

Badania rozmieszczenia cząstek dodatków mineralnych w cementach dwuskładnikowych

Particles spasing of supplementary cementitious materials in binary blended cements

Guillermina Marchetti*, Antonela Di Salvo Barsi, Viviana Rahhal, Edgardo F. Irassar

Facultad de Ingeniería - CIFIGEN (UNCPBA -CICPBA- CONICET), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Av. del Valle 5737, B7400JWI Olavarría, Argentina

*Corresponding author: G. Marchetti, e-mail: gmarchetti@fio.unicen.edu.ar

Streszczenie

Zbadano wpływ dodatku wapiennego [DW], dolomitowego [DD], metakaulinu [MI] i prażonej gliny illitowej [GP] na gęstość mikrostruktury zaczynów z cementów dwuskładnikowych, pod względem grubości warstwy wody [GWW] i optymalnego zapotrzebowania na wodę [OZW]. Przeanalizowano wpływ tych uzupełniających materiałów cementowych [UMC] na rozptył zaczynów i zapraw cementowych oraz omówiono wytrzymałość zapraw na ściskanie. Wyniki wykazują, że wpływ dodatków UMC na gęstość mikrostruktury zaczynów jest ściśle związany z rozkładem wielkości ziaren. Optymalna zawartość UMC zapewnia wieloskładnikowym cementom maksymalną gęstość mikrostruktury zaczynów. Wpływ na rozptył zaczynów zależy nie tylko od gęstości mikrostruktury, ale także od powierzchni ziaren, a zastosowanie wymienionych UMC zwiększa wytrzymałość zapraw na ściskanie.

Słowa kluczowe: cement wieloskładnikowy, dodatki mineralne, zaprawa, urabialność, zaczyn cementowy, wytrzymałość na ściskanie

Summary

The effect of limestone filler [LF], dolomite filler [DF], metakaolin [MK], and metakallite [MI] additives on the packing density of the binary blended cements were studied using of the water film thickness [WFT] and the optimal water demand [OWD]. The influence of these supplementary cementitious materials [SCM] on the flowability of cement pastes and mortars was analyzed and the compressive strength of mortars was discussed. The results indicate that the incorporation of these SCM on the packing density is highly related to the particle size distribution and the optimal addition of SCM to the blended cements, assures maximum packing density. The effects on flowability not only depend on packing density but of the surface area of particles and the addition of SCM enhance the compressive strength of the mortars.

Keywords: blended cement, mortar; workability, cement paste; compressive strength

1. Wprowadzenie

Zagadnienia środowiskowe i techniczne są ściśle związane ze zmniejszeniem zawartości klinkieru cementowego w betonie, a jedną z najlepszych metod na osiągnięcie tego celu jest zastąpienie cementu uzupełniającymi materiałami cementowymi [UMC] (1). Ze względu na to, że UMC wypełniają pory pomiędzy cząstkami cementu i poprawiają ich wiązanie, są coraz częściej stosowane w produktach opartych na cemencie, zarówno w celu poprawy ich właściwości, a także zmniejszenia „ślądu węglowego” cementu (3). Odpowiedni rozkład wielkości ziaren [RWZ] może powodować zwiększenie gęstości mikrostruktury, co oznacza, że

1. Introduction

Environmental and technical considerations are closely related to the reduction of cement clinker content in concrete and one of the best ways is to replace cement with supplementary cementitious materials [SCM] (1). Since SCM fill the porosity between cement particles and improve their binding action are used increasingly in cement-based products, either to improve their properties or to reduce the carbon footprint of cement (3).

An appropriate particle size distribution [PSD] can lead to an increase in microstructure density, which means that the lower content of the hydration products is needed to achieve a dense microstruc-

mniej produktów hydratacji jest niezbędne do osiągnięcia gęstej mikrostruktury, a zatem zarówno wczesne, jak i późne właściwości zaczynu z cementu wieloskładnikowego mogą zostać znacznie poprawione (25).

Największe cząstki UMC mogą utrudniać hydratację mniejszych cząstek cementu przed hydratacją – efekt ściany. Nadmierna ilość małych cząstek UMC może zwiększyć odległość pomiędzy uwodnionymi ziarenkami cementu – efekt zmniejszenia gęstości, wpływając na konsystencję zaczynów cementowych (7). Z tego powodu należy stosować UMC z odpowiednim RWZ, aby skutecznie wypełnić puste przestrzenie pomiędzy cząstkami cementu, w celu poprawy właściwości zaczynu.

Natomiast rozptył mieszanek cementowych jest zwykle związany ze stosunkiem w/c lub zawartością wody, jednak inne czynniki również mają na nią wpływ. Wielu autorów (10,17,21) wykazało, że rozptył mieszanek cementowych może być bezpośrednio związany ze średnią grubością warstwy wody [GWW], otaczającej cząstki stałe. Według Kwan i Li, (13), głównymi czynnikami wpływającymi na rozptył mieszanek z cementów wieloskładnikowych są: powierzchnia właściwa cząstek, gęstość mikrostruktury oraz zawartość wody. Wszystkie te czynniki są uwzględniane w GWW.

Uwzględniając te zagadnienia, celem niniejszych doświadczeń jest zbadanie wpływu RWZ niektórych tradycyjnych UMC – dodatku wapienia i metakaolinu, oraz nowych alternatywnych dodatków, a mianowicie dolomitu i prażonej gliny. Zbadano wpływ tych dodatków na rozptył zaczynów i zapraw cementowych oraz przyrost wytrzymałości, aby to wyjaśnić.

2. Materiały

Rozpatrywano cztery UMC różniące się pochodzeniem, składem fazowym i rozdrobnieniem: dodatek wapienny [DW], dolomitowy [DD], metakaolin [MK] i prażoną glinę illitową [GP]; oraz cztery cementy portlandzkie [OPC]. Ich skład chemiczny i fazowy oraz właściwości fizyczne podano w tablicy 1, a odpowiednie rozkłady wielkości ziaren [RWZ], zmierzone laserowym dyfrakcyjnym analizatorem wielkości ziaren [Malvern Mastersizer 2000], przedstawiono na rys. 1.

W celu rozproszenia ziaren i zmniejszenia ich zbrylania zastosowano komercyjny superplastyfikator [SP] [Viscocrete 6 Sika®]. SP jest polimerem opartym na eterze polikarboksylanowym, o strukturze zawierającym łańcuch główny, połączony z łańcuchami bocznymi. Równocześnie wykazano jego większą skuteczność w zwiększaniu rozptyłu zaczynu cementowego (20). Był to roztwór wodny o zawartości masy stałej i gęstości względnej, wynoszących odpowiednio 35% i 1,08.

Jako kruszywo drobne [KD] zastosowano piasek zgodny z normą CEN [Normensand GmbH, Niemcy] wg EN 196-1 (9). Jego gęstość wynosiła 2,65 g/cm³, a obliczona powierzchnia 8,1 m²/kg.

ture. So the early and late properties of the blended cement can be significantly improved (25). The largest particles of SCM could block smaller cement particles eliminating hydration – wall effect, and an excessive content of small SCM particles could increase the distance between hydrated cement particles – loosening effect, affecting the consistency of the cement paste (7). Therefore, it is important to use SCM with suitable PSD to effectively fill the voids between cement particles, to improve its properties.

However, the flowability of cement mixtures is usually related to the w/c ratio or the water content, but other parameters also affect it. Several authors (10,17,21), have demonstrated that the flowability behavior of cement mixtures can be directly related to the average water film thickness [WFT], that is surrounding the solid particles. According to Kwan and Li (13), the main factors affecting the flowability of blended cements are the specific surface area of particles, the packing density and the water content. All these factors are considered in the WFT value.

Based on these considerations, the goal of this research is to study how PSD of some traditional additives – for example, limestone filler and metakaolin. Also the new alternatives of SCM such as dolomite and common brick calcined clay - can affect these parameters. Particularly the flowability of cement pastes and mortars and the strength development, should be understand how these properties are affected.

2. Materials

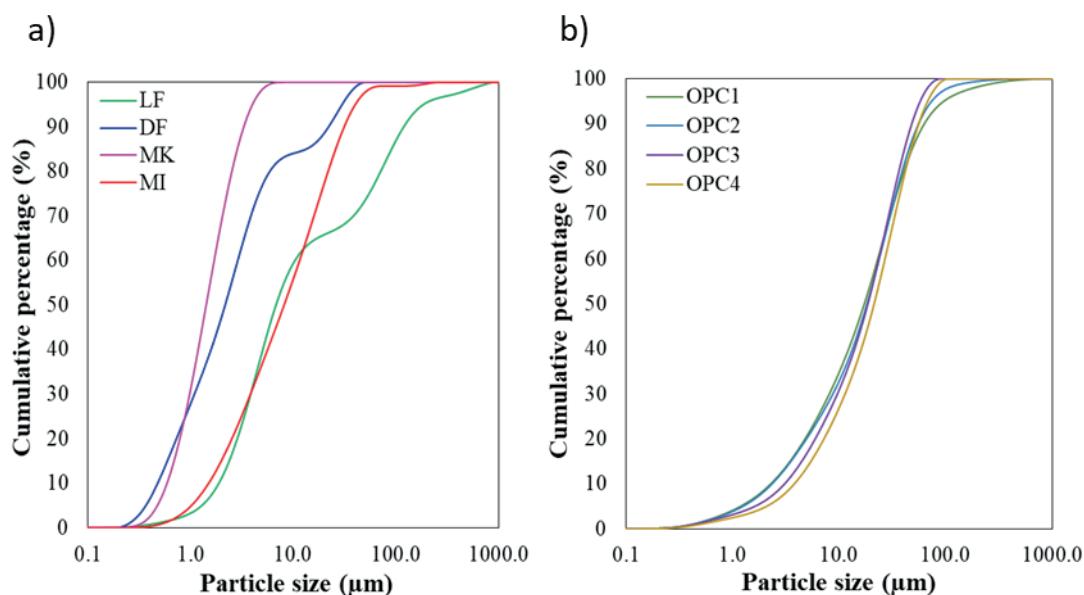
The cementitious materials considered were 4 SCM of different origin, phase composition, and fineness: limestone filler [LF] and dolomite [DF], metakaolin [MK], and metacalcite [MI] and four ordinary Portland cements [OPCs]. Their chemical and mineralogical composition and physical properties are described in Table 1 and their particle size distributions [PSD], measured by a laser diffraction particle size analyzer [Malvern Mastersizer 2000], are presented in Fig 1.

A commercial superplasticizer [SP] [Viscocrete 6 Sika®] was added, to disperse the particles and reduce agglomeration. This SP is a polycarboxylate ether-based polymer having a molecular structure composed of the main chain attached with side chains and its greater effectiveness in increasing the flowability of cementitious paste has been proved (20). It was an aqueous suspension with a solid mass content and a relative density of 35% and 1.08, respectively.

For the fine aggregate [FA], CEN-standard sand [Normensand GmbH, Germany] according to EN 196-1 (9) was used. Its density was 2.65 g/cm³ and the surface calculated area was 8.1 m²/kg.

3. Methods

The experimental program was divided into three parts. First, measurement of packing density of all cementitious materials using



Rys. 1. Rozkłady wielkości ziaren (a) UMC i (b) OPC

Fig. 1. Particle size distributions of (a) SCMs and (b) OPCs

3. Metody

Program doświadczeń podzielono na trzy części. W pierwszej kolejności dokonano pomiaru gęstości mikrostruktury wszystkich materiałów cementowych, *metodą mokrego zagęszczania* (24) oraz określono optymalne zapotrzebowanie na wodę, analizując wpływ RWZ na gęstość mikrostruktury, każdego z materiałów.

Po drugie, wybrano OPC w celu oceny korzystnego zastąpienia każdego UMC w cemencie dwuskładnikowym, aby osiągnąć maksymalną gęstość mikrostruktury.

Po trzecie, przy doborze określonej zawartości zamiennika i cementu portlandzkiego, wykonano zaczyny i zaprawy do pomiaru rozplwy i wytrzymałości na ściskanie, w celu oceny wpływu gęstości mikrostruktury i grubości warstwy wody na te właściwości.

3.1. Gęstość mikrostruktury i grubość warstwy wody

W całkowitej objętości cząstek stałych obszar pomiędzy nimi może być opisany przez zawartość porów lub przez współczynnik porowatości. *Zawartość porów* [v_c] definiuje się jako stosunek objętości porów do całkowitej objętości mikrostruktury, natomiast *współczynnik porowatości* [u] określa się jako stosunek objętości porów do objętości cząstek stałych, a czynniki te można wyrazić równaniem 1:

$$v_c = \frac{u}{1+u} \quad [1]$$

W zależności od wilgotności, pory mogą być wypełnione wodą, powietrzem lub jednym i drugim. *Stosunek w/c* definiuje się jako stosunek objętości wody do całkowitej objętości układu, a *stosunek wodny u/c* jako stosunek objętości wody do objętości cząstek spoiwa. Podobnie, *zawartość powietrza* ϵ_c określa się jako stosunek objętości powietrza do objętości całkowitej; a *współczynnik*

the *wet packing method* (24), and determination of the optimal water demand analyzing the effects of particles size distribution [PSD] on packing density, of each material.

Second, an OPC was selected to evaluate the optimal replacement percentage of each SCM in binary blended cement, to achieve the maximum packing density.

Third, with the selection of a certain percentage of replacement of Portland cement, pastes and mortars were prepared to measure the flow spread and compressive strength, to evaluate the influence of packing density and water film thickness, on these properties.

3.1. Packing density and water layer thickness

In the total volume of solid particles, the interstitial space between them can be described either by the void content or by the void ratio. The *void content* (v_c) is defined as the relationship between the volume of voids and the total volume of the system; while the *voids ratio* (u) is defined as the relationship between the volume of voids and the volume of solids and these parameters are related by equation 1:

$$v_c = \frac{u}{1+u} \quad [1]$$

According to the moisture condition, the voids can be filled with water, air, or both. The *water content* [w_c] is defined as the ratio between the volume of water and the total volume of the system and the *water ratio* [u_w] is defined as the ratio between the volume of water and the volume of particles. Similarly, the *air content* [ϵ_c] is defined as the ratio between the volume of air and the total volume; and the *air ratio* [u_a] is defined as the ratio between the air volume and the volume of solids. These terms are related by equations 2 and 3 (14):

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY ORAZ WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE OPC I UMC

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION AS WELL AS PHYSICAL PROPERTIES OF OPC AND SCMs

	OPC1	OPC2	OPC3	OPC4	LF	DF	MI	MK
Chemical composition / Skład chemiczny, %								
SiO ₂	20.1	22.0	20.6	20.6	8.7	3.6	63.4	57.5
Al ₂ O ₃	4.2	4.2	4.3	4.2	0.8	0.6	18.3	41.6
Fe ₂ O ₃	4.5	4.9	4.4	4.4	0.5	0.8	7.9	0.5
CaO	60.5	65.4	62.2	61.9	49.1	30.6	1.1	0.0
MgO	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	19.4	2.7	-
SO ₃	1.9	0.3	2.3	2.4	0.2	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.1	0.2	1.2	1.2	0.3	0.2	4.3	0.0
Na ₂ O	1.1	0.9	-	-	0.2	0.1	1.5	-
Loss of ignition / Straty prażenia	1.9	1.4	1.2	2.2	39.2	44.8	0.6	0.4
Phase composition / Skład fazowy, %								
C ₃ S	59.1	63.6	63 ⁽¹⁾		-	-	-	-
C ₂ S	14.0	15.5	14.0		-	-	-	-
C ₃ A	2.6	2.8	4.0		-	-	-	-
C ₄ AF	14.0	15.0	15.0		-	-	-	-
Gypsum / Gips	4.8	5.0	5.0		-	-	-	-
Calcite / Kalcyt	-	-	-	-	89.1	3.0		
Dolomite / Dolomit	-	-	-	-	-	90.5		
Quartz / Kwarc	-	-	-	-	8.7	3.5	35	8.6
Illite / Illit	-	-	-	-	-	3.0	4 ⁽²⁾	
Hematite / Hematyt	-	-	-	-	-	-	5	
Amorphous / Część amorficzna	-	-	-	-	-	-	56	90.4
Physical properties / Właściwości fizyczne								
Density / Gęstość, g/cm ³	3.1	3.2	3.1	3.1	2.7	2.9	2.7	2.7
Specific Surface Area (Blaine) / Powierzchnia właściwa wg. Blaine'a, m ² /kg	354	315	415	369	513	614	622	755
Particle size distribution parameters / Rozkłady wielkości ziaren								
d ₁₀ , μm	2.5	2.5	3.3	4.1	1.9	0.5	1.5	0.6
d ₅₀ , μm	18.5	19.6	51.6	22.9	7.3	2.3	8.2	1.5
d ₉₀ , μm	67.7	59.8	18.7	60.0	120.4	23.8	31.6	3.3

(1) Mean composition of the clinker in industrial tests / Średni skład klinkieru w badaniach przemysłowych

(2) Dehydroxylated illite / Illit odwodniony

powietrza [u_a] jest stosunkiem objętości powietrza do objętości cząstek stałych. Terminy te są wyrażone równaniami 2 i 3 (14):

$$w_c = \frac{u_w}{1 + u_w + u_a} \quad [2]$$

$$\epsilon_c = \frac{u_a}{1 + u_w + u_a} \quad [3]$$

Natomiast zawartość masy stałej [φ] jest stosunkiem objętości cząstek do objętości całkowitej i może być określona jako zawartość porów i współczynnik porowatości, zgodnie z równaniem 4:

$$w_c = \frac{u_w}{1 + u_w + u_a} \quad [2]$$

$$\epsilon_c = \frac{u_a}{1 + u_w + u_a} \quad [3]$$

On the other hand, the solid concentration [φ], represents the relationship between the volume of the particles and the total volume and can be related to the voids content and the voids ratio using equation 4:

$$\varphi = 1 - v_c = \frac{1}{1 + u} \quad [4]$$

$$\varphi = 1 - v_c = \frac{1}{1 + u} \quad [4]$$

Gęstość mikroporowatości zaczynu cementowego zmierzono z dodatkiem 1,5% SP, metodą mokrego zagęszczania, opracowaną przez Wong i Kwan (16, 24). Ten dodatek SP odpowiada nasyceniu, w przypadku zaczynu OPC. W skrócie, metoda ta określa stopień zagęszczenia spoiw cementowych jako maksymalne stężenie masy stałej osiągnięte przez materiały cementowe, gdy są one mieszane z wodą, przy różnych stosunkach w/c. Zachowanie materiałów podczas pomiaru metodą mokrego zagęszczania można przedstawić wykreślając współczynnik porowatości i stężenia masy stałej analizowanego zaczynu, jako funkcji objętościowego stosunku w/c. Stężenie masy stałej wzrasta wraz ze zmniejszeniem zawartości wody aż do wartości maksymalnej, a następnie maleje. Maksymalne stężenie masy stałej (φ_{max}) przyjmuje się jako gęstość mikrostruktury materiałów. Na podstawie tej gęstości można wyznaczyć minimalny współczynnik porowatości u_{min} .

Według Li i Kwan (17), znając objętościowy stosunek w/c (u_w) i minimalny współczynnik porowatości (u_{min}) – stosunek nadmiaru wody ε_w do objętości masy stałej, można obliczyć z wzoru:

$$\varepsilon_w = u_w - u_{min} \quad [5]$$

Ponadto, powierzchnia właściwa cząstek stałych S_s jest określona jako:

$$S_s = S_\alpha \cdot R_\alpha + S_\beta \cdot R_\beta + S_\gamma \cdot R_\gamma \quad [6]$$

gdzie: S_i jest powierzchnią właściwą, a R_i jest stosunkiem objętościowym każdego UMC w mieszance. Mając obliczone wartości u_w i S_s można obliczyć grubość warstwy wodnej [GWW] z wzoru:

$$GWW = \frac{\varepsilon_w}{S_s} \quad [7]$$

Tę oczekiwaną gęstość obliczono stosując oprogramowania RENÉ-LCPC (22). W tym celu zastosowano zamienniki od 10 do 50%, w odstępach, co 10%, masowo. W tym modelu, energia zagęszczania zastosowana do mieszanki jest rozpatrywana jako wskaźnik zagęszczania K. W poprzednich pracach (12,24), wartość K zmierzająca do nieskończoności – wartość dla przypadku idealnego zagęszczania, miała zgodność przewidywanej i zmierzonej gęstości zagęszczenia, więc przyjęto tę wartość K.

Obliczono GWW zapraw z 20% zawartością każdego z UMC. W tym celu zastosowano stosunek w/c od 0,4 do 0,8 masowo, zmieniając go co 0,1 i obliczono odpowiadające im objętościowe stosunki woda/masa stała [w/s]. Współczynnik w/s uwzględnia materiały cementowe oraz kruszywo drobne i przyjmuje wielkości od 0,28 do 0,55.

3.2. Rozpływ

Przed pomiarem rozpływu zaczynów cementowych, o stosunku w/c 0,50 i dodatku SP 1,5%, najpierw określano konsystencję metodą mini-stożka opadowego, opracowaną przez Kantro (11). Wymiary stożka są takie same jak stożka opadowego wg ASTM C 143.

The packing density of cementitious material was measured on paste with 1.5% SP, using the wet packing method developed by Wong & Kwan (16,24). This SP dose corresponds to the saturation dose for the OPC paste. Briefly, this method determines the packing density of the cementitious materials as the maximum solid concentration achieved by the cementitious materials when they are mixed with water at varying w/c ratios. The behavior of materials when measuring with the wet packing method, can be represented by plotting the void ratio and solids concentration of a paste analyzed as a function of w/c, by volume. First, the solid concentration increases with increasing water content until maximum value, and then it decreases. The maximum solid concentration [φ_{max}] is taken as the packing density of the materials. From the packing density, the minimum void ratio u_{min} can be determined.

According to Li and Kwan (17), knowing the w/c by volume [u_w] and the minimum void ratio [u_{min}], the excess of water ratio ε_w [excess water to solid volume ratio] can be calculated as:

$$\varepsilon_w = u_w - u_{min} \quad [5]$$

Moreover, the specific surface area of the solid particles S_s is given as:

$$S_s = S_\alpha \cdot R_\alpha + S_\beta \cdot R_\beta + S_\gamma \cdot R_\gamma \quad [6]$$

where: S_i is the specific surface area and R_i is the volumetric ratio of each SCM in the mixture. With the calculated values of u_w and S_s the water layer thickness [WLT] can be evaluated as:

$$WLT = \frac{\varepsilon_w}{S_s} \quad [7]$$

The prediction of packing density was done by applying the Compressible Packing Model [CPM] with the software [RENÉ-LCPC]. For this purpose, replacement from 10 to 50%, in intervals of 10% by mass, was used. In this model, the compaction energy applied to the mixture is considered through the compaction index K. In previous papers (12, 24), a K-value tending to infinity – the value in the case of perfect compaction, yield a close agreement between the predicted and measured packing density, so this K-value was adopted.

The WFTs of mortars with 20% replacement of each SCMs were calculated. For this, w/c ratios from 0.4 to 0.8 by mass with increment of 0.1 were used and the corresponding water/solids ratios by volume [w/s] were calculated; the w/s ratio takes into account the cementitious materials plus fine aggregate and varies from 0.28 to 0.55.

3.2. The flow spread

The flow of cement pastes with a w/c ratio of 0.50 and SP dosages of 0 and 1.5% was measured using the mini-slump test developed by Kantro (11). The dimensions of the cone are in the same proportions as the slump cone of ASTM C 143. To carry out the test, the cone was placed at the center of the bronze plate, the cement paste was poured into the slump cone, until it was full. Then, the cone was gently lifted and finally, the formed flow was determined

W celu przeprowadzenia pomiaru stożek umieszczano na środku płyty z brązu, a następnie wlewano do niego zaczyn cementowy, wypełniając całą objętość. Następnie delikatnie unoszono stożek i określono rozplływ jako średnią dwóch ortogonalnych średnic powstałego placka zaczynu cementowego, odejmując średnicę dolną stożka (15).

Rozplływ zapraw mierzono zgodnie z normą ASTM C 1437 (4).

3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Do pomiaru wytrzymałości na ściskanie zapraw zastosowano metodę określoną w normie EN 196-1 (9). Próbki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm formowano i przechowywano zanurzone w wodzie, w wilgotnej szafie, aż do osiągnięcia czasu pomiaru – 2, 7 i 28 dni.

4. Wyniki

4.1. Gęstość mikrostruktury i grubość warstwy wody

Na rys. 2 pokazano współczynniki porowatości UMC i OPC. Na tym rysunku wykreślona jest również linia równości odpowiadająca $u = w/c$, aby porównać współczynnik porowatości ze stosunkiem w/c , wyrażonym objętościowo.

Rys. 2a pokazuje, że dla niektórych stosunków w/c , współczynnik porowatości [u] jest praktycznie równy stosunkowi w/c – kropki na linii równości, co wykazuje, że pory są całkowicie wypełnione wodą. Te wskaźniki w/c wynoszą od 0,50 dla DW/DD, od 0,70 dla GP i od 1,30 dla MK. Gdy stosunek w/c jest mniejszy od tych wartości, współczynnik porowatości jest nieco większy od stosunku w/c , co wykazuje, że pory są częściowo wypełnione wodą, a niewielka objętość pozostaje wypełniona powietrzem. Jest to różnica między u a stosunkiem w/c , która wynosi ϵ_a .

Wreszcie, dla stosunków w/c wynoszących 0,40, 0,45, 0,60 i 1,25, współczynnik porowatości osiąga minimalną wielkość (u_{min}), wynoszącą 0,46, 0,48, 0,71 i 1,30, odpowiednio dla DD, DW, GP i MK. Stosunek w/c , gdy u osiąga minimalną wielkość, nazywany jest optymalnym zapotrzebowaniem na wodę [OZW]. Odnośnie do krzywej OZW, to OZW jest duże dla MK, który ma jednowymiarowy RWZ i dużą powierzchnię właściwą, natomiast w przypadku DW i DD, które mają szerszą krzywą rozkładu wielkości cząstek [RWC], OZW jest mniejsze. Dla krzywej RWZ, różne cząstki stałe powodują sukcesywne wypełnianie porów między tymi cząstkami, a wówczas porów do wypełnienia wodą pozostaje mniej. Dla stosunku w/c mniejszego od OZW, dodana woda nie wystarcza do wypełnienia pustek, co powoduje, że duża ilość powietrza jest „uwięziona” w zaczynie i zwiększa także współczynnik porowatości. W przypadku UMC [rys. 2b], stosunek w/c , który wypełnia pory wodą – $w/c = u$, wynosi 0,60 dla czterech próbek, a OZW mieści się w zakresie od 0,50 do 0,55, osiągając u_{min} około 0,60.

Dodatkowo na rys. 3 przedstawiono stężenie masy stałej w funkcji objętościowego w/c . Gdy stosunek w/c jest równy OZW, stężenie

as the average of two orthogonal diameters of the spread cement paste minus the bottom diameter of the cone (15).

The spreading of the mortars was measured according to the ASTM C 1437 standard (4).

3.3. Compressive strength

To measure the compressive strength of mortars, the method described by the EN 196-1 standard was followed (9). Specimens of 40 x 40 x 160 mm were molded and were stored submerged in water in a moist cabinet, until the test ages – 2, 7 and 28 days.

4. Results

4.1. Microstructure density and water layer thickness

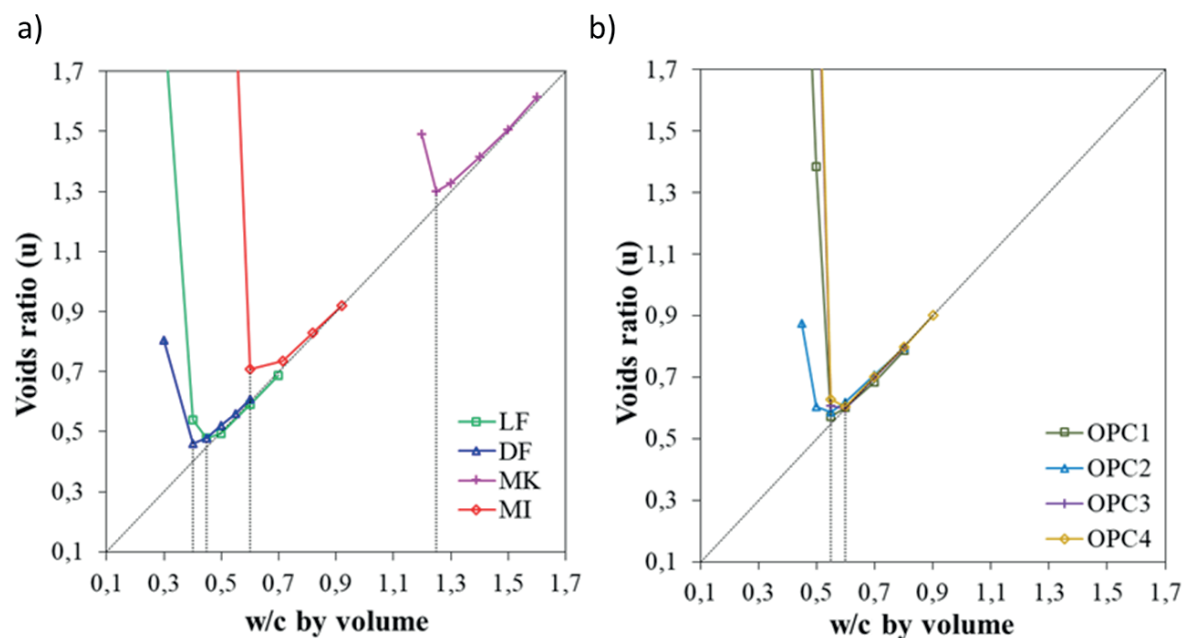
Fig. 2 shows the voids ratio for the SCMs and OPCs. In this figure, the equality line corresponding to $u = w/c$ is also drawn, to compare the voids ratio with the w/c expressed by volume.

Fig. 2a shows that for some w/c ratios, the voids ratio (u) is practically equal to the w/c ratio [dots on the equality line], indicating that the voids are completely filled with water. These w/c are from 0.50 for LF/DF, from 0.70 for MI, and from 1.30 for MK. When the w/c ratio is lower than those, the voids ratio is slightly greater than the w/c ratio, indicating that the voids are partially filled with water and a small volume remains with air [the difference between u and the w/c ratio is ϵ_a].

Finally, for w/c ratios of 0.40, 0.45, 0.60 and 1.25, the voids ratio reaches a minimum value (u_{min}) of 0.46, 0.48, 0.71 and 1.30 for DF, LF, MI and MK, respectively. The w/c ratio when u is minimal, it is known as the optimal water demand [OWD]. Regarding the PSD curve, the OWD is high for MK having a mono-size PSD and large specific surface area, while LF and DF having a wider PSD curve, the OWD is lower. For a wider PSD curve, the different solid particles cause a successive filling of interparticle voids, and then voids to fill with water are lower. For the w/c ratio lower than OWD, the added water is not enough to fill the voids, leading to a large amount of air trapped in the paste and increasing the voids ratio. For OPCs [Fig. 2b], the w/c ratio that fills the voids with water [$w/c = u$] is 0.60 for the four samples and the OWD is in the range from 0.50 to 0.55, reaching an u_{min} of approximately 0.60.

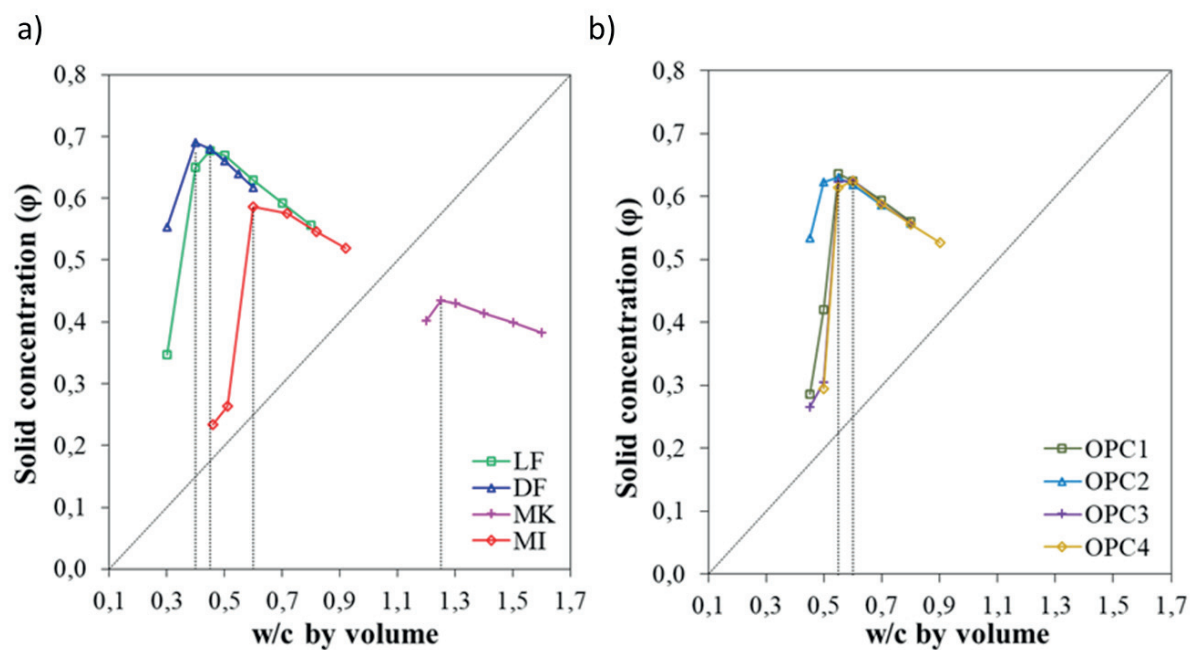
Complementary, Fig. 3 shows the solid concentration as a function of the w/c by volume. When the w/c is equal to the OWD, the solid concentration reaches the maximum value, and this value is the microstructure density of each material.

Table 2 summarizes the microstructure density and the minimum void ratio, obtained by the wet packing method. For MCSs, the microstructure densities are similar for LF and DF (0.68 and 0.67), while MI and MK reach lower values [0.59 and 0.44]. For wider PSDs, the microstructure density is better due to the filling effect; whereas the microstructure density decreases for more mono-size PSDs, due to the ineffective filling effect causing by particles



Rys. 2. Współczynnik porowatości w funkcji w/c dla (a) UMC i (b) OPC

Fig. 2. Voids ratio against w/c ratio by volume for (a) SCMs and (b) OPCs



Rys. 3. Stężenie masy stałej w funkcji w/c dla (a) UMC i (b) OPC

Fig. 3. Solid concentration against w/c ratio by volume for (a) SCM and (b) OPCs

masy stałej osiąga wartość maksymalną, a wartość ta jest gęstością mikrostruktury, każdego z badanych materiałów.

Tabela 2 zawiera zestawienie gęstości mikrostruktury i minimalnego współczynnika porowatości, uzyskanych metodą zagęszczania na mokro. W przypadku UMC gęstości mikrostruktury są podobne dla LF i DF (0,68 i 0,67), natomiast GP i MK mają mniejsze wartości, odpowiednio 0,59 i 0,44). W przypadku większych RWC gęstość mikrostruktury jest lepsza, ze względu na efekt wypełnienia; natomiast gęstość mikrostruktury zmniejsza się w przypadku większej liczby jedno-wymiarowych RWC, ze względu na nieefektywne

having the similar size. For all OPCs, the microstructure densities are similar because their PSDs are very close.

Due to the similar microstructure density of OPCs, the OPC1 was selected to predict the microstructure density in binary mixtures. Fig. 4 shows the microstructure density (Fig. 4a) and the minimum void ratio (Fig. 4b) for blended cements. The incorporation of LF, DF, and MK increases the microstructure density of the OPC while the addition of MI decreases it, for all replacements. For LF and DF, the maximum value is reached for 40 and 50% replacement,

wypełnienie, spowodowane przez cząstki o podobnym rozmiarze. Dla wszystkich OPC, gęstości mikrostruktury są podobne, ponieważ ich RWC są bardzo zbliżone.

Ze względu na podobną gęstość mikrostruktury OPC, do przewidywania tej gęstości w mieszaninach dwuskładnikowych, wybrano UMC1. Na rys. 4 przedstawiono gęstość mikrostruktury – rys. 4a, i minimalny współczynnik porowatości – rys. 4b, dla cementów wieloskładnikowych. Dodatek wapienia, DW i K zwiększają gęstość mikrostruktury OPC, natomiast dodatek GP zmniejsza ją, w przypadku wszystkich zamienników. W przypadku DW i DD wartość maksymalna jest osiągnięta odpowiednio przy 40% i 50% zamianie, a dla MK maksimum występuje w zakresie 10-20%, po czym gęstość mikrostruktury maleje.

Porównując wzrost gęstości mikrostruktury, z odpowiadającym jej zmniejszeniem współczynnika porowatości dla cementu wieloskładnikowego, o tym samym procencie zastąpienia, można stwierdzić, że zmniejszenie współczynnika porowatości jest większe, niż wzrost gęstości mikrostruktury. Na przykład, wzrost gęstości mikrostruktury wynosi 5,5% dla cementu wieloskładnikowego z 20% zawartością MK, natomiast odpowiadające mu zmniejszenie współczynnika porowatości wynosi 14,2%. To stosunkowo większe zmniejszenie współczynnika porowatości pozwoliłoby na zmniejszenie ilości wody potrzebnej do wypełnienia porów, a zatem zwiększyłyby zawartość nadmiaru wody dostępnej do powstawania warstw wodnych, co zwiększyłyby rozptył (5, 13). Efekt ten zależy od stosunku w/c i powierzchni właściwej materiałów w mieszance cementowej i może być oceniany za pomocą GWW.

Wielkości GWW cementu wieloskładnikowego z 20% udziałem zamiennika, wykreślono na rys. 5 dla stosunku w/c od 0,6 do 1,6, objętościowo.

Pomimo, że nie jest to procent zamiany, który osiąga maksymalną gęstość mikrostruktury dla każdego cementu wieloskładnikowego, został on ustalony na poziomie 20%, aby nie wpływać niekorzystnie na mechaniczne właściwości i trwałość użytkową tych cementów. Dla stosunku w/c mniejszego lub równego 0,5, wielkość GWW jest ujemna dla cementów wieloskładnikowych, zawierających 20% DW, GP i MK. Ujemna wartość GWW wskazuje na brak wody, w ilości niezbędnej do otoczenia cząstek. Porównując GWW dla OPC1 z wielkościami dla cementów dwuskładnikowych, można stwierdzić, że 0,2 DW i 0,2 DD zawsze zwiększają GWW w OPC1, ze względu na efektywne zmniejszenie porowatości. Ponadto wzrost powierzchni jest proporcjonalnie mniejszy niż wzrost nadmiaru wody, głównie dla małego stosunku w/c. Dla 0,2 MK w przypadku stosunku w/c wynoszącego 0,8, występują takie same zmiany jak dla 0,2 DW i 0,2 DD. Natomiast po przekroczeniu tego stosunku w/c, wielkość GWW maleje z powodu wzrostu powierzchni właściwej, który jest większy niż wzrost nadmiaru wody (8, 9, 17). Dla 0,2 GP wielkości GWW są zawsze mniejsze

Tablica 2 / Table 2

GĘSTOŚĆ MIKROSTRUKTURY I MINIMALNY WSPÓŁCZYNNIK POROWATOŚCI DLA UMC I OPC

MICROSTRUCTURE DENSITY AND MINIMUM VOIDS RATIO FOR SCMs AND OPCs

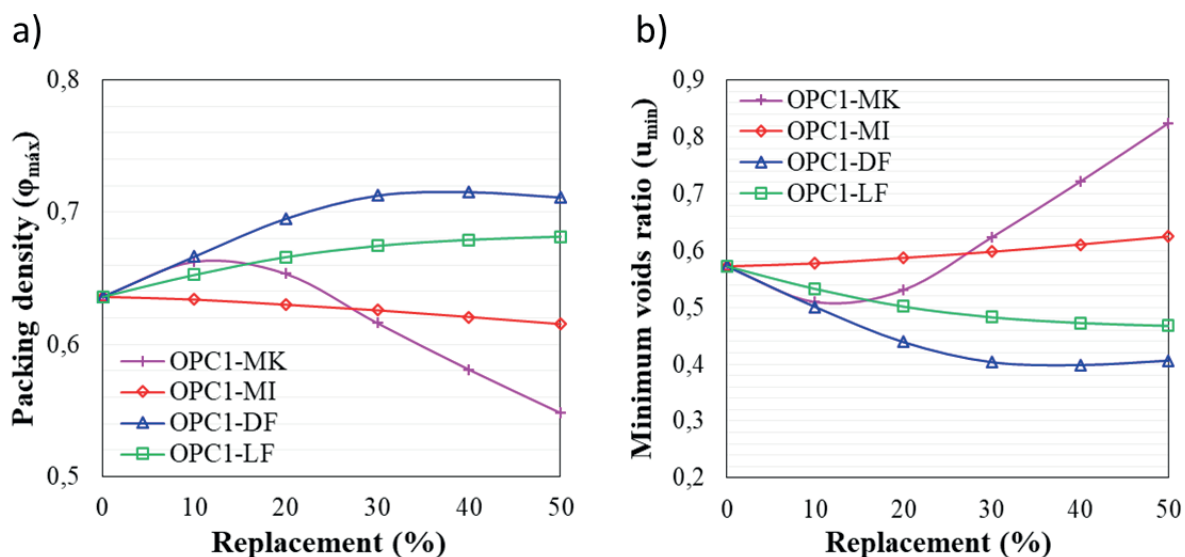
Materials Materiał	Microstructure density [ϕ_{max}] Gęstość mikrostruktury [ϕ_{max}]	Minimum voids ratio [u_{min}] Minimalny współczynnik porowatości, [u_{min}]
OPC1	0.636	0.572
OPC2	0.630	0.587
OPC3	0.624	0.603
OPC4	0.624	0.603
LF	0.676	0.479
DF	0.670	0.493
MI	0.586	0.706
MK	0.435	1.299

respectively, and for MK the maximum occurs in the 10-20 % range then the microstructure density decreases.

Comparing the increases in microstructure density with the corresponding reduction in the voids ratio for blended cement with the same replacement percentage; it can be seen that, the reduction in the voids ratio is relatively greater than the increase in the microstructure density. For example, the increase in microstructure density is 5.5% for blended cement with 20% of MK, while the corresponding reduction in the void ratio is 14.2%. This relatively greater reduction in voids ratio would allow reducing the amount of water needed to fill these voids and therefore, the amount of excess water available to form water films would increase, increasing the flowability [5, 13]. This effect depends on the w/c ratio and the specific surface area of the materials in the blended cement and can be evaluated in terms of the WFT.

The WFT values of blended cement with 20% of replacement are plotted in Fig. 5, for w/c ratios from 0.6 to 1.6 by volume.

Although it is not the replacement percentage that reaches the maximum packing density for each blended cement, it was limited to 20% so as not to adversely affect the mechanical and durable performance. For w/c ratio lower than or equal to 0.5, the WFT is negative for blended cements containing 20% of LF, MI, and MK. A negative WFT value indicates a lack of water for surrounding the particles. Comparing the WFT values of OPC1 with those of the binary blended cements, it is evident that 0.2 LF and 0.2 DF always increase the WFT of OPC1, due to the effective reduction of voids, and also the increase in the surface area is proportionally lower than the increase in the excess of water, mainly for low w/c ratio. For 0.2 MK up to a w/c ratio of 0.8, the same behavior occurs as for 0.2 LF and 0.2 DF, and once this w/c ratio is exceeded, the WFT decreases due to the increase in the specific surface area is greater than the increase in excess water (8, 9, 17). For 0.2 MI, the WFT values are always lower than those corresponding to OPC1, especially for a high w/c ratio owing to the decrease in microstructure density (Fig. 4a) and the increase of the specific surface area caused by the MI incorporation. The effects of SCM



Rys. 4. Prognozowane gęstości mikrostruktury dla mieszanin dwuskładnikowych

Fig. 4. Predicted packing densities for binary mixtures

niż dla OPC1, zwłaszcza przy dużym stosunku w/c, co wynika ze spadku gęstości mikrostruktury – rys. 4a, i wzrostu powierzchni właściwej, spowodowanego dodatkiem GP. Wpływ UMC na gęstość mikrostruktury i powierzchnię właściwą nie zależy od w/c, natomiast GWW zależy od w/c. W związku z tym, wpływ dodatku UMC na właściwości cementu wieloskładnikowego, powinien być oceniany łącznie z zawartością wody w mieszaninie.

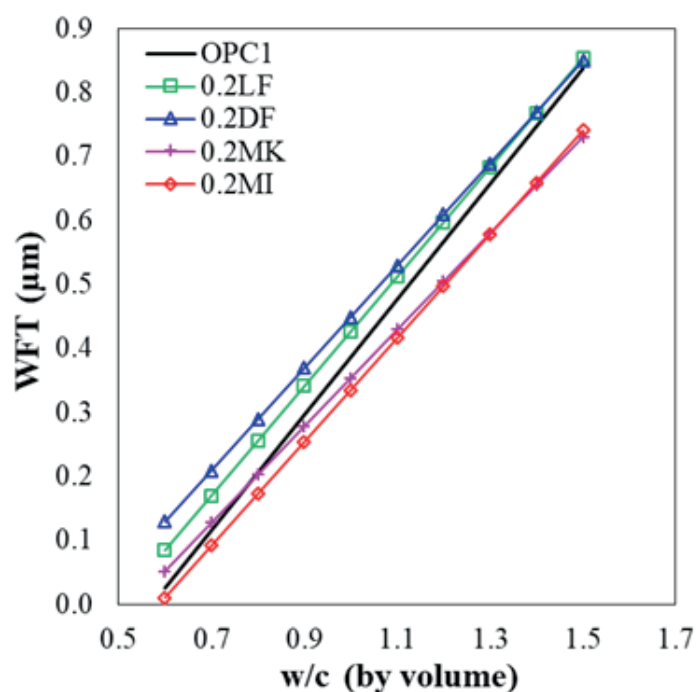
W tabeli 3 zestawiono gęstość mikrostruktury zaprawy cementowej z 20% zawartością zamiennika, a na rys. 6 pokazano GWW zapraw, w zależności od objętościowego stosunku w/s. Można zauważyć, że dodatek UMC zwiększa gęstość zaprawy OPC1.

Dla stosunku w/s wynoszącego 0,27 – w przybliżeniu, jest to w/c = 0,4 masowo. Wielkość GWW jest ujemna dla OPC1 i cementów wieloskładnikowych, z powodu niewystarczającej ilości wody, otaczającej cząstki stałe. Dla stosunku w/s wynoszącego 0,34, wielkość GWW zaprawy OPC1 pozostaje ujemna, natomiast dla zapraw z cementami wieloskładnikowymi jest dodatnia. Wykazuje to, że dodatek UMC wypełnia pory pomiędzy cząstkami cementu. Te pory powodują duży wzrost objętości wolnej wody, tworzącej GWW. Dla stosunku w/s nieprzekraczającego 0,50 wielkość GWW zapraw z cementów wieloskładnikowych, jest większe od GWW zaprawy OPC1. Natomiast dla stosunków w/s większych od 0,50, GWW maleje, gdyż wzrost powierzchni właściwej jest proporcjonalnie większy, od zwiększenia gęstości mikrostruktury.

4.2. Rozpląt

Na rys. 7 przedstawiono rozpląt zaczynów cementowych bez dodatku i z dodatkiem 1,5% SP. W przypadku zaczynów bez SP, włączenie różnych UMC zawsze zmniejsza rozpląt zaczynu, co można przypisać nieodpowiedniej dyspersji cząstek i zjawisku zbrzylenia (7, 20).

Dla zaczynów z 1,5% domieszką SP, rozpląt jest większy niż bez SP we wszystkich przypadkach, zgodnie z oczekiwaniami (2).



Rys. 5. Prognozowana grubość filmu wodnego dla mieszanin dwuskładnikowych

Fig. 5. WFTs of cement pastes against w/c by volume

on microstructure density and specific surface area are not dependent on w/c but the effects on the WFT do depend on w/c. Therefore, the net effects of incorporating SCM on the properties of blended cement should be evaluated together with the water content in the mixture.

Table 3 presents the microstructure density of blended cement mortar with the 20% of replacement and Fig. 6 shows the WFT of mortars against the w/s ratio, by volume. It can be seen that the incorporation of SCMs increase the microstructure density of OPC1 mortar.

Tablica 3 / Table 3

GĘSTOŚĆ MIKROSTRUKTURY ZAPRAW

MICROSTRUCTURE DENSITY OF MORTARS

Mortars	Microstructure density [ϕ_{max}] / Gęstość mikrostruktury, [ϕ_{max}]
OPC1	0.743
0.2LF	0.748
0.2DF	0.756
0.2MI	0.751
0.2MK	0.759

Ponadto rozpliw zaczynów cementowych z 0,2 DW i 0,2 DD jest równy lub nieco większy od rozpliwu zaczynów OPC. Natomiast w przypadku zaczynów z 0,2 GP i 0,2 MK zawartości te są mniejsze. Przypisuje się to – jak już wspomniano w rozdziale 4.1, szerszemu RWZ DW i DD, powodującemu sukcesywne wypełnianie wolnych przestrzeni między ziarnami OPC1. Natomiast RWZ, MK i GP, mają większą jednorodność. Z drugiej strony, MK i GP mają większą powierzchnię właściwą i mniejszą gęstość mikrostruktury niż DW i DD, co przyczynia się do zmniejszenia rozpliwu (23).

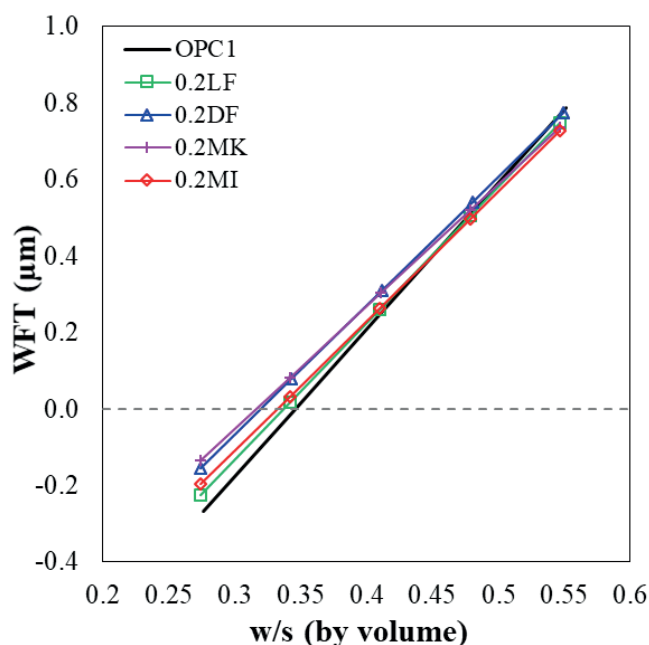
Porównanie rozpliwu (rys. 7) z wielkościami GWW w zaczynach cementowych (rys. 5) o stosunku w/c wynoszącym 1,5 objętościowo, co odpowiada 0,5 masowo; wielkości GWW dla zaczynów 0,2 DD i 0,2 DW nieznacznie przewyższają te stosunki dla OPC. Natomiast rozpliw GWW zaczynów 0,2 MK i 0,2 GP są mniejsze. Zatem, UMC nie zawsze zwiększają rozpliw, ponieważ zależy ona również od zawartości wody, gęstości mikrostruktury i powierzchni właściwej ziaren. Wszystkie te zmienne są brane pod uwagę przy określaniu GWW, dlatego ma ona duży wpływ na rozpliw zaczynów cementowych.

Na rys. 8 pokazano rozpliw zaprawy. W przeciwieństwie do zaczynów z cementów wieloskładnikowych, dodatek UMC zawsze zwiększa rozpliw zaprawy OPC1. Przypisuje się to dużej objętości masy stałej, w wieloskładnikowych zaczynach cementowych. Gęstość UMC jest mniejsza niż OPC i zamiennika, który wypełnia większą objętość porów między ziarnami kruszywa drobnego, niż w przypadku OPC1. Powoduje to nadmiar wolnej wody. Z drugiej strony, rys. 6 pokazuje, że GWW zapraw z UMC są zawsze większe niż w przypadku OPC1, dla stosunku w/s wynoszącym 0,34 objętościowo. Jest to ~0,50 masowo materiałów uzupełniających, jakich użyto do pomiaru rozpliwu. Istnieje wówczas silna korelacja pomiędzy rozpliwem – a GWW w zaprawach. W przypadku zaczynów i zapraw, GWW odgrywa kluczową rolę, w przypadku rozpliwu.

4.3. Wytrzymałość na ściskanie

Na rys. 9a przedstawiono wytrzymałość na ściskanie i względną wytrzymałość na ściskanie – rys. 9b, po 2, 7 i 28 dniach.

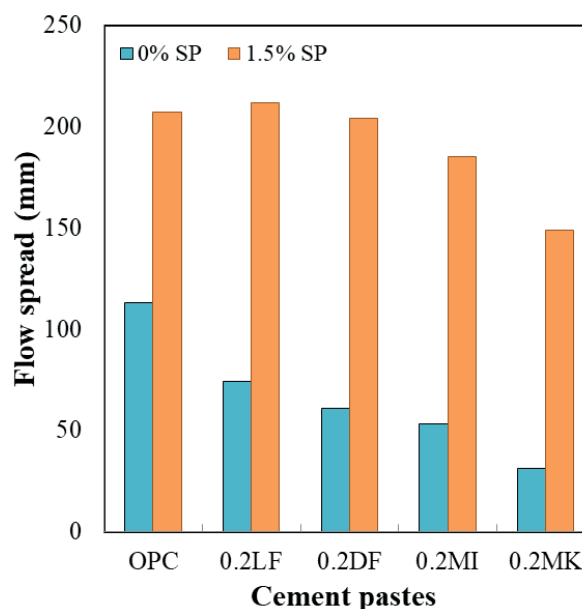
Z rys. 9a wynika, że wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach dla zaprawy OPC1, wynosząca 21,6 MPa, jest większa od odpowiadających jej zapraw 0,2 DW, 0,2 DD i 0,2 GP. Mają one wytrzymałość wynoszącą odpowiednio 16,9, 16,2 i 17,5 MPa.



Rys. 6. GWW zapraw w funkcji stosunku w/s, wyrażonego objętościowo

Fig. 6. WFTs of mortars against w/s by volume

For the w/s ratio of 0.27 (approximately w/c = 0.4 by mass), the WFT is negative for OPC1 and blended cements, due to the insufficient water surrounding the solid particles. For a w/s ratio of 0.34, the WFT of the OPC1 mortar remains negative, while it is positive for mortars with blended cements, indicating that the SCM incorporation fills the voids between the cement particles which cause a large volume of free water to form the WFT. For w/s ratio up to 0.50, the WFT of the blended cement mortars exceeds the WFT of the OPC1 mortar, while for w/s ratios higher than 0.50, the WFT decreases due to the increase of the specific surface area is proportionally higher than the increase in microstructure density.



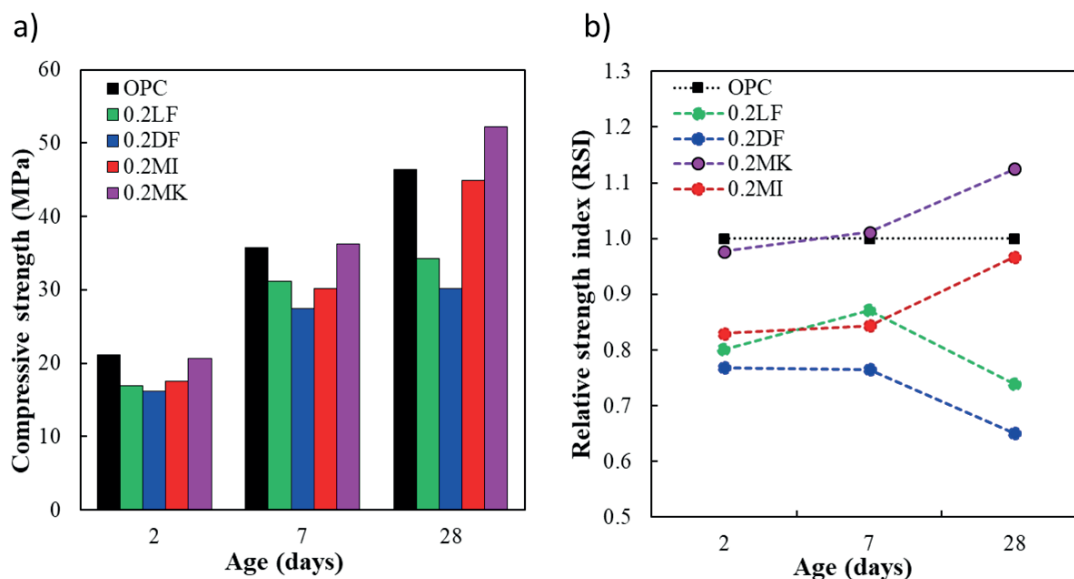
Rys. 7. Rozpliw zaczynów cementowych bez i z 1,5% dodatkiem SP

Fig. 7. Flow of cement pastes with 0% and 1.5% of SP-dose

Natomiast dla zaprawy 0,2 MK mieści się ona w tym samym zakresie i wynosi 20,6 MPa. Po 7 dniach wytrzymałość zaprawy OPC1 wzrosła do 35,8 MPa. Zaprawy 0,2 DW, 0,2 DD i 0,2 GP mają wytrzymałości mniejsze od zaprawy OPC1, a zaprawa 0,2 MK ma 36,2 MPa i przewyższa wytrzymałość próbki kontrolnej. Ostatecznie 28.-dniowa wytrzymałość na ściskanie zaprawy 0,2 MK, wynosząca 52,2 MPa przewyższa wytrzymałość zaprawy OPC1, o wytrzymałości 46,6 MPa. Osiąga ona wartość maksymalną, podczas gdy dla zaprawy 0,2GP jest ona taka sama, a obie zaprawy z dodatkiem wypełniacza w postaci wapienia lub dolomitu, osiągają mniejsze wartości, odpowiednio 34,3 i 34,2 MPa dla 0,2 DW i 0,2 DD. We wczesnym okresie dojrzewania, po 2 i 7 dniach, efekt rozcieńczenia wywołany przez dodatek UMC, powoduje wzrost efektywnego stosunku wody do cementu z 0,50 do 0,625 i nie może być skompensowany drobno zmielonym wapieniem, „doloston” lub prażoną gliną illitową. W związku z tym powoduje to zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie zapraw 0,2 DW, 0,2 DD i 0,2 GP, w porównaniu z zaprawą OPC1 (8,19). Dla zaprawy 0,2MK rozdrobnienie i duża reaktywność cząstek MK nie powoduje znaczącego zmniejszenia wytrzymałości, ze względu na efekt pucolanowy po 2 dniach i większy jego wpływ, po 7 dniach. Po 28 dniach zaprawy 0,2 GP wykazywały lepszy przyrost wytrzymałości, w porównaniu do zapraw 0,2 DW i 0,2 DD. Ponadto wytrzymałość zaprawy 0,2 GP nie przekracza wytrzymałości zaprawy OPC1, ponieważ GP jest gliną prażoną, która daje efekt pucolanowy, w późniejszym okresie (23, 24). Powyższe wyniki wykazują, że reaktywność UMC – GP i MK, miały większy wpływ na rozwój wytrzymałości, niż gęstość mikrostruktury. Z drugiej strony, DW i DD przyczyniły się do wzrostu wytrzymałości głównie jako efekt wypełniacza, jednak większy udział może mieć zmniejszenie stosunku wody do cementu, w celu uzyskania tej samej urabialności.

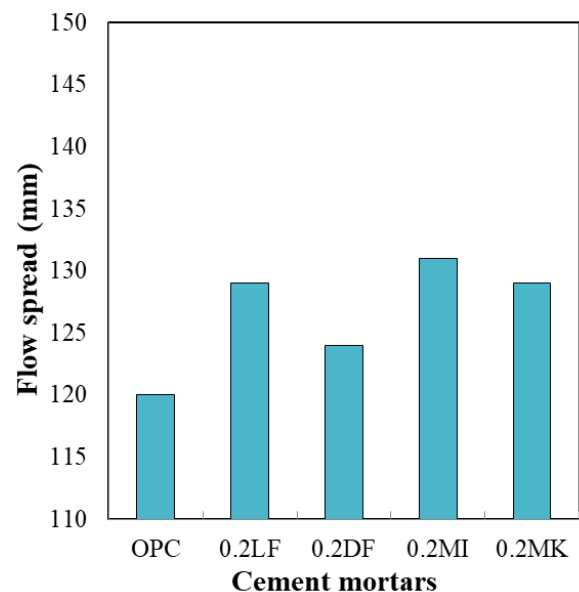
5. Wnioski

- Gęstość mikrostruktury różnych OPC zapewnia podobną wytrzymałość w zakresie 0,624-0,636, ze względu na ich po-



Rys. 9. (a) Wytrzymałość zapraw na ściskanie; (b) wskaźnik wytrzymałości względnej

Fig. 9. (a) Compressive strength of mortar; (b) Relative strength index



Rys. 8. Rozpływ zapraw

Fig. 8. Flow spread of mortars

3.4. Flow spread

Fig. 7 shows the flow of cement pastes with 0 and 1.5% SP. For pastes without SP, the incorporation of different SCMs always decreases the flow of the paste, attributed to inadequate dispersion of the particles and agglomerations (7, 20).

For pastes with 1.5% SP-dose, the flow is higher than that without SP in all cases, as expected. Moreover, the flow of the 0.2 LF and 0.2 DF cement pastes is equal to or slightly higher than that of the OPC1; while it shows lower values for 0.2 MI and 0.2 MK. It is attributed, as already mentioned in section 4.1, to the wider PSD of LF and DF PSDs causing the successive filling between the OPC1 particles, instead, the PSDs of MK and MI are more monosized. On the other hand, the MK and the MI have a higher specific surface

dobne RWZ. W przypadku UMC, dużą gęstość mikrostruktury miały te zawierające bardziej rozdrobnione RWZ – DW i DD, o różnych rozmiarach cząstek. MK i GP mają mniejszą gęstość mikrostruktury, ze względu na RWZ, z cząstkami o jednolitym rozmiarze. W cementach dwuskładnikowych gęstość mikrostruktury z dodatkiem DW, DD i MK wzrasta do pewnego poziomu zamiany, podczas gdy dodatek GP zmniejsza ją ze względu na zbliżone RWZ do OPC1, powodując zmniejszenia gęstości mikrostruktury. Dla 20% zastępowania DW, DD, i MK, zwiększa się gęstość mikrostruktury cementu wieloskładnikowego.

- GWW zaczynów cementowych z DW i DD jest większa niż z MK, ze względu na ich dużą powierzchnię. Dlatego UMC wypełniające puste przestrzenie między ziarnami cementu, zwiększając gęstość upakowania, nie zawsze zwiększały GWW. Przeciwnie, dodatek wszystkich UMC poprawił gęstość mikrostruktury zaprawy, przy tym samym stosunku w/c. Jest to spowodowane zastępowaniem masowym, a gęstość UMC jest mniejsza niż OPC1, gdyż cement wieloskładnikowy wypełnia większą objętość porów pomiędzy drobnymi ziarnami kruszywa, niż w przypadku zaprawy OPC1.
- W zaczynach bez SP rozpliw cementów wieloskładnikowych jest mniejszy niż w przypadku OPC1. Natomiast dodatek wapienia i DD zwiększa rozpliw, a GP i MK zmniejsza go, przy dodatku SP wynoszącym 1,5%. Rozpliw w zaprawie normowej zawsze wzrasta po dodaniu różnych badanych UMC. W związku z tym, mikrostruktura uzyskana dla zaczynów cementowych nie powinna być odnoszona do zapraw, ponieważ na nie również wpływa RWZ, drobnego kruszywa. Takie same zmiany stwierdzono w przypadku GWW zaczynów i zapraw. Jest to więc czynnik, który ma duży wpływ na rozpliw.
- W początkowym okresie wytrzymałość na ściskanie zapraw 0,2 DW i 0,2 DD są mniejsze od zaprawy OPC1, ze względu na spadek zawartości cementu. Natomiast wytrzymałość zapraw 0,2 GP i 0,2 MK są większe po 2 dniach, ze względu na dominujący wpływ mikrostruktury. Po 28 dniach tylko zaprawa 0,2 MK ma większą wytrzymałość niż zaprawa OPC1.

Literatura/ References

- [1] P.-C. Aïtcin, Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow. *Cem. Concr. Res.* **30**(9) 1349–1359 (2000).
- [2] M. M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, A. G. De la Torre, and M. A. G. Aranda, Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Mater. Constr.* **57**, 65–81 (2007).
- [3] E. K. Anastasiou, Effect of High Calcium Fly Ash, Ladle Furnace Slag, and Limestone Filler on Packing Density, Consistency, and Strength of Cement Pastes. *Materials* **14**, 301 (2021).
- [4] ASTM C1437 Standard test method for flow of hydraulic cement mortar, C1437 (2007).
- [5] O. A. Cabrera, L. P. Traversa, and N. F. Ortega, Fluides de morteros cementíceos con arenas machacadas, *Mater. Constr.* **60**, 115–130 (2010).
- [6] G. P. Cordoba, S. V. Zito, R. Sposito, V. F. Rahhal, A. Tironi, C. Thienel, et al., Concretes with Calcined Clay and Calcined Shale: Workability, Mechanical, and Transport Properties, *J. Mater. Civ. Eng.* **32**, 04020224 (2020).

area and lower microstructure densities than that the LF and the DF, which contributes to reducing the flow).

If compared the flow [Fig. 7] with the WFT values in cement pastes [Fig. 5] with a w/c ratio of 1.5 by volume [~0.5 by mass]; the WFTs of 0.2 DF and 0.2 LF pastes slightly exceed that of OPC1 while the WFTs of the 0.2 MK and 0.2 MI pastes are lower, as occurs with flow property. Then, SCMs does not always increase the flowability because it also depends on the water content, the microstructure density, and the specific surface area of particles. All these variables are taken into account using the WFT; therefore it has a great influence on the flowability of the cement pastes.

Fig. 8 shows the mortar's flow spread. In contrast to blended cement pastes, the incorporation of SCMs always increases the flow property of the OPC1 mortar. It is attributed to the large volume of solid in the blended cement pastes [density of SCM is lower than the OPC and replacement are by mass] that fill higher volume of voids between the fine aggregate grains than the corresponding to OPC1, causing an excess of free water. On the other hand, Fig. 6 shows that the WFTs of mortars with SCMs are always higher than that of the OPC1 for a w/s ratio of 0.34 by volume [~0.50 by mass as that used measured the flow]. Then, there is a strong correlation between flow and the WFT in mortars. For paste and mortars, the WFT has a key role in flowability.

4.3. Compressive strength

Fig. 9 shows the compressive strength [Fig. 9a] and the relative compressive strength [Fig. 9b] at 2, 7, and 28 days.

Fig. 9a shows that the compressive strength at 2 days of OPC1 [21.6 MPa] is higher than the corresponding to 0.2 LF, 0.2 DF, and 0.2MI mortars [16.9, 16.2, and 17.5 MPa, respectively], while it is within the same range for the 0.2 MK mortar [20.6 MPa]. At 7 days, the strength of the OPC1 mortar increased up to 35.8 MPa, while the strength of the 0.2 LF, 0.2 DF, and 0.2 MI mortars remains with strength lower than that OPC1 mortar and the 0.2 MK mortar [36.2 MPa] overpasses the control strength. Finally, 28 days compressive strength of 0.2 MK mortar [52.2 MPa] exceeds that of the OPC1 mortar [46.6 MPa], reaching the maximum value; while it is equivalent for the 0.2 MI mortar and both filler mortars reach lower values [34.3 and 34.2 for 0.2 LF and 0.2 DF, respectively]. At early ages (2 and 7 days), the dilution effect caused by the incorporation of SCMs causes an increase of the effective water to cementitious material ratio from 0.50 to 0.625 and it cannot be compensated by the stimulation caused by fine ground limestone, dolomite or common calcined clay, causing the reduction of compressive strengths of 0.2 LF, 0.2 DF, and 0.2 MI mortars in comparison with the OPC1 mortar). For 0.2 MK mortar, the fineness and high reactivity of MK-particles causes no significant reduction of strength due to the stimulation effect at 2 days and the proper pozzolanic reaction at 7 days. At 28 days, the 0.2 MI mortars showed better strength development compared to 0.2 LF and 0.2 DF mortars, despite have lower packing densities, due to the contribution of the pozzolanic reaction. Moreover, the strength of the 0.2 MI mortar

- [7] F. De Larrard, *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*, E & FN SPON, 2014.
- [8] A. Di Salvo Barsi, G. Marchetti, M. A. Trezza, and E. F. Irassar, Carbonate rocks as fillers in blended cements: Physical and mechanical properties. *Constr. Build. Mater.* **248**, 118697 (2020).
- [9] EN 196-1, 196-1, *Methods of Testing Cement-Part 1*.
- [10] Y. Ghasemi, M. Emborg, and A. Cwirzen, Effect of water film thickness on the flow in conventional mortars and concrete. *Mater. Struct.* **52**, 62 (2019).
- [11] D. L. Kantro, Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste—a miniature slump test. *Cement, Concr. Aggreg.* **2**, 95–102 (1980).
- [12] A. K. H. Kwan, and W. W. S. Fung, Packing density measurement and modelling of fine aggregate and mortar. *Cem. Concr. Comp.* **31**, 349–357 (2009).
- [13] A. K. H. Kwan, and L. G. Li, Combined effects of water film thickness and paste film thickness on rheology of mortar. *Mater. Struct.* **45**(9), 1359–1374 (2012).
- [14] A. K. H. Kwan, L. G. Li, and W. W. S. Fung, Wet packing of blended fine and coarse aggregate. *Mater. Struct.* **45**(6), 817–828 (2012).
- [15] A. K. H. Kwan, and 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).
- [16] A. K. Kwan, and H. H. C. Wong, Packing density of cementitious materials: part 2—packing and flow of OPC+ PFA+ CSF. *Mater. Struct.* **41**(4), 773–784 (2008).
- [17] L. G. Li, and A. K. H. Kwan, Mortar design based on water film thickness. *Constr. Build. Mater.* **25**(5), 2381–2390 (2011).
- [18] L. G. Li, and A. K. H. Kwan, Effects of superplasticizer type on packing density, water film thickness and flowability of cementitious paste. *Constr. Build. Mater.* **86**, 113–119 (2015).
- [19] G. Marchetti, J. Pokorny, A. Tironi, M. A. Trezza, V. F. Rahhal, Z. Pavlík, et al., *Blended cements with calcined illitic clay: workability and hydration*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Springer, 2018, pp. 310–317.
- [20] G. Marchetti, V. F. Rahhal, and E. F. Irassar, Influence of packing density and water film thickness on early-age properties of cement pastes with limestone filler and metakaolin. *Mater. Struct.* **50**(2), 1–11 (2017).
- [21] G. Marchetti, V. Rahhal, Z. Pavlík, M. Pavlíková, E. F. Irassar, Assessment of packing, flowability, hydration kinetics, and strength of blended cements with illitic calcined shale. *Constr. Build. Mater.* **254**, 119042 (2020).
- [22] T. Sedran, F. de Larrard, RENÉ-LCPC: un logiciel pour optimiser la granularité des matériaux de génie civil, *Bulletin de Liaison Des Laboratoires Des Ponts et Chaussées* (1994), no. 194.
- [23] J. I. Tobón, O. Mendoza, O. J. Restrepo, M. V. Borrachero, and J. Payá, Effect of different high surface area silicas on the rheology of cement paste. *Mater. Constr.* **70**, 231 (2020).
- [24] H. H. C. Wong, and A. K. H. Kwan, Packing density of cementitious materials: part 1—measurement using a wet packing method, *Mater Struct* **41**(4), 689–701 (2008).
- [25] T. Zhang, Q. Yu, J. Wei, P. Zhang, and P. Chen, A gap-graded particle size distribution for blended cements: Analytical approach and experimental validation, *Powder Techn.* **214**(2), 259–268 (2011).

does not exceed that of the OPC1 mortar because MI is a calcined clay that reaches its maximum pozzolanic effect at later ages (23, 24). The above results show that the reactivity of the SCM [MI and MK] had a greater effect on strength development than packing density. On the other hand, LF and DF seemed to be contributed to strength development mostly by the filler effect, but the greater contribution may be to the reduction of water to cementitious ratio, to obtain the same workability.

5. Conclusions

- The packing density of different OPCs has similar values in the range of 0.624–0.636 due to their similar PSDs. For SCMs, the high microstructure density were those with the more extended PSDs: limestone [LF] and dolomite [DF] having different particle sizes and more than one mode, which improved the filling effect. MK and MI have lower microstructure densities due to the narrow PSDs having mono-size particles. In binary blended cements, the microstructure density incorporating LF, DF, and MK increase up to a certain replacement percentage; while the incorporation of MI decreases it due to its close PSD to that OPC1 causing the loosening effect. 20% replacement of OPC1 with LF, DF, and MK, increases the microstructure density of blended cement.
- The WFT of cement pastes with LF and DF is thicker than that containing MK because of their high surface area. Therefore, SCMs that fill the voids between the cement grains increasing the microstructure density did not always increase the WFT. On the contrary, the incorporation of all SCMs improved the microstructure density of the mortar with the same w/c ratio. This is because the replacement is by mass and the density of SCMs is lower than the OPC1, so the blended cement fills more voids between the fine aggregate particles than in the corresponding OPC1 mortar.
- In pastes without SP, the flow property of blended cements is lower than the corresponding OPC1; while the incorporation of LF and DF increases the flow property, and MI and MK decrease it for an SP-dose of 1.5%. The flow property of standard mortar always increases with the incorporation of different studied SCMs. Hence, the microstructure obtained for cement pastes should not be extended to mortars since those also take into account the PSD of the fine aggregate. This same behavior was observed in the WFT of pastes and mortars; therefore, this is a parameter that has a great influence on flowability.
- At early ages the compressive strengths of 0.2 LF and 0.2 DF mortars are lower than that of the OPC1 mortar due to the dilution effect; while the strengths of 0.2 MI and 0.2 MK mortars are greater at 2 days, due to the stimulation effect prevails. At 28 days, only the 0.2 MK mortar has a greater strength than the OPC1 mortar.