# Stefania Grzeszczyk<sup>1</sup>, Piotr Podkowa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa

<sup>2</sup>Cementownia "ODRA" S.A., Opole

# Wpływ mączki wapiennej na właściwości samozagęszczających się betonów

# The effect of limestone filler on the properties of self compacting concrete

## 1. Wprowadzenie

Uzyskanie samozagęszczalnej mieszanki betonowej wymaga zmiany jej składu w porównaniu do składu tradycyjnie otrzymywanych betonów. Zasadnicza zmiana składu mieszanki polega na zwiększeniu udziału frakcji pylastych ≤ 0,125 mm (1). Frakcje pylaste w połączeniu z optymalną ilością wody i superplastyfikatora w samozagęszczalnej mieszance betonowej tworzą stabilną zawiesinę o zwiększonej lepkości, która płynie bez wykonywania pracy z zewnątrz i utrzymuje ziarna kruszywa (2, 3). Znaczny udział w zawartości frakcji pylastych stanowią mikrowypełniacze, takie jak: popioły lotne, drobno zmielony wapień, żużel wielkopiecowy, metakaolinit itp. Rodzaj mikrowypełniacza w cemencie odgrywa znaczącą rolę w kształtowaniu właściwości mieszanki i dojrzałego betonu (4-6).

Popioły lotne stosowane są w technologii betonów samozagęszczalnych z dużym powodzeniem. Z badań wielu autorów wynika, że zwiększenie udziału popiołu lotnego w mieszance samozagęszczającej się daje dobrą urabialność przy zadowalającym narastaniu wytrzymałości i dostatecznej mrozoodporności. Mączka wapienna poprawia stabilność struktury mieszanki samozagęszczającej się i zapobiega segregacji składników (6), wykorzystywana jest w technologii betonów samozagęszczalnych w mniejszym stopniu niż popioły lotne. Może to wynikać także z faktu uzyskiwania gorszych właściwości stwardniałego betonu samozagęszczalnego zawierającego mączkę wapienną, takich jak mrozoodporność i trwałość (7).

W pracy przeprowadzono badania wpływu popiołów lotnych i mączki wapiennej na właściwości mieszanki samozagęszczającej się i stwardniałego betonu.

# 2. Materiały do badań

Do badań stosowano cement portlandzki otrzymany z klinkieru przemysłowego przez rozmielenie z dodatkiem 5 % masowych gipsu dwuwodnego do powierzchni właściwej według Blaine'a

### 1. Introduction

The compositions of the mixtures for the self compacting concretes differ from the compositions of the other, traditional concretes. The main difference consists in the higher ratio of fine fraction, that is the fraction  $\leq 0,125$  mm (1). The fine fractions together with the optimum water content and superplasticizer produce a stable suspension with higher viscosity; this suspension flows spontaneously keeping the aggregate grains without segregation (2, 3). The microfillers, such as fly ash, finely ground limestone, ground granulated blast furnace slag, metakaolinite and the other fine additives are the components of this fine fraction. The properties of concrete mixture and matured concrete are significantly affected by the type of microfiller in cement (4 – 6).

Fly is readily used in the self compacting concrete technology. As it has been reported by the other authors, the increase of the fly ash content in the mixture results in better workability at fairly good strength development and freeze – thaw resistance. In the presence of the limestone filler the stability of the mixture is affected and the segregation is not observed (6); however this additive is not used on such a large scale in SCC technology as the fly ash. This may be the consequence of lower durability parameters for hardened materials, such as freeze – thaw resistance and the other properties dealing with durability (7).

In this work the effect of fly ash and limestone filler on the properties of self compacting fresh concrete mixture and hardened concrete was studied.

# 2. Materials

The laboratory made Portland cement was used; this cement was produced by co-grinding of industrial clinker with 5% gypsum (by mass of cement) to the Blaine specific surface of 320 m<sup>2</sup>/kg. The concrete mixtures were produced basing on the blends containing 40% (by volume) of fly ash and limestone flour of different fineness.

320 m<sup>2</sup>/kg. Do wytworzenia mieszanek betonowych stosowano cement z dodatkiem 40 % objętościowych wypełniacza w postaci popiołów lotnych oraz mączki wapiennej o różnym stopniu rozdrobnienia.

Skład mineralny klinkieru był następujący: C<sub>3</sub>S - 65,3 %, C<sub>2</sub>S -15,3 %, C<sub>3</sub>A - 9,5 %, C<sub>4</sub>AF - 6,5 % masowych.

Mieszanki betonowe sporządzono z zachowaniem zasad projektowania określonych w japońskiej metodzie Okamury i Ozawy (1).

Skład mieszanek betonowych podano w tablicy 2. Skład chemiczny wypełniaczy oraz powierzchnie właściwa wg Blaine`a po-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MIKROWYPEŁNIACZY ORAZ POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA WG BLAINE`A

CHEMICAL COMPOSITION OF MICROFILLERS AND BLAINE SPECIFIC SURFACE

Oznaczany składnik	Mączka wapienna	Popiół lotny / Fly ash	
Component	L-1	L-2	FA
SiO <sub>2</sub>	1,35	0,13	52,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,20	7,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,20	24,98
CaO	51,60	52,38	3,42
MgO	2,24	1,68	2,73
Powierzchnia właściwa wg Blaine`a, Blaine specific surface, m²/kg	390	565	305

The phase composition of the clinker was as follows:  $C_3S - 65,3\%$ , C<sub>2</sub>S - 15,3%, C<sub>3</sub>A - 9,5%, C<sub>4</sub>AF - 6,5% (by mass).

The concrete mix design was carried out following the Japanese method proposed by Okamura and Ozawa (1).

The composition of concrete mixtures is given in Table 2. The characteristics of fillers (chemical composition and specific surface according to Blaine method) is given in Table 1.

The grain size compositions of fillers, as measured using the laser granulometric microanalyzer, are plotted in Fig. 1.

Basing upon the grain size measurements one can notice that the

limestone fillers differ significantly. The L-2 filler reveals significantly higher content of very fine particles (< 2,5 µm) than the additive L-1.

The following sample notations were used: SCC -1 mixture with fly ash; SCC-2 and SCC-3 mixtures with limestone flour of lower and higher fineness.

# 3. Methods

The SCC mixtures were examined according to the FFB procedure (Flieβmaβ - Flieβzeit - Blocker -Test) (8).

dano w tabeli 1.

Skład ziarnowy wypełniaczy oznaczony laserowym mikroanalizatorem uziarnienia przedstawiono na rys. 1.

Na podstawie badań składu ziarnowego stwierdzono, że wypełniacze wapienne wykazują znaczne różnice w składzie ziarnowym. Wypełniacz L-2 charakteryzuje się znacznie większą ilością cząstek drobnych w zakresie < 2,5 µm niż mikrowypełniacz L-1.

Przyjęto następujące oznaczenia mieszanek: SCC -1 mieszanka zawierająca popiół lotny; SCC-2 i SCC-3 mieszanki zawierające mączkę wapienną odpowiednio o mniejszym i większym stopniu rozdrobnienia.

In this test the fluidity of concrete mixture is evaluated from the flow diameter; the viscosity is characterized by the time needed to form a cake with 500 mm diameter, after the mixture outflow from the conical container  $(t_{500})$ . These parameters are controlled after 5, 30, 60 min. from the batch processing with water, with and without the J ring.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH

COMPOSITION OF CONCRETE MIXTURES

# 3. Metody badań

Badania świeżych samozagęszczalnych mieszanek betonowych przeprowadzono metoda FFB (Flieβmaβ - Flieβzeit – Blocker – Test) (8).

W metodzie tej miarą płynności mieszanki betonowej jest średnica rozpływu natomiast miarą lepkości jest czas jej rozpływu po wypłynięciu ze stożka opadowego do osiągnięcia średnicy 500 mm ( $t_{500}$ ). Parametry te określano po czasie 5, 30, 60 minut bez i przy wykorzystaniu pierścienia J.

Składnik Jednostka SCC-1 SCC-2 SCC-3 Component Unit Wskaźnik / Factor ßp 0,83 1,02 1,01 \_ 394 Cement kg/m<sup>3</sup> 377 383 Woda / Water 177 155 176 kg/m<sup>3</sup> Popiół lotny / Fly ash kg/m<sup>3</sup> 263 Mączka wapienna Limestone flour kg/m<sup>3</sup> 252 258 w/c+d 0,24 0,28 0,27 Superplastyfikator Superplasticizer % mas. 2,0 2,4 2,2 746 746 Piasek / Sand 0/2 746 kg/m<sup>3</sup> 746 746 746 Kruszywo / Aggregate 2/16 kg/m<sup>3</sup> Zawartość powietrza (całkowita) dm/m<sup>3</sup> 30 40 40 Air content (total)



Rys. 1. Skład ziarnowy mikrowypełniaczy oraz kumulacyjny rozkład uziarnienia: a) mączka wapienna L-1, b) mączka wapienna L-2, c) popiół lotny FA Fig. 1. The grain size compositions of microfillers and cumulative grain size distribution curves: a) limestone powder L-1, b) limestone powder L-2, c) fly ash FA

Zawartość powietrza w mieszankach betonowych określano zgodnie z normą PN-EN 12350-7, Badania mieszanki betonowej. Część 7. Badanie zawartości powietrza. Metody ciśnieniowe.

Do badań parametrów reologicznych mieszanek samozagęszczalnych stosowano reometr rotacyjny ConTec Viscometer 4. GraniThe air content in the concrete mixtures was determined according to the PN-EN 12350-7 standard: Testing fresh concrete. Part 7. Air content. Pressure methods.

The rheological parameters of the self compacting concretes were measured using the rotation rheometer ConTec Viscometer 4. The yield stress ( $\tau_0$ ) and plastic viscosity ( $\mu$ ) were determined from the rotation moment at different rotational speed of measuring device. The results were collected for increasing and decreasing rotational speeds in the "SCC Standard system", in the range from 0,4 to 0,08 rotations/s.

The permeability of concrete samples was determined as a depth of water penetration, according to the PN-EN 12390-8 standard: Testing hardened concrete. Part 8. Depth of penetration of water under pressure.

The freeze and thaw resistance was tested in the presence of de-icer (NaCI) according to the Swedish Standard 13 72 44 "Concrete testing – Hardened concrete – Frost resistance".

# 4. Results

### 4.1. Properties of concrete mixtures

The results of the examinations of concrete mixtures are shown in Table 3.

The results of the rheological tests are presented in Table 4.

On the basis on these data one can find that the self compacting concrete mixtures with limestone powder need more superplasticizer and water to attain the required parameters of SCC material; they show lower diameter of outflow cake, longer time of flowing than the SCC with fly ash and easily loose their fluidity with time.

Rheological properties research of concrete mixtures shows that mixtures contained limestone powder SCC-2 and SCC-3 have higher plastic viscosity than SCC-1.

However the plastic viscosity of the SCC-3 mixture with the finer limestone additive is lower.

The higher air content in the mixtures with limestone can be explained by the higher viscosity; this can be derived from the time of flow test (t<sub>500</sub>) and the results of the measurements of rheological properties.

The properties of the self compacting concrete mixture are improved by the fineness of limestone. The mixture is then better flowable at lower percentage of superplasticizer and better de-aired. cę płynięcia (T<sub>0</sub>) i lepkość plastyczną Tablica 3 / Table 3 (µ) wyznaczano na podstawie pomiaru momentu obrotowego przy różnej prędkości obrotowej aparatu pomiarowego. Wyniki badań rejestrowano dla rosnących i malejących prędkości obrotowych w systemie "SCC Standard" w zakresie od 0,4 do 0,08 obr/s.

Badania przepuszczalności betonu przeprowadzono przy zastosowaniu metody oceniającej głębokość penetracji wody zgodnie z normą PN-EN 12390-8 "Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem".

Badania mrozoodporności próbek betonowych przeprowadzono w środowisku soli odladzającej (NaCl) według

Swedish Standard 13 72 44 "Concrete testing -Hardened concrete - Frost resistance".

# 4. Wyniki badań

### 4.1. Właściwości mieszanek

Wyniki badań właściwości mieszanek przedstawiono w tabeli 3.

Wyniki badań reologicznych mieszanek samozageszczających się przedstawiono w tablicy 4.

Na podstawie badań samozagęszczających się mieszanek betonowych można stwierdzić, że mieszanki betonowe zawierające jako wypełniacz mączkę wapienną, wymagają dodatku większej ilości superplastyfikatora i wody w celu osiągnięcia wymaganych parametrów mieszanki samozagęszczalnej. Wykazują one mniejszą średnicę rozpływu i charakteryzują się dłuższym czasem płynięcia niż analogiczne mieszanki zawierające popioły lotne oraz charakteryzują się szybką utratą upłynnienia w czasie. Potwierdzają to wyniki badań reologicznych mieszanek. Mieszanka BSZ-1 zawierająca popioły lotne charakteryzuje się mniejszą lepkością plastyczna niż mieszanki zawierające mączke wapienną BSZ-2 i BSZ-3, przy czym lepkość plastyczna mieszanki BSZ-3 zawierającej mączkę wapienną o większym stopniu rozdrobnienia jest mniejsza. Stwierdzoną większą zawartość powietrza w mieszankach betonowych z wypełniaczem w postaci mączki wapiennej można wyjaśnić większą lepkością mieszanek, na co wskazują wyniki badań czasu rozpływu ( $t_{500}$ ) oraz wyniki badań reologicznych.

Wzrost stopnia rozdrobnienia mączki wapiennej korzystnie wpływa na właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej. Obserwuje się większy stopień upłynnienia mieszanki przy mniejszej ilości superplastyfikatora oraz lepsze jej odpowietrzenie.

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANEK BSZ

THE PROPERTIES OF SCC MIXTURES

Wielkości mierzone/Parameter		Jednostka / Unit	BSZ-1	BSZ-2	BSZ-3
Parametr/Factor ßp		-	0,83	1,02	1,01
Óra data a construction a co	5 min	mm	780	730	780
Diameter of outflow after:	30 min	mm	775	625	755
Diameter of outflow after.	60 min	mm	770	535	720
Czas płynięcia $t_{500}$ po: Time of flow $t_{500}$ after:	5 min	S	4,5	4,5	3
	30 min	S	6	6,5	4
	60 min	S	7	12,0	5
Próba płynięcia z pierście- niem blokującym	Średnica rozpływu Diameter of outflow	mm	770	710	770
po 5 minutach	t <sub>500</sub>	S	5	5	3
Test of flow with J ring after 5 min	h¹)	mm	0	0	0
Zawartość powietrza/Air content		% obj.	0,9	1,6	1,4

Tablica 4 / Table 4

GRANICE PŁYNIĘCIA To, Pa I LEPKOŚCI PLASTYCZNE no, Pa s MIESZANEK SAMO-ZAGĘSZCZAJĄCYCH SIĘ

THE YIELD STRESS T0, Pa, AND PLASTIC VISCOSITY ND, Pa's, VALUES FOR THE SELF COMPACTING MIXTURES

Parametry reologiczne	Rodzaj mieszanki/Type of mixture			
Rheological parameters	BSZ-1	BSZ-2	BSZ-3	
Granica płynięcia, Yield stress, Pa	30	brak	brak	
Lepkość plastyczna, Plastic viscosity, Pa·s	60,2	200,8	120,3	

### 4.2. The properties of hardened concrete

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BETONÓW

COMPRESSIVE STRENGTH OF CONCRETES

	Wytrzymałość na ściskanie					
Beton / Concrete	Compressive strength at age, MPa					
	1 d	3 d	7 d	28 d	90 d	
SCC-1	8,13	21,26	33,04	43,15	63,07	
SCC-2	13,18	36,61	44,38	54,20	63,75	
SCC-3	15,03	38,44	47,32	54,12	64,13	

Tablica 6 / Table 6

WODOPRZEPUSZCZALNOŚĆ BETONÓW

PERMEABILITY OF CONCRETES

Beton / Concrete	Głębokość wniknięcia wody do betonu Depth of water penetration in concrete, mm			
SCC-1	33			
SCC-2	105			
SCC-3	80			

### 4.2. Właściwości stwardniałych betonów

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych podano w tablicy 5, natomiast w tablicy 6 podano wyniki badań wodoprzepuszczalności.

Z badań wodoprzepuszczalności betonów wynika, że beton BSZ-1 zawierający jako wypełniacz popioły lotne charakteryzuje się bardzo małą wodoprzepuszczalnością w porównaniu do wodoprzepuszczalności betonów zawierających mączkę wapienną, przy czym wzrost rozdrobnienia mączki wapiennej wpływa na jego zmniejszenie.

Mrozoodporność betonu oceniano na podstawie masy złuszczenia próbek poddawanych badaniu zgodnie z przyjętą według metody Swedish Standard 13 72 44 "Concrete testing – Hardened concrete – Frost resistance" klasyfikacją mrozoodporności. Wyniki badań mrozoodporności betonów samozagęszczalnych przedstawiono w tablicy 7.



Rys. 2. Krzywe różniczkowe rozkładu objętości mezoporów w funkcji ich średnicy

Fig. 2. Distribution of mesopores

Zgodnie z przyjętą klasyfikacją mrozoodporności próbki betonu BSZ-1 zawierające jako mikrowypełniacz popioły lotne w całym zakresie badania wykazały mrozoodporność bardzo dobrą. Strata masy po 56 cyklach badania wynosiła zaledwie 0,012 kg/m². Natomiast próbki betonu z mikrowypełniaczem wapiennym po 7 cyklach zamarzania wykazały brak odporności.

### Tablica 7 / Table 7

WYNIKI BADAŃ MROZOODPORNOŚCI BETONÓW

### THE FREEZE – THAW RESISTANCE OF CONCRETES

	Średnia strata masy, kg/m², po cyklach:							
Próbka	Mean mass of scales, kg/m <sup>2</sup> vs. number of cycles:							
Sample	7	14	21	28	35	42	49	56
	w środowisku/in NaCl							
BSZ-1	0,001	0,001	0,001	0,004	0,005	0,006	0,008	0,009
BSZ-2	0,67	2,64	3,00	-	-	-	-	-
BSZ-3	0,30	1,03	2,60	-	-	-	-	-

### Tablica 8 / Table 8

### WYNIKI BADAŃ POROWATOŚCI PRÓBEK BETONOWYCH

RESULTS OF	POROSITY	TESTS ON	SCC SAMPLES
------------	----------	----------	-------------

Lp.	Oznaczana wielkość / Parameter	BSZ-1	BSZ-2	BSZ-3
1.	Gęstość helowa / Density by helium method, g/cm <sup>3</sup>	2,5033±0,0014	2,5229±0,0015	2,5590±0,0015
2.	Gęstość pozorna / Apparent density, g/cm <sup>3</sup>	2,2684±0,0165	2,3278±0,0165	2,3865±0,0110
3.	Powierzchnia właściwa / Specific surface S <sub>BET</sub> , m²/g	4,94	2,54	2,13
4.	<ul> <li>Porowatość / Porosity <ul> <li>sumaryczna objętość porów / total volume of pores, cm³/g</li> <li>mezopory (2-200 nm) / mesopores (2-200 nm)</li> <li>objętość / volume, cm³/g, w tym/including</li> <li>2-20 nm</li> <li>20-200 nm</li> <li>średnia średnica mezoporów / mean diameter of mesopores nm</li> <li>makropory / macropores (200-20000 nm)</li> <li>objętość / volume, cm³/g, w tym/including</li> <li>200-2000 nm</li> <li>200-2000 nm</li> </ul> </li> </ul>	0,049 0,018 0,006 0,012 14 0,031 0,019 0,012	0,032 0,025 0,002 0,023 38 0,007 0,004 0,003	0,028 0,018 0,003 0,015 39 0,010 nie wyznaczono / not determined nie wyznaczono / not determined
5.	Porowatość całkowita / Total porosity, %	10,0	7,7	6,7
6.	Porowatość zamknięta / Internal porosity %	2,8	2,0	nie wyznaczono not determined



Rys. 3. Mikrostruktura matrycy cementowej w BSZ-1 zawierającej popioły lotne po 28 dniach dojrzewania. Widoczny dobry kontakt ziarna piasku z zaczynem cementowym i faza C-S-H

Fig. 3. Microstructure of cement matrix in SCC-1 after 28 days maturing. See the C-S-H and the sand grain adherent well to the paste

### 4.3. Porowatość matrycy cementowej

Wyniki badań porowatości betonów samozagęszczalnych za pomocą adsorpcji azotu i porozymetrii rtęciowej przedstawiono w tablicy 8 i na rys. 2. Wykazały one zasadnicze różnice porowatości matrycy cementowej w tych betonach, w zależności od rodzaju stosowanego wypełniacza.

Matryca cementowa w betonach zawierająca wypełniacze wapienne (BSZ-2, BSZ-3) charakteryzuje się większym udziałem objętościowym mezoporów w zakresie 20-200 nm oraz mniejszym udziałem porów w zakresie 2-20 nm w porównaniu z matrycą cementową z cementu zawierającego popioły lotne. Ponadto średnia średnica mezoporów dla matrycy cementowej z mikrowypełniaczem wapiennym jest prawie trzykrotnie większa niż w przypadku matrycy zawierającej popioły lotne. Uzasadnia to większą wodoprzepuszczalność oraz mniejszą odporność na działanie mrozu i soli odladzającej betonów samozagęszczalnych z cementów zawierających wypełniacz wapienny w porównaniu z betonem z dodatkiem popiołów lotnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zwiększenie stopnia rozdrobnienia wypełniacza wapiennego w cemencie powoduje zmniejszenie udziału objętościowego mezoporów w zakresie 20-200 µm. Ponadto stwierdzono, że beton zawierający jako mikrowypełniacz popioły lotne wykazuje ponad czterokrotnie większą porowatość całkowitą w zakresie makroporów (200-20000 µm) w porównaniu do porowatości betonu zawierającego jako mikrowypełniacz mączkę wapienną.

Badania mikrostruktury matrycy cementowej w betonie samozagęszczalnym SCC-1, zawierającego jako mikrowypełniacz popioły lotne, za pomocą mikroskopii skaningowej po 28 dniach dojrzewania (rys. 3, 4) wykazały, że w matrycy jest obecna głównie faza C-S-H występują także kryształy wodorotlenku wapniowego i ettringitu. Obserwuje się dobry kontakt matrycy cementowej i ziarn kruszywa drobnego (rys. 3, 4).



Rys. 3a. Mikroanaliza matrycy cementowej w punkcie 1 Fig. 3a. EDAX spectrum of cement matrix in spot 1



Rys. 4. Mikrostruktura matrycy cementowej SCC-1 zawierającej popioły lotne po 28 dniach dojrzewania. Widoczne kryształy C-S-H i Ca(OH)<sub>2</sub>

Fig. 4. Microstructure of cement matrix in the fly ash containing SCC-1 after 28 days maturing. See the C-S-H and Ca(OH)<sub>2</sub> crystals



Rys. 4a. Widmo EDAX matrycy cementowej w punkcie 1

Fig. 4a. EDAX spectrum of cement matrix in spot 1

The results of compressive strength tests are given in Table 5, the permeability is shown in Table 6.

As one can see, the SCC-1 concrete with the fly ash filler shows very low water permeability as compared to the values for the concretes produced with limestone; the higher fineness of limestone brings about the reduction of water permeability.



Rys. 5. Mikrostruktura matrycy cementowej w BSZ-2 zawierającej mączkę wapienną L-1. Widoczne ziarno piasku oraz kryształy fazy Ca(OH)<sub>2</sub> i ettringitu

Fig. 5. Microstructure of cement matrix in the limestone L-1 containing SCC-2. See the sand grain with  $Ca(OH)_2$  and ettringite crystals



Rys. 7. Mikrostruktura matrycy cementowej w BSZ-3 zawierającej mączkę wapienną L-2. Obok nieprzereagowanych kryształów  $CaCO_3$  widoczna faza C-S-H

Fig. 7. Microstructure of cement matrix in the limestone L-2 containing SCC-3. See the CaCO $_3$  residual crystals together with C-S-H

Mikrostruktura matrycy cementowej w betonach samozagęszczalnych z wypełniaczem wapiennym jest mniej zwarta niż w betonach zawierających popioły lotne. W tym przypadku obserwuje się znaczną ilość dużych kryształów fazy  $Ca(OH)_2$  i nieprzereagowanego  $CaCO_3$  (rys. 5-7).

Wyniki badań mikrostruktury matrycy cementowej betonów samozagęszczalnych zawierających jako mikrowypełniacz mączkę wapienną oraz popioły lotne, wykazały, że ze względu na trwałość betonu popioły lotne są bardziej korzystnym rozwiązaniem. Beton z wypełniaczem popiołowym jest bardziej zwarty i charakteryzuje się mniejszą porowatością w zakresie porów kapilarnych.

# 5. Wnioski

Samozagęszczalne mieszanki betonowe zawierające jako mikrowypełniacz mączkę wapienną, wymagają dodatku większej ilości superplastyfikatora i wody w celu osiągnięcia wymaganych parametrów mieszanki samozagęszczalnej. Ponadto wykazują one



Rys. 6. Mikrostruktura matrycy cementowej SCC-1 zawierającej mąkę wapienną L-2. Widoczne ziarno piasku oraz kryształy fazy Ca(OH)<sub>2</sub>

Fig. 6. Microstructure of cement matrix in the limestone L-2 containing SCC-1. See the sand grain with  $Ca(OH)_2$  crystals



Rys. 7a. Widmo EDAX matrycy cementowej w punkcie1 - C-S-H Fig. 7a. EDAX spectrum of cement matrix in spot 1 - C-S-H

The freeze – thaw resistance was evaluated basing on the mass of salt scales, on the samples cured following the procedure given in the Swedish Standard 13 72 44 "Concrete testing – Hardened concrete – Frost resistance". The results are presented in Table 7.

According to the specification given in the standard cited above, only the SCC-1 sample with the fly ash microfiller exhibits good frost resistance, having the mass loss as low as 0,012 kg/m<sup>2</sup> after the 56 cycles of freezing and thawing. The samples with limestone filler loose their resistance to frost after 7 cycles.

# 4.3. Porosity of cement matrix

The results of the porosity measurements produced with help of the BET and mercury porosimetry are shown in Table 8 and plotted in Fig. 2. The substantial differences between the porosities of cement matrix as a function of microfiller has been thus exhibited.

The cement matrix in concretes with limestone microfiller (SCC-2, SCC-3) reveals higher volume fraction of mesopores in the range

mniejszą średnicę rozpływu, charakteryzują się dłuższym czasem płynięcia oraz wykazują szybszą utratę upłynnienia w czasie, a tym samym charakteryzują się gorszymi parametrami reologicznymi tj. granicę płynięcia i lepkość plastycznej niż analogiczne mieszanki zawierające popioły lotne. Stopień upłynnienia mieszanek samozagęszczalnych zawierających jako mikrowypełniacz mączkę wapienną ulega zwiększeniu ze wzrostem stopnia rozdrobnienia mikrowypełniacza.

Porównanie właściwości stwardniałych betonów samozagęszczalnych zawierających popioły lotne oraz mączkę wapienną wykazały, że betony zawierające mączkę wapienną charakteryzują się większą wodoprzepuszczalnością oraz wykazują mniejszą odporność na działanie mrozu i soli odladzającej niż betony zawierające popioły lotne. Wzrost stopnia rozdrobnienia mączki wapiennej poprawia właściwości betonu tj. zmniejsza wodoprzepuszczalności betonu oraz zwiększa jego odporność na działanie mrozu i soli odladzających.

Stwierdzony brak odporności betonów samozagęszczalnych zawierających jako mączkę wapienną na działanie mrozu i soli odladzających zawiązany jest z mikrostrukturą matrycy cementowej w tych betonach.

## Literatura / References

1. H. Okamura, K. Ozawa, Mix Design for Self-Compacting Concrete. Concrete Library of JSCE, No. 25, June 1995.

2. K. Holschemacher, Bemessungsrelevante Eigenschaften von selbstverdichtenden Betonen, w Selbstverdichtender Beton, s. 129-143, Eds. G. König, K.Holschemacher, F. Dehn, Bauwerk Verlag GmbH, Berlin 2001.

3. H. M. Ludwig, F. Weise, W. Hemrich, N. Ehrlich, Self-Compacting Concrete-Principles and Practice. Investigation into the Basic Mix Formulation, Comparison of SCC and Various Vibrated Concrites, SCC with Different Filler Components, SCC with Air Pores, Stabilization of SCC. BFT, No. 6, s. 58-67 (2001).

4. H. Grube, J. Rickert, Selbstverdichtender Beton - ein weiterer Entwicklungsschritt des 5-Stoff-Systems Beton. Sonderdruck aus Beton, No. 49, H. 4, s. 239-244 (1999).

5. M. Nehdi, A. Mindes, P. C. Aïtcin, Rheology of high – performance concrete: Effect of ultrafine particles. Cem. Concr. Res. vol. 28, s. 687-697 (1998).

6. S. Grzeczyk, P. Podkowa, Wpływ rodzaju mikrowypełniacza na właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej. XIX Konferencja Naukowo Techniczna JADWISIN 2004 "Beton i prefabrykacja", 26-28.05.2004, Serock, s. 257-262.

7. Ayano, Toshiki, Baba, Masanori, Kawanaka, Ryouichi, Oh, Ryou, Sakata, Kenji, Effects of particle-size characteristics of limestone powder on flowability of self-compacting high performance concrete, Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan, v. 51, no. 10, Oct. 2002, p. 1099-1104.

8. P. Grübl, Ch. Lemmer, Anforderungen an die Frischbetoneigenschaften von SVB. Selbstverdichtender Beton, Eds. G. König, K. Holschemacher, F.Dehn, Bauwerk Verlag GmbH, Berlin 2001.

20-200 nm and lower content of that in the range 2-20 nm, as compared to the material produced with fly ash. The mean pore diameter in the limestone containing matrix is about three times higher than the value obtained for the material with fly ash. The higher water permeability and lower freeze – thaw resistance and resistance to the attack of de-icers in case of concrete with limestone filler can be thus explained.

It has been found also that the higher fineness of limestone filler brings about the reduction of mesopores from the range 20-200  $\mu$ m. What is more – the concrete with the fly ash microfiller reveals over four times higher porosity in the range of macropores (200-20000  $\mu$ m), as compared to the limestone containing materials.

As it has been found in the studies of microstructure by SEM method, in the 28 days maturing cement matrix in SCC-1 with fly ash microfiller there is the C-S-H as a main product together with the calcium hydroxide and ettringite (Figs 3, 4). One can observe a very good adhesion between the matrix and the fine aggregate.

The microstructure of cement matrix in the self compacting concretes with limestone microfiller is less compact than the microstructure in the material with fly ash. There numerous  $Ca(OH)_2$ and unreacted  $CaCO_3$  large crystals are observed (Figs 5-7).

As one can conclude from the studies of microstructure of cement matrix in self compacting concretes, the application of fly ash is the more convenient way, as the durability of concrete is concerned. The concrete with the fly ash filler is better compacted and shows lower porosity in the range of capillary pores.

# 5. Conclusions

The self compacting concrete mixtures with the limestone microfiller need more superplasticizer and water to achieve the parameters of self compacting mixture. They reveal also a lower diameter, longer time of flow and they lose earlier the fluidity. This means that the values of rheological parameters, that is the yield stress and plastic viscosity, are higher than for the mixtures with the fly ash microfiller. The fluidity of self compacting concrete mixture with limestone filler grows with the fineness of this additive.

The self compacting concretes with the limestone filler show higher water permeability and lower freeze – thaw resistance in the presence of de-icers than the concretes with the fly ash additive. These parameters can be improved by the higher fineness of limestone flour.

The shortage of freeze – thaw resistance and the resistance to the attack of de-icers in case of the limestone containing self compacting concretes is the consequence of the microstructure of cement matrix.