnienia mieszaniny.

Korelacja pomiędzy średnicą rozplywu i szybkością płynięcia, ze wskaźnikiem nadmiaru wody wykazała wyraźną zależność pomię-



Rys. 15. Dobra wytrzymałość na ściskanie uzyskana dla różnych gęstości względnych (51).

Fig. 15. Good compressive strength obtained for different relative density values (51).

on rheology. However, reduction in the average size of particles increases their specific surface area, which has an adverse effect on rheology. The final effect, associated with fluidity of the paste, depends on which of these changes is greater (54).

Kwan and Wong (54) defined the particle packing density for mixtures of Portland cement, fly ash and silica fume as the maximum solid phase concentration achieved in those mixtures. That density was determined starting from a relatively high w/c ratio, successively reducing it until concentration of the paste reached its maximum value. Then, based on experiments, they combined fluidity with water content, excess water and specific surface area of binders. They have demonstrated that the increase in density of cementitious materials is favourable for fluidity of the mix.

A correlation between a flow diameter and flow rate, with the excess water index, has showed a clear relationship between cement paste fluidity and the excess water ratio, leading to a conclusion that it is the excess water, rather than the total water content, that contributes to paste fluidity. It has been found, however, that fluidity depends not only on excess water, but also on a ratio of mixture ingredients and properties of cementitious material particles, especially their specific surface area. In order to take into account a combined effect of excess water in the paste and the specific surface area of cementitious materials, the authors have introduced a new parameter called a ratio of excess water to surface area of a solid phase and showed that that ratio should be a primary factor that governs the paste fluidity. They have also found that, apart from the excess water to specific surface area ratio, which should consider the impact of particle packing density, excess water and surface area, other properties, including a particle shape and size of cementitious materials may also affect paste fluidity, however, to a lesser extent.

dzy upłynnieniem zaczynu cementowego a stosunkiem nadmiaru wody, co pozwoliło stwierdzić, że to raczej nadmiar wody, niż całkowita jej zawartość przyczynia się do upłynnienia zaczynu. Stwierdzono jednak, że upłynnienie zależy nie tylko od nadmiaru wody, ale także od stosunku składników mieszanki i właściwości cząstek materiałów cementowych, zwłaszcza ich powierzchni. Aby uwzględnić połączony wpływ nadmiaru wody w zaczynie i powierzchni właściwej materiałów cementowych, autorzy wprowadzili nowy parametr zwany stosunkiem nadmiaru wody do powierzchni właściwej fazy stałej i wykazali, że stosunek ten powinien być podstawowym czynnikiem, decydującym o upłynnieniu zaczynu. Stwierdzili również, że oprócz nadmiaru wody do powierzchni właściwej, który powinien uwzględniać wpływ gęstości upakowania cząstek, nadmiaru wody i pola powierzchni, inne właściwości w tym kształt i wielkość cząstek materiałów cementowych mogą również wpływać na właściwości zaczynu, jednak w mniejszym stopniu.

Metoda zagęszczenia na mokro materiałów cementowych, opracowana przez Wong i Kwan (52, 53) została z powodzeniem zastosowana do pomiaru gęstości rozmieszczenia cementu i drobnoziarnistych dodatków pucolanowych. Gęstość rozmieszczenia ziaren można zwiększyć przez stosowanie superplastyfikatora opartego na polikarboksylanie oraz stosowanie mieszania składników z wodą. Autorzy pracy (53), przeprowadzili badania gęstości na mokro mieszanin cementu portlandzkiego, popiołów lotnych i pyłów krzemionkowych. Badali układy dwu i trójskładnikowe. Wykazali, że gęstość rozmieszczenia można poprawić przy zachowaniu odpowiednich proporcji składników, w układach dwu i trójskładnikowych. Maksymalną gęstość rozmieszczenia 0,752, osiągnięto dla układu trójskładnikowego złożonego z cementu portlandzkiego [25 %], popiołów lotnych [45%] i pyłów krzemionkowych [30% obj.]. Dla tego układu sporządzono wykres gęstości potrzebnej dla różnych składów, trójskładnikowej mieszaniny. W oparciu o te wyniki określono nadmiar wody, która zdaniem autorów, jest głównym czynnikiem wpływającym na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, a przede wszystkim ich upłynnienie.

Zwiększenie gęstości cząstek wchodzących w skład cementu i zawartych w nim dodatków pucolanowych, zmniejsza objętość wody potrzebnej do wypełnienia pustek i zwiększenia nadmiaru wody, która może być wykorzystana do poprawy upłynnienia zaczynu cementowego. Jest to klucz do udoskonalenia technologii wytwarzania betonów ultra wysokowartościowych BPR. Stosowanie dodatków do cementu, w wypełnianiu pustych przestrzeni i poprawy rozmieszczenia składników zależy od rozdrobnienia, wprowadzonych dodatków. Ogólnie szerszy zakres wielkości cząstek daje większą gęstość upakowania. Dzieje się tak, ponieważ przy większym zakresie rozkładu wielkości cząstek, średnie cząstki wypełniają puste przestrzenie między dużymi cząstkami, drobne cząstki wypełniają puste przestrzenie między średnimi cząstkami, a bardzo drobne, między drobnymi cząstkami.

Większy zakres rozkładu cząstek dodatków do cementu, z którym łączy się zwiększenie gęstości zaczynu, prowadzi do poprawy jego właściwości reologicznych, przede wszystkim zmniejszając lepkość. Wykazali to między innymi Lee i in. (33), którzy badając

The wet compaction method for cementitious materials developed by Wong and Kwan (52, 53) has been successfully applied to measure the density of cementitious materials and fine-grained pozzolanic additives. The density of particle distribution can be increased by using a polycarboxylate-based superplasticiser and by mixing the ingredients with water. The authors of the paper (53) conducted wet density tests on mixtures of Portland cement, fly ash and silica fume. They tested two- and three-ingredient mixes. They showed that packing density could be improved keeping proper proportions of ingredients in two- and three-ingredient mixes. A maximum packing density of 0.752 has been achieved for the three-ingredient packing system consisting of Portland cement [25 %], fly ash [45 %] and silica fume [30 % by volume]. For this mix, a diagram was made for density needed for different compositions of a three-ingredient mix. Based on those results, the excess water was determined, which, according to the authors, was a main factor affecting rheological properties of cement pastes and, above all, their fluidity.

Increasing the packing density of particles that make up the cement and pozzolanic additives it contains, reduces the volume of water needed to fill up the voids and increases the excess water that can be used to improve the cement paste fluidity. It is a key to improve technology for preparation of Reactive Powder Concrete. Application of additives to cement, for filling the voids and improvement of packing of ingredients depends on the fineness of additives introduced. In general, a wider range of particle sizes provides higher packing density. The reason for this phenomenon is that with a wider range of particle size distribution, medium particles fill the voids between large particles, fine particles fill the voids between medium particles and very fine particles fill the voids between fine particles.

The wider range of particle size distribution of cement additives, which is associated with increased density of the paste, leads to improvement in its rheological properties, mainly reducing viscosity. It was demonstrated, among others, by Lee et al. (33), who, when testing cement pastes with various types of fly ash additives, found that paste fluidity increased as the range of particle size distribution became wider. Similarly, Nehdi et al. (30) have shown that addition of the microfiller to cement can increase the concrete flowability and that the microfiller with a higher fineness is more effective. Also, Kwan (55) has found that addition of silica fume at a low water-to-solids ratio of 0.28 significantly improves concrete workability.

#### 4. Influence of RPC ingredients mixing on rheology

Mixing of cement with water is of key importance for rheology of the paste at the low w/c ratio. This is particularly important when producing RPC mixes.

Wong and Kwan (52) adopted a few procedures for mixing cement and pozzolanic additives with water. Initially, they applied BS EN 196 standard for mixing, where water is added to cement in one



zaczyny cementowe z dodatkiem różnego rodzaju popiołów lotnych, stwierdzili, że płynność zaczynu zwiększa się wraz z rozszerzeniem się zakresu rozkładu wielkości cząstek. Podobnie Nehdi i in. (30) wykazali, że dodatek do cementu mikrowypełniacza, może zwiększyć zdolność do przepływu mieszanki betonowej i mikrowypełniacz o większym stopniu rozdrobnienia jest bardziej skuteczny. Również Kwan (55) stwierdził, że dodatek pyłów krzemionkowych, przy niskim stosunku wody do fazy stałej wynoszącej 0,28, znacznie poprawia urabialność mieszanki betonowej.

#### 4. Wpływ mieszania składników mieszanki BPR na reologię

Wpływ mieszania cementu z wodą ma kluczowe znaczenie dla reologii zaczynu przy niskim w/c. Jest to szczególnie ważne przy otrzymywaniu mieszanek BPR.

Wong i Kwan (52) stosowali kilka metod mieszania cementu, wspólnie z dodatkami pucolanowymi z wodą. Na początku stosowano mieszanie zgodnie z BS EN 196, gdzie wodę dodaje się w jednej porcji do cementu, a następnie miesza przez 3 minuty. Stwierdzono, że ta metoda sprawdza się dobrze dla zaczynów, o w/c większym od 0.6. Przy mniejszej zawartości wody w zaczynie, trzy minutowy czas mieszania, jest niewystarczający. Przy wydłużeniu czasu mieszania upłynnienie zwiększa się do pewnej granicy. Gdy cement był zmieszany z pyłami krzemionkowymi wymagany czas do uzyskania upłynnienia mógł wynosić nawet 60 minut. Mieszanina przez długi czas utrzymywała się w postaci nieciągłych związanych ze sobą ziaren, o suchych powierzchniach, dopiero znaczne wydłużenie czasu mieszania pozwoliło na otrzymanie jednolitego zaczynu.

Powodem, dla którego mieszanie materiałów o dużym rozdrobnieniu, wchodzących w skład cementu w zaczynie, wymaga dłuższego czasu dla osiągnięcia upłynnienia jest uwalnianie wody, przez drobniejsze pory (56). Aby rozwiązać ten problem autorzy pracy proponują sukcesywne dodawanie składników do wody i mieszanie, tak, aby utrzymać zwilżenie wodą mieszaniny, przez większość czasu. Niedostatecznie zwilżone ziarna cementu nie są łatwe do zmieszania, ze względu na siły kapilarne (56). W przypadku zwilżenia lub nadmiernego zwilżenia mieszaniny składników, dokładne ich wymieszanie jest łatwiejsze. Aby mieszanina była zwilżona dodawanie jest stopniowe, podczas mieszania, co powoduje zawiesinę. Gdy dodaje się proszek rozprowadzając go równomiernie w zaczynie, szybko on się zwilża i miesza z zaczynem. Chociaż mieszanie ze wzrostem dodatku proszku staje się trudniejsze, to całkowity czas potrzebny do uzyskania jednorodnej masy jest wciąż znacznie krótszy niż wymagany, gdy stosuje się mieszanie, polegające na dodaniu całej ilości proszku do wody.

Stosowano różne metody dodawania proszku do wody i stwierdzono, że najlepiej jest początkowo dodać połowę proszku i superplastyfikatora do wody, aby powstała zawiesina, a następnie dodawać pozostałą połowę w kilku równych porcjach, uwzględniając także superplastyfikator. Czas mieszania wynosił zwykle 3 minuty i po każdym dodaniu składników był mieszany powoli.

batch and then mixed for 3 minutes. That procedure was found to work well for pastes with the w/c ratio above 0.6. When the water content in the paste was lower, three-minute mixing time was insufficient. When the mixing time was extended, fluidity increased to a certain limit. When cement was mixed with silica fume, the time required to achieve fluidity could be even 60 minutes. For a long time the mixture remained in a form of discontinuous particles, bound with each other, with dry surfaces, and only considerable extension of mixing time allowed to get a homogeneous paste.

A reason why mixing of fine materials that make up the cement in the paste takes longer to achieve fluidity is the release of water through the finer pores (56). To solve this problem, the authors of the paper propose successive addition of ingredients to water and mixing, so as to keep the mixture wetted with water, most of the time. Insufficiently wetted cement grains are not easy to mix, due to capillary forces (56). If the mixture of ingredients is wetted or over-wetted, their thorough mixing is easier. In order to keep the mixture wetted, the addition shall be gradual during mixing, resulting in a slurry. When the powder is added by spreading it evenly in the paste, it quickly gets wet and mixes with the paste. Although mixing with the increasing content of powder becomes more difficult, the total time required to obtain a homogeneous mass is still much shorter than that required when using mixing that involves adding the entire amount of powder to water.

Different methods of adding powder to water were used and it was found that it was best to initially add half of the powder and superplasticiser to water to make a slurry, and then the remaining half in several equal portions, also including the superplasticiser. The mixing time was usually 3 minutes and the mix was mixed slowly after each batch of ingredients had been added.

Preparation of Reactive Powders Concrete has not yet been clearly mastered, as several factors have a significant influence on the properties of the fresh mix. Even for the same composition of the mix, its properties and properties of the hardened RPC differ considerably with a slight change in mixing method, speed and duration. The mixing method applied has a major impact on the homogeneity of the mix. In most cases, a Hobart agitator or mortar mixer is used, with the option of using two different speeds, a low speed of 140 rpm and a high speed of 285 rpm. The mixer often causes significant differences in workability and properties of the hardened RPC, compared to those obtained with a high-speed mortar mixer (57).

A main task during production of the RPC mix is to obtain a mix of high fluidity. In the RPC mix with good fluidity, superplasticiser and fine particles play a special role. The properly selected quantity of the superplasticiser added, correct dosing time and, finally, the time and speed of concrete ingredients mixing, are very important for concrete properties.

The RPC mix requires a longer time for mixing the ingredients, due to the low w/b ratio and larger quantity of ingredients. However, studies have shown that longer mixing time increases homogeneity of the mix up to a certain time, above which segregation of

Otrzymywanie betonu z proszków reaktywnych dotąd nie jest jeszcze jednoznacznie opanowane, ponieważ kilka czynników ma znaczący wpływ na właściwości świeżej mieszanki. Nawet przy tym samym składzie mieszanki, jej właściwości oraz właściwości stwardniałego BPR różnią się znacznie przy nieznacznej zmianie sposobu, szybkości i czasu mieszania. Zastosowane mieszanie ma duży wpływ na jednorodność mieszanki. W większości przypadków stosowane jest mieszadło Hobarta lub mieszadło do zapraw, z możliwością wykorzystania dwóch prędkości: małej 140 obr/min i dużej 285 obr/min. Mieszalnik powoduje często znaczne różnice w urabialności i właściwościach stwardniałego betonu BPR, w porównaniu do właściwości betonu, otrzymanego w przypadku szybkoobrotowego mieszalnika do zapraw (57).

Głównym zadaniem przy otrzymywaniu betonu BPR jest mieszanka o dużej płynności. W dobrze upłynnionej mieszance BPR, szczególną rolę odgrywa superplastyfikator i cząstki drobne. Dobrze dobrana ilość dodatku superplastyfikatora, odpowiedni czas dawkowania i wreszcie czas mieszania i szybkość mieszania składników mieszanki betonowej, odgrywa ważną rolę dla właściwości mieszanki betonowej.

Mieszanka BPR wymaga stosowania dłuższego czasu mieszania składników, ze względu na niski stosunek w/s i zwiększoną ilość składników. Badania wykazały jednak, że dłuższy czas mieszania zwiększa jednorodność mieszanki, do pewnego czasu, powyżej którego następuje segregacja składników (57).

W większości prac dotyczących otrzymywania BPR, różni autorzy stosowali własne metody mieszania z różnymi prędkościami, różnym czasem mieszania i kolejnością podawania składników. Składniki mieszanek betonowych BPR, stosowanych przez różnych autorów przedstawił Janus (58). We wszystkich przypadkach, pierwszy etap przygotowywania mieszanki, stanowi mieszanie składników na sucho, w czasie od 0.5 do 3 min., tylko w jednym przypadku czas był dłuższy i wynosił 7 min. W dwóch przypadkach całkowita ilość wody z superplastyfikatorem była dodawana do suchych składników i mieszana, w jednym przypadku 3 – 4 min., a w drugim 10 min. W pozostałych przypadkach woda z superplastyfikatorem była dodawana dwu etapach, najczęściej w ilości 50% wody i 50% superplastyfikatora. Dodawano także w pierwszym etapie większą ilość wody - 80%, 87%, a superplastyfikator dodawano w ilości 100% i 50%. Czas mieszania składników z pierwszą partią wody i superplastyfikatora, stosowany przez różnych autorów, wynosił od 2,5 do 9 min, natomiast czas mieszania z pozostałą ilością wody od 6 do 25 min.

Włókna stalowe dodawano zwykle w końcowym etapie, przy stosowaniu krótkiego czasu mieszania od 1 do 3 min. W dwóch przypadkach włókna dodawano do przygotowanej mieszanki z drugą partią wody i superplastyfikatora.

Całkowity czas mieszania składników BPR potrzebny do przygotowania mieszanki, wynosi od 8 do 30 min. W jednym przypadku uzyskano płynną mieszankę BPR w czasie 6 – 8 min., przy mieszaniu składników z całkowitą ilością wody i superplastyfikatora w czasie 3 – 4 min., a następnie mieszanie z dodatkiem włókien

ingredients takes place (57).

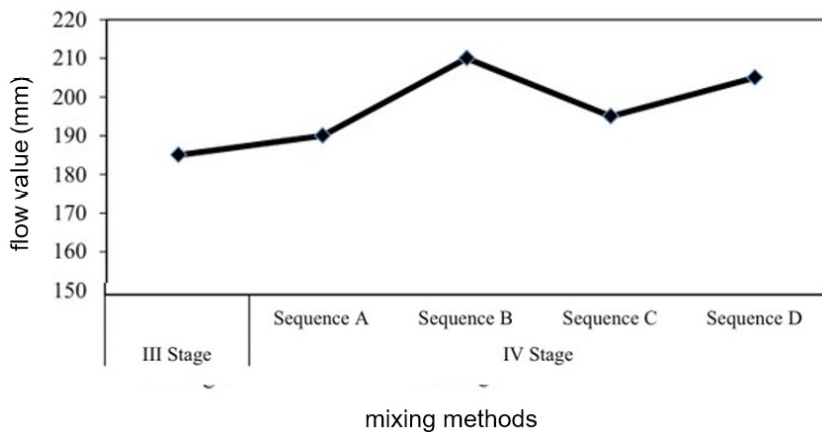
In most of papers referring to RPC preparation, different authors used their own mixing methods with different mixing speed, duration and a sequence of dosing ingredients. Ingredients of RPC mixes used by different authors have been presented by Janus (58). In all cases, the first stage of mix preparation was the dry mixing of ingredients, within the time from 0.5 to 3 min.; only in one case that time was longer i.e. 7 min. In two cases, the total amount of water with superplasticiser was added to dry ingredients and mixed, in one case 3 – 4 min., and in the other 10 min. In other cases, the water with superplasticiser was added in two stages, usually 50 % of water and 50 % of the superplasticiser. More water was also added in the first stage – 80 % and 87 %, and the superplasticiser was added in the amount of 100 % and 50 %. Time of ingredients mixing with the first batch of water and superplasticiser, applied by different authors, ranged from 2.5 to 9 min., while mixing time with the remaining amount of water ranged from 6 to 25 min.

Steel fibres were generally added at the final stage, using the short mixing time, i.e. 1 to 3 min. In two cases, fibres were added to the prepared mix with a second batch of water and superplasticiser.

The total mixing time of RPC ingredients needed to prepare the mix, ranged from 8 to 30 min. In one case, a liquid RPC mix was achieved in 6 – 8 min, when ingredients were mixed with total quantity of water and superplasticiser in 3 – 4 min., followed by mixing with the addition of fibres 1 – 3 min. In conclusion, it is difficult to select a specific mixing method for the ingredients, as many factors affect fluidity of the mix.

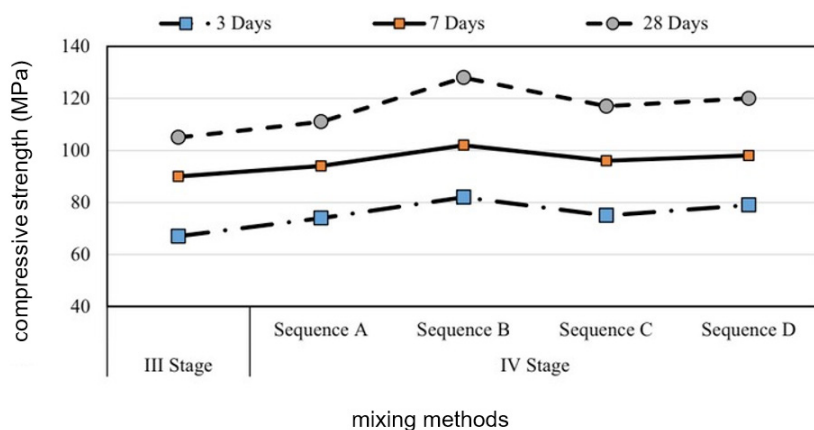
Hiremath and Yaragal (57) tested the impact of the RPC mixing procedure on the properties of the fresh mix, and in particular the concrete. The authors applied two methods of concrete mix preparation – three-stage and four-stage ones – the concrete mix was prepared in three and four stages, respectively. In the three-step method, the ingredients were first dry-mixed, then half the volume of water and half the dose of superplasticiser were added in the second step, and the remaining water and superplasticiser were added in the third step. In contrast, the four-stage process involved dry-mixing of cement and silica fume, then adding 80 % water and 100 % superplasticiser in the second stage, and adding the remaining ingredients of the mix, sand and quartz dust, in the third stage. Finally, the remaining amount of water [20 %] was added in the fourth stage. Time of ingredients mixing at each stage was different, ranging from 10 to 30 minutes. The selected mixing speeds of the ingredients were: 25, 50, 75, 100, 125 and 150 rpm. In addition, the four-stage mixing involved four different time options [sequences] – A, B, C, D for addition of next ingredients to the mix and the mixing speed. The four-stage mixing proved more effective in terms of fluidity [Fig. 16] and strength [Fig. 17].

In addition, tests demonstrated that the mixing speed and time of RPC mix ingredients had a strong impact on fluidity and compressive strength. The best performance was obtained at a speed of 100 rpm and a mixing time of 15 minutes. It was found that when



Rys. 16. Rozpływ mieszanki w zależności od metody mieszania (57).

Fig. 16. Mix flow value depending on a mixing method (57).



Rys. 17. Wytrzymałość na ściskanie w zależności od metody mieszania (57).

Fig. 17. Compressive strength depending on a mixing method (57).

1 – 3 min. Podsumowując, należy stwierdzić, że trudno jest na wybór określonej metody mieszania składników, ponieważ wiele czynników, wpływa na upłynnienie mieszanki.

Hiremath i Yaragal (57), przeprowadzili badania wpływu mieszania składników BPR na właściwości świeżej mieszanki, a szczególnie betonu. Autorzy stosowali dwie metody przygotowania mieszanki betonowej - trójstopniową i czterostopniową - mieszankę betonową przygotowywano odpowiednio w trzech i w czterech etapach. W metodzie trój etapowej, na początku mieszano na sucho składniki, w drugim etapie dodawano połowę objętości wody i połowę dawki superplastyfikatora, a w trzecim dodawano pozostałą ilość wody i superplastyfikatora. Natomiast w metodzie czterostopniowej, mieszano na sucho cement z pyłami krzemionkowymi, w drugim etapie dodawano 80% wody i 100% superplastyfikatora, a w trzecim dodano pozostałe składniki mieszanki, piasek i pył kwarcowy. W końcu w czwartym etapie dodano resztę wody [20%]. Czas mieszania składników w poszczególnych etapach był różny i wynosił od 10 min do 30 minut. Wybrane prędkości mieszania składników wynosiły: 25, 50, 75, 100, 125 i 150 obr./min. Ponadto w mieszanii czterostopniowej stosowano cztery różne wersje czasowe - A, B, C, D dodawania kolejnych składników do mieszanki i szybkości mieszania. Czterostopniowe mieszanie

the mixing time increased from 15 to 30 minutes, the flow diameter decreased by 48 %, which the authors attributed to evaporation of the already low water content in the mix. On the other hand, when the mixing speed was too low, 25 rpm and 50 rpm, a lack of adequate fluidity was caused, in the first case, by formation of lumps, due to improper distribution of water in the mix and the difficulty of its mixing at low speed. However, when the mixing speed was increased to 125 rpm and 150 rpm, the loss of mix fluidity could be caused by evaporation of water.

A beneficial effect of four-stage mixing of RPC mix ingredients, mixing speed of 100 rpm, 15-minute mixing time on the concrete strength has been confirmed by tests of that concrete microstructure, using a scanning microscope. This concrete has a dense microstructure, with a significant amount of C-S-H gel with quartz grains and shows a minimum amount of pores. The average pore size of the RPC specimen made in three stages of mixing ranges from 45.6  $\mu\text{m}$  to 111  $\mu\text{m}$ , while in case of four-stage mixing, the average pore size ranges from 10.2  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$ . This allows to obtain the compressive strength by 20% higher than when using the three-stage mixing method. In the latter case, a significantly smaller amount of C-S-H phase is observed in the cement matrix and a looser zone between this phase and particles of fine aggregate.

An important factor affecting formation of the RPC matrix microstructure is a mixing speed. Its proper selection ensures a uniform dense microstructure, where spaces between larger particles are filled by smaller particles. In addition, properly selected mixing time has also the impact on formation of the concrete compact microstructure. Tests have showed that increasing the mixing time beyond 15 minutes, results in increase of the cement matrix porosity, leading to reduction of the concrete strength.

Test results of the authors of papers (52, 56, 57) indicate a suitable method for mixing of ingredients, containing fine particles, at a low w/c ratio. It should be selected in a way that ensures good wetting of mixture particles. The authors of these papers agree that a method of multi-stage mixing of mix ingredients, in terms of its fluidity, is a better solution than mixing the ingredients added to water at one batch.

Unpublished results from the author of this paper allows to conclude that the type of polycarboxylate superplasticiser has a major influence on the RPC mix rheology, while the method of its preparation is of lesser importance.

okazało się bardziej efektywne, ze względu na upłynnienie [rys. 16] i wytrzymałość [rys. 17].

Ponadto badania wykazały, że szybkość mieszania składników mieszanki BPR oraz czas, ma duży wpływ na upłynnienie i wytrzymałość na ściskanie. Najlepsze właściwości uzyskano przy szybkości 100 obr/min i czasie mieszania wynoszącym 15 minut. Stwierdzono, że przy wzroście czasu mieszania z 15 min do 30 min średnica rozplwy zmniejsza się o 48%, co zdaniem autorów jest wynikiem odparowania i tak małej zawartości wody, w mieszance. Z kolei przy zbyt małej szybkości mieszania, 25 obr/min. i 50 obr/min., brak odpowiedniego upłynnienia jest spowodowany w pierwszym przypadku tworzeniem się grudek, na skutek niewłaściwego rozmieszczenia wody w mieszance i trudnością jej zmieszania przy małej szybkości. Natomiast przy zwiększeniu szybkości mieszania do 125 obr/min i 150 obr/min utrata upłynnienia mieszanki, może być spowodowana odparowywaniem wody.

Korzystny wpływ czteroetapowego mieszania składników mieszanki BPR, szybkości mieszania 100 obr/min. 15 minutowego czasu mieszania na wytrzymałość betonu potwierdziły badania mikrostruktury tego betonu, przy użyciu mikroskopu skaningowego. Beton ten ma gęstą mikrostrukturę, ze znaczną ilością żelu C-S-H, z ziarnami kwarcu, wykazuje minimalną ilość porów. Średnia wielkość porów w próbce BPR wykonanej w trzech etapach mieszania, mieści się w granicach od 45.6  $\mu\text{m}$  do 111  $\mu\text{m}$ , podczas gdy w przypadku czterostopniowego mieszania, średnia wielkość porów wynosi od 10.2  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$ . Pozwala to na uzyskanie wytrzymałości na ściskanie o ponad 20% większej niż przy stosowaniu trójstopniowego mieszania. W tym ostatnim przypadku obserwuje się zdecydowanie mniejszą ilość fazy C-S-H w matrycy cementowej i luźniejszą strefę pomiędzy tą fazą, a ziarnami drobnego kruszywa.

Ważnym czynnikiem wpływającym na kształtowanie się mikrostruktury matrycy cementowej BPR jest szybkość mieszania. Odpowiedni jej dobór zapewnia uzyskanie jednolitej gęstej mikrostruktury, w której przestrzenie pomiędzy większymi ziarnami są wypełniane przez mniejsze. Ponadto odpowiednio dobrany czas mieszania ma także wpływ na tworzenie się zwartej mikrostruktury betonu. Badania wykazały, że zwiększenie czasu mieszania ponad 15 min, powoduje wzrost porowatości matrycy cementowej, co prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości betonu.

Wyniki badań autorów prac (52, 56, 57), wskazują na odpowiednią metodę mieszania składników, zawierających cząstki drobne, przy małym w/c. Powinna być tak dobrana, aby zapewnić dobre zwilżenie ziaren mieszaniny. Autorzy tych prac są zgodni, że kilkustopniowa metoda mieszania składników mieszanki, ze względu na jej upłynnienie jest lepszym rozwiązaniem, niż jednorazowe dodawanie składników mieszanki do wody.

Niepublikowane wyniki badań autora tej pracy, pozwoliły stwierdzić, że rodzaj polikarboksylanowego superplastyfikatora ma zasadniczy wpływ na reologię mieszanki BPR, podczas gdy metoda jej otrzymania ma mniejsze znaczenie.

## 5. Summary

The issues related to the technology of reactive powder concretes also include the rheological properties of the concrete mix. Understanding the factors that affect the good fluidity of RPC mix at a low w/c ratio and the high content of small particles allows one to obtain the best possible rheological parameters of the mix and increased strength of the concrete. Rheological properties of the RPC mix are associated with rheological properties of cement pastes, due to a significant content of cement reaching up to 900 kg/m<sup>3</sup>. Mineral additives to cement, as well chemical admixtures such as silica fume, finely ground fly ash, blast furnace slag and superplasticisers are of great importance.

The effect of the mineral additive in cement on rheological properties of cement pastes depends on its fineness, particle size distribution and shape. Small particles of additives in the cement fill the voids between larger cement grains and this results in the increase in density of the mix and excess water, which can be used to improve fluidity. However, it should be noted that a large specific surface area of small particles, leads to the opposite effect, i.e. the increase in water demand. This fact is of particular importance in concrete mixes made of reactive powders.

A combined effect of superplasticisers and fine particles introduced with mineral additives to RPC mixes is to improve rheological properties of the mix. The finer and wider the particle size distribution and the more spherical the microfiller particles are, the better rheological properties can be achieved. The particle packing density, which describes a number of voids to be filled with water in cement pastes, determines the properties and strength of the cement paste. The higher density requires less water to fill the pores between particles and, with the same water/cementitious materials ratio [w/c], allows to release more water to increase fluidity of the paste. Density is used in the design of the RPC mix. A mix with good fluidity can be achieved by using a density model proposed by e.g. De Larrard and Sedran or Richard and Cheyrezy.

Preparation of a fluid concrete mix from reactive powders, due to a low water-to-solid ratio, has not yet been clearly mastered. This is due to the influence of a number of factors on the properties of the fresh mix. It is not only the properly selected superplasticiser and fine particles that play a special role in achieving a mix with good fluidity, but also proper time of superplasticiser adding, mixing time and mixing speed of the RPC ingredients.

## 5. Podsumowanie

Zagadnienia związane z technologią betonów z proszków reaktywnych obejmują również właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Poznanie czynników wpływających na dobre upłynnienie mieszanki BPR przy niskim w/c i dużej zawartości małych ziaren, umożliwi uzyskanie możliwie najlepszych właściwości reologicznych mieszanki i zwiększonej wytrzymałości betonu. Reologiczne właściwości mieszanki BPR są związane z właściwościami reologicznymi zaczynów cementowych, ze względu na znaczny udział cementu dochodzący nawet do 900 kg/m<sup>3</sup>. Dużą rolę mają dodatki mineralne do cementu i domieszki chemiczne, takie jak: pyły krzemionkowe, drobno mielone popioły lotne, żużle wielkopieczowe i superplastyfikatory.

Wpływ dodatku mineralnego w cemencie na właściwości reologiczne zaczynów cementowych zależy od jego rozdrobnienia, rozkładu wielkości cząstek oraz ich kształtu. Małe cząstki dodatków w cemencie wypełniają puste przestrzenie pomiędzy większymi ziarnami cementu i powodują to zwiększenie gęstości mieszaniny i nadmiaru wody, która może być wykorzystana do poprawy upłynnienia. Jednak trzeba zwrócić uwagę, że duża powierzchnia właściwa małych cząstek, prowadzi do efektu odwrotnego tj. zwiększenia zapotrzebowania na wodę. Ma to szczególne znaczenie w mieszankach betonowych z proszków reaktywnych.

Połączenie działania superplastyfikatora oraz małych cząstek wprowadzonych z dodatkami mineralnymi w mieszankach BPR, ma na celu poprawę właściwości reologicznych mieszanki. Im drobniejszy i szerszy jest rozkład wielkości cząstek oraz im bardziej sferyczne są cząstki mikrowypełniaczy, tym lepsze właściwości reologiczne można osiągnąć. Gęstość upakowania cząstek określająca ilość pustych przestrzeni do wypełnienia wodą w zawiesinach cementowych, decyduje o właściwościach i wytrzymałości zaczynu cementowego. Większa gęstość wymaga mniej wody do wypełnienia porów między cząstkami i przy tym samym stosunku woda / składniki cementowe [w/m], pozwala uwolnić więcej wody w celu zwiększenia upłynnienia zaczynu. Gęstość wykorzystuje się w projektowaniu mieszanki BPR. Dobrze upłynnioną mieszankę można osiągnąć stosując np. gęstość De Larrarda i Sedrana czy Richarda i Cheyrezy.

Otrzymywanie płynnej mieszanki z proszków reaktywnych, ze względu na niski stosunek wody do fazy stałej, dotąd nie jest jeszcze jednoznacznie opanowane. Wynika to z wpływu wielu czynników na właściwości świeżej mieszanki. Szczególną rolę w uzyskaniu dobrze upłynnionej mieszanki odgrywa nie tylko dobrze dobrany superplastyfikator oraz cząstki drobne, ale także odpowiedni czas dawkiowania upłynniacza, czas mieszania oraz szybkość mieszania składników mieszanki BPR.

## Literatura / References

1. V. Costa, F. Massazza, Structure and properties of cement suspension. 8<sup>th</sup> ICCR Rio de Janeiro, VI, 248-259, (1986).

2. H.H. Tattersall, P.F.G. Banfill, The Rheology of Fresh Concrete. Pitman Advanced Publishing Program, Boston, London, Melbourne, 1983.
3. Szwabowski J., Reologia mieszanek na spoiwach cementowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
4. H. Okamura, K. Ozawa, Mix Design for self-compacting concrete. Concr. Lib. JSCE, **25**, 107-120 (1995).
5. J. Gołaszewski, A. Kostrzanowska, Wpływ właściwości i ilości zaczynu na reologię betonów samozagęszczalnych wysokowartościowych. Budownictwo, Politechnika Krakowska **107**(1), 99-109 (2010).
6. E. Czopowski, Wskaźnik reologiczny zaczynu w projektowaniu samozagęszczalności betonów. in: J. Szwabowski (ed.), Reologia w technologii betonu, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 167-178 (2009).
7. J. Ma, M. Orgass, N.V. Tue, F. Dehn, D. Schmidt, Comparative investigations on ultra-high performance concrete with and without coarse aggregates. Proc. Int. Symp. Ultra High Perf. Concr. Kassel, **9**, 205-212 (2004).
8. J.P. Bombed, Rheology of Mortar and Fresh Concrete: Studies of the Interstitial Cement Paste. Rev. Mater. Constr. **688**, 137-155, 1974.
9. P.F.G. Banfill, D.C. Saunders, On the viscometric examination of cement pastes. Cem. Concr. Res. **11**(3), 363-370 (1981). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90108-3)
10. R. Lapasin, V. Longo, S. Rajgelj, Thixotropic behaviour of cement pastes. Cem. Concr. Res. **9**(3), 309-318 (1979). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90123-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90123-6)
11. M. Collepardi, Rheological behaviour of cement pastes. Il Cemento **68**, 96-106, (1971).
12. J. Odler, T. Becker, B. Weiss, Rheological properties of cement pastes. Il Cemento, **3**,303-310, (1978).
13. C. Legrand, Les comportements rheologiques du mortier frais. Cem. Concr. Res. **2**, (1), 17-31, 1972. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90020-8)
14. T.C. Powers, The Properties of Fresh Concrete. J. Wiley, Inc., New York, 1968.
15. J.L. Kavanau, Struktura wody i oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach wodnych, PWN, Warszawa, 1968.
16. W. Drost-Hansen, Structure of water near solid interfaces. Ind. Eng. Chem. **61**(11), 10-47, (1969). <https://doi.org/10.1021/ie50719a005>
17. E. Nagele, The Zeta-Potential of Cement. Cem. Concr. Res. **15**(3), 453-462 (1985). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90096-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90096-Z)
18. S. Grzeszczyk, Reologia zawiesin cementowych. KILiW PAN, Studia z zakresu inżynierii **47**, Warszawa, 1999.
19. D.C-H. Cheng, On Bingham plastic fluids: theory and practice. Bull. Brit. Soc. Rheology **21**(4), 60-65, 1978.
20. J. Odler, T. Becker, Effect of some liquefying agents on properties and hydration of Portland cement and tricalcium silicate phases. Cem Concr. Res. **10**, 321-331, 1980. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90108-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90108-8)
21. J. Ferguson, Z. Kembłowski, Reologia stosowana płynów. Wydawnictwo Marcus, Łódź, 1995.
22. H. Uchikawa, Effect of Blending Component on Hydration and Structure Formation. J. Res. Onoda Cem. Company XXXVIII, **115**, 1-79, 1986.
23. S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas, The influence of limestone microfillers on the rheology of fresh cement paste. Silic. Ind. **74**(7-8), 229-234 (2009).
24. S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas, The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement containing superplasticizers. Constr. Build. Mater. **26**(1), 411-415, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.040>

25. Hamada D., Hamai T., Shimoda M., Shonaka M., Takahashi H., Development of new superplasticizers providing ultimate workability. In: V.M. Malhotra (ed.), Proc. 8<sup>th</sup> CANMET/ACI Int. Conf. Superplasticizers Other Chem. Admix. Concr. ACI, **SP-239-3**, 31-44 (2006).
26. S. Grzeszczyk, M. Sudoł, Effect of the chemical structures of superplasticizers upon the rheological properties of cement pastes. Proc. 8<sup>th</sup> CANMET/ACI Int. Conf. Superplasticizers Other Chem. Admix. Concr. ACI, Suppl. Papers, 363-377 (2003).
27. S. Grzeszczyk, M. Sudoł, Wpływ temperatury na skuteczność działania superplastyfikatorów nowej generacji. Cem. Wapno Beton **8**(6), 325-331 (2003).
28. A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergstrom, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions. Cem. Concr. Res. **36**, 1231-1239 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.019>
29. M. Nehdi, S. Mindess, P-C. Aitcin, Statistical modelling of the micro-filler effect on the rheology of composite cement pastes. Adv. Cem. Res. **9**(33), 37-46 (1997). <https://doi.org/10.1680/adcr.1997.9.33.37>
30. Nehdi M., Mindess S., Aitcin P-C., Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles, Cem. Concr. Res., 28, 5, 687-697, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00022-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00022-2)
31. Ch.F. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill, The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. Cem. Concr. Res. **31**, 245-255 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00454-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3)
32. P. Gao, M. Deng, N. Feng, The influence of superplasticizer and superfine mineral powder on the flexibility, strength and durability of HPC. Cem. Concr. Res. **31**(5), 703-706 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00484-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00484-1)
33. S.H. Lee, H.J. Kim, E. Sakai, M. Daimon, Effect particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes, Cem. Concr. Res. **33**(5), 763-768 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01054-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01054-2)
34. K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick, Innovation in use and research on cementitious material. Cem. Concr. Res. **38**, 128-136 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>
35. P.F.G. Banfill, A viscometric study of cement pastes containing superplasticizers with a note on experimental techniques. Mag. Concr. Res. **33**(114), 37-47 (1981). <https://doi.org/10.1680/mac.1981.33.114.37>
36. ACI Committee 234. ACI234R-06: Guide for the use of silica fume in concrete, Detroit: American Concrete Institute: s.63, 2006.
37. H.H. Bache, Densified cement – based ultrafine particle – based materials. Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Superplasticizers Concr., Ottawa, 185-213, 1981.
38. X. Zhang, J. Han, The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement pastes. Cem. Concr. Res. **30**, 827-830 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00236-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00236-2)
39. J. Szwabowski, J. Gołaszewski, Wpływ superplastyfikatora i pyłu krzemionkowego na urabialność betonu wysokowartościowego. Cem. Wapno Beton, **1**(6), 212-215 (1996).
40. Ch. Hu, F. de Larrard, The Rheology of Fresh High-Performance Concrete. Cem. Concr. Res. **26**(2), 283-294, (1996). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00213-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00213-8)
41. H. Vikan, H. Justnes, Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone. Cem. Concr. Res. **37**, 1512-1517, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.012>
42. E.J. Sellevold, F.F. Radjy, Condensed silica fume (microsilica) in concrete: water demand and strength development. Proc. CANMET/ACI 1<sup>st</sup> Int. Conf. Use Fly Ash, Silica Fume Slag and Other Mineral By-Product in Concrete, Quebec, Canada, **SP-79**, 667-694, 1983.
43. Y. Shi, I. Matsui, N. Feng, Effect compound mineral powders workability and rheological property of HPC. Cem. Concr. Res. **32**, 71-78, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00631-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00631-7)
44. F. Collins, J.G. Sanjayan, Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag and binder. Cem. Concr. Res. **29**(3), 459-62, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00237-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00237-3)
45. C. Atzeni, L. Massidda, U. Sanna, Relationship between rheology and workability of cement mixes containing blast furnace slag. Silicates Ind. **1-2**, 5-9, (1986).
46. C.K. Park, M.H. Noh, T.H. Park, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. Cem. Concr. Res. **35**, 842-849, (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.002>
47. Y.-X. Shi, I. Matsui, Y.-J. Guo, A study on the effect of fine mineral powders with distinct vitreous contents on the fluidity and rheological properties of concrete. Cem. Concr. Res. **34**, 1381-1387, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.031>
48. G. Long, X. Wang, Y. Xie, Very-high-performance concrete with ultrafine powders. Cem. Concr. Res. **32**(4), 601-605, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00732-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00732-3)
49. J. Kaufmann, F. Winnefeld, D. Hesselbarth, Effect of the addition of ultrafine cement and short reinforcement on shrinkage, rheological and mechanical properties of Portland cement pastes. Cem. Concr. Comp. **26**(5), 541-9 (2004). [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00070-2)
50. F. De Larrard, Th. Sedran, Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model. Cem. Concr. Res. **24**(6), 997-1008, (1994). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90022-1)
51. P. Richard, M. Cheyrezy, Composition of reactive powder concretes. Cem. Concr. Res. **25**(7), 1501-1511 (1995). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00144-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2)
52. H.H.C Wong, A.K.H. Kwan, Packing density of cementitious materials: part 1 – measurement using a wet packing method. Mater Struct, **41**(4), 689-701 (2008). <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9274-5>
53. A.K.H. Kwan, H.H.C. Wong, Packing density of cementitious materials: part 2, packing and flow of OPC+PFA +CSF. Mater Struct, **41**(4), 773-84 (2008). <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9281-6>
54. A.K.H. Kwan, H.H.C. Wong, Effects of packing density, excess water and solid surface area on flowability of cement paste. Adv. Cem. Res. **20**(1), 1-11 (2008). <https://doi.org/10.1680/adcr.2008.20.1.1>
55. A.K.H. Kwan, Use of condensed silica fume for making high – strength self – consolidating concrete Can. J. Civil Eng. **27**(4), 600-627, 2000. <https://doi.org/10.1139/l99-091>
56. J.J. Chen, A.K.H. Kwan, Superfine cement for improving packing density, rheology and strength of cement paste. Cem Concr. Comp. **34**, 1-10 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.09.006>
57. P.N. Hiremath, S.C. Yaragal, Influence of mixing method, speed and duration on the fresh and hardened properties of Reactive Powder Concrete. Constr. Build. Mater. **141**, 271-288, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.009>
58. G. Janus, Betony lekkie z proszków reaktywnych. Rozprawa doktorska, Politechnika Opolska, 2022.