

Politechnika Opolska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wpływ temperatury na właściwości
reologiczne zaczynów cementowych
oraz właściwości użytkowe betonu

Alina Kaleta

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem
prof. dr hab. Stefanii Grzeszczyk

Opole 2018

*Składam serdeczne podziękowania
Pani Profesor
Stefanii Grzeszczyk
za okazaną życzliwość
oraz pomoc przy realizacji pracy.*

Spis treści

Spis skrótów i symboli	4
Wprowadzenie	6
Cel zakres i tezy pracy	7
Część teoretyczna i przegląd literatury	9
1. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych	10
1.1. Hydratacja cementu	10
1.2. Reologiczne modele struktury zaczynów cementowych	15
1.3. Reologia zawiesin cementowych	17
1.3.1. Podstawowe pojęcia reologii	17
1.3.2. Modele reologiczne	22
1.3.3. Zaczyny cementowe a modele reologiczne	26
1.4. Czynniki wpływające na właściwości reologiczne zaczynów cementowych	29
1.4.1. Stosunek wodno-cementowy	29
1.4.2. Uziarnienie cementu	32
1.4.3. Warunki, sposób i czas pomiaru	35
1.4.4. Dodatki mineralne i domieszki chemiczne	41
2. Tiksotropia zaczynów cementowych	58
2.1. Istota zjawiska tiksotropii	58
2.2. Metody pomiaru właściwości tiksotropowych	62
2.2.1. Test pętli histerezy	62
2.2.2. Pomiar lepkości przy stałej szybkości ścinania	69
2.2.3. Metoda skoku szybkości ścinania	70
2.2.4. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania	73
2.2.5. Inne metody określania zachowania tiksotropowego płynu	74

2.3. Modele stosowane w zaczynach cementowych	77
3. Wpływ temperatury na właściwości zaczynu cementowego i betonu	82
3.1. Wpływ temperatury na hydratację cementu	82
3.2. Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych	89
3.3. Wpływ temperatury na właściwości mieszanki betonowej i betonu . . .	94
Część badawcza	104
4. Materiały do badań	105
4.1. Zaczyny cementowe	105
4.2. Mieszanka betonowa, beton	107
5. Metody badań	113
5.1. Badania reologiczne	113
5.1.1. Metoda wyznaczania krzywej płynięcia	113
5.1.2. Test pętli histerezy	115
5.1.3. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania . . .	117
5.2. Badania mieszanki betonowej	120
5.2.1. Konsystencja	120
5.2.2. Zawartość powietrza	121
5.2.3. Gęstość mieszanki betonowej	121
5.3. Badania stwardniałego betonu	122
5.3.1. Gęstość	122
5.3.2. Nasiąkliwość	122
5.3.3. Wytrzymałość na ściskanie	122
5.3.4. Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem	123
5.3.5. Mrozoodporność betonu wg normy PKN-CEN/TS 12390-9:2007	123
5.3.6. Mrozoodporność betonu wg normy PN-B-06250:1988	123
6. Wyniki badań i ich interpretacja	124
6.1. Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych	124
6.2. Ocena zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych	141
6.2.1. Test pętli histerezy	141
6.2.2. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania . . .	147
6.3. Wpływ temperatury na właściwości mieszanki betonowej	152
6.4. Wpływ temperatury na właściwości stwardniałego betonu	155

7. Podsumowanie	161
8. Wnioski	166
Bibliografia	168
Normy	185
Streszczenie	187
Abstract	188
Spis rysunków	189
Spis tabel	196

Spis skrótów i symboli

Litery łacińskie

- B* - współczynnik chrotoniksotropii (-), *str.* 67
- BFS* - granulowany żużel wielkopiecowy, *str.* 44
- c* - parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery (-), *str.* 118
- CEM I* - cement portlandzki CEM I 42,5 R, *str.* 105
- CEM II* - cement portlandzki żużlowy CEM II/B-S 42,5 R, *str.* 105
- CEM III* - cement hutniczy CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, *str.* 105
- D* lub *SF* - pył krzemionkowy, *str.* 43
- FA* - popiół lotny, *str.* 41
- FBC* - popiół lotny ze spalania węgla w kotłach fluidalnych, *str.* 42
- G* - moduł sprężystości postaciowej (*Pa*), *str.* 18
- k* - wskaźnik (współczynnik) konsystencji ($Pa \cdot s^n$), *str.* 22
- M* - współczynnik mobilotiksotropii (-), *str.* 68
- m* - parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery (-), *str.* 119
- n* - wskaźnik płynięcia (-), *str.* 22
- PCE* - superplastyfikator na bazie eteru polikarboksyłowego, *str.* 31
- PNS* - superplastyfikator na bazie sulfonianu polinaftalenowego, *str.* 31
- R_f* - wytrzymałość na zginanie (*MPa*), *str.* 108
- RPC* - beton z proszków reaktywnych, *str.* 33
- S* - pole powierzchni pętli histerezy ($\frac{N}{m^2} s^{-1}$), *str.* 63

- SP* - superplastyfikator, *str. 29*
- SPC* - ultra-drobny cement, *str. 34*
- t* - czas (*s*), *str. 118*
- U* - wskaźnik uziarnienia, *str. 111*
- V* - popiół lotny krzemionkowy, *str. 41*
- W* - popiół lotny wapienny, *str. 41*
- w/c* - stosunek wodno-cementowy, *str. 15*
- w/s* - stosunek wodno-spoiwowy, *str. 28*

Litery greckie

- $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania, gradient szybkości ścinania (s^{-1}), *str. 19*
- η - lepkość dynamiczna (newtonowska) ($Pa \cdot s$), *str. 19*
- η' - lepkość pozorna ($Pa \cdot s$), *str. 22*
- η_0 - lepkość pozorna przy szybkości ścinania dążącej do zera ($Pa \cdot s$), *str. 22*
- η_∞ - lepkość pozorna przy szybkości ścinania dążącej do nieskończoności ($Pa \cdot s$), *str. 22*
- η_{p2} - lepkość plastyczna wg modelu Cassona ($Pa \cdot s$), *str. 23*
- η_p - lepkość plastyczna wg modelu Bingham'a ($Pa \cdot s$), *str. 23*
- γ - odkształcenie (*m*), *str. 18*
- κ - parametr strukturalny ($-$), *str. 78*
- λ - parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery ($-$), *str. 118*
- ν - granica płynięcia w modelu ciała Saint-Venanta (Pa), *str. 19*
- τ - naprężenie (Pa), *str. 18*
- τ_0 - naprężenie bezpośrednio po skokowej zmianie szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ (Pa), *str. 118*
- τ_e - naprężenie równowagowe, o wartości ustalonej po dostatecznie długim ścinaniu płynu z szybkością $\dot{\gamma}$ (Pa), *str. 118*
- τ_y - granica płynięcia wg modelu Herschela-Bulkley'a i Bingham'a (Pa), *str. 23*
- $\dot{\gamma}_0$ - szybkość ścinania, przed skokową jej zmianą do aktualnej wartości szybkości ścinania (s^{-1}), *str. 119*

Wprowadzenie

W rzeczywistych warunkach mieszanka betonowa układana jest i dojrzewa w szerokim zakresie temperatur, podczas gdy laboratoryjne badania mieszanki betonowej i stwardniałego betonu wykonywane są zwykle w stałej, kontrolowanej temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. W rezultacie wyniki badań laboratoryjnych dostarczają informacji o właściwościach betonu w tej temperaturze. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji hydratacji cementu, temperatura betonu we wczesnym okresie dojrzewania jest często dość wysoka. Samonagrzewanie się betonu jest szczególnie widoczne w konstrukcjach masywnych, w których rozpraszanie ciepła jest powolne. Zjawisko to nasila się również w betonach wysokowartościowych, które w swoim składzie zawierają większą ilość spoiwa.

Obecnie rozwój technologii betonu, głównie w wyniku stosowania dodatków mineralnych i domieszek chemicznych, pozwala na wytwarzanie i układanie betonów w szerokim zakresie temperatur. Nowoczesne budowle są realizowane zarówno w krajach o gorącym klimacie, jak również w rejonach bardzo zimnych. Zasadnym są więc badania wpływu temperatury na właściwości zaczynów cementowych, mieszanki betonowej, a także betonu. Temperatura ma bowiem istotny wpływ na przebieg hydratacji cementu, a w konsekwencji na właściwości reologiczne zawiesin cementowych i mieszanek betonowych.

Badania właściwości reologicznych zaczynów cementowych pozwalają ocenić wpływ temperatury na ich upłynnienie. Dostarczają również informacji o skuteczności działania stosowanych dodatków mineralnych i domieszek chemicznych.

W niniejszej pracy szczególną uwagę skupiono na badaniach wpływu temperatury (od 15°C do 30°C) na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, wykonanych z różnych cementów, bez i z dodatkiem superplastyfikatora.

Właściwości reologiczne zaczynów cementowych analizowano nie tylko na pod-

stawie wyznaczonych parametrów reologicznych: granicy płynięcia i lepkości plastycznej, ale również oceny występowania zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych. Zjawisko tiksotropii chociaż szeroko opisane w literaturze, to w zaczynach cementowych nie jest dogłębnie zbadane. Dlatego też w pracy podjęto próbę oceny ilościowej zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych. Do badania zjawiska tiksotropii zastosowano metodę wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, a jako matematyczny opis zjawiska wykorzystano model Kembłowskiego i Petery.

Szczególne znaczenie ma podjęcie badań zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych z dodatkiem, coraz częściej stosowanych, superplastyfikatorów nowej generacji na bazie polikarboksylanów w różnych temperaturach. Ilościowa ocena występowania tiksotropii w tym przypadku, może być przydatna w technologii betonu, ze względów praktycznych.

Jak wiadomo, temperatura wpływa na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu. W pracy podjęto również badania wpływu temperatury, w szerokim zakresie od $12^{\circ}C$ do $30^{\circ}C$, na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu wysokiej wytrzymałości (BWW). Uzyskane wyniki badań mają znaczenie praktyczne.

Cel, zakres i tezy pracy

Celem rozprawy są badania wpływu temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, przy uwzględnieniu takich czynników jak rodzaj cementu, obecność superplastyfikatora oraz czas. Celem rozprawy są również badania wpływu temperatury na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu BWW.

Zakres rozprawy obejmuje:

- badania reologiczne zaczynów cementowych z różnych cementów (cement portlandzki - *CEMI*, cement portlandzki żuźlowy - *CEMII* i cement hutniczy - *CEMIII*), bez i z udziałem superplastyfikatora, w różnych temperaturach: $15^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $25^{\circ}C$ i $30^{\circ}C$,
- wyznaczenie parametrów reologicznych zaczynów cementowych - granicy płynięcia i lepkości plastycznej,
- badanie zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych: testem pętli histerezy i metodą wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, przy zastosowaniu modelu Kembłowskiego i Petery,
- badania wpływu temperatury na właściwość świeżej mieszanki betonowej (kon-

systemy, zawartość powietrza, gęstość) i stwardniałego betonu (gęstość, nasiąkliwość, głębokość penetracji wody pod ciśnieniem, wytrzymałość na ścislenie, mrozoodporność), przygotowanych i pielęgnowanych w temperaturach 12°C , 20°C i 30°C .

Tezy pracy:

- Właściwości reologiczne zaczynów cementowych w różnych temperaturach (od 15°C do 30°C), zależą od obecności superplastyfikatora, rodzaju cementu z którego wykonano zaczyn i czasu.
- Obecność superplastyfikatora na bazie polikarboksylanów w zaczynie cementowym, zwiększa możliwość występowania zjawiska tiksotropii.
- Zastosowanie metody wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania i modelu reologicznego Kembłowskiego i Petery, pozwala na eliminację wpływu warunków pomiaru na wyniki badań reologicznych zaczynów cementowych i bardziej wiarygodny opis właściwości reologicznych.
- Na podstawie badań wpływu temperatury na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu BWB, można wskazać najbardziej odpowiednią temperaturę, ze względu na najkorzystniejsze właściwości mieszanki betonowej i betonu.

**CZEŚĆ TEORETYCZNA
I PRZEGLĄD LITERATURY**

1. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych

1.1. Hydratacja cementu

Cement portlandzki to podstawowe spoiwo hydrauliczne, które otrzymuje się przez zmielenie klinkieru portlandzkiego z regulatorem czasu wiązania, na ogół z siarczanem wapnia [119]. Klinkier portlandzki powstaje poprzez spiekanie odpowiednio przygotowanych mieszanin surowców: wapienia lub margła i surowców ilastych w piecach obrotowych w temperaturze ok. $1450^{\circ}C$. W wyniku zachodzących reakcji tworzą się cztery podstawowe fazy:

- krzemian trójwapniowy (alit) – $3CaO \cdot SiO_2$, C_3S ,
- krzemian dwuwapniowy (belit) – $2CaO \cdot SiO_2$, C_2S ,
- glinian trójwapniowy – $3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A ,
- glinożelazian czterowapniowy (brownmilleryt) – $4Ca \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, C_4AF .

W skład klinkieru wchodzi również w niedużej ilości inne związki, takie jak: wolne wapno CaO, niezwiązany tlenek magnezu MgO, związki siarki i alkaliów ($Na_2O + K_2O$). Udział procentowy podstawowych faz klinkierowych przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Skład fazowy klinkieru portlandzkiego [119]

faza	udział (%)
C_3S	55 – 65
C_2S	15 – 25
C_3A	8 – 10
C_4AF	8 – 16

Skład chemiczny i struktura podstawowych faz klinkierowych może różnić się od składu czystych związków, na skutek wbudowania się w ich strukturę obcych jonów, jak również powstawania różnego rodzaju defektów strukturalnych. W tabeli 1.2

podano zakresy występowania różnych tlenków w roztworach stałych w minerałach klinkierowych.

Tabela 1.2. Zawartości domieszek (% mas.) najczęściej występujących w fazach klinkierowych [119]

faza	tlenek						
	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	Na_2O	K_2O	TiO_2
C_3S	0,7 - 1,7	0,4 - 1,6	0,3 - 1,0	-	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,4
C_2S	1,1 - 2,6	0,7 - 2,2	0,2 - 0,6	-	0,2 - 1,0	0,3 - 1,0	0,1 - 0,3
C_3A	-	4,4 - 6,0	0,4 - 1,0	2,1 - 4,2	0,3 - 1,7	0,4 - 1,1	0,1 - 0,6
C_4AF	-	-	0,4 - 3,8	1,2 - 6,0	0,0 - 0,5	0,0 - 0,1	0,9 - 2,6

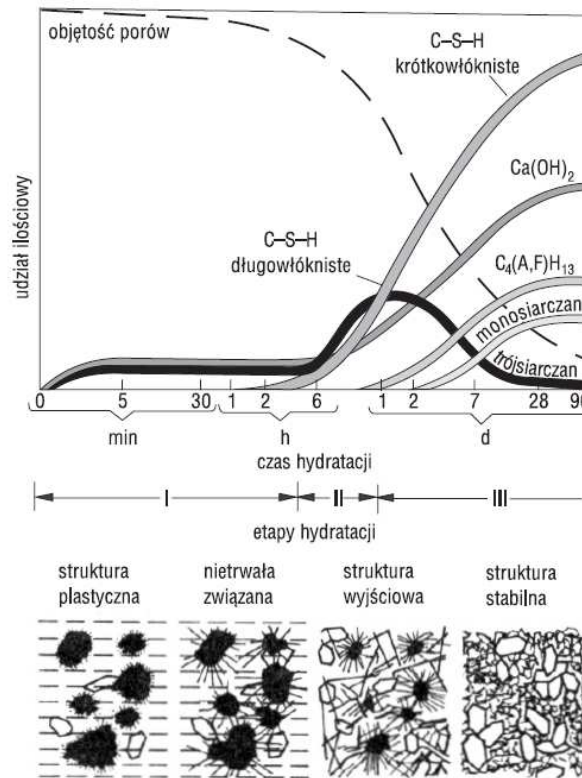
Bezpośrednio po dodaniu cementu do wody rozpoczyna się proces hydratacji cementu, w wyniku której zaczyn cementowy początkowo zwiększa swą lepkość, a następnie zmienia stan skupienia i zwiększa się jego wytrzymałość [24].

Proces hydratacji jest procesem złożonym, wynika to z nakładania się na siebie reakcji poszczególnych faz klinkierowych z wodą, które wzajemnie na siebie oddziałują. W procesie tym zachodzą reakcje na powierzchni ziarn klinkierowych, a także rozpuszczanie się składników klinkieru w fazie ciekłej. Niektóre fazy rozpuszczają się i ulegają prostej hydratacji, inne natomiast podlegają hydrolizie, np. C_3A . Poszczególne fazy klinkierowe zachowują właściwe sobie szybkości reakcji z wodą, a mianowicie najszybciej reaguje glinian trójwapniowy, następnie alit i brownmilleryt, a najwolniej belit.

Hydratacja faz klinkierowych w cemencie odbywa się równocześnie, jednak ilość poszczególnych hydratów jest zróżnicowana ze względu na różną szybkość przebiegu hydratacji poszczególnych faz oraz różną ich zawartość w klinkierze [65,129]. W pierwszej kolejności zachodzi reakcja fazy C_3A . Reakcja tej fazy z gipsem oraz reakcja hydratacji alitu oddziałują na siebie wzajemnie. Hydratacja alitu wpływa na zwiększenie stężenia jonów wapniowych w fazie ciekłej, co w obecności jonów SO_4^{2-} prowadzi do zmniejszenia szybkość hydratacji glinianu trójwapniowego, poprzez wytworzenie słabo wykryzowanego żelu ettringitu na powierzchni C_3A [119].

Krystalizacja hydratów oraz reakcja faz klinkierowych z wodą powoduje zmiany właściwości reologicznych zaczynów cementowych. Szczególny wpływ na właściwości reologiczne zaczynu mają fazy reagujące z wodą w pierwszej kolejności (C_3A , C_3S) [71]. Powstawanie uwodnionych faz i ich morfologia ma wpływ na zmniejszenie odległości między ziarnami, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu lepkości zaczynu. Proces ten, w dalszej fazie, prowadzi do utworzenia sztywnego szkieletu struktury [183]. Na rysunku 1.1 pokazano schematycznie zmiany fazowe składu zaczynu cementowego w cza-

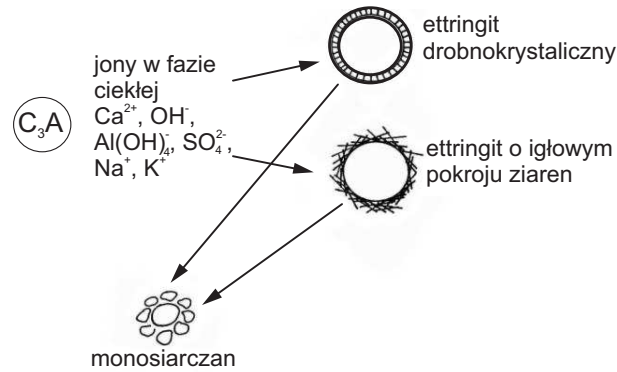
sie wg Lochera i Richartza [128].



Rysunek 1.1. Ilościowe zmiany składu fazowego zaczynu cementowego [128]













Duża reaktywność hydratacji fazy C_3A powoduje, że w wyniku szybkiej reakcji tej fazy z wodą, faza ciekła staje się nasycona jonami glinianowymi i wapniowymi, co skutkuje krystalizacją fazy C_3AH_x i błyskawicznym wiązaniem. Zmniejszenie szybkości hydratacji C_3A powoduje dodatek gipsu [168, 224]. Gips w wyniku reakcji z fazą C_3A powoduje utworzenie na ziarnach glinianu nieprzepuszczalnej dla wody warstwy ettringitu. Wpływ gipsu na proces wiązania polega nie tylko na powstaniu ettringitu, lecz i na przyspieszeniu hydratacji fazy C_3S [121, 142]. Gips wpływa także na ilościowe i jakościowe zmiany fazy $C - S - H$ [29, 30, 122].

Skład fazy ciekłej zaczynu cementowego ma wpływ na rodzaj i szybkość tworzenia się produktów hydratacji. Od składu tej fazy zależy, czy powstanie drobno-kryształiczny ettringit, pozytywnie oddziałujący na postęp hydratacji z zachowaniem płynności zaczynu, czy też utworzą się kryształy igłowego ettringitu łączące ziarna cementu, w ten sposób zmniejszające płynność zaczynu cementowego (rys. 1.2).

Rysunek 1.2. Tworzenie się ettringitu na ziarnach C_3A [75]

Powstawanie wyłącznie drobnokrystalicznego ettringitu w początkowym stadium hydratacji zapewnia dobrą regulację procesu wiązania. Należy unikać tworzenia się monosiarczanu i wtórnego gipsu, czyli faz, które są przyczyną przedwczesnego wiązania zaczynu cementowego. Rodzaj siarczanu wapniowego użytego, jako regulatora wiązania musi być dostosowany do reaktywności C_3A , tzn. że ilość dostępnych w roztworze jonów SO_4^{2-} musi być dokładnie taka, aby związać rozpuszczony C_3A w ettringit w początkowej fazie hydratacji. Na rysunku 1.3 pokazano różne schematy tworzenia się zhydratyzowanych struktur, w czasie wiązania zaczynów cementowych, w zależności od reaktywności C_3A i zawartości siarczanów w roztworze.

Reaktywność fazy C_3A zależy w dużym stopniu od zawartości alkaliów w tej fazie. Alkalia, w zależności od tego czy występują jako rozpuszczalne w wodzie siarczany, czy w roztworach stałych w fazach klinkierowych i uwalniane są w czasie hydratacji, w różnym stopniu wpływają na przebieg hydratacji cementu, a przez to również na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [72, 123].

reaktywność klinkieru	ilość dostępnych siarczanów w roztworze	czas hydratacji		
		10 min.	1 godzina	3 godziny
		rekrytalizacja ettringitu	→	
mała	mała	otoczka ettringitu  zdolność wiązania	 wiązanie	 wiązanie
duża	duża	otoczka ettringitu  zdolność wiązania	 wiązanie	 wiązanie
duża	mała	ettringit zawierający C_4AH_3 i monosiarczan  wiązanie	 wiązanie	 wiązanie
mała	duża	ettringit zawierający wtórny gips  wiązanie	 wiązanie	 wiązanie

Rysunek 1.3. Schemat tworzenia się zhydratyzowanych struktur w czasie wiązania zaczynów cementowych w zależności od reaktywności C_3A i zawartości siarczanów w roztworze [128]

Alkalia w zaczynach cementowych, przechodząc do roztworu, zwiększają rozpuszczalność gipsu, natomiast zmniejszają rozpuszczalność $Ca(OH)_2$. Zmniejszenie rozpuszczalności $Ca(OH)_2$ pod wpływem alkaliów jest przyczyną obserwowanego przyspieszenia hydratacji C_3S . Różnice zawartości $Ca(OH)_2$ w roztworze zaczynu cementowego prowadzą do zmiany morfologii kryształów ettringitu z drobnokrystalicznego do ettringitu igłowego o dużych kryształach. Te ostatnie tworzą się przy mniejszej zawartości $Ca(OH)_2$ w roztworze [174]. Kryształy igłowego ettringitu są zdolne do skutecznego łączenia ziaren cementu, co w konsekwencji prowadzi do utraty płynności zaczynu, a nawet może powodować natychmiastowe wiązanie. Zapewnienie warunków do tworzenia się odpowiedniej ilości i rodzaju ettringitu, w początkowym etapie procesu hydratacji, umożliwi otrzymanie zaczynów cementowych dobrze upłynnionych dodatkiem gipsu.

1.2. Reologiczne modele struktury zaczynów cementowych

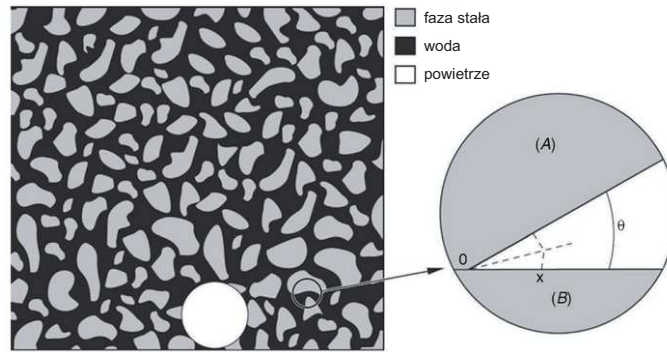
Modele struktury zaczynu cementowego, jak również faz w nim zawartych, opierają się na koncepcji zaczerpniętej z chemii koloidów. Nowoczesne modele fazy C-S-H w istocie są rozszerzonymi modelami faz koloidalnych [156].

Reologiczne modele strukturalne mają charakter jedynie jakościowy. W uproszczonych modelach zaczynu cementowego najczęściej pomija się produkty hydratacji cementu. Z tego powodu właściwości reologiczne modelowych struktur nie odpowiadają wynikom badań eksperymentalnych. Można jednak przy ich wykorzystaniu przybliżyć opis zachowania się zaczynów cementowych i ich właściwości reologicznych.

Według Powersa [169] świeżo wykonany zaczyn cementowy stanowi układ aglomeratów flokuł. Pod wpływem mieszania flokuły rozpadają się, co pozwala uzyskać jednorodność dyspersji, natomiast po przerwaniu mieszania flokuły tworzą ponownie formę ciągłej struktury. Dodatkowo, autor zauważył, że sposób tworzenia się flokuł w zaczynie cementowym jest w dużym stopniu zależny od stosunku wodno-cementowego (w/c).

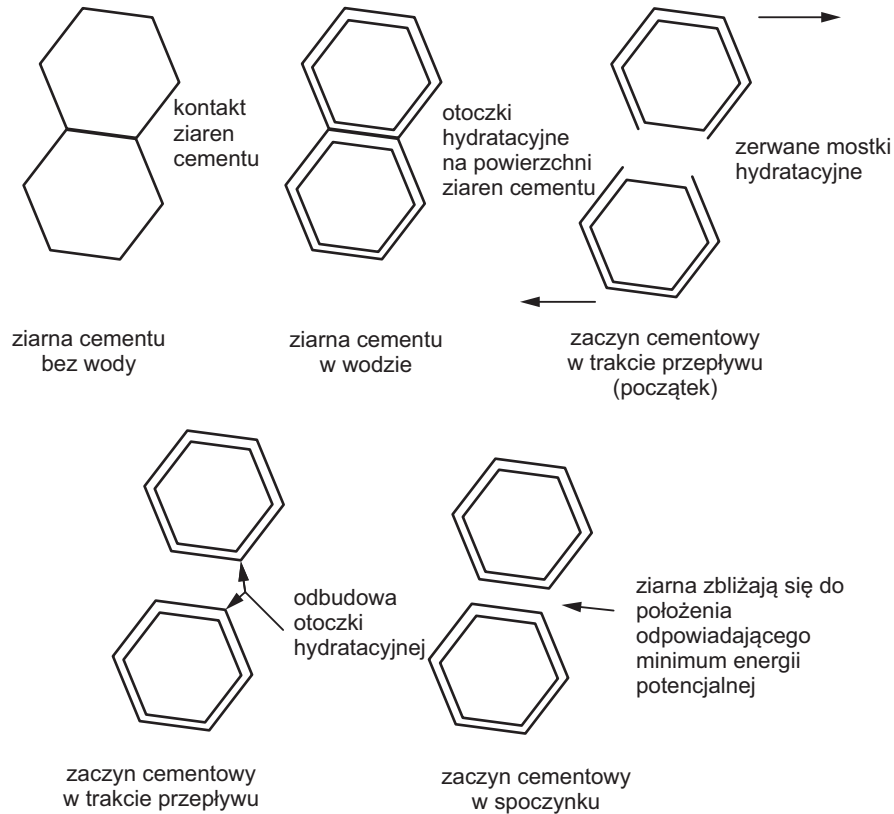
Model zaczynu cementowego według Helmutha [89] zakłada, że sferyczne ziarna cementu otoczone są zaadsorbowaną wodą. Powyższe modele struktury zaczynu cementowego są znacznie uproszczone, ponieważ zakładają, że kształt ziarna jest sferyczny, a w rzeczywistości ziarno cementu ma nieregularny kształt.

Model uwzględniający bardziej rzeczywisty kształt ziaren cementu opracował między innymi Legrand [126]. Zakłada on nieregularny kształt ziaren i powstawanie struktury flokulacyjnej, w wyniku wiązania ziaren siłami columbowskiemi oraz siłami Van der Waalsa. Idee tego modelu przedstawiono na rysunku 1.4. Model ten uwzględnia również siły odpychające, spowodowane warstewkami wody na ziarnach cementu oraz przyciągające siły kapilarne. Zgodnie z tym modelem powstawanie struktury flokulacyjnej tłumaczone jest powstawaniem lokalnych stanów równowagi sił przyciągania i odpychania. Taka interpretacja struktury zaczynu pozwala na wyjaśnienie właściwości reologicznych, takich jak: plastyczność, tiksotropia i lepkość pozorna [119].



Rysunek 1.4. Schemat modelu zaczynu cementowego w stanie sflokulowanym [127]

Przedstawione powyżej modele opierające się na teorii koloidów nie uwzględniają przebiegu reakcji hydratacji cementu. Natomiast model struktury zaczynu cementowego zaproponowany przez Tattersalla i Banfilla [193] uwzględnia przebieg hydratacji. Ziarna cementu po dodaniu do wody znajdują się w bardzo blisko siebie. Podczas hydratacji na ziarnach powstaje otoczka hydratacyjna. Taka struktura utrzymuje ziarna cementu bliżej siebie, niż w przypadku struktur tworzonych pod wpływem sił powierzchniowych. Pod wpływem ścinania zaczynu cementowego w reometrze następuje przerwanie otoczki hydratacyjnej i cząsteczki cementu ulegają separacji. Gdy to nastąpi, płyn wewnątrz-błonowy wchodzi w kontakt z wodą i powstaje na nowo, wcześniej zniszczona otoczka hydratacyjna (rys. 1.5). Podczas przepływu, tworzenie wtórnej otoczki hydratacyjnej uniemożliwia tworzenie się sflokulowanej struktury. Natomiast podczas spoczynku ziarna cementu zbliżają się do położenia odpowiadającego minimalnej energii potencjalnej. Istnienie otoczki hydratacyjnej potwierdzano badaniami przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego [218].



Rysunek 1.5. Schemat modelu zacinu cementowego opracowany przez Tattersalla i Banfilla [193]

Przedstawione modele opisują struktury i zachowanie się reologiczne zacinów cementowych, zachodzące w krótkim czasie od dodania cementu do wody. W późniejszym czasie ujawnia się wpływ utworzonych w wyniku hydratacji faz, które zmniejszają istotnie zawartość fazy ciekłej w zacinie cementowym.

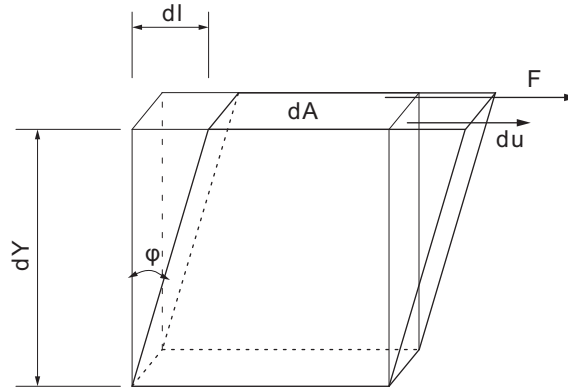
1.3. Reologia zawiesin cementowych

1.3.1. Podstawowe pojęcia reologii

Reologia to nauka o odkształceniu ciał rzeczywistych pod wpływem przyłożonych naprężeń [104]. Reologia opisuje zjawiska, które występują w bardzo szerokim obszarze między stanem stałym i płynnym, rozważane w mechanice klasycznej [47].

Pod wpływem działania sił zewnętrznych wszystkie ciała rzeczywiste ulegają odkształceniu. Podstawowe rodzaje odkształceń to odkształcenie sprężyste, odkształcenie plastyczne i przepływ. Odkształcenia można również podzielić na objętościowe lub po-

staciowe. Z punktu widzenia reologii szczególnie ważne jest odkształcenie postaciowe, czyli powodujące zmianę kształtu bez zmiany objętości. Najprostszym przypadkiem odkształcenia postaciowego jest ścinanie proste.



Rysunek 1.6. Schemat prostego ścinania [47]

Zgodnie z rysunkiem 1.6 odkształcenie (γ) definiuje się jako stosunek:

$$\gamma = \frac{dl}{dy}, \quad (1.1)$$

gdzie:

- dl – odległość, o którą się przemieściła górna ścianka pod wpływem siły F (rys. 1.6),
- dy – odległość między ściankami.

Odkształcenie jest równe tangensowi kąta φ , a dla małego odkształcenia $\gamma = \operatorname{tg}\varphi \approx \varphi$.

W celu ułatwienia opisu ciała rzeczywistego wprowadzono pojęcie ciała doskonałego. Istnieją trzy proste modele reologiczne ciał doskonałych:

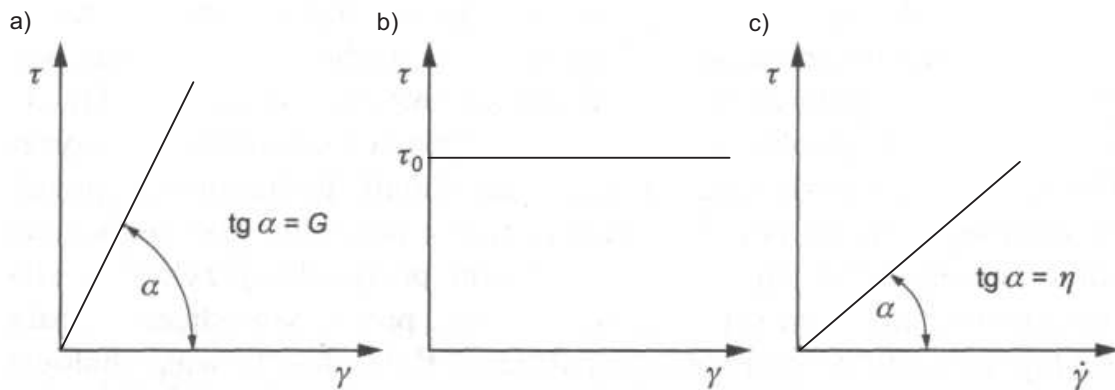
- ciało doskonale sprężyste Hooke'a,
- ciało doskonale plastyczne Saint-Venanta,
- płyn doskonale lepki Newtona.

Dla ciała doskonale sprężystego Hooke'a (rys. 1.7a), w warunkach ścinania prostego, zależność pomiędzy naprężeniem a odkształceniem jest wyrażona równaniem:

$$\tau = G\gamma, \quad (1.2)$$

gdzie:

- τ – naprężenie (Pa),
- G – moduł sprężystości postaciowej (Pa),
- γ – odkształcenie (m).



Rysunek 1.7. Podstawowe charakterystyki reologiczne: (a) ciało doskonale sprężyste Hooke'a; (b) ciało doskonale plastyczne St. Venanta; (c) ciało doskonale lepkie Newtona [47]

W modelu ciała Saint-Venanta (rys. 1.7b) zachodzi zależność:

$$\tau = \nu, \quad (1.3)$$

gdzie:

ν – granica płynięcia (Pa).

W modelu płynu lepkiego Newtona (rys. 1.7c) naprężenie ścinające jest funkcją gradientu szybkości ścinania:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (1.4)$$

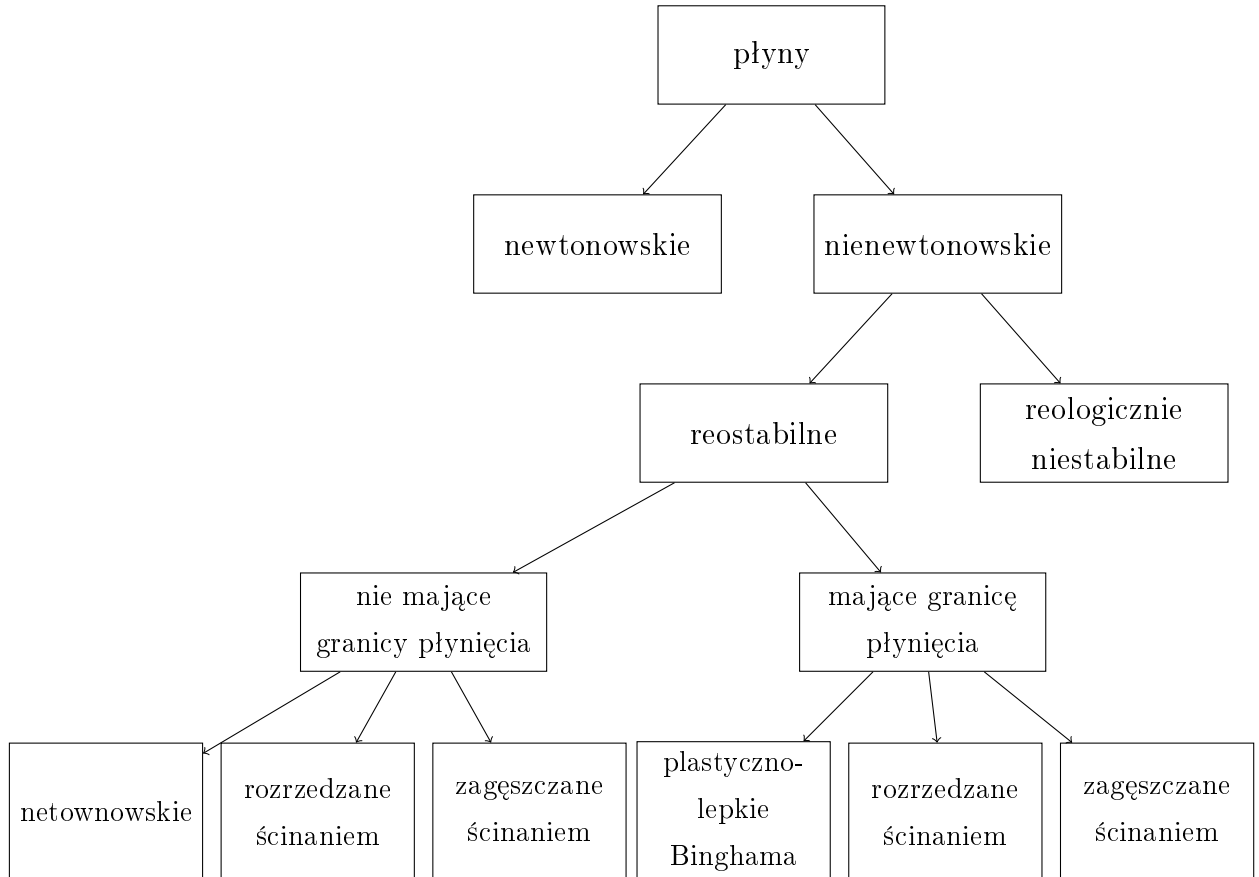
gdzie:

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, gradient szybkości ścinania ($\frac{d\gamma}{dt}$) (s^{-1}),

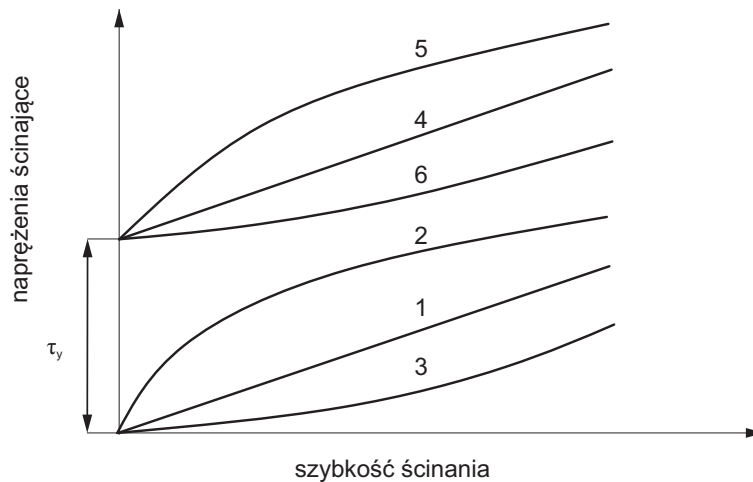
η – lepkość dynamiczna (newtonowska) (Pa·s).

Większość płynów, w tym zaczyny cementowe, nie wykazują prostej proporcjonalności naprężenia stycznego od szybkości ścinania, skutkiem czego ich lepkość w warunkach izotermicznych nie jest stała i zależy od szybkości ścinania. Płyny takie nazywane są płynami nienewtonowskimi [104]. Opis płynów nienewtonowskich powstaje poprzez odpowiednią kombinację trzech podstawowych modeli reologicznych ciał doskonałych [47].

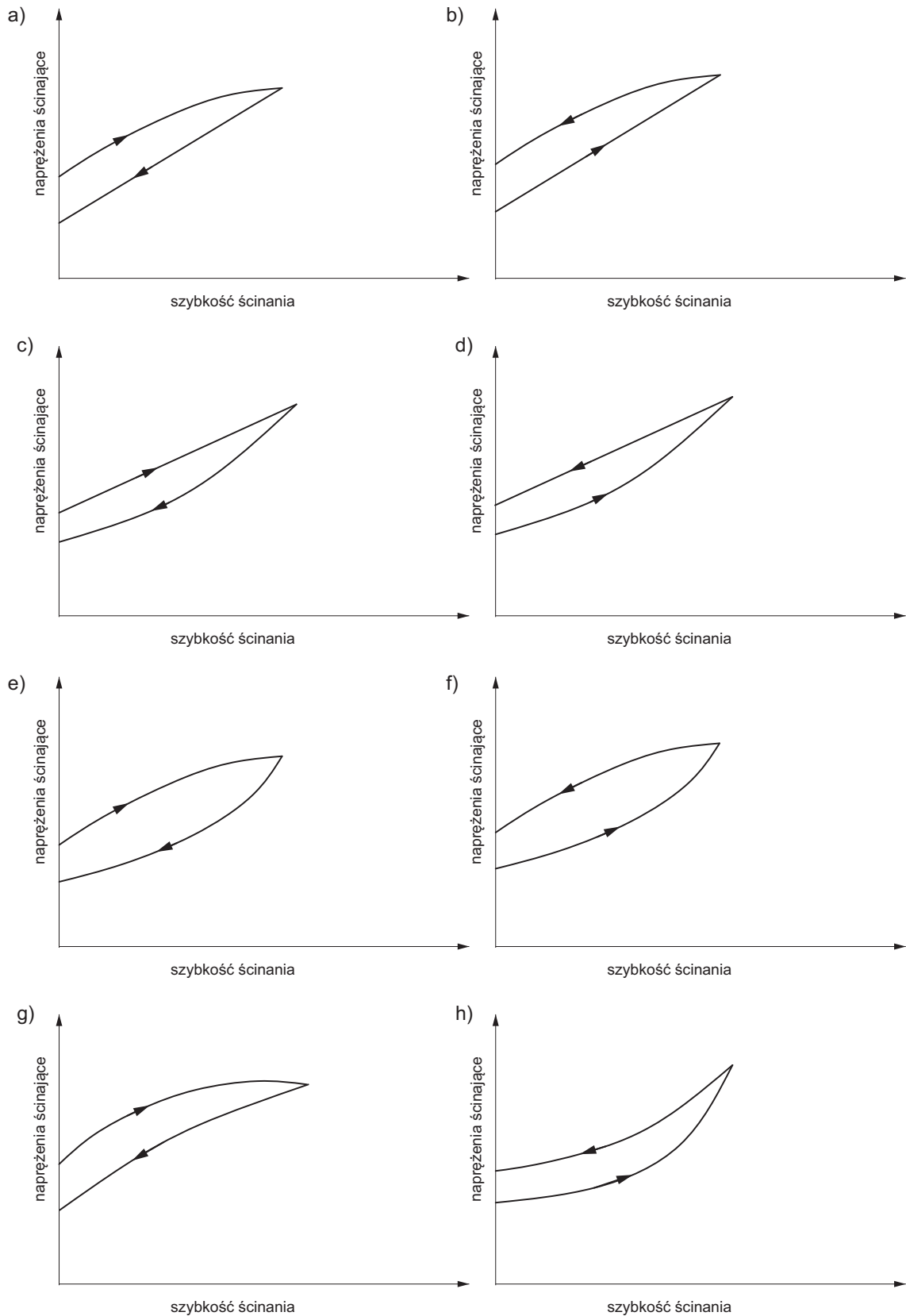
Ogólny podział płynów przedstawiono na rysunku 1.8. Płyny nienewtonowskie to układy niejednorodne o złożonej strukturze wewnętrznej. Zwykle dzieli się je na dwie grupy: płyny reostabilne (rys. 1.9), których właściwości reologiczne nie zależą od czasu ścinania oraz płyny reologicznie niestabilne (rys. 1.10), których właściwości reologiczne zmieniają się w czasie.



Rysunek 1.8. Ogólny podział płynów ze względu na właściwości reologiczne [73]



Rysunek 1.9. Krzywe płynięcia płynów reostabilnych: niewykazujące granicy płynięcia: 1 - płyn newtonowski, 2 - płyn rozrzedzany ścinaniem, 3 - płyn zagęszczany ścinaniem; wykazujące granicę płynięcia: 4 - płyn plastyczno-lepkie, 5, 6 - nieliniowe płyny plastyczno-lepkie [38, 73]



Rysunek 1.10. Krzywe płynięcia płynów reoniestabilnych (*a*) tiksotropia; (*b*) antytiksotropia; (*c*) reopeksja; (*d*) antyreopeksja; (*e*) tiksotropo-reopeksja; (*f*) antyreopeksjo-antytiksotropia; (*g*) tiksotropo-antytiksotropia; (*h*) antyreopeksjo-reopeksja [180]

Podział płynów reologicznie niestabilnych jest oparty na liniowym, czyli newtonowskim przebiegu równowagowej krzywej płynięcia przy wzrastającej lub przy malejącej szybkości ścinania [180].

1.3.2. Modele reologiczne

Do dzisiaj powstało wiele prac, w których autorzy podjęli się opisu matematycznego krzywych płynięcia płynów, za pomocą matematycznych modeli reologicznych. Jednym z najprostszych modeli matematycznych opisujących krzywe płynięcia (rys. 1.9) płynu newtonowskiego (krzywa płynięcia 1), rozrzedzanego ścinaniem (krzywa płynięcia 2) i zagęszczanego ścinaniem (krzywa płynięcia 3), jest model potęgowej Ostwalda-de Waele'a:

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n, \quad (1.5)$$

gdzie:

k – wskaźnik (współczynnik) konsystencji ($Pa \cdot s^n$),

n – wskaźnik płynięcia (-).

W przypadku płynów rozrzedzanych ścinaniem (krzywa płynięcia 2) wykładnik potęgi jest mniejszy od 1, a jego lepkość pozorna (η') wynosi:

$$\eta' = \frac{k}{(\dot{\gamma})^{n-1}}. \quad (1.6)$$

Natomiast dla $n > 1$ (krzywa płynięcia 3) płyn jest zagęszczany ścinaniem, a dla $n = 1$ zależność opisuje krzywa płynięcia 1 przedstawiająca płyn newtonowski.

Wadą tego modelu jest fakt, że współczynnik k zmienia się nie tylko ilościowo, ale również jakościowo. Parametry n i k mają sens fizyczny tylko wówczas, gdy rozpatrywane są łącznie. Dodatkowo według równania (1.6) lepkość pozorna (η_0) dąży do nieskończonej wartości, gdy szybkość ścinania dąży do zera i odwrotnie lepkość pozorna η_∞ dąży do zera, gdy szybkość ścinania dąży do nieskończoności - co jest sprzeczne z wynikami doświadczalnymi [104].

Model Ostwalda-de Waele'a (1.5) jest najczęściej stosowanym modelem do opisu płynów reostabilnych bez granicy płynięcia (krzywe płynięcia 1 - 3, na rys. 1.9). Model ten jest również wykorzystany do opisu właściwości reologicznych zaczynów cementowych. Między innymi został wykorzystany do obliczenia parametrów reologicznych zawiesiny ettringitu, syntezowanego poprzez zmieszanie wodorotlenku wapnia i siarczanu

glinu [204]. Autorzy tej pracy stwierdzili, że model dobrze opisuje krzywe płynięcia zawiesiny ettringitu.

Najprostszym modelem reologicznym opisującym krzywe płynięcia nieliniowych płynów plastycznolepkich (krzywe płynięcia 5 i 6, na rys. 1.9), jest model Herschela-Bulkley'a:

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n, \quad (1.7)$$

gdzie:

τ_y – granica płynięcia (Pa),

k – współczynnik konsystencji ($Pa \cdot s^n$),

n – wskaźnik płynięcia, wykładnik potęgowy (-),

Wartości τ_y , k i n są parametrami reologicznymi, które wyznacza się doświadczalnie. Model ten stosowany był na przykład w pracy [106] do wyznaczenia parametrów reologicznych zaczynów wapiennych.

Casson zaproponował do opisu krzywych płynięcia (krzywe płynięcia 5 i 6, na rys. 1.9) równanie w postaci:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_y} + \sqrt{\eta_{p2}\dot{\gamma}}, \quad (1.8)$$

gdzie:

τ_y – granica płynięcia (Pa),

η_{p2} – lepkość plastyczna ($Pa \cdot s$).

Dla niektórych przypadków model Cassona z wykładnikiem potęgi 0,5, nie opisuje zadowalająco doświadczalnie wyznaczone krzywe płynięcia. Dlatego też wprowadzono uogólniony model Cassona:

$$\tau^{\frac{1}{n}} = \tau_y^{\frac{1}{n}} + (\eta_{p2}\dot{\gamma})^{\frac{1}{n}}, \quad (1.9)$$

gdzie:

n – wykładnik potęgowy (-).

Płyn reostabilny z granicą płynięcia, reprezentowany przez krzywą płynięcia 4 (rys. 1.9), to płyn Bingham'a opisany równaniem:

$$\tau = \tau_y + \eta_p\dot{\gamma}, \quad (1.10)$$

gdzie:

η_p – lepkość plastyczna ($Pa \cdot s$).

Równanie Binghama (1.10) było używane między innymi przez Tattersall'a i Banfilla, światowych autorytetów w zakresie reologii zaczynów cementowych i mieszanek betonowych [193], do opisu zachowania się zawieszin cementowych przy niskich szybkościach ścinania.

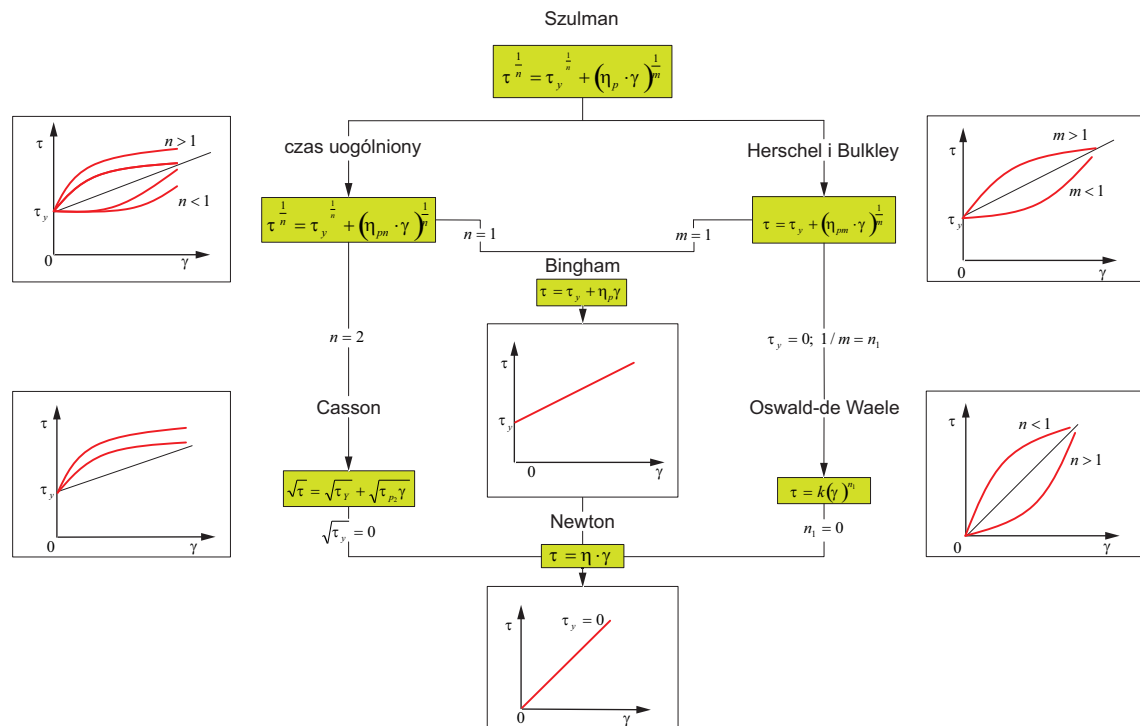
Na podstawie analizy dużej liczby danych reometrycznych różnych autorów, Szulman zaproponował uogólniony model krzywych płynięcia:

$$\tau^{\frac{1}{n}} = \tau_y^{\frac{1}{n}} + (\eta_{p2}\dot{\gamma})^{\frac{1}{m}}, \quad (1.11)$$

gdzie:

n, m – bezwymiarowe wielkości, parametry modelu (-).

Zaletą tego modelu (1.11) jest to, że stanowi uogólnienie wielu modeli płynów reostabilnych, bez i z granicą płynięcia. Związek uogólnionego modelu Szulmana z innymi modelami przedstawiono na rysunku 1.11.



Rysunek 1.11. Związek uogólnionego modelu Szulmana z innymi matematycznymi modelami reologicznymi płynów reostabilnych [104]

W celu lepszego opisu właściwości reostabilnych płynów liczni autorzy proponowali stosowanie matematycznych modeli reologicznych o bardziej złożonej budowie, które przedstawiono tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Matematyczne modele reologiczne opisujące zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla płynów reostabilnych [104]

nazwa modelu	parametry reologiczne	postać matematyczna
Ellis [38]	A, B, α	$\tau = \frac{1}{A + B\tau^{\alpha-1}}\dot{\gamma}$ (1.12)
De Haven [187]	η_0, C, n	$\tau = \frac{\eta_0}{1 + C\tau^n}\dot{\gamma}$ (1.13)
Prandtl-Eyring [187]	A, B	$\tau = A \arcsin h\left(\frac{1}{B}\dot{\gamma}\right)$ (1.14)
Powell-Eyring [187]	A, B, C	$\tau = C\dot{\gamma} + \frac{1}{B} \arcsin h\left(\frac{1}{A}\dot{\gamma}\right)$ (1.15)
Reiner-Philippoff [187]	η_0, η_∞, A	$\tau = \left(\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\tau}{A}\right)^2}\right)\dot{\gamma}$ (1.16)
Sisko [186]	A, B, n	$\tau = A\dot{\gamma} + B(\dot{\gamma})^n$ (1.17)
Robertson-Stiff [98]	A, B, C	$\tau = A(\dot{\gamma} + B)^C$ (1.18)
Eyring [54]	a, b	$\tau = a \sinh^{-1}(b\dot{\gamma}),$ (1.19)
Vom Berg [205]	b, c, τ_y	$\tau = \tau_y + b \sinh^{-1}\left(\frac{\dot{\gamma}}{c}\right)$ (1.20)
Williamson [213]	τ_∞, τ_f	$\tau = \tau_\infty\dot{\gamma} + \tau_f \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma} + \Gamma}$ (1.21)
Zmodyfikowany Bingham [215]	c, η_p	$\tau = \tau_y + \eta_p\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2$ (1.22)
De Kee [215]	α, η_p, τ_y	$\tau = \tau_y + \eta_p\dot{\gamma} + e^{\alpha\dot{\gamma}}$ (1.23)
Yahia i Khayat [215]	τ_y, η_p, A	$\tau = \tau_y + 2\sqrt{\tau_y\eta_p\dot{\gamma} + e^{A\dot{\gamma}}}$ (1.24)
Shangraw-Grim-Mattocks [185]	$\alpha_1, \alpha_2, \tau_y, \eta_\infty$	$\tau = \tau_y + \eta_\infty\dot{\gamma} + \alpha_1[1 - \exp^{-\alpha_2\dot{\gamma}}]$ (1.25)

1.3.3. Zaczyny cementowe a modele reologiczne

Znajomość właściwości reologicznych zaczynów cementowych jest niezwykle ważna w technologii wytwarzania materiałów budowlanych na bazie cementu. Liczne prace badawcze dotyczą opisu właściwości reologicznych zaczynów cementowych za pomocą znanych modeli reologicznych.

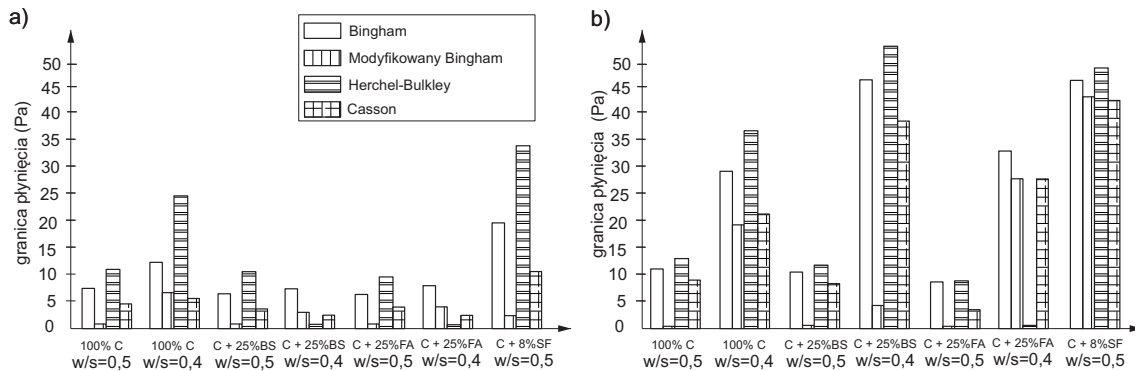
Papo w pracy [157] przeprowadził badania reologiczne zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego i dokonał korelacji uzyskanych krzywych płynięcia z różnymi modelami reologicznymi. Stwierdził, że model Bingham (1.10) daje dobre odwzorowanie wyników badań dla dużych wartości stosunku w/c oraz dla większych wartości szybkości ścinania. Stwierdził, że model Cassona (1.8) daje najlepsze odwzorowanie krzywych płynięcia zaczynów cementowych dla modeli z dwoma parametrami. Natomiast model Shangraw-Grim-Mattocksa (1.25) upraszcza się do modelu Bingham we wszystkich rozważanych przypadkach badanych pracy. Model zaproponowany przez Eyringa (1.19), daje najgorsze dopasowanie do wyników badań doświadczalnych we wszystkich rozważanych przez autora przypadkach.

Dopasowanie modeli Herschel-Bulkley'a (1.7), Sisko'a (1.17) i Robertson-Stiffa (1.18) jest lepsze niż innych modeli z trzema parametrami, takimi jak model: Williamsona, Zmodyfikowany model Bingham i Vom Berga (1.20) [157]. Model Vom Berga wyprowadzono do opisu zachowania się zawieszin cementowych przy dużych wartościach szybkości ścinania (do 380 s^{-1}), rozrzedzanych ścinaniem, przy wysokim stosunku w/c (od 0.40 do 0.80). Model ten, w przeciwieństwie do modelu Eyringa (1.19), poprawniej odwzorowuje wyniki dla niższych szybkości ścinania ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$). Autor [157] podaje, że Lapasin i in. stwierdzili, że model Vom Berga dobrze opisuje zachowanie się zaczynu cementowego. Równanie opracowane przez Von Berga (1.20) zostało również wykorzystane przez Atzeni i in. [9], którzy stwierdzili, że model jest poprawny tylko dla małych wartości szybkości ścinania.

Według autorów pracy [157] model Vom Berga (1.20) i Williamsona (1.21) generalnie daje niezadowalające wyniki do opisu właściwości reologicznych zaczynów cementowych. Parametry modelu Vom Berga są w niektórych przypadkach skorelowane ze sobą i zmieniają się nieregularnie ze zmienianą stosunku w/c .

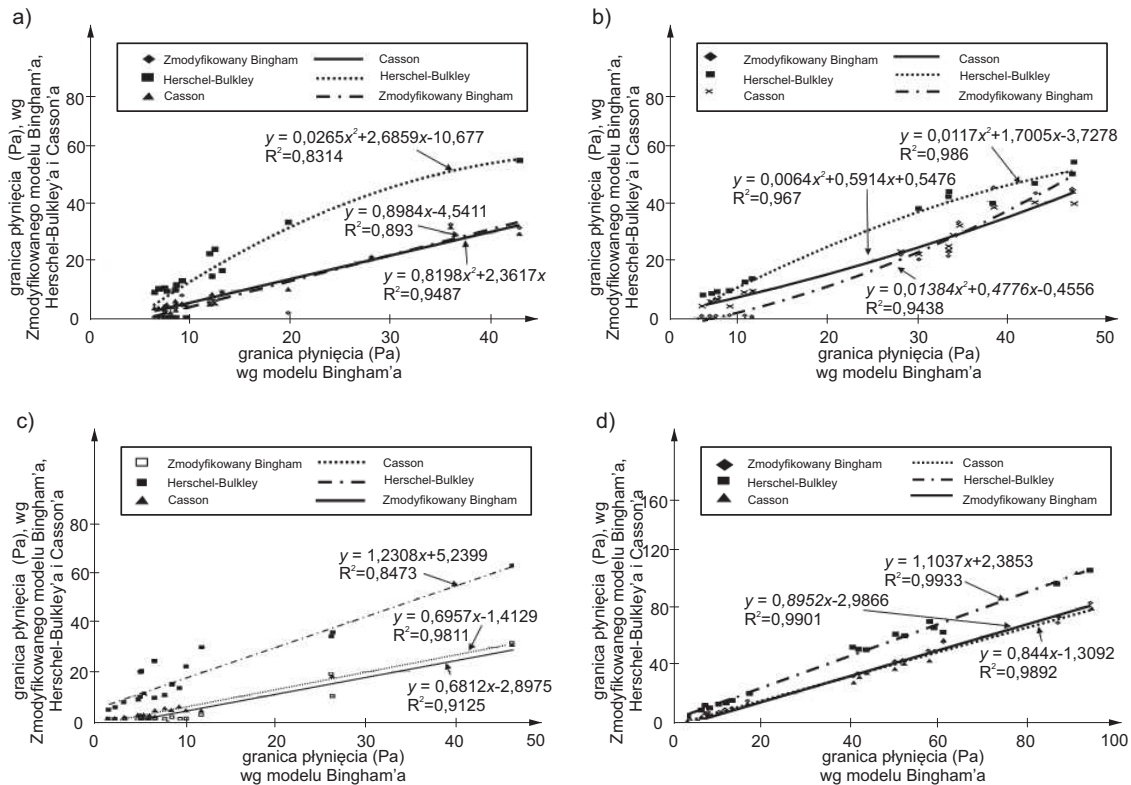
W pracy [146] badano wpływ doboru modelu reologicznego na wyniki uzyskanych parametrów reologicznych zaczynu cementowego. Modele: Bingham (1.10), Zmodyfikowany model Bingham (1.22), Herschel-Bulkley'a (1.7) i Cassona (1.8) wykorzy-

stano do wyznaczenia granicy płynięcia. Lepkość plastyczna została wyznaczona za pomocą modeli: Bingham (1.10), Zmodyfikowanego modelu Bingham (1.22) i Cassona (1.8), natomiast za pomocą modeli: Williamsona (1.21) i Sisko'a (1.17) wyznaczono lepkość graniczną przy bardzo dużej i bardzo małej szybkości ścinania. Zaobserwowano, że parametry reologiczne zaczynów cementowych zmieniają się wraz ze zmianą geometrii układu pomiarowego i modeli reologicznych zastosowanych do obliczeń (rys. 1.12). Granica płynięcia i lepkość plastyczna obliczona dla krzywych płynięcia zaczynów cementowych przy użyciu różnych modeli reologicznych uzyskuje różne wartości, a dokładność dopasowania krzywych płynięcia do różnych modeli, wyrażona przez błąd standardowy, znacznie się różni. Autorzy podkreśli, że wyniki reologiczne pochodzące z różnych źródeł są trudne do analizy i należałoby ustandaryzować metodę badań reologicznych [146].



Rysunek 1.12. Wartość granicy płynięcia obliczonej przy wykorzystaniu różnych modeli reologicznych dla zaczynów cementowych z różnymi dodatkami mineralnymi, przy różnym stosunku w/s . Badania w rometrze rotacyjnym: (a) o współosiowych cylindrach; (b) mieszadło łopatkowe-cylinder [146]

W pracy [172] badano wpływ rodzaju przyjętego modelu reologicznego na uzyskane wartości wyznaczonych parametrów reologicznych zaczynów cementowych badanych w reometrze o różnej geometrii układu pomiarowego (rys. 1.13). Autorzy stwierdzili, że rodzaj korelacji (liniowy, paraboliczny, logarytmiczny lub wykładniczy) między wartościami parametrów reologicznych zaczynów cementowych, obliczonych za pomocą różnych modeli reologicznych, zależy od typu geometrii układu pomiarowego. Na przykład korelacja pomiędzy wartościami granicy płynięcia wyznaczonej wg modelu Bingham, a wyznaczonej wg modeli: Zmodyfikowanego modelu Bingham, Herschel-Bulkley'a i Cassona jest liniowa dla układu pomiarowego płytka-płytko, natomiast dla układu pomiarowego mieszadło łopatkowe-cylinder korelacja jest paraboliczna [172].



Rysunek 1.13. Korelacje pomiędzy granicą płynięcia wyznaczoną wg modelu Bingham'a, a wyznaczoną wg modeli: Zmodyfikowanego modelu Bingham'a, Herschela-Bulkley'a i Cassona, dla zaczynu cementowego poddanego badaniu w reometrze: (a) o współosiowych cylindrach; (b) mieszadło łopatkowe-cylinder; (c) płytka-płytko gładka; (d) płytka-płytko ząbkowana [172]

Autorzy pracy [177], stwierdzili że model Herschel-Bulkley'a nie odwzorowuje odpowiednio właściwości reologicznych badanych zaczynów cementowych, które nie wykazują wyraźnej granicy płynięcia.

Yahia i Khayat [215] ocenili efektywność zastosowania różnych modeli reologicznych, w celu obliczenia granicy płynięcia zaczynów cementowych zawierających dodatki mineralne i domieszki chemiczne, dla $w/s = 0,4$, przy uwzględnieniu modeli: Bingham'a (1.10), Cassona (1.8), Herschel-Bulkley'a (1.7) i De Kee'a (1.23) oraz modelu zaproponowanego przez Yahia i Khayata (1.24). Stwierdzili oni, że zastosowanie modelu Bingham'a daje wyższe wartości granicy płynięcia, niż uzyskane przy stosowaniu innych modeli. Najniższą wartość granicy płynięcia dla wszystkich badanych zaczynów uzyskano przy zastosowaniu modelu Herschela-Bulkley'a. Generalnie modele Cassona (1.8) i De Kee'a (1.23) dały porównywalne wyniki granicy płynięcia zaczynów cementowych z dodatkiem pyłów krzemionkowych, natomiast w przypadku zaczynów cementowych z żużlem wielkopieczowym, uzyskano porównywalne wartości granicy płynięcia dla wszystkich zastosowanych modeli reologicznych.

W pracy [216] oceniono zastosowanie modeli: Bingham (1.10), Cassona (1.8), Herschela-Bulkley'a (1.7), Eyringa (1.19), Robertsona-Stiffa (1.18), De Kee'a (1.23) i Vom Berga (1.20) do opisu zachowań reologicznych zapraw cementowych zawierających domieszkę zwiększającą lepkość. Stwierdzili, że modele De Kee'a, Robertsona, Herschel-Bulkley'a i Cassona umożliwiają lepsze dopasowanie do krzywych płynięcia zapraw cementowych bez dodatków mineralnych z dużą ilością domieszki zwiększającej lepkość, natomiast model Bingham uzyskuje najgorsze dopasowanie.

Na podstawie powyższego przeglądu literatury można stwierdzić, że jest wiele modeli reologicznych stosowanych do opisu właściwości płynów. Jednak do opisu właściwości reologicznych zaczynów cementowych najczęściej w praktyce wykorzystywane są modele: Bingham, Herschela-Bulkley'a, Cassona i Ostwalda-de Waele'a.

1.4. Czynniki wpływające na właściwości reologiczne zaczynów cementowych

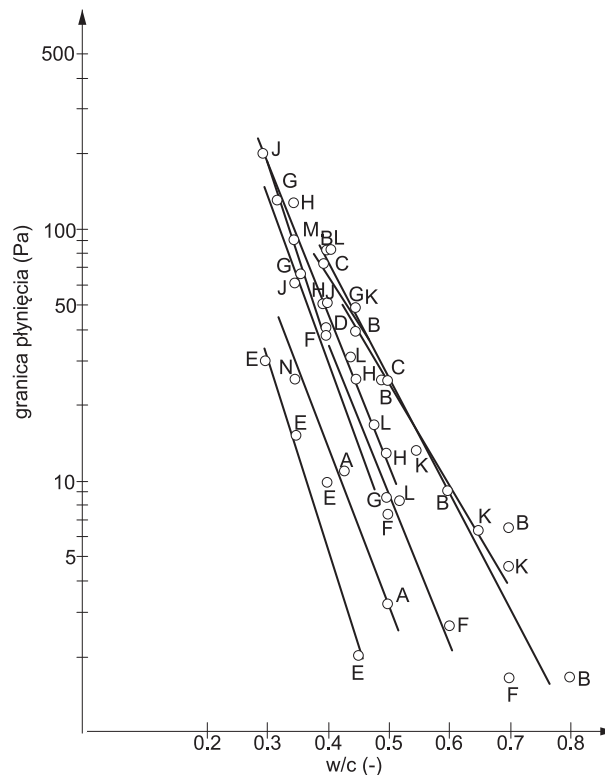
1.4.1. Stosunek wodno-cementowy

Opis zachowania reologicznego zaczynów cementowych jest trudny do jednoznacznego określenia, ponieważ wyniki badań właściwości reologicznych zaczynów cementowych zależą od wielu czynników. Należą do nich, przede wszystkim stosunek wodno-cementowy (w/c), jak również powierzchnia właściwa cementu (związana z jego rozdrobnieniem), skład mineralny cementu, obecność dodatków mineralnych i domieszek chemicznych - w szczególności superplastyfikatorów (SP), warunki wykonania badania, w tym temperatura otoczenia, sposób i czas pomiaru, licząc od momentu dodania cementu do wody [71].

Zaczyny cementowe mogą wykazywać różne właściwości reologiczne, pozwalające zaliczyć je do cieczy newtonowskich lub nienewtonowskich, rozrzedzanych lub zagęszczanych ścinaniem [42, 209, 215].

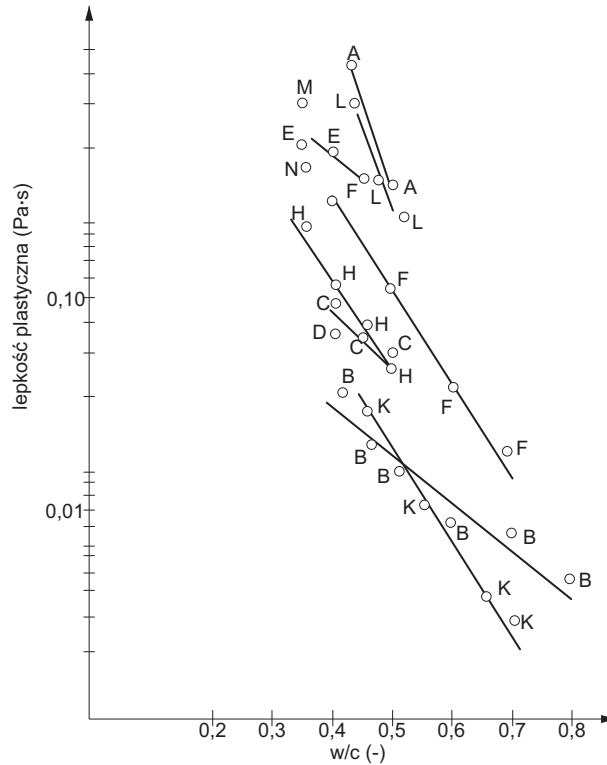
Znaczący wpływ stosunku wodno-cementowego (w/c) na właściwości reologiczne zaczynów cementowych został wykazany m.in. przez [40, 42, 191, 214]. Oczywistym jest fakt, że zwiększenie stosunku wodno-cementowego w zaczynie cementowym powoduje zwiększenie upłynnienia, a tym samym zmniejszenie wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Analizę wyników badań wpływu w/c na wartości parametrów reolo-

gicznych prowadzonych przez różnych autorów (rys. 1.14 i 1.15) przedstawili w swojej pracy Tattersall i Banfill [193].



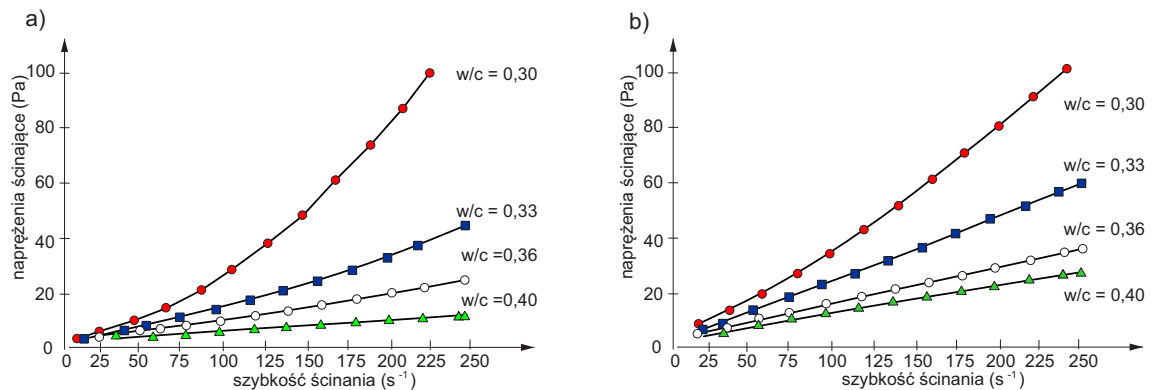
Rysunek 1.14. Wpływ stosunku w/c na granicę płynięcia zaczynów cementowych (dane różnych autorów) [193]

Wyniki badań wpływu stosunku w/c na parametry reologiczne zaczynów cementowych nieprzypadkowo zostały naniesione na wykres w skali logarytmiczno-liniowej (rys. 1.14 i 1.15). Obserwuje się, że zarówno w przypadku granicy płynięcia, jak i lepkości plastycznej, zależność tych parametrów w funkcji stosunku w/c jest w przybliżeniu liniowa. Należy zwrócić uwagę na duży rozrzut wyników badań reologicznych dla tego samego stosunku w/c , podawanych przez różnych autorów. Na przykład dla stosunku w/c równego 0,45 wartość granicy płynięcia różni się nawet 20-krotnie. Tak duża różnica nie może być spowodowana jedynie zmiennością składu chemicznego poszczególnych cementów, gdyż wszystkie badane cementy były cementami przemysłowymi. Świadczy to o tym, że musiały istnieć różnice w technice pomiarowej, a także może to być wpływ innych czynników, takich jak: przygotowanie próbki, różna temperatura otoczenia [12].

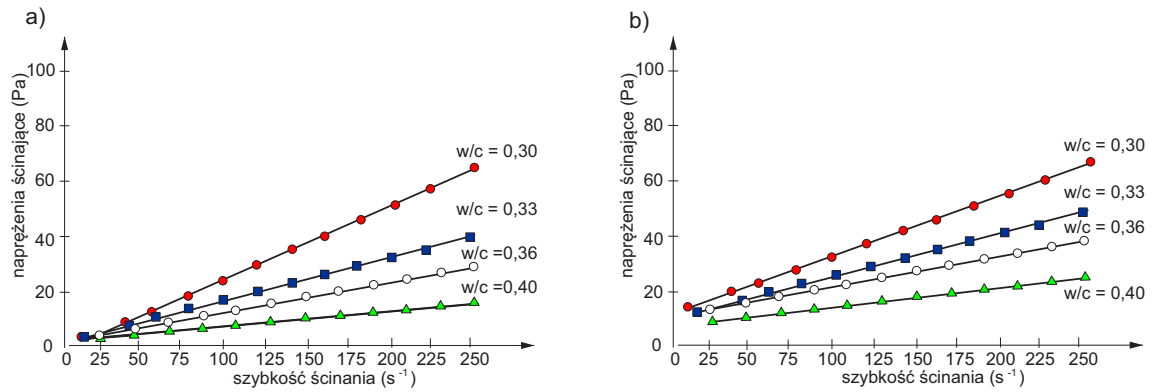


Rysunek 1.15. Wpływ stosunku w/c na lepkość plastyczną zaczynów cementowych (dane różnych autorów) [193]

Badania reologiczne przeprowadzone przez Yahia [214] na zaczynach cementowych z dwóch różnych cementów (cementu portlandzkiego i cementu o niskim ciepłe hydratacji) z dodatkiem dwóch różnych superplastyfikatorów: na bazie sulfonianu polinaftalenowego (*PNS*) oraz eteru polikarboksyłowego (*PCE*), przy różnym stosunku w/c , w zakresie od 0,3 do 0,4 wykazały, że we wszystkich rozpatrywanych przypadkach wartości parametrów reologicznych maleją wraz ze wzrostem w/c (rys. 1.16 i 1.17).



Rysunek 1.16. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych wykonanych z cementu portlandzkiego, przy różnym stosunku w/c i dodatku superplastyfikatora na bazie: (a) eteru polikarboksyłowego (*PCE*); (b) sulfonianu polinaftalenowego (*PNS*) [214]



Rysunek 1.17. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych wykonanych z cementu o niskim ciepłe hydratacji, przy różnym stosunku w/c i dodatku superplastyfikatora na bazie: (a) eteru polikarboksyłowego (*PCE*); (b) sulfonianu polinaftalenowego (*PNS*) [214]

W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie wytwarzaniem cementu belitowego, w celu zmniejszenia zużycia energii i wpływu produkcji cementu na środowisko. Yahia i Tanimura [217] wykonali badania reologiczne zaczynów z cementu belitowego, przy różnym stosunku w/c w zakresie od 0,30 do 0,36. Autorzy wykazali, że również w tym przypadku, wartości parametrów reologicznych maleją ze wzrostem w/c .

Przedstawione powyżej wyniki badań reologicznych zaczynów cementowych jednoznacznie wskazują, że stosunek w/c zaczynu cementowego ma duży wpływ na wartości parametrów reologicznych, niezależnie od rodzaju cementu, jego składu chemicznego oraz obecności domieszek chemicznych.

1.4.2. Uziarnienie cementu

Kolejnym istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości reologiczne zaczynów cementowych jest rozdrobnienie cementu. Wyznacznikiem stopnia rozdrobnienia cementu może być jego powierzchnia właściwa. Duża powierzchnia właściwa cementu wskazuje na dużą zawartość cząstek drobnych. Należy zauważyć, że zwiększenie stopnia rozdrobnienia cementu powoduje wzrost granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynu (tab. 1.4) [41].

Tabela 1.4. Wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynów cementowych z cementów o różnej powierzchni właściwej [41]

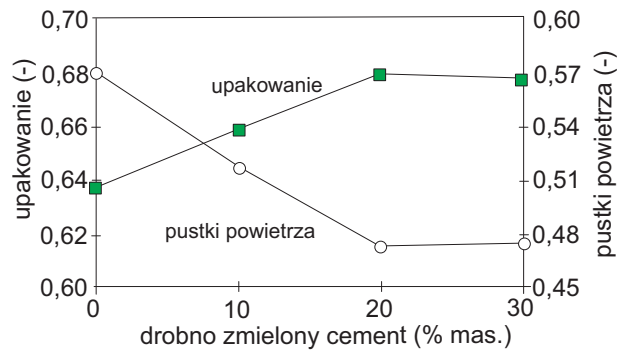
parametr reologiczny	czas badania (<i>min</i>)	powierzchnia właściwa wg Blaine'a	
		360 m^2/kg	540 m^2/kg
granica płynięcia (Pa)	10	67	121
	30	81	145
lepkość plastyczna ($Pa \cdot s$)	10	0,58	1,70
	30	0,75	2,22

Badania przeprowadzone przez Grzeszczyk i Lipowskiego [77] wykazały, że największy wpływ na wartości parametrów reologicznych ma zawartość najdrobniejszych frakcji w cemencie. Prowadzone badania na cementach z różną zawartością popiołu lotnego wykazały, że sumaryczna zawartość najdrobniejszych cząstek w cemencie charakteryzuje parametry reologiczne lepiej, niż powierzchnia właściwa wg Blaine'a.

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na upłynnienie zaczynu cementowego jest upakowanie cząstek w zaczynie, które związane jest z uziarnieniem cementu [36]. Wpływ upakowania cząstek związany jest z faktem, że w zaczynie cementowym dodana woda musi przede wszystkim być wystarczająca do wypełnienia pustych przestrzeni pomiędzy cząstkami stałymi. Nadmiar wody, ponad tą ilość, tworzy warstewki wodne pokrywające cząstki stałe, co w konsekwencji nadaje zaczynowi cementowemu pożądane upłynnienie. Należy zauważyć, że wzrost upakowania cząstek powoduje zmniejszenie objętości pustych przestrzeni do wypełnienia wodą, tak więc przy tym samym stosunku w/c , następuje uwolnienie większej ilości wody i zwiększenie upłynnienia zaczynu cementowego. Gęstość upakowania cząstek w zaczynie cementowym jest ważną cechą wpływającą na właściwości reologiczne i wytrzymałość materiałów na bazie cementu. Możliwość zmniejszenia stosunku w/c wskutek wzrostu upakowania cząstek w zaczynie prowadzi do zwiększenia wytrzymałości materiału [36].

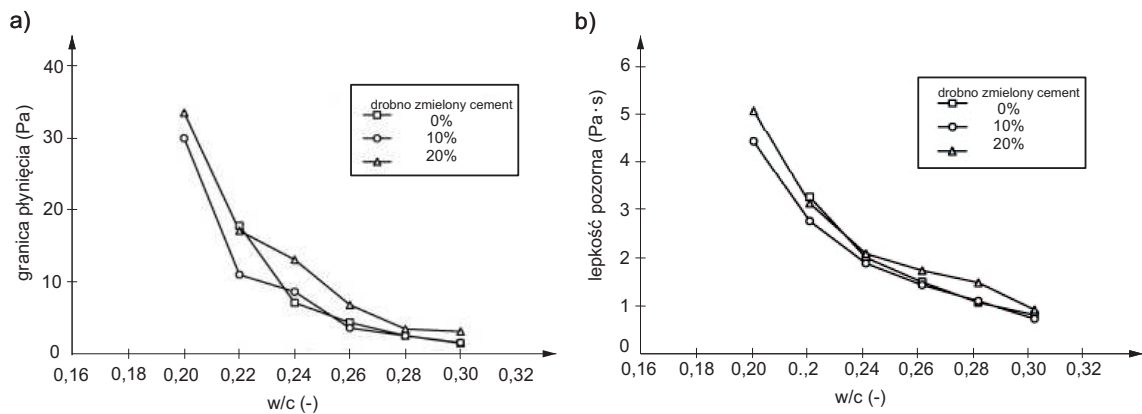
Należy zaznaczyć, że zwiększenie stopnia upakowania cząstek wymaga odpowiedniej gradacji uziarnienia materiału. Oznacza to, że zawartość każdej kolejnej drobniejszej frakcji musi być taka, aby wypełnić jak najszczelniej wolne przestrzenie pomiędzy większymi cząstkami. Zjawisko to jest szczególnie istotne w przypadku betonów z proszków reaktywnych (RPC) [176], dlatego też prowadzone są prace nad uzyskaniem optymalnego uziarnienia składników tego betonu [137].

Wpływ upakowania cząstek zaczynu cementowego na parametry reologiczne badali autorzy pracy [36]. Określili oni parametry reologiczne zaczynu z cementu portlandzkiego o powierzchni właściwej $326 \text{ m}^2/\text{kg}$, następnie stopniowo zwiększali upakowanie cząstek, poprzez dodawanie bardzo drobno zmielonego cementu (*SPC*) o powierzchni właściwej $780 \text{ m}^2/\text{kg}$. Wykres ilości pustek i upakowania cząstek w zależności od ilości dodanego drobno zmielonego cementu przedstawiono na rysunku 1.18.



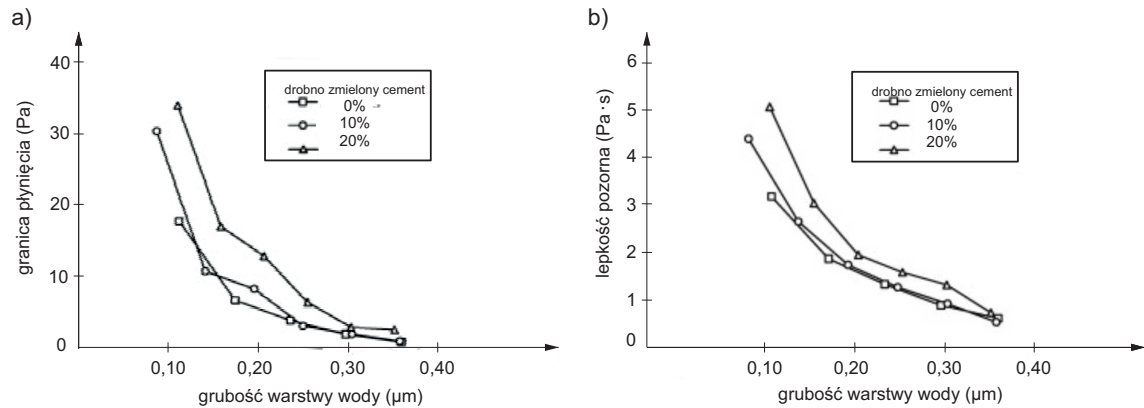
Rysunek 1.18. Wpływ upakowania ziaren cementu na ilość pustek powietrza w zaczynie cementowym [36]

Wyniki badań reologicznych wykazały, że przy stosunku $w/c \geq 0,24$ dodanie drobno zmielonego cementu zwiększa wartość granicy płynięcia i lepkości pozornej, natomiast przy stosunku $w/c \leq 0,22$ powoduje zmniejszenie tych wartości (rys. 1.19).



Rysunek 1.19. Wpływ stosunku w/c , przy różnym upakowaniu ziaren cementu, na wartość: (a) granicy płynięcia; (b) lepkości pozornej [36]

Autorzy powyższej pracy analizowali również wpływ grubości warstwy wody na cząsteczkach cementu na parametry reologiczne (rys. 1.20).



Rysunek 1.20. Wpływ grubości warstwy wody na ziarnach cementu, przy różnym ich upakowaniu, na wartość: (a) granicy płynięcia; (b) lepkości pozornej [36]

Udowodnili oni, że przy tej samej grubości warstwy wody na cząsteczkach cementu dodanie drobno zmielonego cementu zawsze zwiększa wartość granicy płynięcia i lepkości pozornej.

1.4.3. Warunki, sposób i czas pomiaru

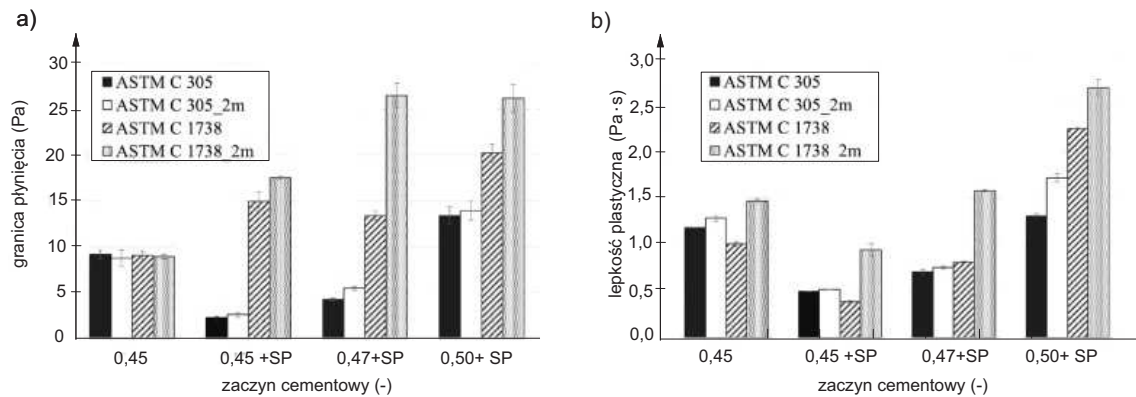
Zmiany zachodzące w zaczynie cementowym, na skutek postępującego procesu hydratacji cementu sprawiają, że na wyniki pomiarów reologicznych w istotny sposób wpływają takie czynniki, jak: historia badanej próbki oraz czas i sposób pomiaru.

Pod pojęciem historia próbki rozumie się procedurę przygotowania próbki, czas dodawania dodatków mineralnych i domieszek chemicznych do cementu, szybkość i sposób mieszania składników, jak również historię zadawanych naprężeń ścinających, poprzedzających badanie właściwe.

Proces mieszania jest jednym z ważniejszych czynników decydujących o właściwościach zaczynu cementowego, jak i mieszanki betonowej. Mieszanie nie tylko homogenizuje składniki zaczynu cementowego i mieszanki betonowej, ale odgrywa również istotną rolę w ich właściwościach reologicznych [89, 218]. Na intensywność mieszania wpływa wiele czynników, w tym, ale nie tylko, rodzaj mieszalnika, prędkość mieszania i czas mieszania [83, 200]. Opublikowano wiele badań dotyczących wpływu intensywności mieszania na właściwości reologiczne mieszanek cementowych [179, 212, 218].

Mieszanie przy dużej szybkości ścinania rozbija aglomeraty cząstek cementu, które powstają na skutek hydratacji cementu. W konsekwencji, wraz ze wzrostem intensywności mieszania obserwuje się spadek wartości parametrów reologicznych [59].

Autorzy pracy [82] zbadali wpływ procedury mieszania na właściwości reologiczne zaczynów cementowych bez i z dodatkiem superplastyfikatora. Dla zaczynów cementowych bez udziału *SP* granica płynięcia i lepkość plastyczna uległy znacznemu zmniejszeniu, wraz ze wzrostem intensywności mieszania. Jednak w obecności superplastyfikatora właściwości reologiczne dobrze zdyspergowanych mieszanek, nie zmieniły się już znacznie (rys. 1.21).



Rysunek 1.21. Wpływ różnych metod przygotowania próbki na właściwości reologiczne [82]

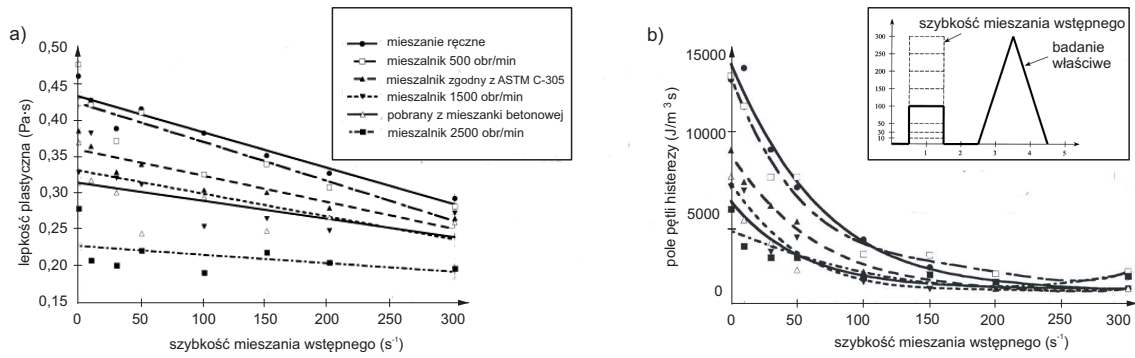
Wpływ procedury badania na wartości parametrów reologicznych zaczynu cementowego badali również autorzy pracy [7]. Próbkę zaczynów były przygotowane do badań reologicznych według 4 procedur: referencyjnej, krótkiej, długiej oraz szybkiego mieszania (tab. 1.5).

Tabela 1.5. Procedury mieszania wykorzystane do badań reologicznych [7]

krok	procedura				wykonywana czynność
	referencyjna	krótka	długa	szybkie mieszanie	
1	30 s	30 s	30 s	30 s	homogenizacja składników zaczynu
2	1 min	30 s	2 min	1 min	dodanie wody
3	1 min	1 min	1 min	1 min	zebranie zaczynu ze ścianek naczynia
4	30 s	30 s	30 s	30 s	mieszanie
5	2 min	1 min	4 min	2 min	dodanie SP
6	30 s	30 s	30 s	30 s	zebranie zaczynu ze ścianek naczynia
7	1 min	1 min	1 min	1 min	mieszanie
czas	6 min	4.5 min	9 min	6 min	

Autorzy stwierdzili, że lepkość plastyczna i granica płynięcia maleje wraz z wydłużeniem czasu mieszania, jak również wraz ze zwiększeniem prędkości mieszania. Wyniki te są zgodne z danymi przedstawionymi w pracy [132], które wykazały, że wydłużenie czasu mieszania powoduje zwiększenie dyspersji cząstek cementu i uwolnienie uwięzionej wody, a w konsekwencji zwiększenie parametrów reologicznych.

Według Williams i in. [212] procedura mieszania ma również wpływ na właściwości tiksotropowe zaczynu cementowego. Zwiększenie szybkości mieszania powoduje zmniejszenie pola pętli histerezy. Autorzy badali właściwości reologiczne zaczynów, stosując sześć różnych sposobów mieszania, w tym ręczne i mechaniczne, z wykorzystaniem różnych mieszalników i przy różnych prędkościach mieszania. Warto podkreślić, że w pracy wykonano badania reologiczne zaczynu pobranego z mieszanki betonowej, w której celowo nie zastosowano kruszywa drobnego. Autorzy analizowali wpływ szybkości mieszania w miazarce przy przygotowaniu zaczynu, jak również wpływ szybkości tzw. mieszania wstępnego w reometrze. Dla każdego sposobu przygotowania zaczynu, wyznaczyli parametry reologiczne dla dziewięciu różnych prędkości mieszania wstępnego w reometrze, w zakresie od 0 do 300 s^{-1} . Wyniki badań lepkości plastycznej oraz pola powierzchni pętli histerezy, wykonane dla różnych procedur przygotowania próbki i różnych szybkości mieszania wstępnego przedstawiono na rysunku 1.22.

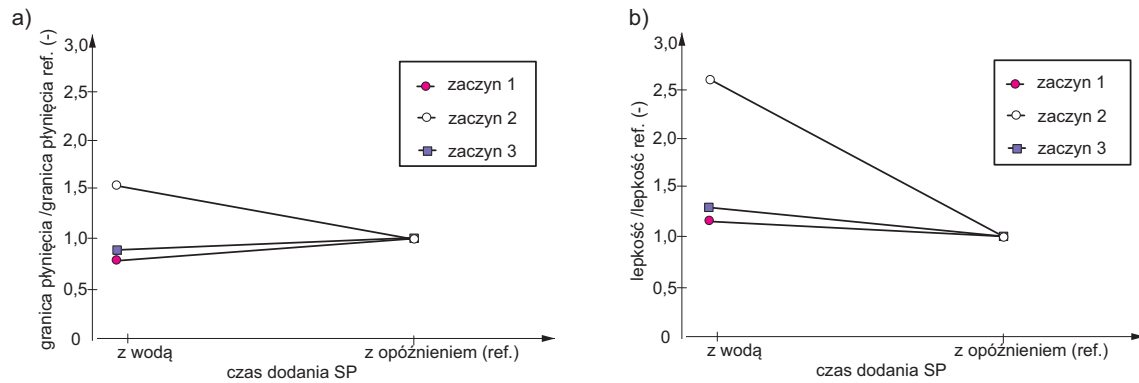


Rysunek 1.22. Wpływ sposobu przygotowania próbki na: (a) lepkość plastyczną; (b) pole powierzchni pętli histerezy [212]

Autorzy stwierdzili, że krzywa płynięcia zaczynu pobranego z mieszanki betonowej charakteryzowała się większym polem powierzchni pętli histerezy, niż pole pętli histerezy dla zaczynu przygotowanego w mieszalniku przy dużej szybkości mieszania wstępnego. Dodatkowo stwierdzono, że dla danej techniki mieszania, pole pętli histerezy maleje wraz ze wzrostem szybkości mieszania wstępnego w reometrze. Wynika stąd, że w czasie mieszania z większą prędkością aglomeraty cząstek cementu ulegają większemu rozbiciu, czyniąc zaczyn bardziej płynnym.

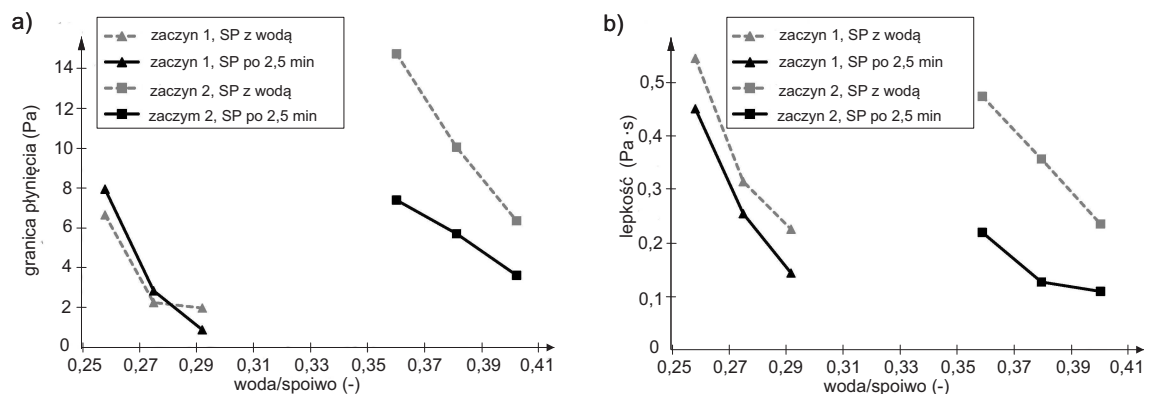
Z danych przedstawionych na rysunku 1.22a wynika również, że zarówno sposób przygotowania składników, jak i szybkość mieszania wstępnego wpływają znacząco na wartość lepkości plastycznej badanego zaczynu cementowego. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem szybkości mieszania wstępnego, wartość lepkości plastycznej maleje w przybliżeniu liniowo. Ponadto, w zależności od sposobu przygotowania i historii wstępnego mieszania próbki w reometrze, uzyskane wartości parametrów reologicznych mogą różnić się nawet trzykrotnie.

Na właściwości reologiczne zaczynów cementowych ma również wpływ kolejność dodawania składników, a szczególnie domieszek upłynniających. W pracy [7] badano wpływ rodzaju i czasu dodania *SP* do zaczynu cementowego (rys. 1.23). Dwa rodzaje superplastyfikatorów dodawane były wraz z wodą, bądź po czasie dwóch minut od dodania spoiwa do wody. Z wyników badań przedstawionych na rysunku 1.23 wynika, że w zależności od momentu dodania domieszki, wartości granicy płynięcia mogą różnić się o 50%, a wartości lepkości plastycznej nawet 2,5-krotnie. Wyniki tych badań są zależne w znacznym stopniu od rodzaju zastosowanego *SP* i obecności dodatków mineralnych w cemencie.



Rysunek 1.23. Wpływ czasu dodania superplastyfiaktora na: (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną [7]

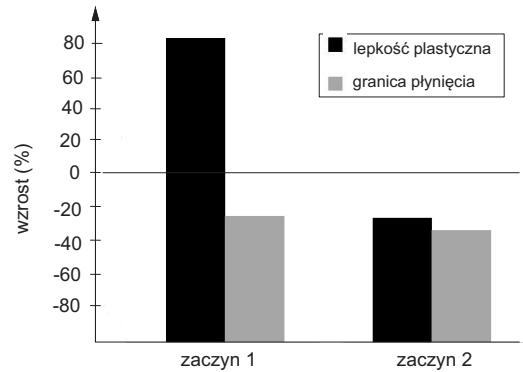
W pracy [6] zbadano wpływ czasu dodania *SP* do zaczynu cementowego na właściwości reologiczne. Przebadano dwa różne składy zaczynu cementowego (zaczyn z dodatkiem wapna oraz zaczyn z dodatkiem pyłu krzemionkowego i popiołu lotnego), przy różnym stosunku wody do spoiwa (w/s), przygotowane zgodnie z dwoma różnymi procedurami. W pierwszej procedurze *SP* dodawano do zaczynu po 2,5 minutach, od dodania wody do cementu, a w drugiej procedurze *SP* dodano wraz z wodą. Wyniki badań granicy płynięcia zaczynów cementowych przedstawiono na rysunku 1.24 a, a lepkości plastycznej na rysunku 1.24 b.



Rysunek 1.24. Wpływ czasu dodania superplastyfiaktora dla dwóch różnych zaczynów cementowych w zależności od stosunku wody do spoiwa (w/s) na: (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną [6]

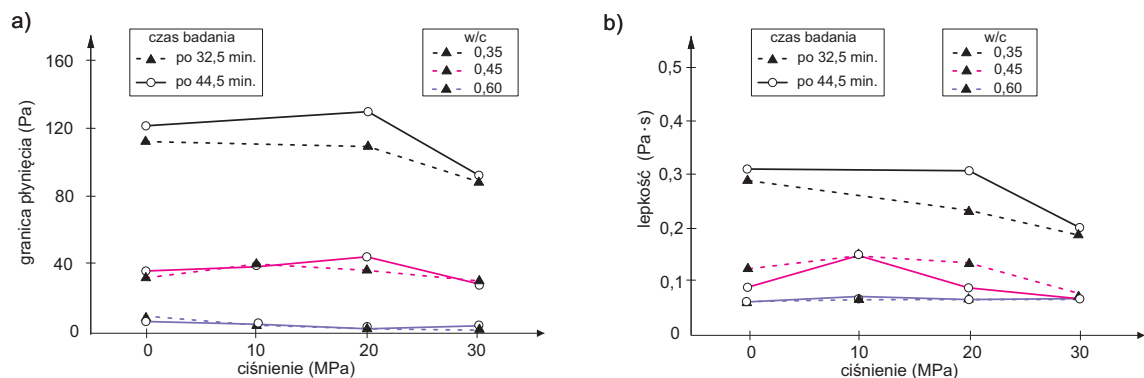
Jak widać z danych przedstawionych na rysunku 1.24, a także wyników badań omówionych w pracy [7], czas dodania *SP* jest ważnym czynnikiem wpływającym na parametry reologiczne zaczynów cementowych. Dla zaczynu cementowego oznaczonego jako zaczyn 2, opóźnione dodanie *SP* powoduje, w większym stopniu niż dla zaczynu oznaczonego jako zaczyn 1, zmniejszenie granicy płynięcia, jak również zmniejszenie lepkości plastycznej.

W powyżej pracy [6] sprawdzano również wpływ procedury dodawania *SP* na stabilność parametrów reologicznych, przy wykorzystaniu cementów z różnych dostaw od tego samego producenta (rys. 1.25). Można zauważyć, że lepkość plastyczna może wzrosnąć prawie dwukrotnie, przy użyciu cementu z różnych dostaw, jeśli *SP* dodawany będzie do wody. Przy opóźnieniu dodania *SP*, lepkość plastyczna i granica płynięcia zmienia się nieznacznie, niezależnie od różnej dostawy cementu.



Rysunek 1.25. Wpływ cementu z różnych dostaw tego samego producenta, na wartość granicy płynięcia i lepkość plastyczną zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora do wody [6]

Kim i in. [108] badali wpływ zmiany ciśnienia na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Badania wykonano w zakresie ciśnień od 0 do 30 MPa. Wyniki badań (rys. 1.26) wykazały, że poniżej w/c równego 0,40, podwyższenie ciśnienia prowadzi do zmian właściwości reologicznych zaczynów cementowych, natomiast przy większych wartościach w/c zmiany ciśnienia nie wpływają na właściwości reologiczne.



Rysunek 1.26. Wpływ ciśnienia na (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną zaczynów cementowych [108]

Na podstawie przedstawionych wyników można przyjąć, że niewielkie zmiany ciśnienia, w zakresie ciśnienia atmosferycznego, nie wpływają zauważalnie na wyniki badań reologicznych zaczynów cementowych.

1.4.4. Dodatki mineralne i domieszki chemiczne

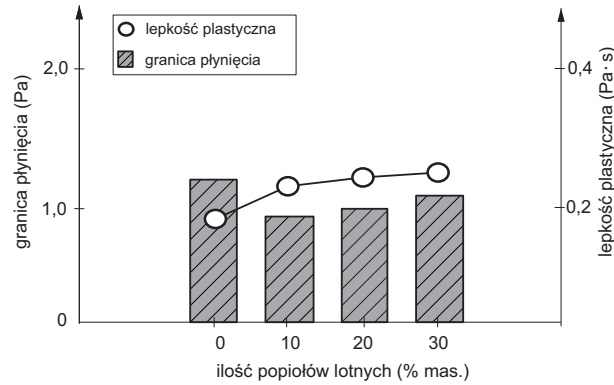
1.4.4.1. Dodatki mineralne

Właściwości reologiczne zaczynów cementowych można w znacznym stopniu modyfikować poprzez zastosowanie dodatków mineralnych i domieszek chemicznych. Pozwalają one na uzyskanie pożądaných właściwości zapraw i betonów, dodatkowo zmniejszając ilość cementu. Skuteczność działania dodatków mineralnych w zaczynie cementowym zależy od wielu czynników. Przede wszystkim należy zaliczyć do nich: rodzaj i ilość dodatku mineralnego, jego stopień rozdrobnienia. Stosowanie cementów bogatych w dodatki o właściwościach pucolanowych jest bardzo ważne, by zapewnić trwałość betonu [120].

Dodatki mineralne i domieszki chemiczne istotnie wpływają na właściwości reologiczne zaczynów cementowych i mieszanek betonowych, jak również na właściwości stwardniałego betonu [55]. Szczególną rolę odgrywają mikro-wypełniacze o znacznym udziale cząstek drobnych, które uszczelniają mikrostrukturę zaczynu cementowego.

Jednym z podstawowych dodatków mineralnych dodawanych do cementu są popioły lotne (*FA*). Norma PN-EN 197-1:2012 [N3] rozróżnia dwa rodzaje popiołów lotnych: krzemionkowe (*V*) i wapienne (*W*). Pierwsze z nich wykazują właściwości pucolanowe, a drugie mogą wykazywać dodatkowo właściwości hydrauliczne.

W pracy [158] badano wpływ popiołów lotnych (*FA*) dodawanych do cementu na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Na podstawie wyników badań reologicznych zaczynów cementowych (rys. 1.27) stwierdzono, że zarówno lepkość plastyczna, jak i granica płynięcia nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem ilości popiołu lotnego w zaczynie. Ponadto zauważono, że zaczyny cementowe z dodatkiem popiołu lotnego charakteryzują się niższą granicą płynięcia, w porównaniu do zaczynów referencyjnych.



Rysunek 1.27. Wpływ popiołów lotnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [158]

Generalnie popioły lotne wpływają na zwiększenie upłynnienia zaczynu cementowego, ponieważ sferyczny kształt ziaren tego dodatku zmniejsza siłę tarcia wśród cząstek cementu. Należy jednak pamiętać, że niespalony węgiel w popiołach lotnych pogarsza urabialność zaczynu cementowego z powodu adsorpcji *SP*. Potwierdziły to wyniki badań zaczynów z dodatkiem popiołów lotnych, zawierających około 4% niespalonego węgla, który powodował zmniejszenie efektu upłynnienia zaczynu cementowego [173].

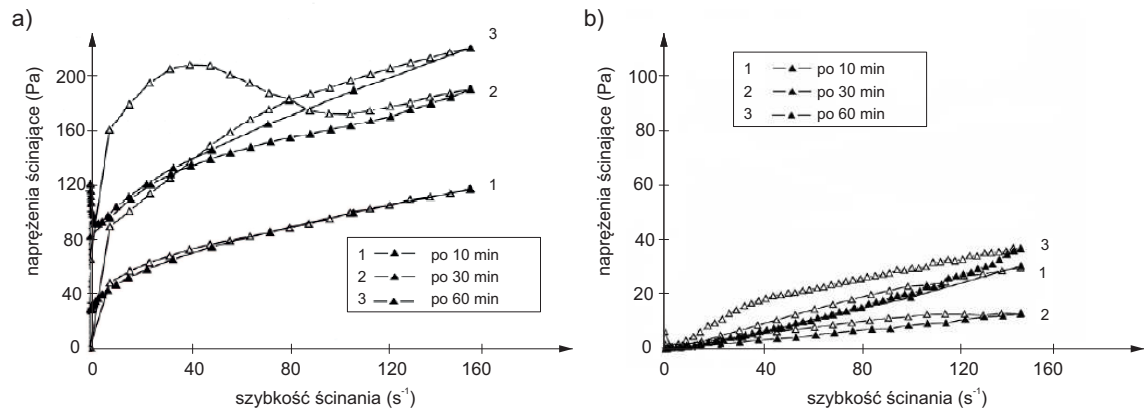
Zdaniem autorów [197] płynność zaczynu cementowego, zawierającego popioły lotne, w krótkim czasie po zmieszaniu cementu z wodą można ocenić przez oszacowanie wskaźnika płynności zawiesiny popiołowej na podstawie zależności:

$$\text{wskaźnik płynności} = \frac{\text{ciężar właściwy} \cdot \text{czynn timer kształtu}}{\text{powierzchnia właściwa} \cdot \text{porowatość}} \quad (1.26)$$

Stwierdzono, że płynność zaczynu cementowego z popiołem lotnym zależy nie tylko od stopnia rozdrobnienia popiołów lotnych, określonych na podstawie powierzchni właściwej popiołów, ale także od kształtu ziaren popiołów i ich porowatości. Zwiększona ilość cząstek kulistych popiołów lotnych w zaczynie wpływa na zwiększenie płynności. Potwierdzono to również w pracy [21].

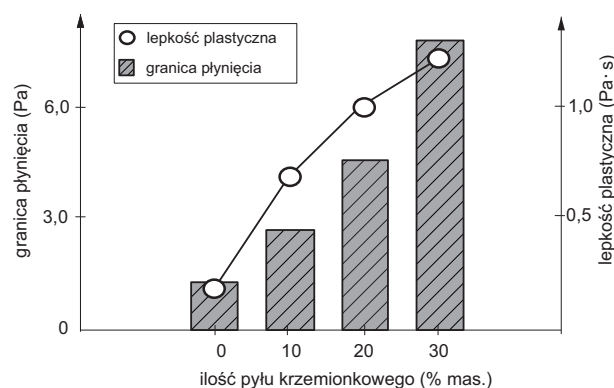
Odmienne właściwości od popiołów lotnych krzemionkowych, mają popioły lotne ze spalania węgla w kotłach fluidalnych (*FBC*) [26]. W pracy [76] przedstawiono wyniki badań reologicznych zaczynów cementowych z dodatkiem popiołów ze spalania w kotłach fluidalnych. Analiza uzyskanych wyników badań reologicznych (rys. 1.28) wykazała, że popioły lotne ze spalania fluidalnego charakteryzują się dużą wodożądnością i znacznym wzrostem parametrów reologicznych, wraz z postępem hydratacji

cementu.



Rysunek 1.28. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych zawierających 20% popiołów lotnych ze spalania w kotłach fluidalnych (a) bez udziału superplastyfikatora; (b) z udziałem superplastyfikatora [76]

Autorzy [158] badali wpływ pyłu krzemionkowego (SF) na właściwości reologiczne zaczynów cementowych (rys. 1.29). Zauważyli, że dodatek ten powoduje duży wzrost granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Jak wiadomo pyły krzemionkowe charakteryzują się bardzo dużym rozdrobnieniem, a w związku z tym bardzo dużą powierzchnią właściwą. Dlatego też ich dodatek do cementu powoduje wzrost granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynu cementowego. Z tego powodu zachodzi konieczność stosowania większej ilości SP w celu uzyskania poprawy upłynnienia zaczynu cementowego.

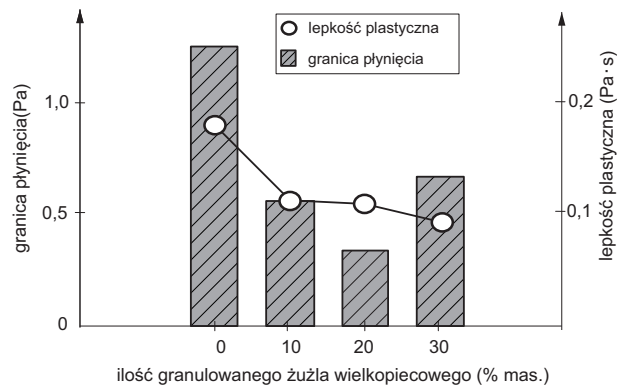


Rysunek 1.29. Wpływ pyłu krzemionkowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [158]

W pracy [117] wykazano wpływ powierzchni właściwej pyłów krzemionkowych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Stwierdzono, że wzrost lepkości zaczynów cementowych na skutek wprowadzenia do cementu 10% pyłów krzemionkowych, zależy od rodzaju pyłu. Pył krzemionkowy o większej powierzchni właściwej wymaga

większej zawartości wody niż dodatek pyłów krzemionkowych o mniejszej powierzchni właściwej.

Badania reologiczne zaczynów cementowych [158], z dodatkiem żużla wielkopieczowego (*BFS*), w ilości do 30% mas. w cemencie wykazały, że lepkość plastyczna zaczynów maleje wraz ze wzrostem zawartości tego dodatku (rys. 1.30). Natomiast granica płynięcia znacząco maleje, dla zawartości żużla wielkopieczowego do 20% mas., następnie przy zakresie 30% mas. żużla wielkopieczowego obserwuje się wzrost granicy płynięcia.

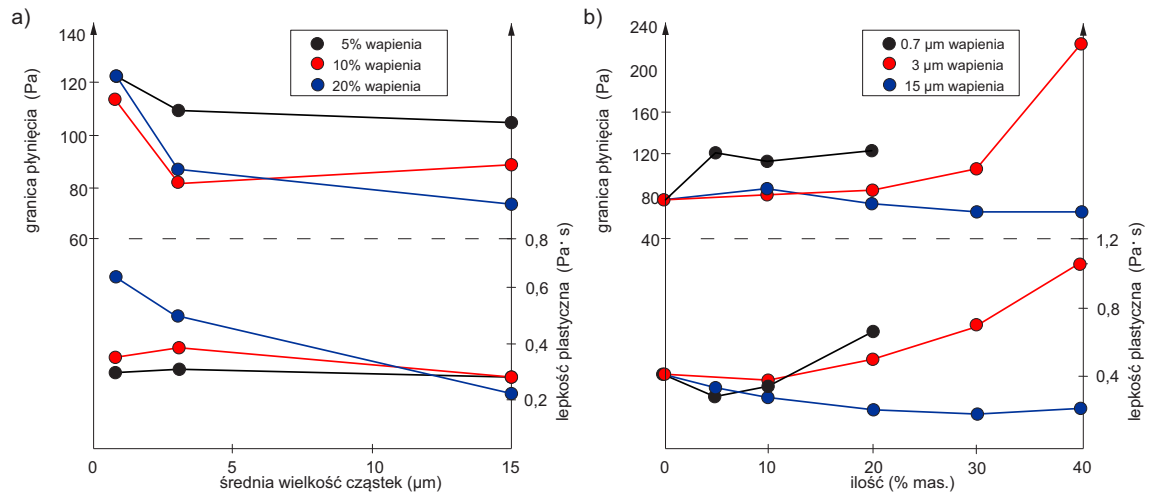


Rysunek 1.30. Wpływ granulowanego żużla wielkopieczowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [158]

Wyniki badań uzyskane przez autorów pracy [74] odnośnie wpływu granulowanego żużla wielkopieczowego w cemencie na właściwości reologiczne zaczynu cementowego są zgodne z wynikami badań przedstawionymi powyżej [158]. Autorzy wykazali, że wzrost ilości granulowanego żużla wielkopieczowego w cemencie, w zakresie od 20% do 80% mas., powoduje zmniejszenie wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynu cementowego.

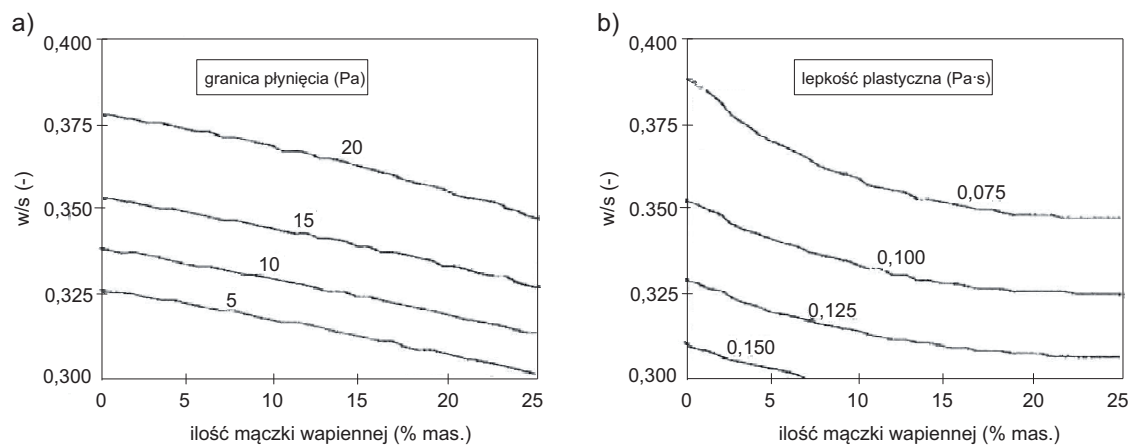
W pracy [199] badano wpływ dodatku wapienia o różnych medianach rozkładu wielkości cząstek, równych $0,7 \mu m$, $3 \mu m$ i $15 \mu m$, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Wapień dodawano w ilości do 40% w stosunku do objętości spoiwa.

Zauważono, że dla zaczynów cementowych z cementów z dodatkiem wapienia, o większej średniej wielkości cząstek ($15 \mu m$), obserwuje się zmniejszenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej (1.31a). Wraz ze zwiększeniem ilości wapienia, obserwuje się zwiększenie wartości parametrów reologicznych, z wyjątkiem wapienia o średniej wielkości cząstek $15 \mu m$ (rys. 1.31b).



Rysunek 1.31. Wpływ: (a) rozmiaru wielkości cząstek wapienia i (b) ilości wapienia w zaczynie na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [199]

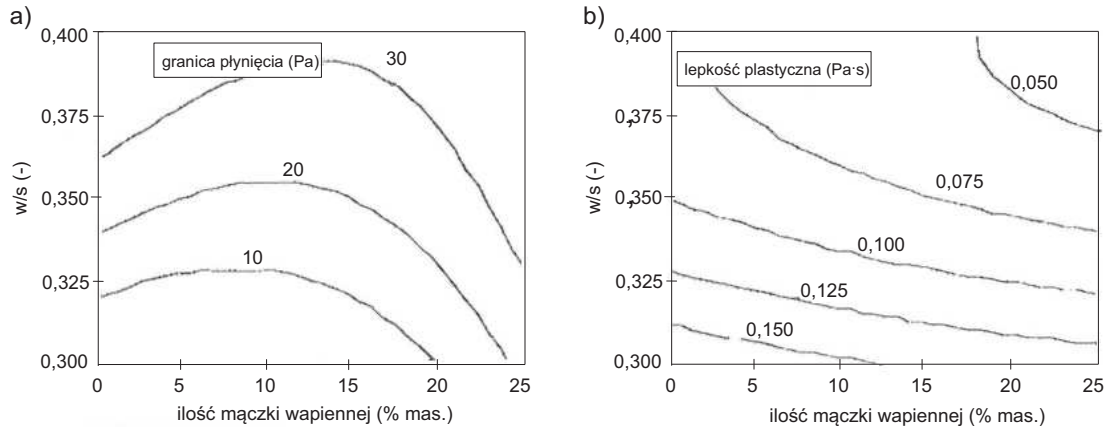
Autorzy pracy [145] badali wpływ dodatku mączki wapiennej (o średniej wielkości ziaren równej $3 \mu m$) do cementu, w obecności superplastyfikatora na bazie naftalenosulfonianu, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Superplastyfikator dodawany był w takiej ilości, by zachować jednakową konsystencję zaczynów cementowych. Stwierdzono, że granica płynięcia maleje wraz ze zmniejszeniem stosunku w/s (rys. 1.32). Natomiast zwiększenie ilości mączki wapiennej powoduje wzrost granicy płynięcia.



Rysunek 1.32. Wpływ mączki wapiennej na: (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną zaczynów cementowych [145]

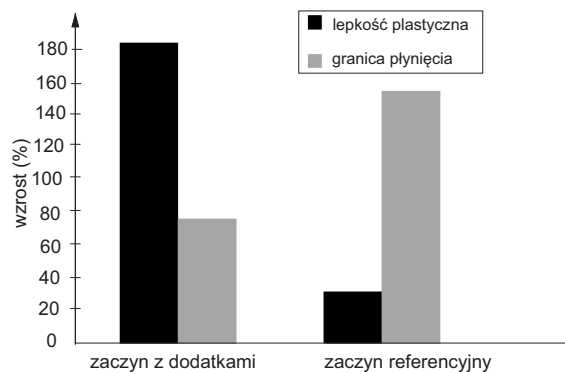
Autorzy określili również wpływ mączki wapiennej na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem 10% mas. pyłu krzemionkowego (rys. 1.33). W takim układzie, wraz ze wzrostem zawartości mączki wapiennej do około 10% (w zależności od stosunku w/s), stwierdzili spadek granicy płynięcia. Przy zawartości wapienia

w cemencie powyżej 10% mas., obserwowali wzrost granicy płynięcia. Natomiast lepkość plastyczna malała wraz ze wzrostem zawartości dodatku mączki wapiennej, w całym badanym zakresie (do 25% mas. mączki w cemencie).



Rysunek 1.33. Wpływ mączki wapiennej i 10% mas. pyłu krzemionkowego na (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną zaczynów cementowych [145]

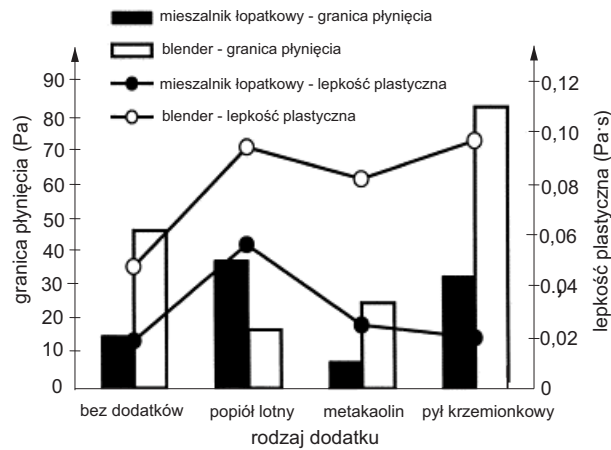
W pracy [6] zbadano wpływ dodatku popiołów lotnych i pyłu krzemionkowego w cemencie, w obecności superplastyfikatora, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Stwierdzono zmniejszenie się granicy płynięcia zaczynów cementowych z dodatkami i wzrost lepkości plastycznej w porównaniu do zaczynu cementowego bez dodatków (rys. 1.34).



Rysunek 1.34. Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia zaczynów z dodatkiem popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego w porównaniu do zaczynu bez dodatków [6]

Na właściwości reologiczne ma wpływ nie tylko rodzaj dodatku, ale również jego stopień rozdrobnienia, czyli powierzchnia właściwa [34]. W pracy [58] zbadano wpływ różnych, drobno zmielonych dodatków mineralnych: popiołu lotnego, metakaolinu i pyłu krzemionkowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, przy zastosowaniu dwóch różnych mieszalników. Stwierdzono, że dla próbek przygotowanych w mieszalniku łopatkowym, najniższą granicę płynięcia uzyskano dla zaczynów

z dodatkiem metakaolinu, natomiast dla próbek przygotowanych w blenderze, dla zaczynów z dodatkiem drobno zmielonego popiołu lotnego (rys. 1.35). Wynika stąd, że właściwości reologiczne badanych zaczynów cementowych zależą również od rodzaju stosowanego mieszalnika.

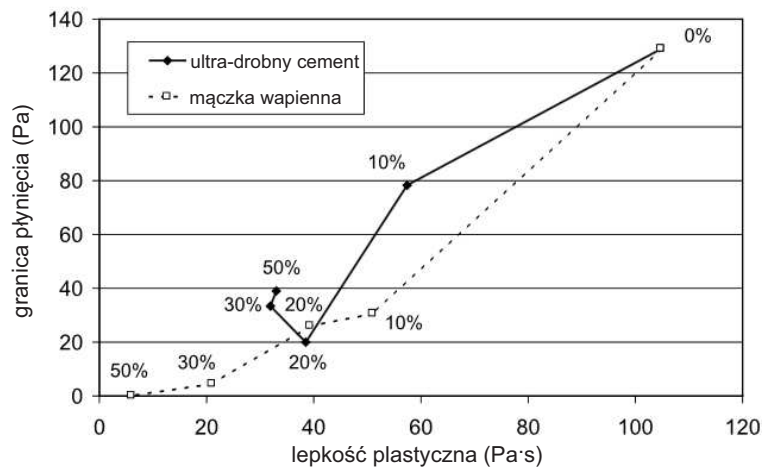


Rysunek 1.35. Wpływ różnych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych w zależności od stosowanego sposobu mieszania [58]

Zhang i Han [223] badali wpływ ultra-drobnych dodatków, takich jak żużel wielkopieczowy, pył krzemionkowy, popiół lotny, mączka wapienna i gips bezwodny na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Stwierdzili oni, że mączka wapienna, pył krzemionkowy, popiół lotny i granulowany żużel wielkopieczowy o ultra-drobnym cząstkach, dodane w ilości do 15% mas., powodują zmniejszenie lepkości plastycznej zaczynu. Przeciwny efekt zaobserwowano w przypadku gipsu bezwodnego. Zauważyli również, że znaczące zmniejszenie lepkości, w przypadku dodatku żużla wielkopieczowego, można zaobserwować dopiero przy jego zawartości w zaczynie cementowym wynoszącej 35% mas.

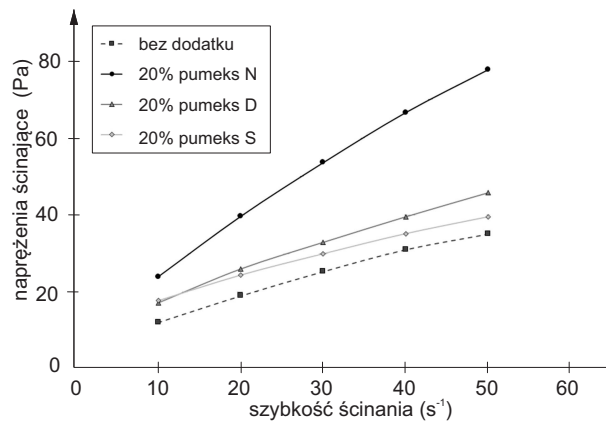
Podobne badania wykonali Kaufmann i in. [103], którzy badali zaczyny cementowe zawierające pył krzemionkowy, metakaolin, ultra-drobno zmielony cement (wielkość ziaren do $10 \mu m$) lub mączkę wapienną. Autorzy stwierdzili, że właściwości reologiczne zaczynu cementowego można poprawić, mieszając zwykły cement z drobniejszym cementem lub jako dodatku użyć mączki wapiennej. Dodanie do spoiwa 20% mas. ultra-drobno zmielonego cementu powoduje zmniejszenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej (rys. 1.36). Natomiast dodanie większej ilości ultra-drobnego cementu powoduje wzrost parametrów reologicznych. Istnieje, więc optymalna ilość ultra-drobnego dodatku, który poprawia właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Połączenie ultra-drobnego cementu z cementem portlandzkim poprawia upakowanie cząstek. Skutkiem tego, zaczyn cementowy wykazuje lepszą urabialność przy tym samym stosunku

w/s . Zawartość 20% mas. najdrobniejszego cementu jest optymalną ilością do wypełnienia pustych przestrzeni pomiędzy ziarnami cementu, bez zmiany w/s . [103].



Rysunek 1.36. Parametry reologiczne modelu Binghama przy różnej ilości ultra-drobnego dodatku w zaczynie cementowym [103]

W pracy [184] badano wpływ zmielonego pumeksu na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z cementu z dodatkiem 20% mas. pumeksu różnego rodzaju (oznaczonego: N<D<S, odpowiednio od najdrobniejszego).



Rysunek 1.37. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z dodatkiem pumeksu [184]

Tabela 1.6. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem pumeksu [184]

rodzaj zaczynu	lepkość plastyczna ($Pa \cdot s$)	granica płynięcia (Pa)
referencyjny	$0,57 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,6$
cement + 20% pumeksu N	$1,31 \pm 0,03$	$12,5 \pm 0,5$
cement + 20% pumeksu D	$0,73 \pm 0,03$	$10,7 \pm 0,4$
cement + 20% pumeksu S	$0,53 \pm 0,02$	$13,2 \pm 0,1$

Autorzy pracy stwierdzili, że granica płynięcia prawdopodobnie jest bardziej zależna od składu materiału, niż wielkości cząstek (rys. 1.37). Natomiast lepkość plastyczna zaczynów cementowych z pumeksem wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstek pumeksu (tab. 1.6). Jak wiadomo, lepkość plastyczna zależy od tarcia międzycząsteczkowego, które jest zależne od rozdrobnienia materiału.

1.4.4.2. Domieszki chemiczne - superplastyfikatory

Rosnące wymagania w stosunku do konstrukcji betonowych wymuszają konieczność odpowiedniego modyfikowania właściwości mieszanki betonowej, a kluczową rolę w tym zakresie odgrywa stosowanie domieszek chemicznych do betonu. Zgodnie z normą PN-EN 934-2+A1:2012 [N5] domieszką nazywana jest substancja dodawana podczas wykonywania mieszanki betonowej, w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu, w celu zmodyfikowania właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu. Choć domieszki mają w betonie najmniejszy udział ilościowy, to ich rola w kształtowaniu właściwości świeżej mieszanki czy stwardniałego betonu jest bardzo duża.

Historia domieszek rozpoczęła się wraz z rozwojem spoiw mineralnych (ok. II w. p.n.e.). O rozwoju domieszek na skalę przemysłową można mówić od XX w., co miało związek z rosnącymi wymaganiami w stosunku do mieszanki betonowej i stwardniałego betonu [10].

W skład domieszek do betonu mogą wchodzić substancje organiczne lub nieorganiczne. Listę tych substancji zestawiono w normie dotyczącej wymagań podstawowych dla domieszek PN-EN 934-1:2009 [N4]. Domieszki stosowane do betonu norma [N5] klasyfikuje ze względu na ich funkcje. Zgodnie z tą normą [N5] wyróżnia się domieszki:

- redukujące ilość wody (uplastyczniające, plastyfikatory), dzięki którym przy zachowaniu niezmięnionej konsystencji mieszanki betonowej, ilość wody w mieszaninie zostaje zredukowana od 2 do 5%. Najczęściej stosowanymi plastyfikatorami są sole kwasów lignosulfonowych, rzadziej hydroksykarboksylowych;
- znacznie redukujące ilość wody (upłynniające, superplastyfikatory), co najmniej o 12%, a najnowsze superplastyfikatory nawet o 40%. Najczęściej stosowane są żywice syntetyczne: melaminowe, naftalenowe, formaldehydowe i akrylowe;
- napowietrzające, które umożliwiają wprowadzenie podczas mieszania drobnych, równomiernie rozmieszczonych pęcherzyków powietrza. Jako domieszki napowietrzające stosowane są zwykle sole kwasów organicznych;

- przyspieszające wiązanie i twardnienie, wśród tych domieszek znajdują się substancje nieorganiczne (chlorki, sole sodu i potasu, azotki, azotany, azotyny, fluorki i gliniany) i organiczne (mrówczany wapnia i sodu);
- opóźniające wiązanie, które wydłużają czas przejścia mieszanki ze stanu plastycznego w stan sztywny;
- uszczelniające, których działanie polega na blokowaniu porów kapilarnych;
- modyfikujące lepkość mieszanki betonowej, które ograniczają segregację poprzez zwiększenie jej kohezji.

Dodatkowo wyróżnia się domieszki działające kompleksowo, czyli wpływające na kilka właściwości mieszanki i stwardniałego betonu, przez powodowanie więcej niż jednego z głównych wymienionych działań.

Według powyższej klasyfikacji, najliczniejszą grupę stanowią domieszki poprawiające urabialność mieszanki betonowej, czyli plastyfikatory i superplastyfikatory. Plastyfikatory oprócz działania uplastyczniającego wykazują również działanie opóźniające wiązanie cementu [70]. Obecnie najczęściej stosowane są plastyfikatory na bazie lignosulfonianów. Działanie plastyfikatorów polega na ich adsorpcji na powierzchni ziaren cementu i produktów hydratacji, a następnie deflokulacji ziaren cementu w zaczynie w wyniku odpychania elektrostatycznego [119, 174].

Działanie środków upłynniających, czyli superplastyfikatorów, jest bardziej intensywne w porównaniu z domieszkami uplastyczniającymi. Dodatkowo różnica polega na tym, że do mieszanki betonowej można dodawać ich większą ilość, bez tak niekorzystnego, jak w przypadku plastyfikatorów, wpływu na opóźnienie procesu wiązania i napowietrzanie mieszanki betonowej [119]. Superplastyfikatory ze względu na ich skład chemiczny i strukturę dzieli się na:

- sole sulfonowanych naftalenowo-formaldehadowych polimerów (*SNF*);
- sole sulfonowanych melaminowo-formaldehadowych polimerów (*SMF*);
- polimery karboksylowe (*PCE*).

Superplastyfikatory tradycyjne, to znaczy sulfonowe (*SNF* i *SMF*) były używane już w latach 80. XX w. Podstawowym mechanizmem działania jest odpychanie elektrostatyczne cząstek, podobnie jak w przypadku plastyfikatorów, jednak ich działanie jest bardziej efektywne [119, 174].

W XXI w. wprowadzono superplastyfikatory nowej generacji. Superplastyfikatory te różnią się od tradycyjnych rodzajem i znacznie mniejszą zawartością grup jonowych oraz przestrzenną strukturą związaną z obecnością łańcuchów bocznych [116].

Mechanizm działania superplastyfikatorów nowej generacji polega na dyspersji ziaren cementu związany z efektem sterycznym, spowodowanym obecnością w cząsteczkach tych polimerów długich łańcuchów, utrudniających zbliżanie się cząstek cementu [78]. Steryczny mechanizm działania domieszki nowej generacji polega na nie dopuszczaniu do tworzenia aglomeratów ziaren cementu. Domieszki te są szczególnie efektywne, ponieważ działają często w sposób łączący różne mechanizmy, np.: steryczny i elektrostatyczny [79]. Mechanizm działania superplastyfikatorów na bazie polikarboksylianów omówiono w pracach [93, 166].

Skuteczność działania superplastyfikatora zależy od kilku czynników [40, 93]. Należą do nich:

- skład chemiczny, masa cząsteczkowa oraz struktura *SP* [116];
- rodzaj cementu - jego skład chemiczny i mineralny oraz powierzchnia właściwa;
- ilość superplastyfikatora;
- obecność innych domieszek chemicznych dodawanych do mieszanki;
- rodzaj i właściwości ewentualnych dodatków mineralnych;
- moment wprowadzenia *SP* do mieszanki;
- stosunek w/c ;
- czas mieszania;
- temperatura otoczenia.

Podstawowym efektem technologicznym stosowania *SP* jest upłynnienie zaczynu cementowego, bez zwiększenia zawartości wody. Superplastyfikatory pozwalają również na zmniejszenie stosunku w/c przy stałej urabialności mieszanki betonowej [71].

Efekt upłynnienia superplastyfikatorów jest związany z trzema zjawiskami fizykochemicznymi [40]. Należą do nich: adsorpcja, elektrostatyczne odpychanie i dyspersja. Zmiany właściwości reologicznych zaczynów cementowych pod wpływem *SP* wynikają ze zmian struktury dyspersyjnej ziaren cementu w zawieszynie. Siły przyciągania występujące pomiędzy cząstkami cementu w wodzie, powodujące aglomerację cząstki są neutralizowane przez adsorpcję polianionów na powierzchni cząstek cementu [71].

Podstawowym efektem działania domieszki upłynniającej, jest zwiększenie stopnia dyspersji ziaren cementu i związane z nim upłynnienie. Zakłada się, że adsorpcja cząsteczek *SP* na powierzchni wielofazowych ziaren cementu nadaje ziarnom jednorodny ładunek, stabilizuje zaczyn siłami elektrostatycznego odpychania [116].

Jednym z głównych czynników determinującym upłynnienie jest zawartość glinianu trójwapniowego w spoiwie cementowym. Stwierdzono, że im mniejsza jest jego

ilość, tym większy obserwuje się efekt upłynnienia [40, 43, 174], ponieważ zmniejsza się wtedy adsorpcja SP na C_3A , a zwiększa na C_3S i C_2S , według [1]. Zawartość C_3A ma istotny wpływ na początkowe upłynnienie zaczynów cementowych, a nieznaczny wpływ na wzrost ich lepkości w czasie [1]. W pracy [2] podkreślono natomiast, że czynnikiem mającym wpływ na adsorpcję SP na C_3A jest budowa struktury użytej domieszki chemicznej. Przy malejącej długości łańcuchów bocznych, cząsteczki PCE adsorbują się w większym stopniu na ziarnach cementu, a tym samym zmniejszają granicę płynięcia zaczynów cementowych [226].

Nie można jednak traktować zawartości C_3A jako czynnika indywidualnie wpływającego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Bonen i Sarkar [25] podkreślają, że na upłynnienie zaczynu cementowego ma wpływ łącznie udział procentowy C_3A i rozdrobnienie cementu. Chang i in. [35] stwierdzili, że zaczyny z cementu portlandzkiego, w których suma fazy C_3A i C_4AF , i zawartości alkaliów jest mniejsza, mają większe upłynnienie przy zastosowaniu domieszki lingnosulfonowej i melaminowej.

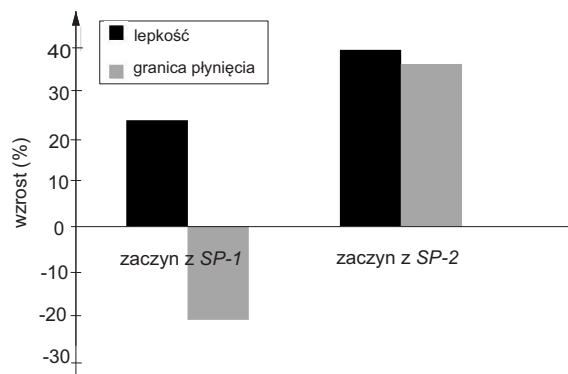
Natomiast autorzy pracy [95] twierdzą, że rozpuszczalna zawartość alkaliów jest jednym z głównych parametrów kontrolujących upłynnienie zaczynu cementowego, zawierającego superplastyfikator. W cemencie z optymalną ilością rozpuszczalnych alkaliów, zawartość C_3A nie ma wpływu na utratę upłynnienia zaczynu cementowego.

Zależność właściwości reologicznych zaczynów cementowych od zawartości alkaliów, zmienia się po zastosowaniu SP nowej generacji. Większa zawartość alkaliów, nawet przy polimerach z długimi łańcuchami bocznymi, powoduje zmniejszenie upłynnienia zaczynu cementowego. Jest to wynikiem wzrostu zawartości jonów siarczanych, pod wpływem których łańcuch główny polimeru ulega skróceniu, a grupy karboksylanowe tracą kontakt z ziarnami cementu. Osłabia to efekt steryczny i zwiększa lepkość [95].

Czynnikiem wpływającym na skuteczność działania SP jest oczywiście rodzaj spoiwa, do którego dodawana jest domieszka, jak i rodzaj domieszki. W pracy [92] badano wpływ SP na bazie polikarboksylanów na upłynnienie zaczynów cementowych z cementów bez i z udziałem dodatków mineralnych. Autorka stwierdziła, że w początkowym okresie (15 min. od początku hydratacji cementu) domieszka na bazie polikarboksylanów wykazuje większą skuteczność działania w zaczynie cementowym z cementu bez dodatków mineralnych. W późniejszym czasie (po 30 minutach od dodania wody do cementu) zwiększa się skuteczność działania domieszki w zaczynach cementowych, zawierających dodatki mineralne, takie jak żużel wielkopiecowy i popioły lotne.

W pracy [94] badano wpływ dodatku 20% popiołów lotnych ze spalania węgla w kotłach fluidalnych do cementu, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, w obecności dwóch różnych *SP* polikarboksyłanowych (akrylowego i maleinowego). Wykazano, że w zaczynach cementowych zawierających popioły lotne ze spalania węgla w kotłach fluidalnych, o zwiększonej ilości siarczanów, jest wskazane stosowanie *SP* akrylowego, a przy mniejszej ich ilości bardziej skuteczny jest *SP* maleinowy. Wynika to z zasadniczych różnic w budowie strukturalnej tych *SP* i w związku z tym, różnym ich wpływem na deflokulację ziaren cementu, w obecności zwiększonej ilości siarczanów.

W pracy [6] badano również wpływ czasu dodania dwóch różnych superplastyfikatorów na bazie polikarboksyłanów (*SP-1* i *SP-2*) na właściwości reologiczne. Stwierdzono, że zaczyn cementowy z *SP-2* jest bardziej wrażliwy na czas dodania superplastyfikatora, w porównaniu do zaczynu cementowego z *SP-1*. Wyniki (rys. 1.38) potwierdzają wnioski przedstawione w pracy [94].



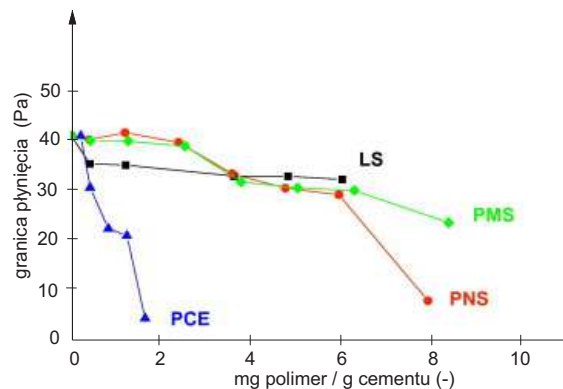
Rysunek 1.38. Wpływ różnych superplastyfikatorów polikarboksyłanowych na granicę płynięcia i lepkość plastyczną zaczynu cementowego [6]

W pracy [149] badano wpływ 5 różnych domieszek upłynniających na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem popiołów lotnych. Wyznaczono lepkość plastyczną (tab. 1.7) dla różnych składów zaczynu cementowego z dodatkiem, odpowiednio lignosulfonianu (*LS*), naftalenosulfonianu (*NSF*) i trzech polikarboksyłanów (*PCE*): o krótkich łańcuchach bocznych (*SRN*), o długich łańcuchach bocznych (*SX*) i akrylanowego (*NRG*). Stwierdzono, że skuteczność działania badanych domieszek, niezależnie od ilości dodatku popiołów lotnych, była następująca: $NRG > SX > SRN > NSF > LS$. Autorzy zauważyli, że najskuteczniejszymi domieszkami są *PCE*, czyli superplastyfikatory nowej generacji.

Tabela 1.7. Wartość lepkości ($Pa \cdot s$) zaczynów cementowych z popiołami lotnymi z różnymi domieszkami chemicznymi [149]

rodzaj zaczynu	rodzaj i ilość domieszki chemicznej										
	bez	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,4%	0,4%	0,1%	0,1%	0,1%
	SP	NSF	LS	SRN	SX	NRG	NSF	LS	SRN	SX	NRG
C + 20% FA	0,22	0,35	0,33	0,26	0,17	0,15	0,27	0,26	0,32	0,25	0,27
C + 40% FA	0,21	0,27	0,30	0,18	0,12	0,12	0,19	0,32	0,25	0,16	0,23
C + 60% FA	0,21	0,18	0,21	0,10	0,06	-	0,16	0,28	0,17	0,13	0,17

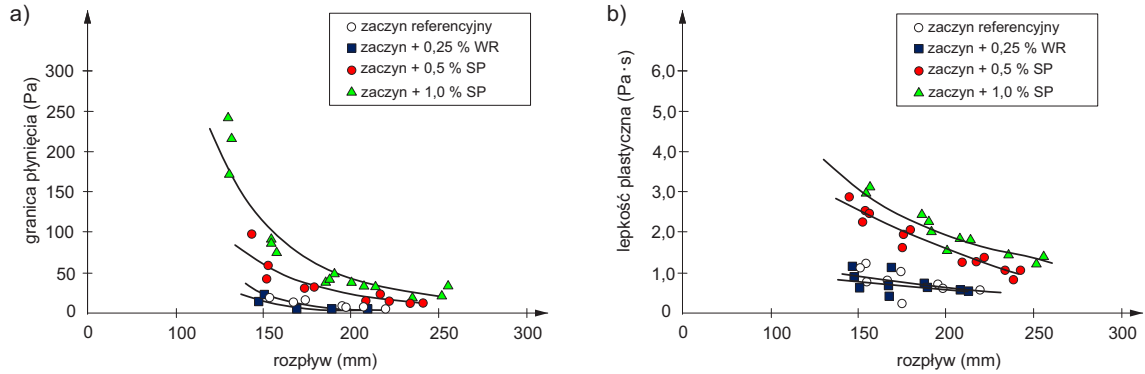
Z kolei autorzy pracy [32] badali wpływ 4 różnych superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z różnymi dodatkami mineralnymi. W zaczynach cementowych bez dodatków mineralnych, superplastyfikatory zmniejszały wartość granicy płynięcia (rys. 1.39). Zauważono, że efekt działania domieszki na bazie polikarboskylanów (*PCE*) znacząco się różni od efektu działania pozostałych superplastyfikatorów. Spowodowane jest to różnicą w mechanizmie działania *SP*. Potwierdzają to badania [163, 203, 222], w których stwierdzono, że należy dodać co najmniej dwa razy więcej *PNS* niż *PCE* do zaczynu cementowego, by osiągnąć jednakową wartość granicy płynięcia.



Rysunek 1.39. Wpływ rodzaju superplastyfikatora na wartość granicy płynięcia zaczynu cementowego [32]

W pracy [39] badano między innymi wpływ domieszki upłynniającej na parametry reologiczne. Badania wykonane były dla zaczynu cementowego bez domieszki - referencyjnego, zaczynu cementowego z 0,25% *WR* (domieszka redukująca wodę o 5 - 12%) oraz zaczynów cementowych z 0,5% i 1,0% *SP* (domieszka redukująca wodę o 12 - 30%). Zaczyny cementowe, w danej serii, różniły się stosunkiem w/c . Stwier-

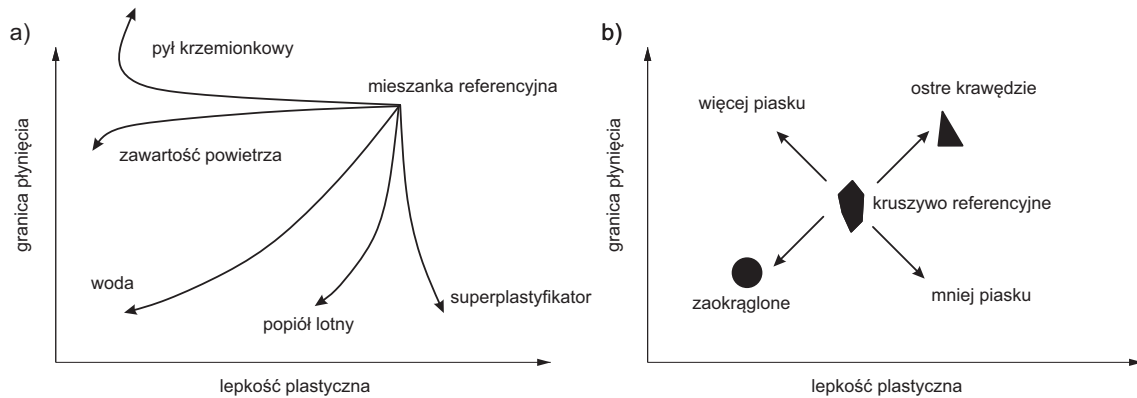
dzono, że przy znacznym ograniczeniu ilości wody i dodaniu *SP* znacznie zwiększa się zarówno granica płynięcia, jak i lepkość plastyczna dla zaczynów o tym samym rozplýwie (rys. 1.40).



Rysunek 1.40. Związek pomiędzy: (a) granicą płynięcia; (b) lepkością plastyczną, a wartością rozplýwu dla badanego zaczynu cementowego [39]

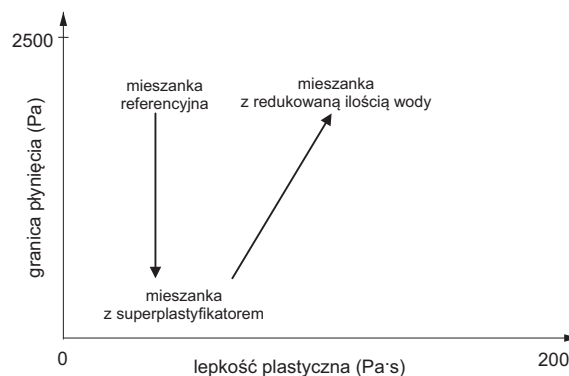
W pracy [221] badano skuteczność działania superplastyfikatora na bazie lignosulfonianu (*PLS*) na upłynnienie zaczynu cementowego, w porównaniu z superplastyfikatorami polikarboksyłanowymi (*PCE*) i polinaftalenowymi (*PNS*). Stwierdzono, że granica płynięcia rosła wraz z czasem hydratacji cementu. Chociaż granica płynięcia zaczynów cementowych z *PCE* i *PNS* miała niższą wartość niż dla zaczynu z *PLS*, po czasie 30 minut od dodania wody do cementu, to szybciej rosła w późniejszym czasie. Uzyskane wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej badanych zaczynów cementowych wykazują, że stosowanie *PLS*, powoduje upłynnienie zaczynu cementowego, które utrzymuje się przez dłuższy czas, niż w przypadku pozostałych dwóch domieszek, co jest szczególnie korzystne przy betonowaniu w czasie upałów.

Warto w tym miejscu przytoczyć wyniki badań Banfilla [13], który przedstawił schemat wpływu zmienności składników mieszanki betonowej, w tym także superplastyfikatorów na parametry reologiczne (rys. 1.41). Kierunek strzałek, na rysunku 1.41, wskazuje zmianę parametrów reologicznych wraz ze wzrostem zawartości analizowanego składnika. Autor potwierdził koncepcję addytywności efektów składowych w wynikach badań właściwości reologicznych świeżych mieszanek betonowych. Oznacza to, że wpływ dodatków i domieszek na właściwości reologiczne jest sumą wpływów pojedynczych efektów. Graficznie można przedstawić to jako sumę wektorową efektów w układzie granica płynięcia – lepkość plastyczna.

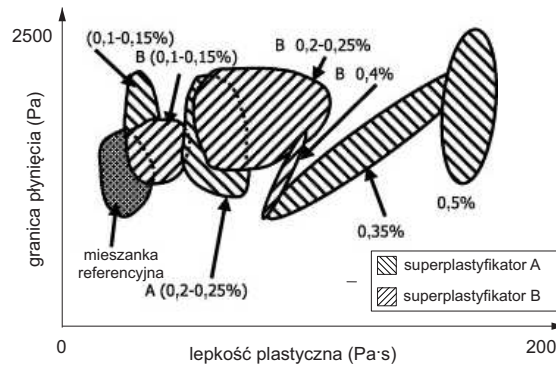


Rysunek 1.41. Wpływ zmienności (a) składników mieszanki betonowej i (b) kruszyw na parametry reologiczne mieszanki betonowej [13]

Autor przedstawił także wyniki badań serii mieszanek betonowych o zmniejszonej zawartości wody z dodatkiem superplastyfikatora. Stwierdził, że superplastyfikator powoduje obniżenie granicy płynięcia, natomiast zmniejszenie ilości wody wpływa jednocześnie na zwiększenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Ostatecznie otrzymał mieszankę o zbliżonej granicy płynięcia, zwiększonej lepkości i obniżonym w/c , co graficznie przedstawił na rysunku (rys. 1.42) w postaci sumy wektorowej.



Rysunek 1.42. Wpływ redukcji wody, uzyskanej przez dodanie superplastyfikatora do mieszanki betonowej na jej właściwości reologiczne [13]



Rysunek 1.43. Wpływ różnych superplastyfikatorów na granicę płynięcia i lepkość plastyczną [13]

Jak widać z danych przedstawionych na rysunku 1.43, wraz ze wzrostem ilości *SP* lepkość plastyczna wzrasta od wartości mniejszej niż $20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ do ponad $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Ten dziesięciokrotny wzrost, zależny od rodzaju i ilości *SP*, jest o wiele bardziej znaczący niż dwukrotny wzrost granicy płynięcia. Potwierdza to, że mieszanka betonowa o obniżonej zawartości wody ma zdecydowanie inne właściwości reologiczne, niż mieszanka referencyjna i jednocześnie wskazuje o znacznej roli superplastyfikatorów w technologii betonu.

2. Tiksotropia zaczynów cementowych

2.1. Istota zjawiska tiksotropii

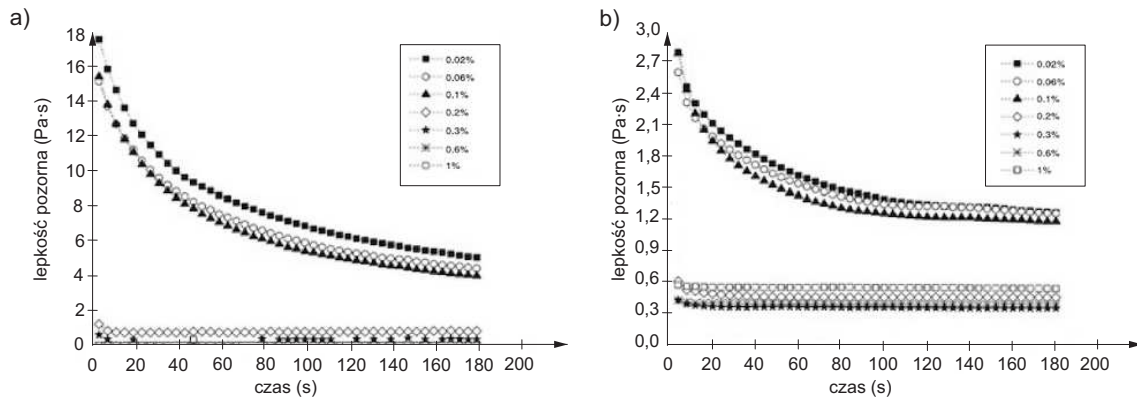
Płyny nienewtonowskie reologicznie niestabilne, czyli płyny, w których właściwości reologiczne zależą od czasu, mogą wykazywać dwa rodzaje zjawisk:

- zjawisko tiksotropii - polegające na tym, że w warunkach izotermicznego przepływu płynu, który uprzednio znajdował się przez dłuższy czas w spoczynku, przy stałej szybkości ścinania, naprężenie styczne maleje z upływem czasu, a proces ten jest odwracalny;
- zjawisko antytiksotropii - polegające na tym, że w tych samych warunkach naprężenie styczne rośnie odwracalnie z upływem czasu [104].

Zachowanie tej grupy płynów wynika z opóźnionego przystosowania się struktury takiego płynu do warunków przepływu. Termin tiksotropia został pierwotnie wykorzystany w celu opisu odwracalnego przejścia zol-żel (tj. ciało stałe-ciecz) na skutek mechanicznego mieszania [139]. Jak podano w [66], Pryce-Jones zaproponował definicję tiksotropii, jako wzrost lepkości w stanie spoczynku i spadek lepkości, gdy poddawany jest stałemu naprężeniu ścinającemu. Obecnie znaczenie terminu tiksotropia zostało rozszerzone i określa się nim proces, w którym na skutek niszczenia wewnętrznej struktury płynu następuje izotermiczne zmniejszanie się tarcia wewnętrznego z upływem czasu ścinania, jak również, dający się zmierzyć w czasie powolny, powrót do pierwotnej konsystencji w czasie spoczynku [47].

Jeżeli płyn tiksotropowy, który uprzednio znajdował się w spoczynku, zostanie poddany badaniu ze stałą szybkością ścinania, to obserwowane naprężenia, a tym samym lepkość, maleją stopniowo do tzw. wartości równowagowej, charakterystycznej dla danej szybkości ścinania. Na rysunku 2.1 przedstawiono zmianę lepkości pozornej zaczynu cementowego z różną ilością dodatku mineralnego, mierzonych przy różnych szybkościach ścinania: 5 s^{-1} (rys. 2.1a) i 50 s^{-1} (rys. 2.1b) w czasie 200 sekund. Można

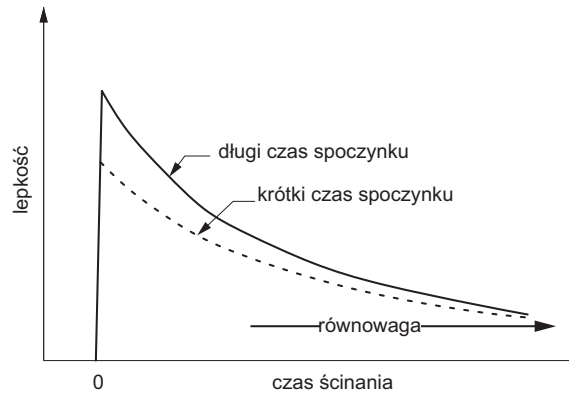
zauważyć, że przy mniejszej szybkości ścinania, wartość lepkości pozornej stabilizuje się po ok. 3 minutach, a przy większej po ok. 2 minutach. Świadczy to o tym, że przy większej szybkości ścinania struktura płynu ulega szybszemu zniszczeniu.



Rysunek 2.1. Zmiana lepkości pozornej zaczynu cementowego z różną ilością dodatku mineralnego, przy różnej szybkości ścinania: (a) 5 s^{-1} ; (b) 50 s^{-1} [225]

Dziubiński i in. [47] określają tiksotropię jako zjawisko, w którym miniona deformacja jakiej podlegał płyn, ma wpływ na jego aktualny stan naprężeń. Jest to więc zjawisko „pamięci” płynu, czyli „historii” jego poprzednich deformacji. Przy czym wpływ deformacji jakim podlegał płyn w przeszłości jest tym mniejszy, im więcej czasu upłynęło od ich zakończenia.

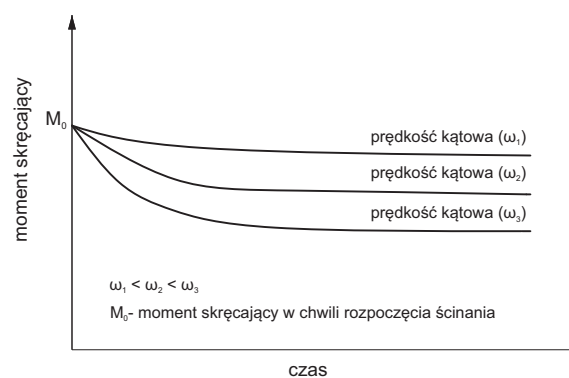
Wpływ „historii” próbki na właściwości płynu wykazującego zjawisko tiksotropii badali autorzy pracy [150]. Wykazali oni, że jeżeli płyn tiksotropowy zostanie umieszczony w lepkościomierzu (rys. 2.2) i poddany badaniu przy stałej szybkości ścinania, to mierzona lepkość będzie zmniejszała swoją wartość z upływem czasu, aż ostatecznie osiągnie stałą wartość. Jeśli następnie płyn pozostanie w spoczynku przez długi czas (bez suszenia lub innych procesów, takich jak sedimentacja lub separacja) i ponownie zostanie poddany ścinaniu, to zmierzona lepkość będzie początkowo wyższa, niż uzyskana wartość ustabilizowana, a następnie stopniowo zmniejszy się do tej samej stałej wartości. Opisana różnica spowodowana jest inną „historią” próbki.



Rysunek 2.2. Zmiana lepkości pozornej podczas ścinania, po krótkim i długim czasie spoczynku płynu [150]

W zawieszinie o właściwościach tiksotropowych, pozostawionej w spoczynku, zachodzi proces odbudowy struktury. Szybkość tej odbudowy rośnie wraz ze wzrostem liczby potencjalnych wiązań. Natomiast w zawieszinie poddawanej ścinaniu słabe wiązania fizyczne ulegają rozerwaniu, co powoduje rozpad powstałej struktury na oddzielne agregaty. Rozpad ten jest wielostopniowy i zależy od czasu oraz od zadanej szybkości ścinania i liczby wiązań, które mogą ulec zniszczeniu [90].

Podczas badania płynu w reometrze ze stałą szybkością ścinania, po pewnym czasie osiągnięty zostaje tzw. stan równowagi dynamicznej, w którym szybkość odbudowy struktury jest równa szybkości jej rozpadu. Ten stan równowagi jest charakterystyczny dla danej szybkości ścinania (rys. 2.3) i przesuwa się w kierunku zwiększenia szybkości rozpadu struktury, w miarę wzrostu szybkości ścinania [119].

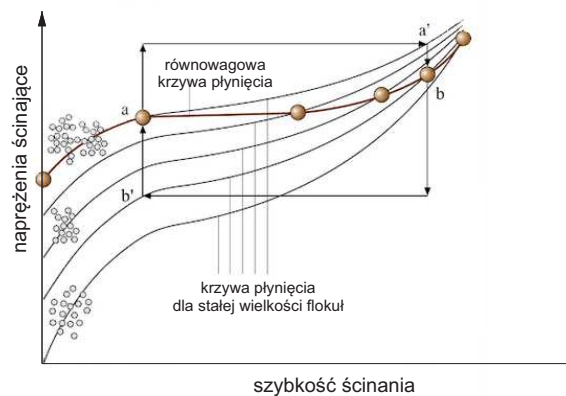


Rysunek 2.3. Uzyskany stan równowagi, w zależności od szybkości ścinania [119]

Ważnym parametrem przy rozważaniu zjawiska tiksotropii jest czas potrzebny do przejścia płynu z jednego stanu do drugiego [60]. W zaczynach cementowych, gdy zawiesina jest w spoczynku, cząstki mogą tworzyć fizyczne wiązania i łączyć się w sieć. Flokulacja w zawieszinach cementowych może być spowodowana przez wiązania jonowe

i wodorowe, które mogą powstawać między sąsiednimi cząsteczkami, prowadząc do wzrostu spójności zawiesiny [8].

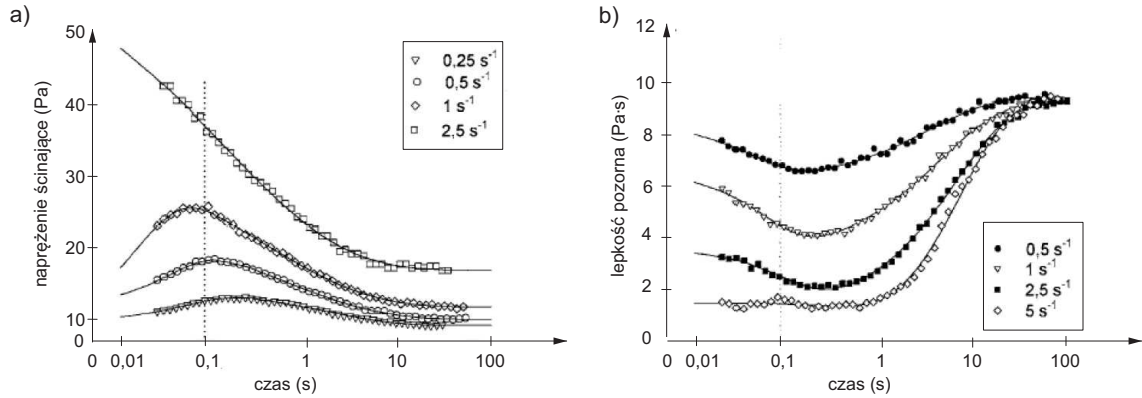
Mechanizm związany z tworzeniem się i rozpadem flokuł zaproponował Barnes [16]. Przedstawił on, mikrostrukturę i krzywą płynięcia sflokulowanej zawiesiny tiksotropowej na wykresie w skali logarytmicznej (rys. 2.4). Na początku (punkt *a*) mikrostruktura, która jest w spoczynku, stanowi układ dużych flokuł. Następnie przy stopniowym zwiększaniu szybkości ścinania następuje zmniejszenie wielkości flokuł (punkt *b*). Przy dostatecznie dużej szybkości ścinania flokuły całkowicie rozpadają się na pojedyncze ziarna. Jeśli natomiast szybkość ścinania będzie się zmniejszać, to poszczególne cząstki zaczną się zderzać i na nowo powstawać będą flokuły. Zgodnie z teorią Barnes, jeżeli flokuły miałyby stałą wielkość, to krzywe płynięcia takiej zawiesiny byłyby zgodne z krzywymi pokazanymi na rysunku 2.4. W rzeczywistości rozmiar flokuł jest zależny od zadanej szybkości ścinania i maleje wraz z jej wzrostem. Należy zaznaczyć, że rozmiar flokuł przekłada się na wartość lepkości płynu, przy czym im jest mniejszy rozmiar flokuł, tym mniejsza jest wartość lepkości.



Rysunek 2.4. Mikrostruktura i krzywe płynięcia sflokulowanej zawiesiny [16]

Barnes [16] stwierdził, że po rozpoczęciu badania reologicznego płynu tiksotropowego obserwuje się wyraźny wzrost naprężeń. Według niego, jest to powodowane przez oddziaływanie sił Browna i sił ścinających, prowadzących do budowy struktury poprzez kolizję cząstek. Następnie flokuły te ulegają rozpadowi, a krzywa płynięcia z czasem dąży do wartości równowagowej. Obserwowany początkowy wzrost naprężeń jest tym większy, im większa jest zadana szybkość ścinania. W płynie będącym w spoczynku działają tylko siły Browna odbudowujące strukturę, które są niewielkie w porównaniu do sił ścinających. Oznacza to, że czas odbudowy może być bardzo długi, w zależności od rodzaju badanego płynu.

Teorię Barnes'a potwierdzają wyniki uzyskane w pracy [46]. Na rysunku 2.5 przedstawiono krzywe płynięcia płynu tiksotropowego podczas niszczenia i odbudowy struktury.



Rysunek 2.5. Krzywe płynięcia płynu tiksotropowego podczas: (a) niszczenia struktury; (b) odbudowy struktury [46]

Reologiczne właściwości płynów o małej lepkości mogą się różnić od płynów z dużą lepkością, w zależności od wielkości cząstek i siły oddziaływania między nimi. W niektórych płynach występują „słabe” flokuly, które można odwracalnie zniszczyć pod wpływem przepływu [22].

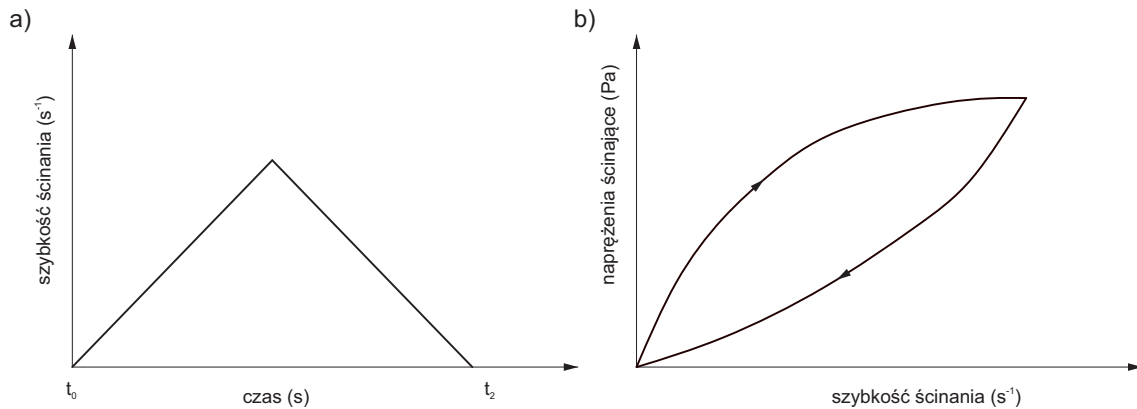
W pracy [188] autorzy przedstawili teorię rozpadu flokul i model do przewidywania zależności wielkości flokul od szybkości ścinania dla lateksu. Stwierdzili oni, że rozpad flokul, spowodowany zwiększeniem szybkości ścinania, powoduje zmniejszenie lepkości zawiesiny. Powstało również wiele prac [19,45,167] opisujących lepkość w stanie ustalonym, w zależności od szybkości ścinania, dla słabo sflokulowanych płynów.

2.2. Metody pomiaru właściwości tiksotropowych

2.2.1. Test pętli histerezy

Klasycznym sposobem stwierdzenia istnienia tiksotropii płynu jest test pętli histerezy (rys. 2.6). Test pętli histerezy polega na wyznaczeniu naprężeń ścinających w płynie przy wzrastających, a następnie malejących szybkościach ścinania. Zmiana lepkości pozornej płynu tiksotropowego powoduje powstawanie pętli histerezy naprężeń. Pole powierzchni pomiędzy krzywą rosnącą i malejącą ma wymiar energii i może zostać wyznaczone, na przykład za pomocą całkowania numerycznego. Pomiar pola

pętli histerezy został po raz pierwszy przedstawiony w pracy Greena i Weltmana [69].



Rysunek 2.6. Test pętli histerezy: (a) historia ścinania; (b) schemat odpowiedzi płynu tiksotropowego na zadaną szybkość ścinania [14]

Pętla histerezy tworzy się, gdy krzywa otrzymana przy wzrastających wartościach szybkości ścinania nie pokrywają się z krzywą uzyskaną dla malejących szybkości ścinania. Powierzchnia pętli histerezy może być pewną miarą tiksotropii płynu. Tiksotropię można opisać jako energię potrzebną do zniszczenia struktury materiału. Im większy jest obszar pętli histerezy, tym więcej energii trzeba do rozbicia struktury materiału.

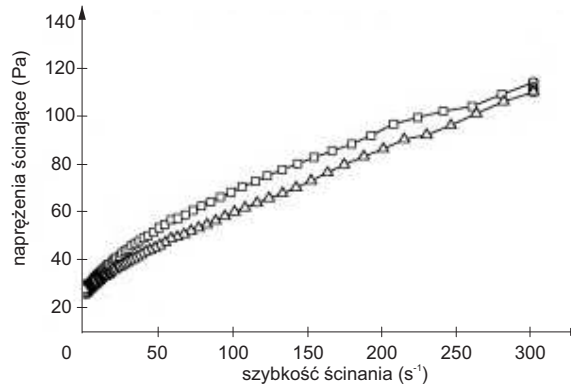
Tiksotropia ma wymiar „energii” odniesionej do jednostki objętości próbki płynu, poddanej ścinaniu [47]. Powierzchnia pętli (S) jest proporcjonalna do iloczynu naprężenia stycznego i szybkości ścinania, czyli:

$$S \sim \tau \dot{\gamma},$$

$$S \sim \frac{Nm}{m^2} s^{-1} = \frac{Nm}{s} \cdot \frac{1}{m^3} = \frac{\text{praca}}{\text{czas ścinania}} \cdot \frac{1}{\text{objętość próbki}} = \frac{\text{energia}}{\text{objętość}}. \quad (2.1)$$

W celu uzyskania pokrywających się krzywych, rosnącej i malejącej, bez pętli histerezy, należy prowadzić ścinanie, aż do momentu osiągnięcia równowagi.

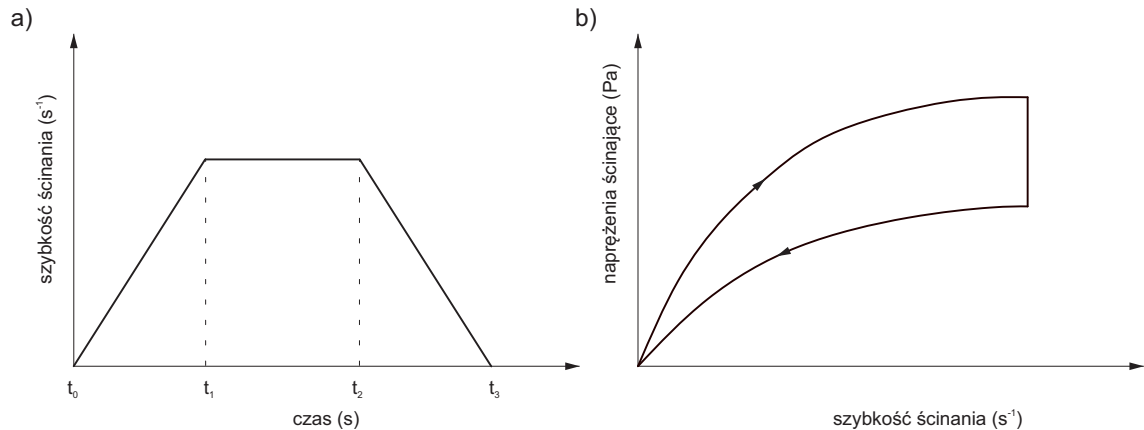
Metodę pętli histerezy wykorzystano do badań właściwości tiksotropowych płynów m.in. w pracach [44, 153, 170]. Z badań wielu autorów wynika również, że zaczyny cementowe na ogół wykazują, w mniejszym lub większym stopniu, zjawisko tiksotropii, które ujawnia się w badaniach reologicznych obecnością pętli histerezy krzywej płynięcia [178, 179, 219]. Pomiar pola pętli histerezy (np.: rys. 2.7), do oceny tiksotropii zaczynów cementowych, wykorzystywali autorzy prac [57, 100, 160, 212].



Rysunek 2.7. Pętla histerezy uzyskana podczas badań reologicznych zaczynu cementowego [160]

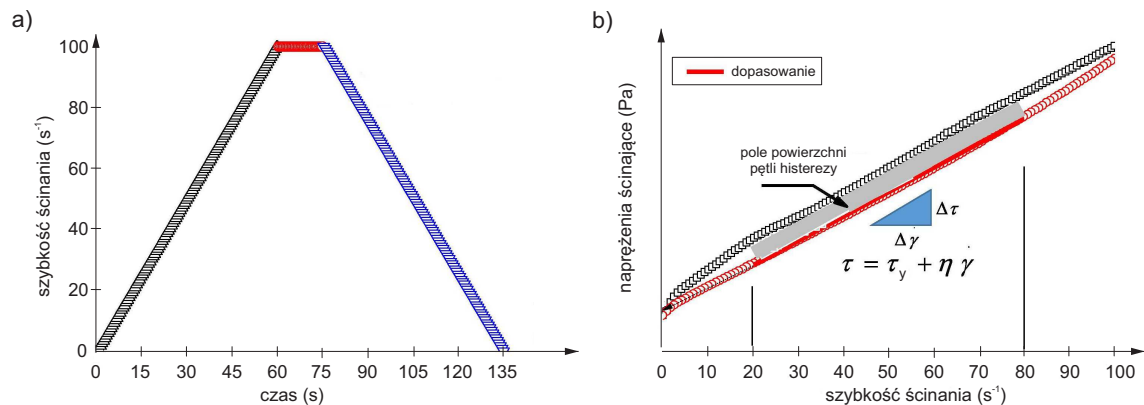
Powstawanie pętli histerezy można wyjaśnić w następujący sposób: w efekcie wzrostu szybkości ścinania rozpoczyna się niszczenie struktury tiksotropowej, ale zjawisko to nie jest natychmiastowe i obserwowane naprężenie jest wyższe od równowagowego. Stąd krzywa płynięcia przy zwiększających się szybkościach ścinania (rosnąca) położona jest zwykle ponad rzeczywistą krzywą równowagową. Natomiast w efekcie zmniejszania się szybkości ścinania rozpoczyna się odbudowa struktury tiksotropowej, co również jest procesem długotrwałym, więc obserwowane naprężenie jest niższe od równowagowego. W rezultacie krzywa płynięcia przy zmniejszających się szybkościach ścinania (malejąca) położona jest poniżej krzywej równowagowej [90].

Wyznaczenie pętli histerezy płynu tiksotropowego jest możliwe przy zmianach szybkości ścinania, z utrzymaniem jej maksymalnej wartości przez pewien czas (w przedziale od t_1 do t_2 - rys. 2.8a), a następnie zmniejszenie szybkości ścinania do zera. W czasie, gdy szybkość ścinania jest stała, następuje niszczenie struktury płynu i zmiany jego lepkości w funkcji czasu. Obrazuje to pionowa linia na wykresie zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$ (rys. 2.8b). Przy odpowiednio długim czasie utrzymania stałej szybkości ścinania można przyjąć, że położenie dolnego końca pionowego odcinka, odpowiada naprężeniom równowagowym w płynie, jakie ustalą się po uzyskaniu przez układ stanu równowagi [47].



Rysunek 2.8. Test pętli histerezy: (a) historia ścinania; (b) pętla histerezy płynu tiksotropowego, otrzymana w wyniku historii ścinania (a) [47]

W pracy [220] zjawisko występowania tiksotropii w zaczynie cementowym było badane poprzez zmianę szybkości ścinania w zakresie od 0 do 100 s^{-1} . Najpierw szybkość ścinania była zwiększana liniowo od 0 do 100 s^{-1} w czasie 60 s, następnie przez 15 s szybkość ścinania była stała (100 s^{-1}), po czym była liniowo zmniejszana od 100 s^{-1} do 0 s^{-1} w ciągu 60 s (rys. 2.9a). W wyniku tak przeprowadzonego badania uzyskano krzywą płynięcia i uznano, że pole powierzchni pomiędzy krzywą rosnącą, a malejącą może być miarą tiksotropii zaczynu cementowego (rys. 2.9b).



Rysunek 2.9. Test pętli histerezy: (a) historia ścinania; (b) pole pętli histerezy [220]

Wartość pola powierzchni pętli histerezy może być jednak jedynie porównawczą miarą właściwości tiksotropowych płynów. Nie jest ona bezwzględną miarą tiksotropii, ponieważ zależy od sposobu przeprowadzenia pomiaru, to znaczy historii ścinania próbki przed rozpoczęciem badania, maksymalnej szybkości ścinania, czasu pomiaru i długości mieszania [141]. Zmiana wartości tych parametrów powoduje zmianę kształtu pętli histerezy.

Autorzy pracy [141] twierdzą, że kształt pętli histerezy może się różnić od typowego kształtu (rys. 2.10a). Powszechnie spotykane inne kształty pętli histerezy przedstawiono na rysunku 2.10b i c. Według autora rysunek 2.10b ilustruje przypadek, w którym początkowy rozpad struktury dominuje, w czasie wzrostu naprężenia, powodując tzw. „przesilenie” (ang. overshoot). Natomiast przy niskich wartościach szybkości ścinania następuje tworzenie się struktury (poprzez kolizję flokuł), wówczas pętla histerezy może mieć kształt jak na rysunku 2.10c. Ścisły związek pomiędzy szybkością i czasem ścinania powoduje poważne ograniczenie wykorzystania pętli histerezy do analizy zjawiska tiksotropii płynów.

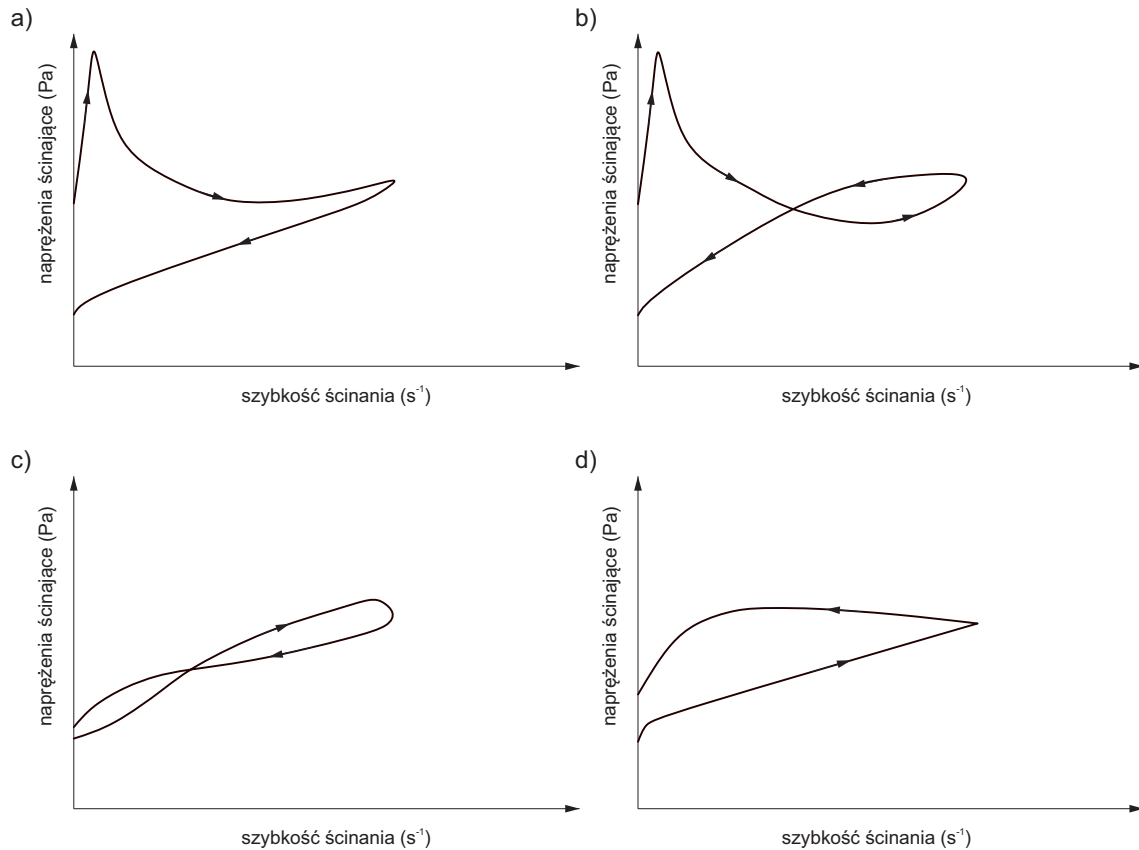


Rysunek 2.10. Możliwy kształt pętli histerezy [141]

Banfill [12] zwrócił uwagę, że krzywa malejąca dla zaczynów cementowych ma mniejsze wartości naprężeń niż krzywa rosnąca, tylko przy stosowaniu krótkiego czasu cyklu badania. Kształt pętli zmienia się wraz ze zmianą czasu cyklu badania, poprzez pętle z punktem przecięcia, do pętli wykazujących wzrost struktury płynu podczas badania (rys. 2.11), który można wyjaśnić postępującą reakcją hydratacji cementu.

Hattori i Izumi [87] twierdzą, że zjawisko powstawania różnych kształtów pętli histerezy w zaczynach cementowych można uzasadnić zachodzącymi procesami koagulacji i deflokulacji. Ponieważ procesy te zachodzą w różnym stopniu, w zależności od badanego układu, to kształty pętli histerezy mogą być różne, jak to wykazał Banfill (rys. 2.11).

Autorzy [165] podkreślają, że zmiana gradientu szybkości ścinania oraz pętle przecinające się przy pośrednich szybkościach ścinania mogą utrudnić interpretację zjawiska tiksotropii, ponieważ w takich przypadkach powierzchnia pola pętli nie odzwierciedla wielkości tiksotropii. Ponadto naprężenie ścinające w płynach tiksotropowych zależy od naprężenia stycznego, czasu ścinania, jak również od historii ścinania, tzn. od przebiegu ścinania w czasie poprzedzającym moment badania. Stąd też w przypadku analizowania układu tiksotropowego istotne jest wyeliminowanie wpływu historii ścinania, np.: poprzez intensywne mieszanie.



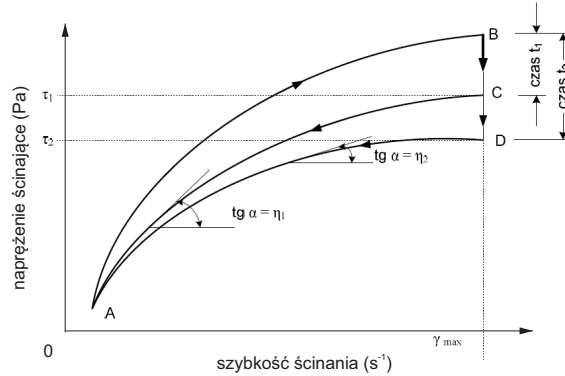
Rysunek 2.11. Kształt pętli histerezy krzywej płynięcia zaczynu cementowego w zależności od czasu trwania badania: (a) 2 minuty; (b, c) od 2 minut do 36 minut; (d) 36 minut [12]

Metoda pętli histerezy jest powszechnie stosowaną metodą pomiaru tiksotropii, pomimo jej niedokładności [47,141]

Rozmiar oraz kształt pętli histerezy posłużyły Greenowi i Weltmanowi [69] do określenia ilościowego zjawiska tiksotropii poprzez wyznaczenie współczynników chro-
notiksotropii i mobilotiksotropii. Współczynnik chro-
notiksotropii (B) wskazuje szybkość rozpadu struktury w czasie, przy stałej szybkości ścinania, natomiast współczynnik mobilotiksotropii (M) jest miarą rozpadu tiksotropowego, wywołanego wzrastającą szybkością ścinania. W literaturze brak jest wielkości liczbowych chrono- i mobilotiksotropii, a zatem przedstawia się je teoretycznie [211].

W celu wyznaczenia współczynnika B (rys. 2.12) wykreśla się najpierw krzywą płynięcia (górną krzywą A-B), a następnie poddaje się próbkę ścinaniu przy maksymalnej szybkości, w czasie t_1 (B-C). Po tym czasie wykreśla się dolną krzywą płynięcia (C-A). Badanie powtarza się z tą różnicą, że ścinanie z maksymalną szybkością przedłuża się do czasu t_2 (B-D), wskutek czego następuje większe obniżenie naprężenia ścinającego τ_2 , niż podczas pierwszego cyklu badania. Zakłada się, że tangensy kątów

nachylenia linii C-A i D-A (czyli krzywych opadających względem osi szybkości ścinania) pozwalają na określenie lepkości pozornych η_1 , η_2 . Lepkość ta zmniejsza się wraz z upływem czasu.



Rysunek 2.12. Niszczenie struktury tiksotropowej i sposób wyznaczenia współczynnika chronotiksotropii [90]

Współczynnik chronotiksotropii B można obliczyć z równania:

$$B = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\ln \frac{t_2}{t_1}}, \quad (2.2)$$

gdzie:

η_1 – lepkość pozorna, wyznaczona po czasie t_1 ($mPa \cdot s$),

η_2 – lepkość pozorna, wyznaczona po czasie t_2 ($mPa \cdot s$),

t_1 – czas ścinania przy pierwszej maksymalnej szybkości ścinania (min),

t_2 – czas ścinania przy drugiej maksymalnej szybkości ścinania (min).

Rozmiar i kształt pętli histerezy (A-B-D) jest podstawą ilościowego opisu właściwości płynów tiksotropowych [90].

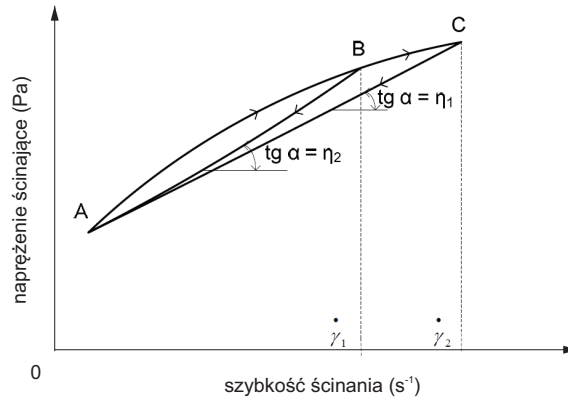
Metoda określenia współczynnika mobilotiksotropii M (rys. 2.13) polega na wykreśleniu dwóch pętli histerezy, z których każdą wyznacza się przy innej szybkości ścinania ($\dot{\gamma}_{max1}$ i $\dot{\gamma}_{max2}$), a współczynnik oblicza się następująco:

$$M = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\ln \frac{\dot{\gamma}_{max1}}{\dot{\gamma}_{max2}}}, \quad (2.3)$$

gdzie:

η_1 – lepkość pozorna, wyznaczona przy szybkości ścinania $\dot{\gamma}_{max1}$ ($mPa \cdot s$),

η_2 – lepkość pozorna, wyznaczona przy szybkości ścinania $\dot{\gamma}_{max2}$ ($mPa \cdot s$),



Rysunek 2.13. Niszczenie struktury tiksotropowej i sposób wyznaczenia współczynnika mobilotiksotropii [90, 211]

Autorzy pracy [153] wprowadzili również inny współczynnik służący do opisu zjawiska tiksotropii. Ocenili oni stabilność zawiesiny tiksotropowej, poprzez wyznaczenie wartości współczynnika tiksotropii K_t wg zależności:

$$K_t = \frac{S}{\dot{\gamma}_{max}}, \quad (2.4)$$

gdzie:

S – pole powierzchni pętli histerezy,

$\dot{\gamma}_{max}$ – maksymalna szybkość ścinania (s^{-1}).

2.2.2. Pomiar lepkości przy stałej szybkości ścinania

Stabilność reologiczną płynu lub jej brak określa się najprościej na podstawie testu wrażliwości czasowej, polegającego na pomiarach lepkości przy stałej szybkości ścinania. Kiedy płyn jest poddawany ścinaniu ze stałą szybkością ścinania, lepkość tego materiału tiksotropowego zmniejsza się wraz z czasem ścinania. W zależności od przebiegu krzywych płynięcia można stwierdzić, czy płyn wykazuje tiksotropię, reopeksję, albo czy jest reologicznie stabilny. Wykres uzyskany podczas pomiaru lepkości przy stałej szybkości ścinania, można opisać równaniem empirycznym, tzn. modelem Weltmana lub jednym z równań teoretycznych modeli: Hahna, Figoni–Shoemakera lub Tiu-Bogera. Obrazują one kinetyczny rozpad struktury pierwszego i drugiego rzędu [20, 63].

Model Weltmana [210] można przedstawić następująco:

$$\tau = A + B \ln(t), \quad (2.5)$$

gdzie:

A, B – stałe charakteryzujące materiały wykazujące zachowanie zależne od czasu,
 t – czas (s).

Natomiast Hahn i in. [81] ocenili model Weltmana i zaproponowali następujące równanie dla oleju mineralnego w postaci nieliniowej:

$$\log(\tau - \tau_e) = P - at, \quad (2.6)$$

gdzie:

τ_e – równowagowe naprężenie ścinające, osiągnięte po długim czasie, przy stałej szybkości ścinania (Pa),
 P – początkowe naprężenie ścinające (Pa),
 a – wskaźnik strukturalnego rozbitcia próbki ($\frac{Pa}{s}$).

Równanie Figoni-Shoemakera [61] ma postać:

$$\tau = \tau_e + (\tau_{max} - \tau_e) \cdot \exp(-K_I t), \quad (2.7)$$

gdzie:

τ_{max}, τ_e – początkowe i równowagowe naprężenie ścinające, przy stałej szybkości ścinania (Pa),
 K_I – stała kinetyczna rozkładu strukturalnego (1. rzędu).

Natomiast równanie Tiu-Bogera [195] ma postać:

$$\tau = \tau_e + \frac{(\tau_{max} - \tau_e)}{1 + K_{II} \cdot t}, \quad (2.8)$$

gdzie:

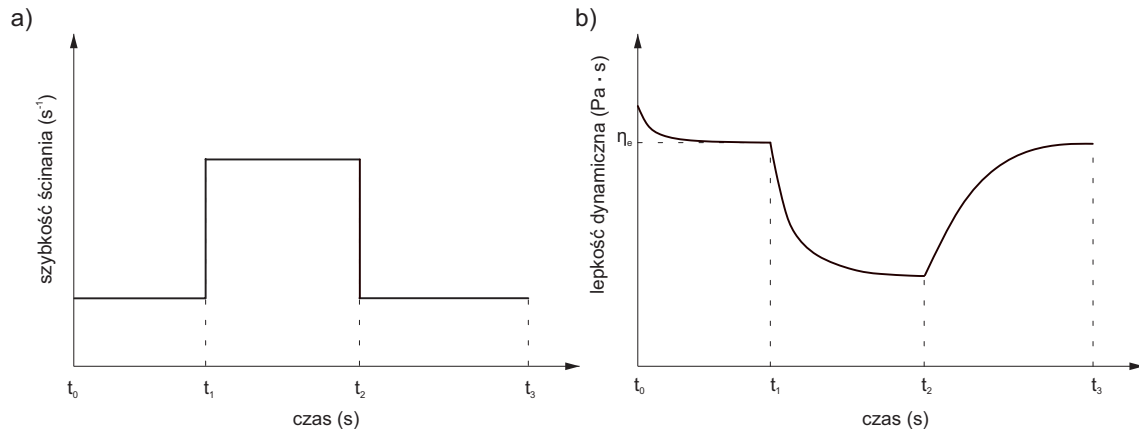
K_{II} – stała kinetyczna (2. rzędu).

Model Tiu-Bogera (2.8) został opracowany na podstawie zmodyfikowanego modelu Herschela-Bulkley'a i badania zachowania reologicznego majonezu. Modele opisane powyżej wykorzystywane są przede wszystkim w reologii żywności [175].

2.2.3. Metoda skoku szybkości ścinania

Metoda skoku szybkości ścinania składa się z trzech etapów (rys. 2.14). Podczas pierwszego etapu płyn jest ścinany ze stałą szybkością przez okres czasu od t_0 do t_1 .

Czas trwania tego etapu powinien być tak długi, by lepkość płynu w chwili t_1 uzyskała wartość równowagową η_e . Wartość lepkości η_e jest wartością odniesienia, względem której można określić stopień zniszczenia struktury płynu w czasie drugiego etapu pomiaru [47].

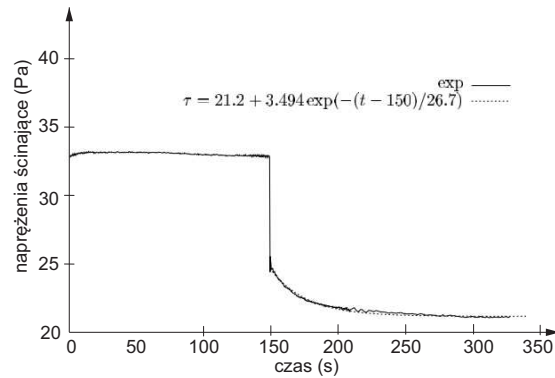


Rysunek 2.14. Metoda skoku zmiany szybkości (a) algorytm zmian szybkości ścinania; (b) zmiany lepkości płynu tiksotropowego w wyniku zmian szybkości ścinania wg algorytmu [47]

W drugim etapie próbka poddawana jest ścinaniu przy większej wartości szybkości ścinania, niż w pierwszym etapie. Etap trzeci to pomiar przy szybkości ścinania jak w etapie pierwszym. Następuje wówczas odbudowa struktury płynu i tym samym stopniowy wzrost jego lepkości. Każdy pojedynczy etap powinien trwać na tyle długo, aby lepkość pozorna osiągnęła stałą wartość równowagową.

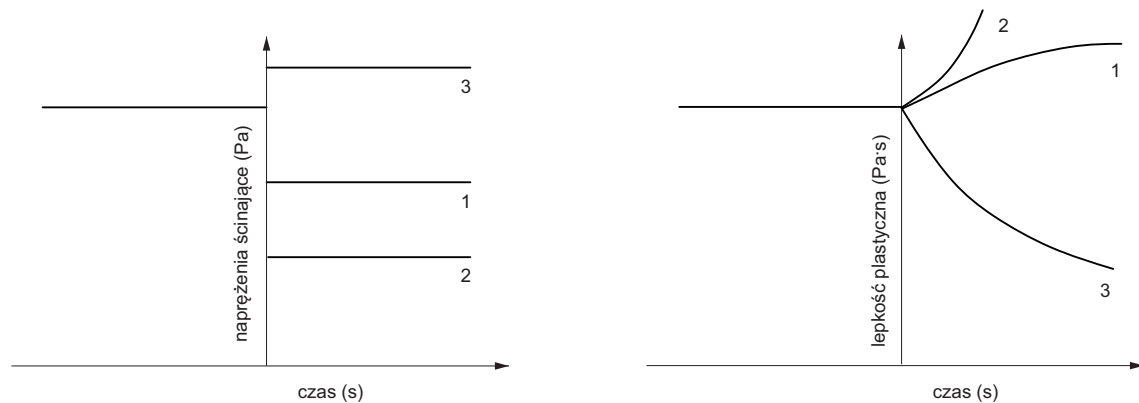
Metoda ta pozwala określić kilka wielkości, które można uznać za miarę właściwości tiksotropowych płynu. Są to różnica lepkości, całkowity czas odbudowy struktury, czas częściowej odbudowy struktury i stopień odbudowy struktury w zadanym przedziale czasowym [47].

Autorzy pracy [198] wykorzystali metodę skokowych zmian szybkości ścinania, do zbadania czasu zniszczenia i odbudowy struktury gliny. Dowodem na występowanie zjawiska tiksotropii, w tym przypadku, był wzrost lepkości po nagłym spadku szybkości ścinania (rys. 2.15).



Rysunek 2.15. Odpowiedź gliny na badanie skokowej zmiany szybkości ścinania [198]

Zasadniczo, w opisaney metodzie skoku szybkości ścinania, badanie przebiega poprzez zadanie odpowiedniej szybkości ścinania. Przebieg badania może być również kontrolowany przez wymuszenie powstania konkretnej wartości naprężeń [141]. Na rysunku 2.16 przedstawiono schematycznie przebieg zmian lepkości plastycznej w płynie, przy zmianie wartości naprężeń ścinających. Krzywe oznaczone jako 1 i 2 odzwierciedlają przebieg badania przy skokowym spadku naprężenia ścinającego. Obserwuje się wtedy stopniowy wzrost lepkości plastycznej. Krzywa, oznaczona jako 3, przedstawia sytuację odwrotną. Wzrost naprężeń ścinających powoduje niszczenie struktury płynu i stopniowy spadek lepkości plastycznej.

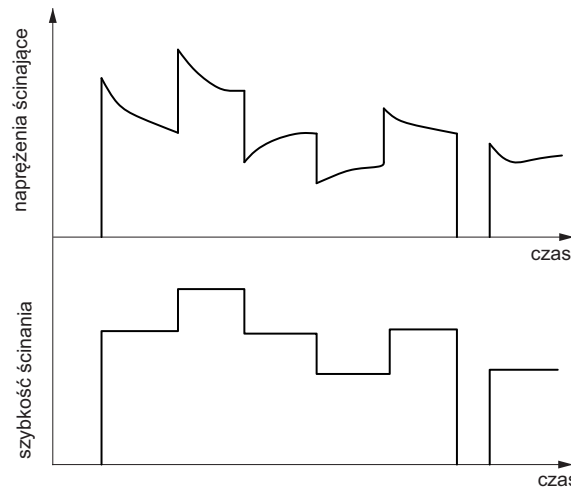


Rysunek 2.16. Różne typy reakcji płynu tiksotropowego na nagłe zmiany naprężenia ścinającego [141]

Testy wykorzystujące kontrolę naprężeń ścinających, zamiast zadawania szybkości ścinania, są szczególnie przydatne do oceny modeli reologicznych. Przy ich zastosowaniu odbudowa struktury płynu ma inny przebieg, niż przy teście skokowej zmiany szybkości ścinania.

2.2.4. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania

W celu uniknięcia głównych wad metody pętli histerezy, czyli wpływu historii próbki i szybkości ścinania, stosuje się metodę skokowych zmian szybkości ścinania [141]. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania stanowi rozwinięcie metody skoku szybkości ścinania. Polega ona na pomiarach naprężenia stycznego lub lepkości pozornej płynu w funkcji czasu, w warunkach stałej wartości szybkości ścinania, aż do uzyskania wartości równowagowej. Po jej uzyskaniu dokonuje się skokowej zmiany wartości szybkości ścinania i powtarza pomiar. W tej metodzie płyn poddaje się ścinaniu przy kilku kolejnych, rosnących wartościach szybkości ścinania, a następnie przy kilku malejących wartościach szybkości ścinania (rys. 2.17) [47, 141].



Rysunek 2.17. Odpowiedź płynu tiksotropowego na złożoną historię ścinania [141]

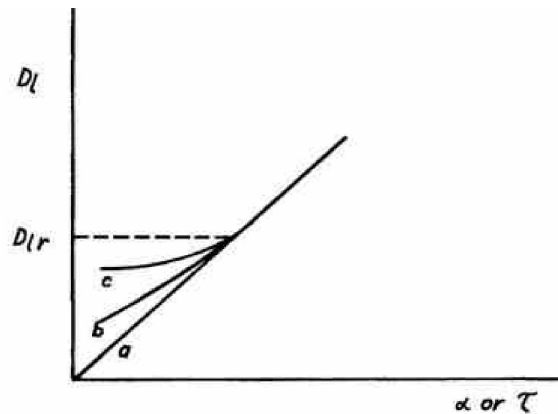
Dzięki zastosowaniu metody wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, można uzyskać odtwarzalne warunki początkowe. Ponadto, przy nagłym zwiększeniu lub zmniejszeniu szybkości ścinania, zmiany lepkości odzwierciedlają zmiany zachodzące w mikrostrukturze płynu (rys. 2.17).

W celu uzyskania szczegółowej charakterystyki płynu, badanie metodą wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania należy przeprowadzić w szerokim zakresie szybkości ścinania, badając zachowanie się płynu zarówno przy skokach szybkości ścinania z wyższych na niższą wartość, jak i odwrotnie.

2.2.5. Inne metody określania zachowania tiksotropowego płynu

2.2.5.1. Metoda „Shear-Rate-Limit”

W pracy [62] omówiono i wykorzystano do badań reologicznych metodę „Shear-Rate-Limit”. Metodę tę do charakteryzowania tiksotropii zaproponował Oesterle [152]. Metoda „Shear-Rate-Limit” charakteryzuje równowagę pomiędzy niszczeniem, a odbudową struktury płynu tiksotropowego. Dla każdej założonej granicznej szybkości ścinania można wykreślić wartość naprężenia lub lepkości pozornej w zależności od czasu (rys. 2.18). Odchylenie krzywych *b* i *c* (rys. 2.18) można wyjaśnić faktem, że płyn tiksotropowy potrzebuje pewnej szybkości ścinania, która spowoduje zniszczenie struktury płynu.



Rysunek 2.18. Kształt wykresu dla płynu: (a) Newtonowskiego; (b) słabo tiksotropowego; (c) silnie tiksotropowego, według autorów [62]

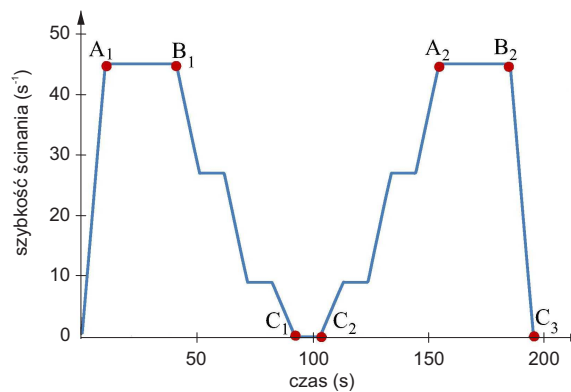
Naprężenie ścinające określone jest poprzez dwie składowe: spowodowane przepływem oraz wielkością tiksotropii. W metodzie „Shear-Rate-Limit” szybkość ścinania zwiększa się aż do momentu, w którym wartość wywołanego naprężenia ścinającego będzie w stanie zapobiec całkowicie odbudowie struktury płynu. Ta krytyczna wartość szybkości ścinania jest, według autorów tej pracy, tak zwaną wartością graniczną (ang. „Shear-Rate-Limit”).

2.2.5.2. Metoda Doherty-Hurda

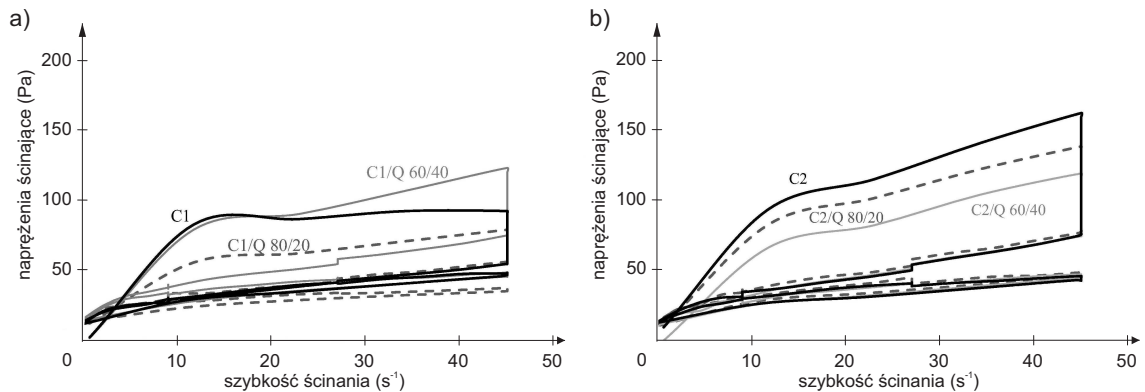
W pracy [192] wykonano badania reologiczne zaczynów cementowych dla dwóch różnych rodzajów cementów z i bez dodatków mineralnych. Do badania tiksotropii wykorzystano metodę zaproponowaną przez Doherty-Hurd, która opiera się na rekon-

strukcji - zniszczeniu struktury. Zastosowano ciągłą zmianę szybkości ścinania między wartością maksymalną i minimalną, zakładając, że przy wartości maksymalnej struktura płynu jest prawie całkowicie zniszczona, a na minimalnym poziomie nie jest odbudowywana.

Zaproponowany test daje dodatkowe informacje o specyficznym zachowaniu się płynu, w każdym badanym zaczynie cementowym, w zależności od składu mineralnego cementu portlandzkiego oraz stanu fizycznego i składu chemicznego użytych dodatków. Dla zastosowanego algorytmu zmian szybkości ścinania (rys. 2.19), otrzymano przebieg krzywych płynięcia przedstawiony na rysunku 2.20.



Rysunek 2.19. Algorytm szybkości ścinania [192]



Rysunek 2.20. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z: (a) cementu oznaczonego C1 bez i z dodatkiem mineralnym; (b) cementu oznaczonego C2 bez i z dodatkiem mineralnym [192]

Wykazano, że badane zaczyny cementowe charakteryzowały się zjawiskiem tiksotropii. Jednak, w zależności od rodzaju cementu, jak i obecności dodatku mineralnego, niszczenie i odbudowa struktury flokul była różna.

2.2.5.3. Metoda „start-up”

Metoda start-up polega na poddawaniu próbki dużej szybkości ścinania w celu wywołania tzw. „przeciążenia” (ang. overshoot). Powoduje to uzyskanie dużego naprężenia początkowego, a następnie stopniowy jego spadek do wartości równowagowej (rys. 2.17). Pierwsze „przeciążenie” powoduje wyeliminowanie efektów wcześniejszej historii ścinania, długości czasu spoczynku oraz sposobu przygotowania próbki, przed każdym kolejnym obciążeniem. Wartość początkowa naprężeń ścinających po każdym kolejnym „przeciążeniu” będzie zależna wyłącznie od czasu spoczynku, pomiędzy kolejnymi obciążeniami próbki.

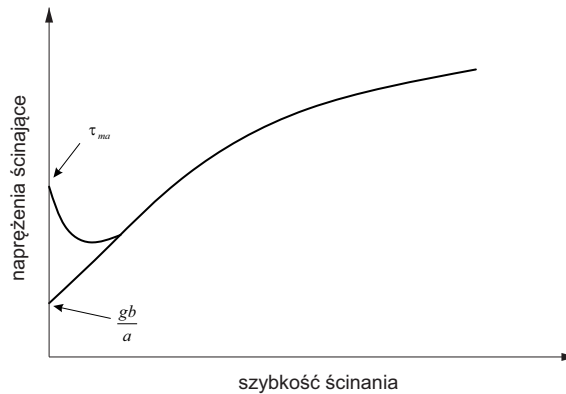
Cennych informacji na temat właściwości tiksotropowych badanego materiału dostarcza wykreślenie wykresu zależności wartości naprężeń początkowych (uzyskanych tuż po „przeciążeniu”) w funkcji czasu odpoczynku. Duża wartość tych naprężeń świadczy o szybkiej odbudowie struktury i odwrotnie.

Wadą tej metody jest destrukcja struktury. Ponieważ struktura ulega zniszczeniu podczas „przeciążenia”, cała procedura ścinania i spoczynku musi być powtarzana dla każdego punktu na wykresie. Eksperymenty start-up są również podatne na błędy pomiarowe, w szczególności z powodu poślizgu na ściance i niejednorodności przepływu [15, 106].

2.2.5.4. Metoda Moore’a i Daviesa

W pracy [153] zaobserwowano, że zjawisko tiksotropii pojawia się wówczas, gdy pojedyncze, rozproszone cząstki tworzą trójwymiarową strukturę mającą charakter sieci. Tak utworzona struktura przypomina strukturę żelu. Ponadto struktura ta w roztworach o właściwościach tiksotropowych wykazuje pewną sztywność. Sztywność struktury tiksotropowej określa maksymalne naprężenie styczne konieczne do zniszczenia wewnętrznej struktury roztworu pozostającego w spoczynku. Jest to rzeczywista granica płynięcia płynów plastyczno-tiksotropowych, zwana statyczną granicą płynięcia τ_{ma} , a jej wartość pokrywa się z wartością uzyskaną przez przecięcie stycznej do krzywej płynięcia z osią naprężeń. Natomiast graniczne naprężenie styczne, powyżej którego badany roztwór zaczyna płynąć, nazywane jest dynamiczną granicą płynięcia τ_{gr} . Dynamiczną granicę płynięcia wyznacza się poprzez interpolację dolnej krzywej płynięcia i zazwyczaj jej wartość jest mniejsza od wartości statycznej granicy płynięcia. Różnica pomiędzy wartościami statycznej a dynamicznej granicy płynięcia określa

sprężystość badanej struktury (rys. 2.21).



Rysunek 2.21. Wykres poglądowy wyznaczania statycznej i dynamicznej granicy płynięcia [90]

Według Izaka [90], metodę tą opracowali F. Moore i L.J. Davies [143]. Proponują oni następujące równanie opisujące krzywą płynięcia przy malejących, niewielkich szybkościach ścinania:

$$\tau - \tau_{ma} = \eta_0 \dot{\gamma} + \frac{gb\dot{\gamma}}{a\dot{\gamma} + b}, \quad (2.9)$$

gdzie:

τ_{ma} – statyczna granica płynięcia (Pa),

η_0 – lepkość absolutna ($Pa \cdot s$),

a, b – współczynniki, odpowiednio, niszczenia i odtworzenia struktury ($-$),

g – stała określająca stopień flokulacji ($-$).

Zarówno graniczna wartość τ_{gr} , jak i wartość dolnej krzywej gb/a są w układach tiksotropowych duże i nie są wzajemnie powiązane, zatem współczynnik $(b/a\dot{\gamma}) + b$ jest wyrażeniem określającym stan tworzenia się struktury tiksotropowej przy określonej szybkości ścinania.

2.3. Modele stosowane w zaczynach cementowych

Właściwości tiksotropowe materiałów związane są z ich mikrostrukturą. Przyczyny tego zjawiska są bardzo złożone i nadal słabo poznane. W konsekwencji nie opracowano jeszcze ogólnego modelu reologicznego, który mógłby w pełni opisać różne cechy tiksotropii [141].

W tak zwanych modelach kinetyki strukturalnej, do opisu zachowania tiksotro-

powego zakłada się, że zmienna lepkość powstaje na skutek zmian budowy mikrostruktury [139], zdefiniowanej przez skalarny parametr, tzw. parametr strukturalny (κ) [37].

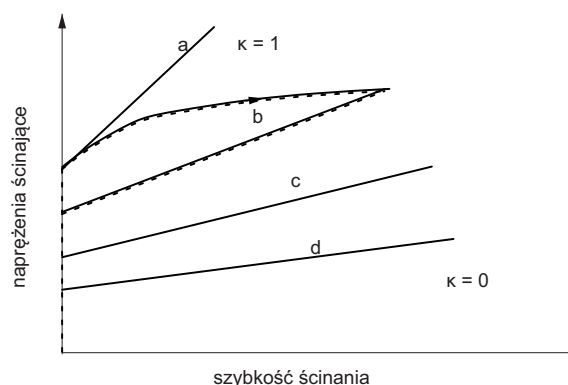
Cheng i Evans [37] opracowali tak zwaną teorię pojedynczej struktury substancji tiksotropowych. Zgodnie z tą teorią lepkość substancji przy laminarnym przepływie ścinającym zależy nie tylko od szybkości ścinania, lecz także od chwilowego stanu struktury substancji, która może być opisana za pomocą pojedynczego parametru strukturalnego κ . Szybkość zmiany parametru strukturalnego zależy także od szybkości ścinania i chwilowej wartości parametru strukturalnego. Stąd tiksotropowe zachowanie się substancji może być opisane za pomocą dwóch równań konstytutywnych: równania stanu, które przedstawia chwilowe naprężenie styczne jako funkcję szybkości ścinania i chwilowej wartości parametru strukturalnego:

$$\sigma = h(\dot{\gamma}, \kappa), \quad (2.10)$$

oraz równania szybkości, które opisuje szybkość zmiany parametru strukturalnego jako funkcję tych samych wielkości:

$$\frac{d\kappa}{dt} = g(\dot{\gamma}, \kappa), \quad (2.11)$$

Przyjmuje się, że $\kappa=1$ definiuje całkowicie zbudowaną strukturę, a $\kappa=0$ określa strukturę całkowicie zniszczoną. Dla materiału zgodnego z modelem Bingham'a istnieje nieskończona liczba linii prostych odpowiadających różnym wartościom parametru strukturalnego κ , między 0 a 1 (rys. 2.22).



Rysunek 2.22. Powstawanie pętli histerezy w płynach binghamowskich, które wykazują zjawisko tiksotropii [12]

Wartość κ zmienia się w trakcie pomiaru. Zakładając, że płyn jest przez dłuższy czas w spoczynku, dzięki czemu struktura uległa odbudowie, to na początku badania wartość κ może być bliska 1 i zmniejszać się do 0, ale niekoniecznie musi osiągnąć 0 pod

koniec badania. Oznacza to, że w trakcie badania parametry modelu Bingham (granica płynięcia i lepkość plastyczna) maleją. Zmierzone krzywe opisują pętlę pokazaną linią przerywaną łączącą linię a z linią b (rys. 2.22). Jediną niezależną krzywą płynięcia jest ta, dla której $\kappa=0$, to znaczy po całkowitym zniszczeniu struktury. Taki stan można osiągnąć przez ścinanie z dużą szybkością, aż do osiągnięcia stanu ustalonego [46].

Gdy osiągnięte są warunki równowagowe, czyli gdy szybkość rozpadu struktury jest równa szybkości jej odbudowy, wówczas $\frac{d\kappa}{dt} = 0$, parametr strukturalny jest równy wartości równowagowej $\kappa = \kappa_e(\dot{\gamma})$, zaś równowagową krzywą płynięcia opisuje równanie:

$$\sigma = h(\dot{\gamma}, \kappa_e(\dot{\gamma})) = \sigma_e(\dot{\gamma}), \quad (2.12)$$

W pracach [124, 147] stwierdzono, że zaczyny cementowe bez dodatków mineralnych i domieszek chemicznych stopniowo wiążą i jest to odzwierciedlone przesuwaniem się krzywej równowagowej, w kierunku wyższych naprężeń ścinających. Autorzy wykorzystali metodę ciągłego ścinania w celu monitorowania hydratacji i skutków działania domieszek przyspieszających i opóźniających wiązanie [23].

Hattori i Izumi [87] sugerują, że odbudowa struktury zachodzi na skutek hydratacji cementu i jest szczególnie istotna w przypadku układów zawierających domieszki dyspergujące, w których cząstki cementu są silnie deflokulowane. Jest to obserwowane w przypadku mieszanki samozagęszczającej się, w której cement jest zazwyczaj dobrze zdyspergowany domieszkami.

Nie można jednoznacznie rozróżnić zjawiska odbudowy struktury, na skutek występowania zjawiska tiksotropii, od budowy struktury w wyniku postępującej hydratacji cementu. Jednoczesne występowanie tych zjawisk doprowadzi do sytuacji, w której wartość parametru strukturalnego κ przekroczy wartość 1. Jest to wbrew założeniom metody. Istnieje więc potrzeba modyfikacji przyjętych założeń z uwzględnieniem kinetyki hydratacji cementu. Jednakże takie podejście nie zostało jeszcze przebadane [12].

Zaczyny cementowe wykazują strukturę trójwymiarową i często charakteryzują się tiksotropią. Na skutek postępu hydratacji ich struktura dynamicznie zmienia się w czasie, w związku z czym ten sam zaczyn może wykazywać właściwości tikstoropowe i antytiksotropowe [11]. Zależy to od stosunku szybkości niszczenia struktury zaczynu cementowego do szybkości jej odbudowy (związanej również z przebiegiem procesu hydratacji). Właściwości antytiksotropowe przeważają po dłuższym czasie hydratacji, w zależności od składu mineralnego i stopnia rozdrobnienia cementu.

Mewis w pracy [140] stwierdza, że opis zjawiska tiksotropii może opierać się na równaniach nieliniowej mechaniki kontinuum. Tiksotropia płynu jest zagadnieniem podobnym do podstawowego problemu teorii nieliniowej lepkości, ponieważ każdy odwracalny efekt czasowy zakłada pewną elastyczność. Efekty elastyczne są często niewielkie i można je zaniedbać.

Propozycję modelu opisującego zachowanie się zawieszin o właściwościach tiksotropowych zawarli w cyklu trzech publikacji Hattori i Izumi [84–86]. Autorzy zakładają w swojej pracy, że zachowanie się zawiesziny cementowej jest związane z niszczeniem struktury. Wadami zaproponowanego modelu był brak możliwości uwzględnienia płynu z granicą płynięcia oraz, że z upływem czasu szacowana wartości naprężenia dąży do stałej wartości, niezależnie od zachodzących zmian (niszczenia i odbudowy struktury) [207].

Wykorzystując wybrane założenia modelu Hattori i Izumi, Wallevik [207] opracował zaawansowany model zachowania tiksotropowego, zaczynów cementowych. Model ten oparty jest na układzie równań różniczkowych i uwzględnia szereg zjawisk zachodzących pomiędzy cząsteczkami cementu w zaczynie, poddanych badaniu w reometrze, takich jak koagulacja, dyspersja i reokoagulacja. W modelu wykorzystał dużą ilość współczynników, łącznie ze współczynnikami zależnymi od takich czynników jak: chropowatość powierzchni ziaren cementu, kształt ziaren, koncentracja cząstek stałych. W badaniach wykorzystał metodę wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania. Stosował cykl badania trwający zaledwie 50 sekund, przy czym stan równowagi był uzyskiwany po 5 sekundach dla każdej z przyjętej szybkości ścinania.

Wallevik w swoim modelu zakłada, że w zaczynie cementowym występują różne rodzaje połączeń między cząstkami. Są to połączenia cząstek poprzez błonę (ang. „membrane”) powstałą w wyniku tworzenia się produktów hydratacji cementu (ang. „linkage”), jak również na skutek działania energii potencjalnej pomiędzy ziarnami cementu (ang. „junctions”). Połączenia te wyrażone są za pomocą tzw. „bezpośrednich parametrów mikrostrukturalnych” (ang. „direct microstructural parameter”), reprezentujących liczbę poszczególnych wiązań w jednostce objętości zaczynu cementowego i wyrażonych w m^{-3} . W modelu autor uwzględnił również podział cząstek cementu ze względu na ich wielkość. Granicę podziału stanowią cząstki o średnicy $40 \mu m$. Cząsteczki mniejsze w znaczący sposób ulegają koagulacji pod wpływem sił energii potencjalnej, natomiast większe łączą się jedynie poprzez powstawanie produktów hydratacji (ang. „linkage”).

W kontekście opisu tiksotropowych właściwości zaczynu cementowego, bardzo istotne jest uwzględnienie odbudowy struktury w czasie spoczynku. Wallevik dokonuje

w tym celu podziału opisanych wyżej połączeń między cząsteczkami na możliwe do zniszczenia (ang. „breakable”) i niemożliwe do zniszczenia (ang. „permanent”) w przypadku połączeń typu „linkage” oraz na odwracalne (ang. „reversible”) i nieodwracalne (ang. „permanent”) w przypadku połączeń typu „junktions”. Należy przy tym zaznaczyć, że poprzez połączenia nieodwracalne (ang. „permanent junctions”) i niemożliwe do zniszczenia (ang. „permanent linkage”) rozumie się tutaj takie, których nie można zniszczyć w czasie ścinania.

Wallevik w pracy odniósł się również do kilku modeli różnych autorów, opisujących właściwości tiksotropowe zaczynów cementowych. Udowodnił, że opracowany przez niego model reologiczny uzyskał dobre dopasowanie wyników obliczonych z eksperymentalnymi, lepsze niż w przypadku stosowania modelu vom Berga [205] lub modyfikowanego modelu Shangrawa [185].

Autorzy pracy [125] w oparciu między innymi o model Vom Berga i modyfikowany model Shangrawa, opracowali model reologiczny składający się z jednego równania konstytutywnego, składającego się z 6 parametrów, który został zdefiniowany zgodnie z podejściem Chenga i Evansa. Parametry równania konstytutywnego skorelowano z powierzchnią właściwą cementu i stosunkiem w/c .

3. Wpływ temperatury na właściwości zaczynu cementowego i betonu

3.1. Wpływ temperatury na hydratację cementu

Na przebieg hydratacji cementu portlandzkiego wpływa szereg czynników, w tym jego powierzchnia właściwa, skład chemiczny i fazowy oraz stosunek w/c . Kolejnym czynnikiem jest temperatura, w jakiej zachodzi ten proces. Na temperaturę hydratacji wpływają warunki panujące w najbliższym otoczeniu, jak również egzotermiczny charakter reakcji hydratacji.

Wpływ temperatury na proces hydratacji cementu był przedmiotem badań wielu autorów. Copelanda i Kantro [101] badali wpływ temperatury na wczesną fazę hydratacji krzemianów wapnia w cemencie portlandzkim. Autorzy zauważyli, że w podwyższonych temperaturach szybkość hydratacji alitu i belitu jest większa. Jednak dla fazy C_3S stopień hydratacji w temperaturze $25^{\circ}C$ okazał się większy niż w temperaturze $50^{\circ}C$, po takim samym czasie.

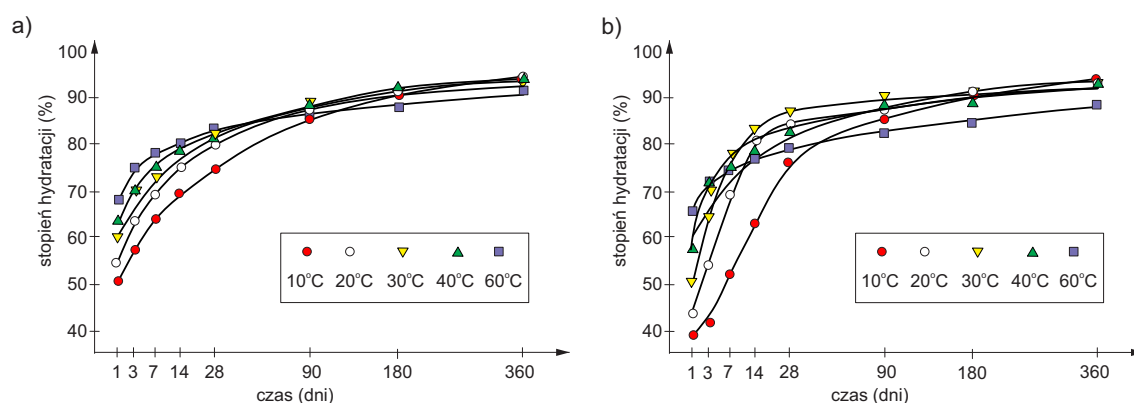
Kjellsen i Detwiler [109] badali wpływ temperatury, w zakresie od $5^{\circ}C$ do $50^{\circ}C$, na przebieg hydratacji cementu w czasie do 91 dni. Największy stopień hydratacji stwierdzono dla zaczynu pielęgnowanego w najniższej temperaturze. W innej pracy [111] autorzy stwierdzili, że pielęgnacja zaczynu cementowego w podwyższonych temperaturach, powoduje powstawanie dużych porów w zaczynie, przy niedostatecznym czasie dyfuzji produktów hydratacji. Przyczynia się to do zmniejszenia wytrzymałości zaczynów pielęgnowanych w podwyższonych temperaturach. W pracy podkreślono, że pielęgnacja w niższych temperaturach ma korzystny wpływ na równomierny rozkład produktów hydratacji.

Verbeck i Helmuth [202] stwierdzili również, że w niskich temperaturach pro-

dukty hydratacji mają wystarczająco dużo czasu na ich dyfuzję i tworzenie równomiernego rozkładu produktów hydratacji. Autorzy tłumaczą to tym, że w wyższych temperaturach przebieg reakcji hydratacji jest o wiele szybszy niż dyfuzja hydratów, skutkiem czego większość produktów hydratacji osadza się w pobliżu ziaren cementu. Duże stężenie produktów hydratacji zgromadzonych wokół ziaren cementu spowalnia późniejszą hydratację.

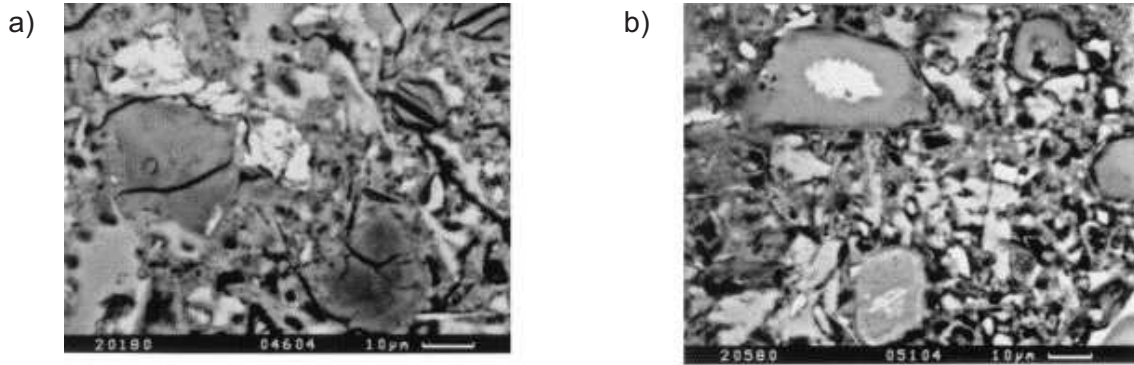
Do odmiennych wniosków doprowadziły badania Odlera i in. [151]. Autorzy, badając hydratację cementu syntezowanego laboratoryjnie w różnych temperaturach stwierdzili, że poniżej 75°C temperatura nie ma istotnego wpływu na morfologię powstałych hydratów w zaczynach cementowych. Podobne rezultaty uzyskali również Asaga i in. [5].

W pracy [51] badano wpływ temperatury, w zakresie od 10°C do 60°C na hydratację dwóch różnych cementów portlandzkich. Dla obu cementów badano szybkość hydratacji alitu (rys. 3.1) i stwierdzono, że we wczesnych etapach dojrzewania tempo hydratacji alitu znacznie wzrasta ze wzrostem temperatury, ale w późniejszym czasie (od 28 do 90 dni) zmniejsza się w zależności od rodzaju cementu. Ostatecznie, po roku dojrzewania najwyższy stopień uwodnienia zaobserwowano w zaczynach pielęgnowanych w temperaturze 10°C , a najniższy w temperaturze 60°C .

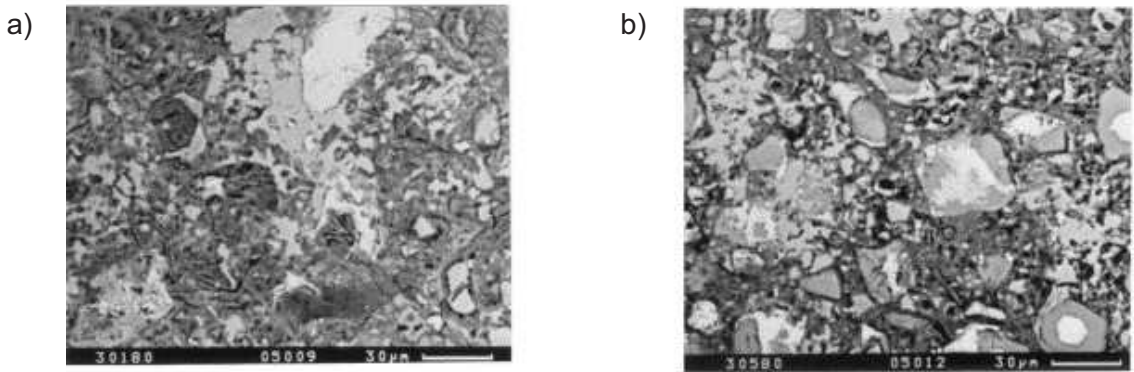


Rysunek 3.1. Stopień hydratacji alitu w funkcji czasu dla: (a) cementu portlandzkiego odpornego na siarczany; (b) cementu portlandzkiego [51]

Powyższe potwierdziły wyniki badań za pomocą mikroskopii skaningowej. W zaczynie dojrzewającym w 10°C prawie wszystkie ziarna cementu były uwodnione (rys. 3.2a i 3.3a), natomiast przy dojrzewaniu w 60°C można było zauważyć ziarna cementu tylko częściowo uwodnione (rys. 3.2b i 3.3b). Na zdjęciu (rys. 3.2b) widoczne są produkty hydratacji utworzone wokół niezhydratyzowanych ziaren cementu.



Rysunek 3.2. SEM cementu portlandzkiego odpornego na siarczany, po jednym roku, pielęgnowanego w temperaturze: (a) 10°C ; (b) 60°C [51]



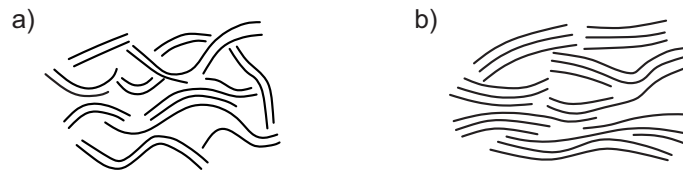
Rysunek 3.3. SEM cementu portlandzkiego, po jednym roku, pielęgnowanego w temperaturze: (a) 10°C ; (b) 60°C [51]

Autorzy pracy [52] stwierdzili, że przy wzroście temperatury pielęgnacji (od 10°C do 60°C) w zaczynie z cementu portlandzkiego, przez okres jednego roku, w tworzonej fazie $C - S - H$, zmniejsza się stosunek Ca/Si , Al/Ca , Al/S i $(\text{Al} + \text{Fe})/\text{S}$, ale zwiększa się stosunek S/Ca . Na podstawie powyższych wyników badań autorzy uznali, że jony siarczanowe, w wyższych temperaturach, mogą być sorbowane przez żel $C - S - H$ w większym stopniu.

Natomiast w pracy [64] stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury (w zakresie od 5°C do 60°C) stosunek $C/(S + A)$ zmienia się tylko nieznacznie, w czasie do 90 dni. Występuje natomiast wzrost gęstości pozornej zaczynu cementowego, wraz ze wzrostem temperatury. Zdaniem autorów wynika to ze zmniejszenia ilości wody związanej. Konsekwencją tego jest bardziej porowata mikrostruktura zaczynu cementowego, co tłumaczy niższą wytrzymałość końcową zaczynów, uzyskanych przy pielęgnacji w podwyższonych temperaturach. Po roku hydratacji cementu, w różnych temperaturach, stopień hydratacji był porównywalny.

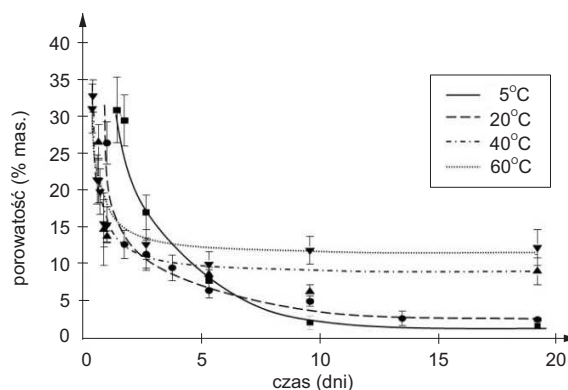
Autorzy powyższej pracy [64] stwierdzili również, że większa porowatość zapraw dojrzewających w podwyższonych temperaturach wynika głównie ze zmian gęstości pozornej fazy $C - S - H$. Przeprowadzone badania pokazały, że faza $C - S - H$ jest bardzo wrażliwa na temperaturę i jej gęstość pozorna wzrasta w sposób ciągły, wraz ze wzrostem temperatury (w zakresie od $5^{\circ}C$ do $60^{\circ}C$). Wzrost gęstości pozornej wiąże się z mniejszą objętością zajmowaną przez fazę $C - S - H$, skutkiem czego jest wzrost porowatości kapilarnej. Ma to szkodliwy wpływ na właściwości mechaniczne i trwałość materiału.

Niezależnie od temperatury w czasie hydratacji, obserwowano tworzenie się fazy $C - S - H$ wokół nieuwodnionych ziaren cementu. Najmniejsze ziarna były w pełni przereagowane, natomiast niektóre duże ziarna pozostały nieprzereagowane, otoczone fazą $C - S - H$ o grubości 5-10 μm . Mikrostruktura fazy $C - S - H$, po jednym roku hydratacji cementu w podwyższonych temperaturach, jest bardziej zbita, a produkty hydratacji są mniej równomiernie rozmieszczone w matrycy (rys. 3.4).



Rysunek 3.4. Schematyczne przedstawienie rozmieszczenia fazy $C - S - H$: (a) w niskiej temperaturze; (b) w wysokiej temperaturze [64]

Jak wspomniano, wzrost temperatury pielęgnacji prowadzi do zwiększenia ilości i wielkości porów kapilarnych (rys. 3.5). W pracy [64] porowatość kapilarną określono za pomocą analizy obrazu. Widać wyraźnie na rysunku 3.5, że przy takim samym stopniu hydratacji, porowatość zaczynu jest znacznie większa w wyższych temperaturach.

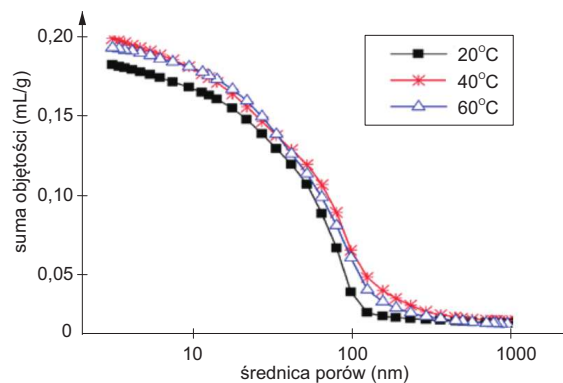


Rysunek 3.5. Porowatość kapilarna zaczynu cementowego pielęgnowanego w różnych temperaturach [64]

Badania mikrostruktury zhydratyzowanych faz cementowych, w różnych temperaturach wykazały, że temperatura ma wpływ na morfologię, jak również na rodzaj i ilość utworzonych faz hydratów. W wyższych temperaturach obserwuje się bardziej niejednorodny rozkład faz hydratów i tworzenie się krótszych igłowych kryształów ettringitu [130].

W pracy [131] potwierdzono wyniki badań innych autorów, stwierdzając, że podwyższona temperatura hydratacji cementu początkowo prowadzi do szybszego uwodnienia cementu i wysokiej wczesnej wytrzymałości na ściskanie. W temperaturze 40°C i 50°C obserwowano tworzenie się fazy $C - S - H$ o większej gęstości, bardziej niejednorodny rozkład produktów hydratacji, większą porowatość i zmniejszoną ilość ettringitu, w postaci krótkich igłowych kryształów. W temperaturze 50°C , w początkowym okresie, obserwowano monosiarczan wapnia, podczas gdy ilość ettringitu znacznie się zmniejszyła. Potwierdzili to również autorzy innych prac [27, 194]. Ponadto, autorzy [27] zauważyli, że w temperaturze powyżej 100°C , ettringit został zastąpiony przez hydrogranat, a nie monosiarczan. Natomiast odmienny pogląd prezentują Matschei i in. [136], którzy stwierdzili, że stabilność monosiarczanu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

W pracy [208] badano wpływ temperatury pielęgnacji na strukturę porów i wytrzymałość zaczynów cementowych, o tym samym stopniu hydratacji, określonym na podstawie zawartości wody związanej chemicznie. Stwierdzono, że całkowita objętość porów kapilarnych zaczynów cementowych pielęgnowanych w temperaturze 40°C i 60°C jest większa niż w zaczynie pielęgnowanym w temperaturze 20°C (rys. 3.6). Stwierdzono również, że wyższa temperatura wpływa na pogorszenie wytrzymałości na ściskanie, jednak wpływ ten maleje wraz ze wzrostem stopnia hydratacji cementu.

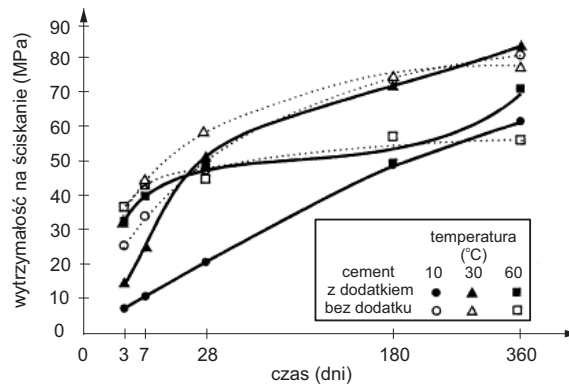


Rysunek 3.6. Rozkład wielkości porów zaczynu cementowego w trzech różnych temperaturach [208]

Istnieją również prace, w których badano wpływ temperatury na hydratację cementów z dodatkami mineralnymi. W pracy [48] badano przebieg hydratacji dwóch

cementów (CEM I 42,5 R i CEM II/A-V 42,5 R) w zakresie temperatur od 4°C do 85°C . Autorzy stwierdzili, że wyższa temperatura przyspiesza hydratację i wytrzymałość początkową, ale zmniejsza wytrzymałości na ściskanie po dłuższym okresie czasu, niezależnie od tego czy cement jest bez czy z dodatkiem popiołów lotnych.

Zaczyny z cementów z dodatkiem popiołów lotnych, popiołów wulkanicznych lub granulowanego żużla wielkopieczowego, pielęgnowane w zakresie temperatur od 10°C do 60°C badano w pracy [53]. Stwierdzono, że jedynym zaczynem cementowym, którego wytrzymałość była znacznie większa w porównaniu do wytrzymałości zaczynu bez dodatków, był zaczyn zawierający żużel wielkopieczowy, szczególnie w temperaturze 60°C (rys. 3.7). Ogólnie, mikrostruktura zaczynów cementowych pielęgnowanych w temperaturze 60°C wykazywała większą porowatość niż mikrostruktura zaczynów pielęgnowanych w temperaturze 10°C .



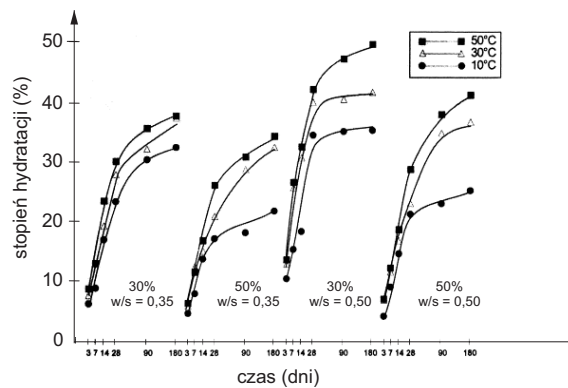
Rysunek 3.7. Porównanie wytrzymałości na ściskanie w czasie, zaczynu z cementu bez i z dodatkiem granulowanego żużla, pielęgnowanego w temperaturze 10°C , 30°C i 60°C [53]

Natomiast w pracy [33] badano wpływ temperatury pielęgnacji zaczynu z cementu bez i z dodatkiem pyłu krzemionkowego, na proces hydratacji tych cementów. Stwierdzono, że mikrostruktura zaczynu cementowego z pyłem krzemionkowym, pielęgnowanego w temperaturze 23°C jest jednorodna. Zaczyn ten ma znacznie mniej porowatą strukturę w porównaniu z zaczynem bez dodatku, przy tym samym stopniu hydratacji cementu. Zaczyny cementowe pielęgnowane w temperaturze 30°C i 70°C , różnią się od zaczynów pielęgnowanych w temperaturze 23°C stężeniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Podczas gdy rozkład produktów hydratacji jest wciąż względnie jednorodny, to pomiędzy ziarnami cementu występują większe, ciągłe pory. Autorzy stwierdzili, że temperatura pielęgnacji ma większy wpływ na mikrostrukturę zaczynu cementowego z dodatkiem pyłu krzemionkowego, niż na zaczyn bez tego dodatku. W temperaturze 70°C , w zaczynie w pyłem krzemionkowym, można zauważyć znaczne zmniejszenie ilości $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

jak również wielkości kryształów tej fazy. Mikrostruktura tego zaczynu jest bardziej porowata niż mikrostruktura zaczynu pielęgnowanego w temperaturze 23°C . Dodatkowo, zaczyn zawierający pył krzemionkowy, w temperaturze 70°C , ma gęstszą matrycę i bardziej nieciągłą strukturę porów niż zaczyn bez dodatków.

Dodatek pyłu krzemionkowego do cementu zmniejsza czas wiązania cementu, wpływ ten zmniejsza się ze wzrostem temperatury (od 20°C do 50°C) [3].

Wpływem temperatury pielęgnacji na przebieg hydratacji zaczynów z dodatkiem żuźla wielkopiecowego zajmowali się między innymi Escalante i in. [49]. Zauważyli oni, że reaktywność żuźla zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury hydratacji, jak również ze wzrostem w/s i zmniejszeniem ilości żuźla w cemencie (rys. 3.8).

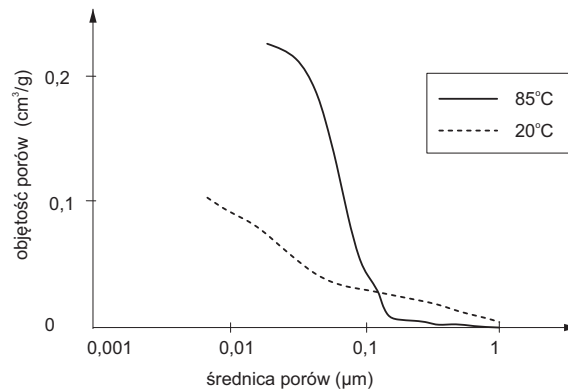


Rysunek 3.8. Procent przereagowanego żuźla w funkcji czasu dla zaczynów cementowych z dodatkiem żuźla, o zawartości 97% fazy szklistej [49]

Największy zaobserwowany stopień hydratacji wynosił 50%, w temperaturze 50°C , dla zaczynu z dodatkiem 30% żuźla w cemencie, przy stosunku w/s równym 0,50. Natomiast najniższy stopień hydratacji wynosił około 20% w temperaturze 10°C , dla zaczynu z dodatkiem 50% żuźla ($w/s = 0,35$).

W artykule [4] badano wpływ temperatury pielęgnacji (w zakresie od 13°C do 50°C) zaczynów z cementów wytworzonych z dwóch żużli o różnym składzie chemicznym. Zaczyny z cementu z dodatkiem żuźla o wysokiej zawartości glinu, uzyskiwały większą wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach dla wszystkich temperatur pielęgnacji. Natomiast cementy wytwarzane z żuźla o niskiej zawartości glinu, wykazywały większą wytrzymałość na ściskanie, mniejszą porowatość i wyższy stopień hydratacji w wyższych temperaturach. Wpływ temperatury na wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach dojrzewania zapraw był zależny od zastosowanego rodzaju żuźla do cementu. Zaprawy z dodatkiem żuźla o małej zawartości glinu uzyskały większą wytrzymałość na ściskanie przy wyższej temperaturze pielęgnacji.

W pracy [159] zaczyny cementowe były początkowo pielęgnowane w temperaturze 20°C , przez ok. 30 dni, a następnie w temperaturze 85°C przez ponad 8 lat, a następnie znowu pielęgnowane w temperaturze 20°C , przez okres od 1,5 roku do 2 lat. Stwierdzono, że mikrostruktura próbek pielęgnowanych w temperaturze 20°C jest prawidłowa. Natomiast próbki pielęgnowane w podwyższonej temperaturze charakteryzują się znacznie większą porowatością (rys. 3.9).



Rysunek 3.9. Porowatość zaczynu cementowego pielęgnowanego w temperaturze 20°C przez około 10 lat i zaczynu pielęgnowanego przez około 30 dni w temperaturze 25°C , a następnie ponad 8 lat w temperaturze 85°C i przez 1,5 roku w temperaturze 20°C [159]

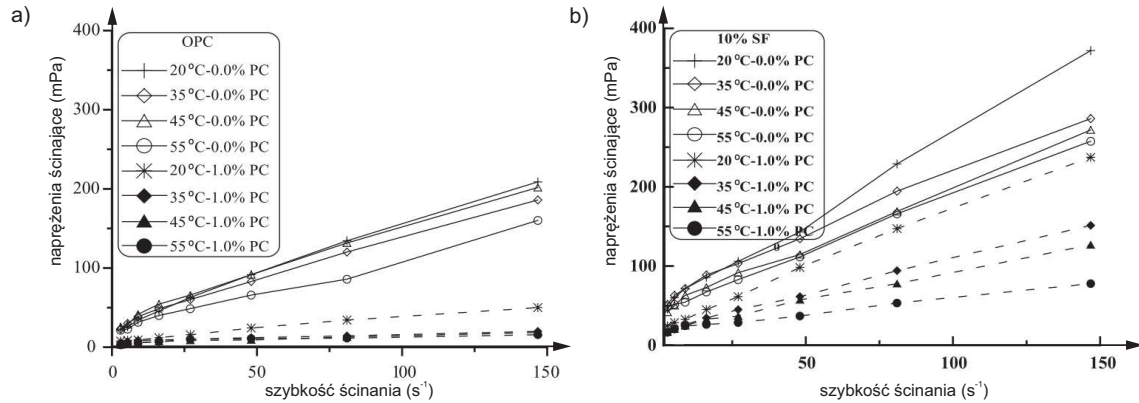
Większą porowatość zaczynu cementowego w wyższych temperaturach pielęgnacji zauważają również w swojej pracy Kjellsen i in. [110].

3.2. Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych

Dobrym wyznacznikiem wpływu temperatury na właściwości zaczynów cementowych i mieszanek betonowych są parametry reologiczne, a zwłaszcza granica płynięcia i lepkość plastyczna. W literaturze jest jednak niewiele prac dotyczących wpływu temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Najczęściej badania są prowadzone w temperaturze ok. 20°C [107].

W pracy [107] stwierdzono wyraźny wpływ temperatury na wartość parametrów reologicznych k i n w modelu Ostwalda-de Weale'a (1.5) dla tego samego czasu i tego samego stosunku w/c . Dodatkowo autor stwierdził, że dla prawie wszystkich badanych zaczynów parametr k osiąga największą wartość w najniższej temperaturze (5°C).

Z badań przedstawianych przez Heikal i in. [88] wynika również, że wraz ze wzrostem temperatury zaczynu z cementu portlandzkiego, wzrasta granica płynięcia, a lepkość plastyczna nieznacznie maleje (rys. 3.10a). Dodanie do zaczynu 10% pyłu krzemionkowego wpływa na wzrost wartości lepkości plastycznej zaczynu, przy czym wzrost temperatury powoduje jej spadek (rys. 3.10b).



Rysunek 3.10. Wykres zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla zaczynów cementowych bez i z udziałem superplastyfikatora w temperaturze 20°C , 35°C , 45°C i 55°C : (a) bez dodatku; (b) z dodatkiem 10% pyłu krzemionkowego [88]

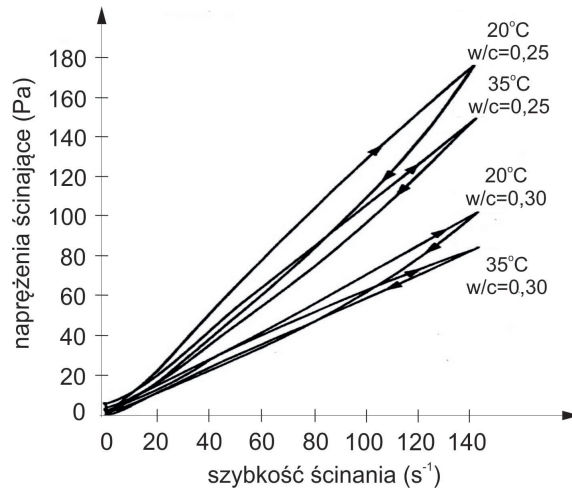
W pracy [97] badano właściwości reologiczne zaczynów cementowych bez i z dodatkiem pyłu krzemionkowego w temperaturze od 0°C do 40°C . Autorzy stwierdzili, że szybsza utrata płynności w wyższej temperaturze nie jest bezwzględną regułą, gdy superplastyfikator jest obecny w zaczynie cementowym.

Z badań [67] wynika, że wzrost temperatury zaczynu cementowego bez udziału superplastyfikatora zwiększa znacznie granicę płynięcia, tym bardziej im większa jest reaktywność cementu. Wzrostowi temu towarzyszy zwykle nieznaczny spadek lepkości plastycznej. Taki charakter zmian właściwości reologicznych jest wynikiem przyspieszenia procesu hydratacji cementu i zmniejszenia ilości wody wolnej w zaczynie. Natomiast właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora zmieniają się znacznie w wyniku zmiany temperatury.

Kasai-Tetsuro [102] stwierdził, że wzrost temperatury wpływa na zdolność absorpcji superplastyfikatora na cemencie w zaczynie cementowym, co zwiększa upłynnienie zaczynu.

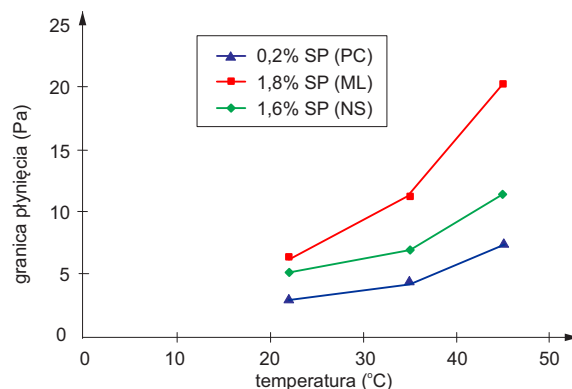
Grzeszczyk i Sudol w pracy [80] badali wpływ temperatury na skuteczność działania różnych superplastyfikatorów. Stwierdzili, że superplastyfikatory akrylowe nowej generacji, identyczne pod względem budowy jakościowej, ale różniące się ilością

poszczególnych bloków, wywierają różny wpływ na właściwości reologiczne zaczynów w zależności od temperatury. W zależności od budowy superplastyfikatora, zaczyn cementowy może wykazywać zmniejszenie lepkości plastycznej ze wzrostem temperatury lub znaczny wzrost granicy płynięcia. Obserwowane różnice we właściwościach reologicznych zaczynów cementowych, w obecności badanych superplastyfikatorów, mają swoje uzasadnienie w różnej geometrii przestrzennej blokady sterycznej, tworzącej się na ziarnach cementu i jej zmianach pod wpływem temperatury.



Rysunek 3.11. Krzywe płynięcia zaczynu cementowego zawierającego 1% superplastyfikatora w temperaturze 20°C i 35°C [80]

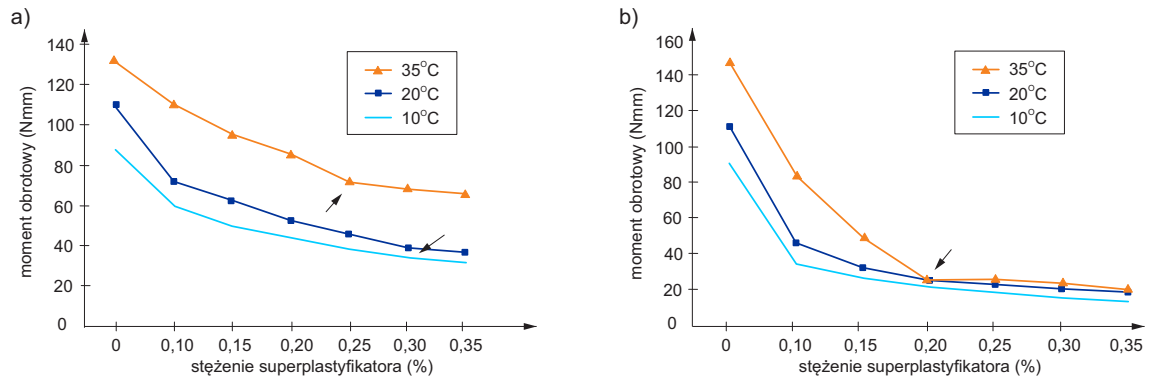
Nehdi i in. [144] stwierdzili, że przypadku zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora, wraz ze wzrostem temperatury, wzrasta granica płynięcia (rys. 3.12). Według tych autorów jest to spowodowane przyspieszeniem procesu hydratacji cementu wraz ze wzrostem temperatury.



Rysunek 3.12. Wpływ temperatury i rodzaju superplastyfikatora na granicę płynięcia zaczynu cementowego, po czasie 110 minut [144]

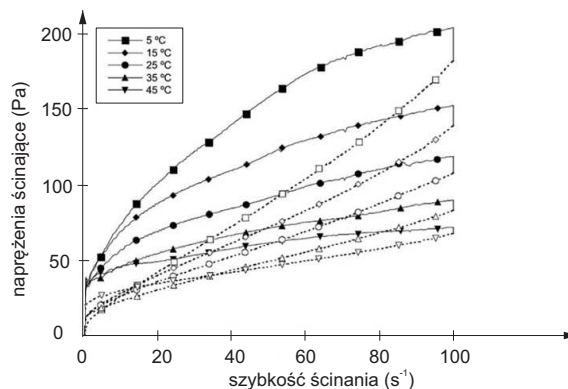
W pracy [182] badano między innymi wpływ temperatury (w zakresie od 10°C

do 35°C) na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem różnych superplastyfikatorów na bazie eterów polikarboksylianowych, o różnych długościach łańcuchów bocznych, dodatkowo różniących się gęstością. Stwierdzono, że w przypadku superplastyfikatorów o większej gęstości, w wyższych temperaturach, potrzebna jest mniejsza ilość superplastyfikatora niż przy niskich temperaturach (rys. 3.13a). Natomiast skuteczność działania superplastyfikatora o mniejszej gęstości jest niezależna od temperatury otoczenia (rys. 3.13b).



Rysunek 3.13. Punkt nasycenia dla superplastyfikatora na bazie eteru polikarboksylianowego o: (a) większej gęstości; (b) mniejszej gęstości [182]

W pracy [57] badano wpływ temperatury, w zakresie od 5°C do 45°C , na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z i bez dodatku superplastyfikatora na bazie polikarboksylianów (*PC*). Z przedstawionych danych na rysunku 3.14 wynika, że lepkość plastyczna zaczynów w temperaturze 45°C jest ponad dwukrotnie mniejsza niż w temperaturze 5°C . Stwierdzono, że wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z superplastyfikatorem, zmniejsza się liniowo ze wzrostem temperatury.

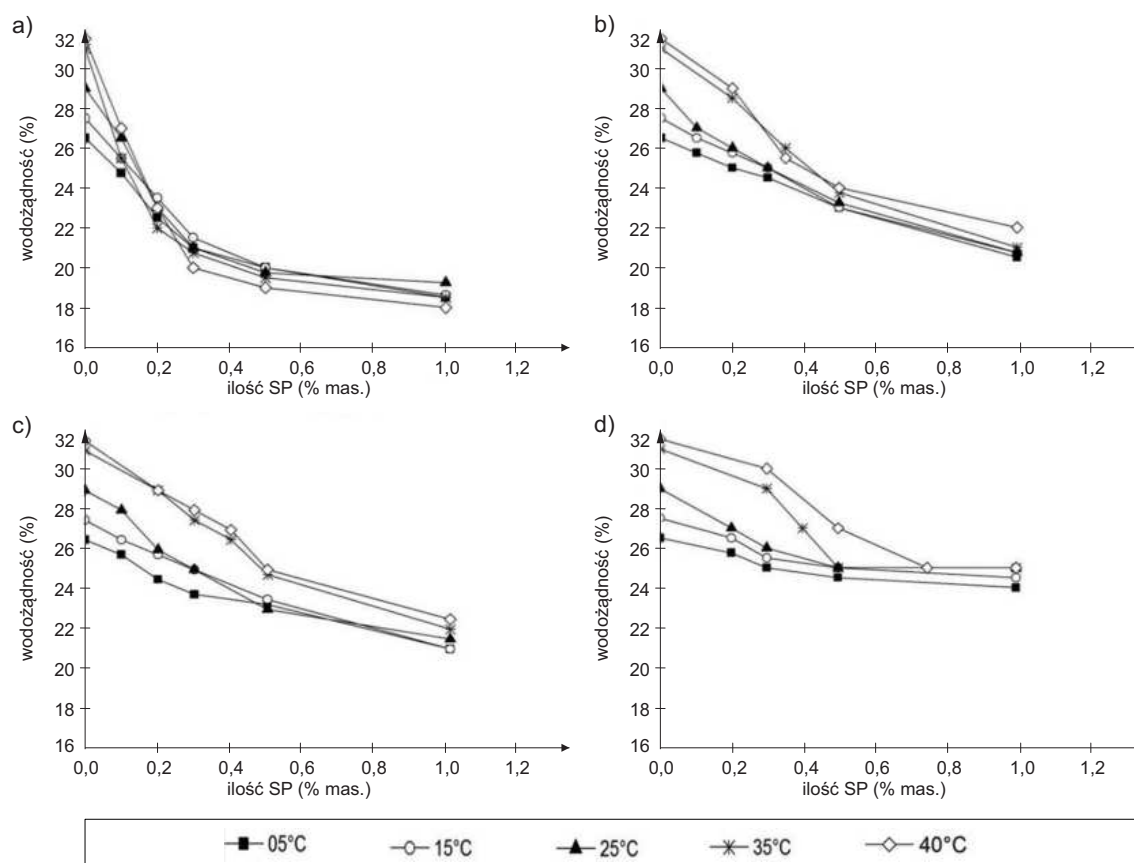


Rysunek 3.14. Krzywe płynięcia zaczynu cementowego z dodatkiem 0,3% superplastyfikatora polikarboksylianowego, badanego w różnych temperaturach [57]

Autorzy wykazali, że wartość granicy płynięcia jest niezależna od temperatury,

w zakresie od 5°C do 25°C . Wyższa temperatura powoduje obniżenie wartości granicy płynięcia. Jeżeli jednak superplastyfikator dodawany jest z opóźnieniem, to granica płynięcia zaczynów pod wpływem temperatur w zakresie od 5°C do 25°C zmniejsza się, natomiast w zakresie temperatur od 35°C do 45°C wartość granicy płynięcia wzrasta.

W pracy [96] badano wpływ temperatury otoczenia w zakresie od 5°C do 40°C na zachowanie się zaczynów cementowych z różnymi rodzajami superplastyfikatorów. Stwierdzono, że konsystencja zaczynu cementowego zależy od temperatury. Ilość superplastyfikatora konieczna do uzyskania pożądanej konsystencji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Należy zaznaczyć, że superplastyfikator na bazie polikarboksyłanu minimalizuje ten wpływ, w porównaniu do innych superplastyfikatorów. Badanie penetracji aparatem Vicata wykazało, że wodożądność cementu wzrasta znacznie wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 5°C do 40°C . Ponadto, wodożądność w znacznym stopniu zależy od rodzaju użytego superplastyfikatora (rys. 3.15). Stwierdzono również, że wzrost temperatury skraca czas wiązania zaczynów cementowych.



Rysunek 3.15. Wodożądność cementu w różnych temperaturach w obecności różnej ilości superplastyfikatora: (a) PCE; (b) SNF; (c) SMF; (d) LS [96]

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury dotyczącego wpływu tem-

peratury na właściwości zaczynów cementowych można ogólnie stwierdzić, że wzrost temperatury otoczenia powoduje wzrost parametrów reologicznych. Powyższe można tłumaczyć przyspieszeniem reakcji hydratacji. Bezpośrednio przekłada się to na zmniejszenie upłynnienia zaczynu cementowego. Ponadto temperatura otoczenia ma wpływ na mikrostrukturę matrycy cementowej. Jak wiadomo, wzrost temperatury prowadzi do zwiększenia wytrzymałości wczesnej materiału na bazie cementu, jednak powoduje tworzenie się bardziej porowatej struktury. W wyniku czego końcowa wytrzymałość matrycy cementowej jest mniejsza niż zaczynów cementowych pielęgnowanych w temperaturze 20°C . Temperatura otoczenia wpływa również na skuteczność działania domieszek chemicznych, a w szczególności superplastyfikatora. Wpływ ten jest różny w zależności od rodzaju stosowanej domieszki, stosunku w/c oraz rodzaju zastosowanych dodatków mineralnych.

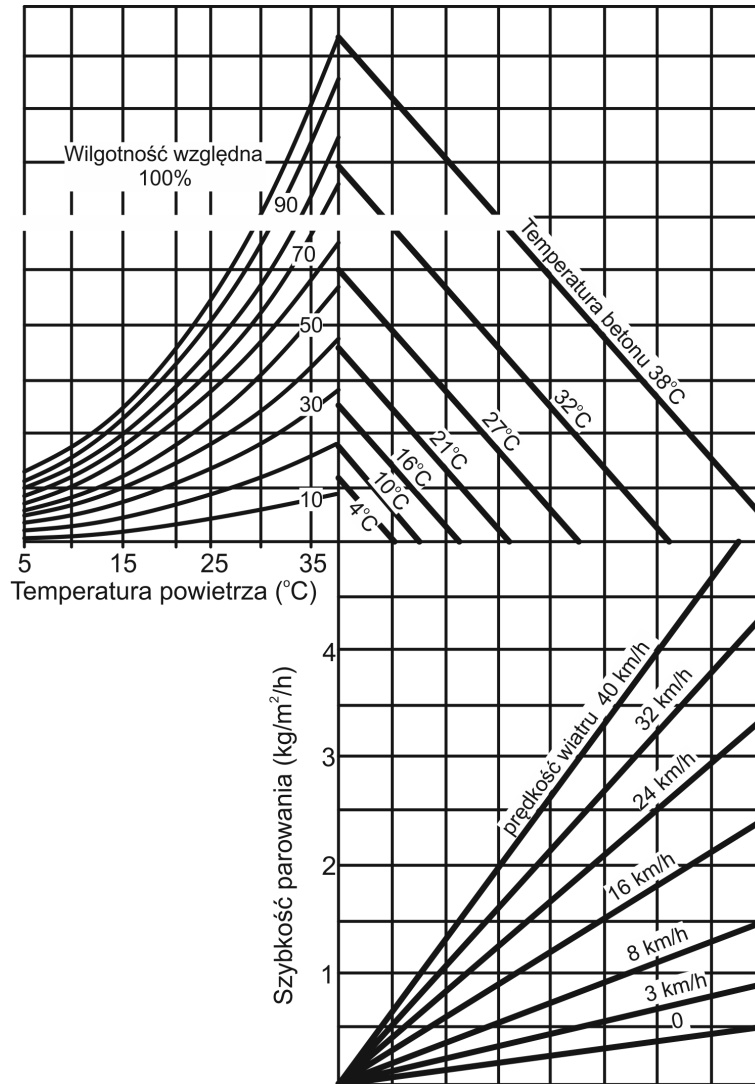
3.3. Wpływ temperatury na właściwości mieszanki betonowej i betonu

Na ostateczną temperaturę mieszanki betonowej, oprócz ciepła wydzielonego w wyniku reakcji hydratacji, ma wpływ również temperatura składników mieszanki, temperatura otoczenia, oraz ciepło wytworzone poprzez tarcie w wyniku mieszania. Wpływ temperatury na urabialność betonu zwykłego jest dobrze rozpoznany - wzrastająca temperatura prowadzi do utraty urabialności [148].

Wytwarzanie mieszanek betonowych w podwyższonych temperaturach powoduje wiele problemów. Wysoka temperatura otoczenia jest przyczyną wzrostu temperatury świeżej mieszanki betonowej, a w związku z tym mieszanka betonowa wykazuje większe zapotrzebowanie na wodę, związane jest to z utratą wody na skutek parowania (rys. 3.16). W podwyższonej temperaturze proces hydratacji cementu ulega przyspieszeniu. Szczególne znaczenie ma temperatura kruszywa, ponieważ jego udział w betonie jest stosunkowo duży. Istnieją pewne metody minimalizowania niekorzystnych skutków podwyższonej temperatury na właściwości betonu. Są to między innymi: zmniejszenie zawartości cementu w betonie; częściowa wymiana cementu przez dodatki mineralne pucolanowe i hydrauliczne; stosowanie cementu o niskim cieple hydratacji; kontrola termiczna kruszyw; użycie chłodnej wody lub dodawanie pokruszonego lodu do mieszanki betonowej.

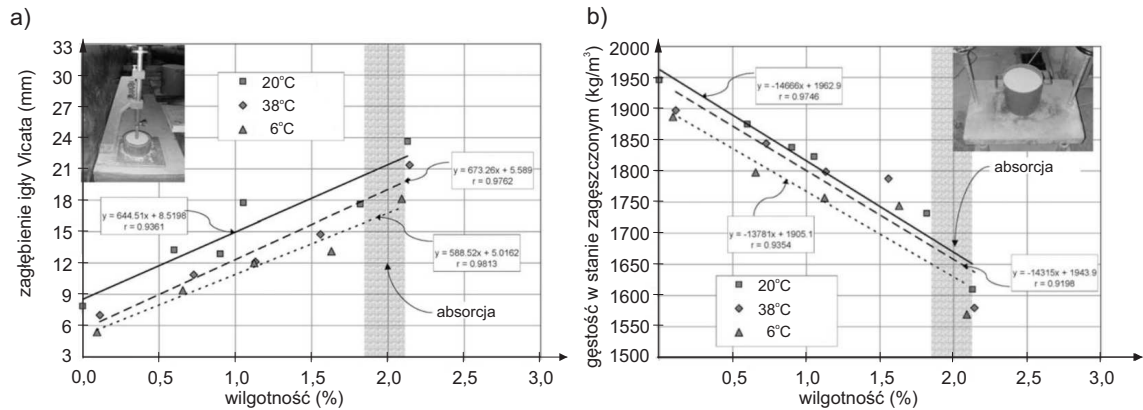
W pracy [155] badano wpływ temperatury na upłynnienie zaczynów cemen-

towych i zapraw. Stwierdzono, że najmniejszym upłynnieniem charakteryzowały się zaprawy w najwyższej temperaturze. Zauważono, że temperatura nie ma znaczącego wpływu na konsystencję zaczynów. Stopień upłynnienia wszystkich badanych zaczynów był porównywalny.



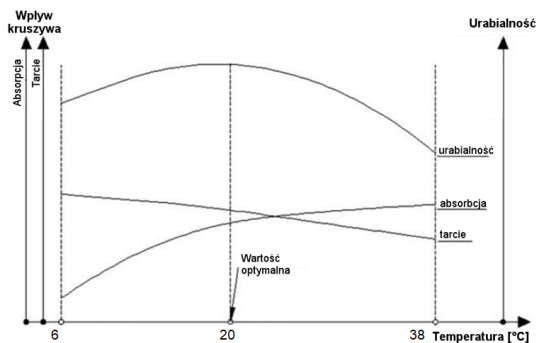
Rysunek 3.16. Normogram do oceny szybkości parowania wody z powierzchni betonu [N26]

W pracy [154], badano wpływ temperatury na właściwości kruszywa. Zauważono, że w temperaturze referencyjnej (20°C) penetracja kruszywa igłą Vicata jest większa, niż dla kruszywa w niskiej temperaturze (6°C) (rys. 3.17a). Poziom zagęszczenia kruszywa w temperaturze 20°C był wyższy niż w niskiej temperaturze (rys. 3.17b). Stwierdzono, że zagęszczenie kruszywa w wysokiej temperaturze (38°C) mieści się pomiędzy zagęszczeniem kruszywa w temperaturze 20°C , a 6°C .



Rysunek 3.17. Wpływ temperatury na: (a) wartość penetracji igłą Vicata; (b) stopień zagęszczenia kruszywa 0/5 mm w stosunku do wilgotności zawartej w kruszywie [154]

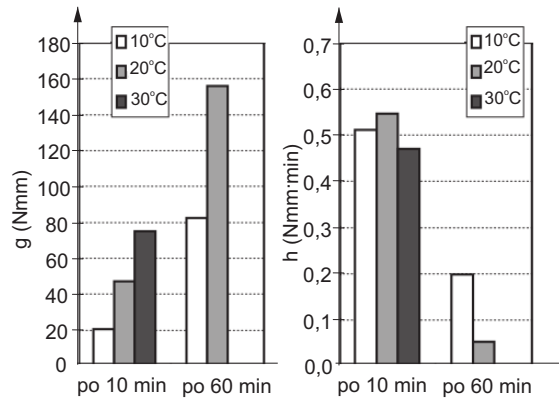
Autorzy wykazali również, że urabialność zapraw i mieszanek betonowych zmienia się wraz ze zmianą temperatury otoczenia (rys. 3.18). Generalnie można przyjąć, że istnieje optymalna temperatura, w której urabialność jest najlepsza i wynosi ona około 20°C .



Rysunek 3.18. Właściwości kruszywa i zapraw w zależności od temperatury otoczenia [154]

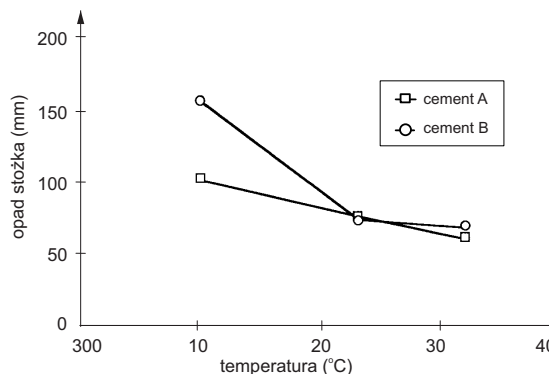
Jak już wspomniano, temperatura mieszanki betonowej, zależy od temperatury otoczenia i temperatury składników mieszanki betonowej. Temperatura kruszywa i wody odpowiada w zasadzie temperaturze ich przechowywania i użytkowania. Cement zawiera jednak również nagromadzone ciepło dostarczane podczas mielenia klinkieru portlandzkiego. Uwalnianie tego ciepła przez cement przechowywany w silosach jest procesem powolnym, szczególnie w cieplejszym klimacie. Ze względu na zwiększone zapotrzebowanie na cement w sezonie letnim, do produkcji betonu jest czasem wykorzystywany cement o temperaturze sięgającej nawet 80°C [91]. Autorzy pracy [115] wykazali, że zmiana temperatury cementu o 5°C powoduje zmianę temperatury mieszanki betonowej o około $0,5^{\circ}\text{C}$.

W pracy [68] badano wpływ dodatku różnego rodzaju superplastyfikatorów na właściwości zapraw, w różnej temperaturze otoczenia. Stwierdzono, że wzrost temperatury generalnie zwiększa wartość granicy płynięcia, natomiast powoduje zmniejszenie lepkości plastycznej. Właściwości reologiczne zapraw z cementu portlandzkiego zawierających superplastyfikator typu *SNF* są szczególnie zależne od temperatury (rys. 3.19).



Rysunek 3.19. Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorem typu *SNF* [68]

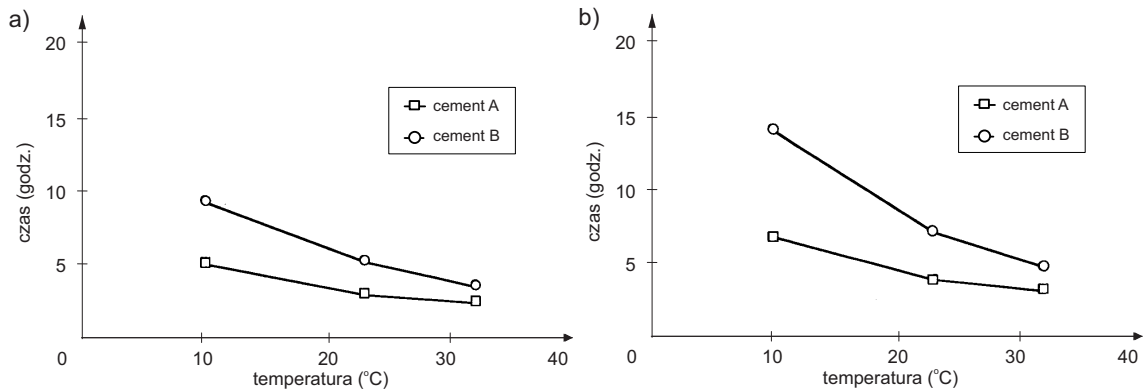
W pracy [31] wykonano betony z dwóch różnych cementów, w trzech różnych temperaturach 10°C , 23°C i 32°C . Pierwszy badany cement spełniał wymagania dla cementu typu I (oznaczony jako *A*), a drugi spełniał wymagania dla typu I i II (oznaczony jako *B*), zgodnie z wymogami normy ASTM C 150. Wyniki badań wskazują, że opad stożka w 10°C był aż o 214% mniejszy niż w temperaturze 23°C , podczas gdy w temperaturze 32°C był zaledwie o 80% większy niż w temperaturze 23°C (rys. 3.20). Dodatkowo zauważono, że beton wykonany z cementu *B* wykazywał większą wrażliwość na temperaturę.



Rysunek 3.20. Wartość opadu stożka mieszanki betonowej w funkcji temperatury [31]

Wykazano, że zarówno początek, jak i koniec czasu wiązania cementu jest zależny od temperatury układania mieszanki. Różnica pomiędzy początkiem i końcem

czasu wiązania cementu *A* i *B* zmniejsza się, wraz ze wzrostem temperatury otoczenia (rys. 3.21).

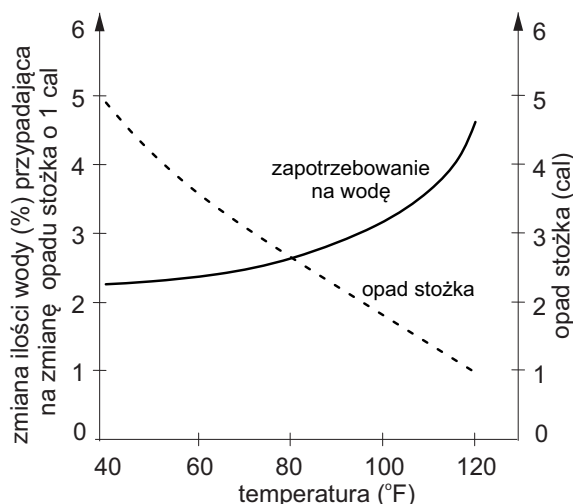


Rysunek 3.21. Wpływ temperatury wykonania betonu na: (a) początek czasu wiązania; (b) koniec czasu wiązania cementu [31]

W stosunku do temperatury odniesienia (23°C), przy obniżonej temperaturze (10°C) początek czasu wiązania był o 195% dłuższy, natomiast w temperaturze podwyższonej (32°C) czas ten uległ skróceniu o 68%.

Zgodnie z oczekiwaniami, wytrzymałość na ściskanie betonu w początkowym okresie pielęgnacji w wysokiej temperaturze (32°C), była większa niż wytrzymałość betonu pielęgnowanego w temperaturze 23°C . Jednak już po siedmiu dniach wytrzymałość na ściskanie betonu układanego i pielęgnowanego w wyższej temperaturze była niższa. Beton układany w obniżonej temperaturze uzyskiwał niższą wytrzymałość początkową, jednak w późniejszym okresie dojrzewania wytrzymałość ta była równa lub większa niż wytrzymałość betonu pielęgnowanego w temperaturze 23°C .

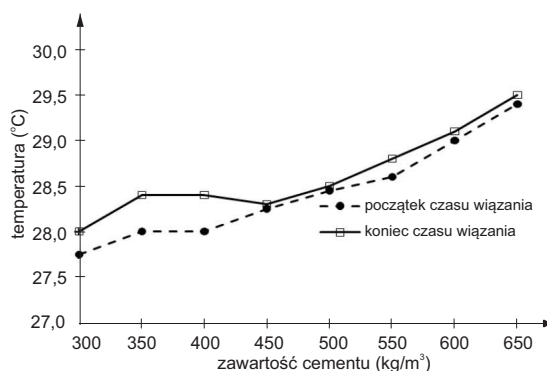
Klieger [112] stwierdził, że przy wzroście temperatury o 11°C opad stożka maleje o 25 mm (rys. 3.22). Linia ciągła na rysunku 3.22 pokazuje, że w miarę wzrostu temperatury betonu konieczne było zwiększenie procentowej zawartości wody w celu uzyskania jednakowej konsystencji.



Rysunek 3.22. Wpływ temperatury betonu na konsystencję mieszanki betonowej badanej opadem stożka i wymaganą ilość wody do zmiany wartości opadu stożka [112]

Autor pracy zauważył również, że wysoka temperatura zwiększa wytrzymałość wczesną betonu (po 1, 3 i 7 dniach). Jednak badanie po 3 miesiącach i po 1 roku wykazały, że betony pielęgnowane w wyższych temperaturach charakteryzują się niższą wytrzymałością w porównaniu do betonu pielęgnowanego w referencyjnej temperaturze.

W pracy [135] badano wpływ ilości cementu na temperaturę mieszanki betonowej oraz początek i koniec czasu wiązania cementu. Wykazano, że wzrost zawartości cementu powoduje wzrost temperatury początku i końca czasu wiązania (rys. 3.23).



Rysunek 3.23. Zmiany temperatury mieszanki betonowej w zależności od zawartości cementu, badanej w czasie początku i końca wiązania [135]

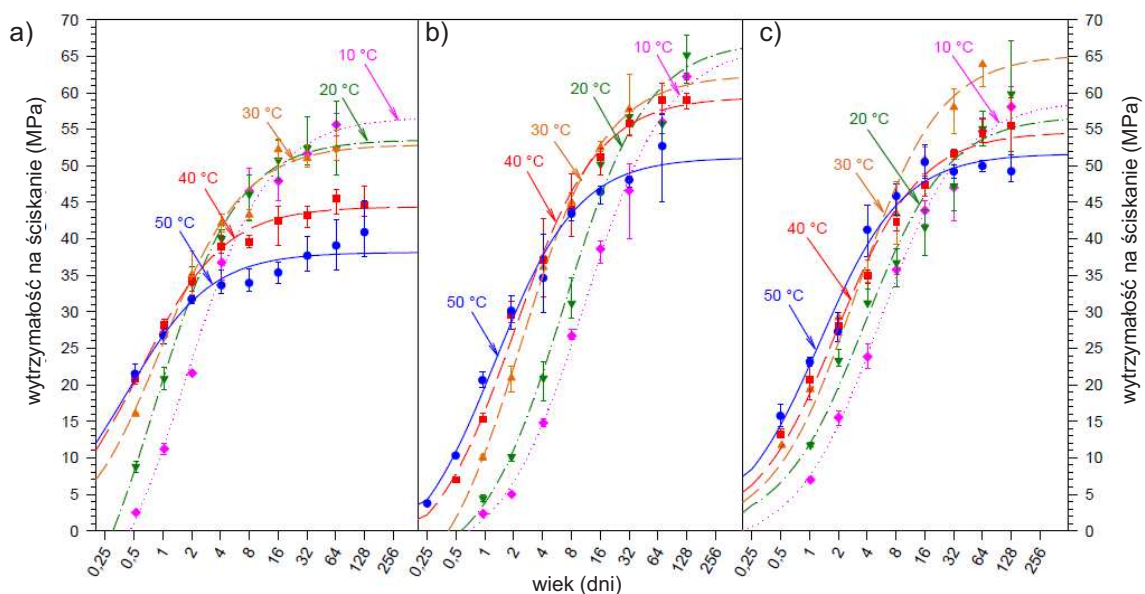
Autorzy pracy [171] potwierdzili, że podwyższenie temperatury pielęgnacji betonu powoduje uzyskanie większej, wczesnej wytrzymałości betonu, natomiast zmniejszenie wytrzymałości po dłuższym czasie. Stwierdzili również, że podwyższenie temperatury pielęgnacji może zmniejszyć odporność na dyfuzję chlorków w stwardniałym betonie.

W pracy [208] wykazano, że we wczesnym okresie dojrzewania betonu, przepuszczalność jonów chlorkowych przez beton jest większa w podwyższonej temperaturze (60°C), niż w przypadku betonu pielęgnowanego w temperaturach 20°C i 40°C . Ostatecznie jednak podwyższona temperatura pielęgnacji ma niewielki wpływ na odporność betonu na penetrację jonów chlorkowych.

Wyższa temperatura początkowa pielęgnacji betonu przyspiesza hydratację cementu portlandzkiego, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu początkowych wytrzymałości. Jednak po kilku dniach postęp hydratacji w wyższych temperaturach, ulega znacznemu spowolnieniu tak, że po 28 dniach, wytrzymałość na ściskanie betonu przygotowanego i dojrzewającego w temperaturze 40°C lub 50°C jest porównywalna do wytrzymałości betonu dojrzewającego w temperaturze 20°C , a nawet 5°C [130].

Także autorzy pracy [110] potwierdzili, że wysoka temperatura dojrzewania betonu powoduje wzrost wytrzymałości wczesnej, ale ma negatywny wpływ na wytrzymałość betonu w późniejszym czasie. Efekt ten jest najbardziej widoczny, gdy mieszanka betonowa jest poddana działaniu wysokich temperatur natychmiast po zaformowaniu. Wykazany wpływ temperatury na wytrzymałość ma związek z procesem hydratacji cementu.

W pracy [189] badano wpływ temperatury pielęgnacji (w zakresie od 10°C do 50°C) zapraw bez i z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego lub popiołu lotnego na ich wytrzymałość. Wykazano, że zaprawa z dodatkiem żużla jest bardziej wrażliwa na wysokie temperatury (rys. 3.24).

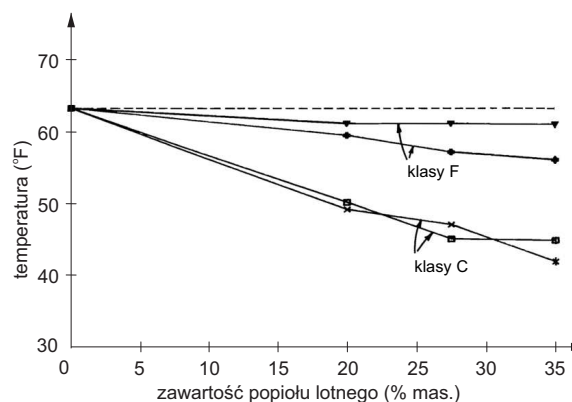


Rysunek 3.24. Wpływy temperatury pielęgnacji na wytrzymałość zapraw: (a) bez dodatków; (b) z granulowanym żużlem wielkopieczowym; (c) z popiołem lotnym [189]

Autorzy pracy [17] stwierdzili, że w zaprawach z dodatkiem żużla wielkopieczowego, wzrost temperatury pielęgnacji o 10°C w stosunku do temperatury laboratoryjnej, znacznie przyspiesza rozwój wytrzymałości zaprawy. Zaprawy z dodatkiem żużla są bardziej wrażliwe na temperaturę, niż na zmiany ilości tego dodatku czy stosunku w/s .

Ważnym zagadnieniem w technologii betonu jest wzrost temperatury w masywnych elementach betonowych. Wynika on przede wszystkim z ciepła generowanego przez hydratację cementu portlandzkiego. Na ciepło hydratacji cementu wpływa kilka czynników: skład cementu, jego rozdrobnienie, temperatura otoczenia i stosunek w/c [138]. Wszystkie fazy klinkierowe w cemencie wytwarzają ciepło w reakcji z wodą, skutkiem czego proces hydratacji ma charakter silnie egzotermiczny. Ciepło hydratacji cementu portlandzkiego przypisuje się głównie udziałowi faz krzemianu trójwapniowego i glinianu trójwapniowego.

W praktyce budowlanej obniżenie ciepła hydratacji cementu uzyskuje się poprzez wprowadzenie do cementu granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołów lotnych. W pracy [18] badano wpływ popiołu lotnego na samonagrzewanie się zaprawy i betonu, jak również na gradient termiczny w betonie. Badano popioły lotne klasy F i C zgodnie z ASTM C618. Stwierdzono, że zastąpienie cementu popiołami lotnymi klasy F (z węgla kamiennego) powoduje zmniejszenie wzrostu temperatury w zaprawie, podczas gdy zastąpienie cementu popiołem lotnym klasy C (z węgla brunatnego) nie ma znaczącego wpływu na temperaturę zaprawy (rys. 3.25).



Rysunek 3.25. Maksymalny wzrost temperatury zapraw cementowych w zależności od procentowego udziału dodatku popiołu lotnego klasy F i C w cemencie [18]

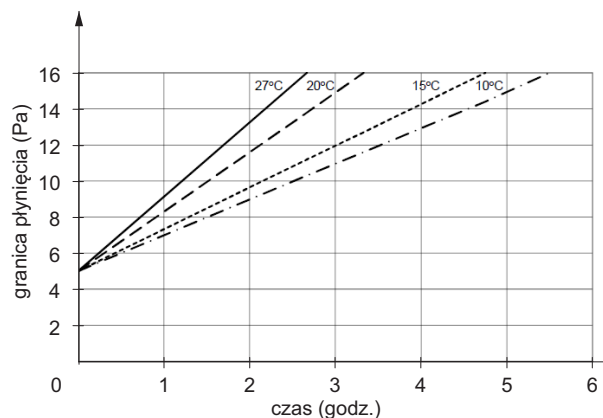
Autorzy pracy [190] wykonywali badania temperatury betonu przy wykorzystaniu czujników temperatury umieszczonych w masywach betonowych. Stwierdzili oni, że w betonach masywnych, samonagrzewanie się betonu powoduje przyspieszony przebieg

reakcji granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego, jednak pomimo tego dodatki te skutecznie obniżały temperaturę w maszywie betonowym, w porównaniu do temperatury betonu nie zawierającego dodatków mineralnych.

Superplastyfikatory w mieszance betonowej, w zależności od ich budowy, wywierają różny wpływ na właściwości reologiczne mieszanki betonowej i stwardniałego betonu w różnych temperaturach.

Schmidt i in. [181] wykazali, że zachowanie samozagęszczających się mieszanek betonowych (*SCC*) zawierających superplastyfikator, w różnych temperaturach, różni się od zwykłego betonu. Wynika to z faktu, że właściwości reologiczne mieszanki *SCC* zależą nie tylko od stopnia hydratacji cementu, ale również od wpływu superplastyfikatorów na ten proces. W zależności od budowy superplastyfikatora temperatura wpływa w inny sposób. Dla typowej ilości zaczynu w mieszance betonowej, przy zastosowaniu *PCE* z długimi łańcuchami bocznymi, wytrzymałość pogarsza się przy pielęgnacji w wysokiej temperaturze. Natomiast dla betonu *SCC* przy małej ilości zaczynu, najgorszą wytrzymałość otrzymuje się przy niskiej temperaturze pielęgnacji, przy dodatku *PCE* o krótkich łańcuchach bocznych.

Petit i in. [161] określili wpływ temperatury w czasie na granicę płynięcia mieszanki betonowej, zawierającej superplastyfikator. Stwierdzili oni liniową zależność pomiędzy temperaturą, a granicą płynięcia mieszanki betonowej. Im wyższa jest temperatura, tym szybciej następuje wzrost granicy płynięcia (rys. 3.26).



Rysunek 3.26. Wpływ temperatury na wartość granicy płynięcia w czasie dla zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora [161]

W pracy [162] stwierdzono również, że wartość granicy płynięcia mieszanki betonowej wzrasta liniowo z czasem, dla każdej badanej temperatury (od 10°C do 27°C). Natomiast w pracy [164] zauważono, że na kształtowanie się parametrów reologicznych

w czasie mają wpływ zarówno temperatura, jak i rodzaj zastosowanych dodatków mineralnych.

Podsumowując przegląd literatury na temat wpływu temperatury na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu można stwierdzić, że wzrost temperatury otoczenia generalnie pogarsza urabialność mieszanki betonowej. Przyczyną tego zjawiska są zarówno przyspieszenie procesu wiązania cementu, jak również szybsze odparowanie wody zarobowej.

Wzrost temperatury powoduje zwiększenie wytrzymałości wczesnej oraz obniżenie wytrzymałości w późniejszym czasie. Zmniejszenie się wytrzymałości po dłuższym czasie jest spowodowane zarówno pogorszeniem się mikrostruktury matrycy cementowej, jak i utrudnieniem prawidłowego zagęszczenia mieszanki betonowej, która utraciła urabialność w skutek podwyższonej temperatury.

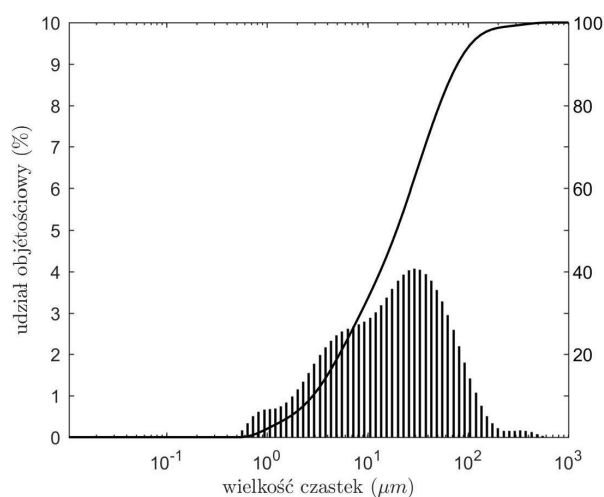
CZEŚĆ BADAWCZA

4. Materiały do badań

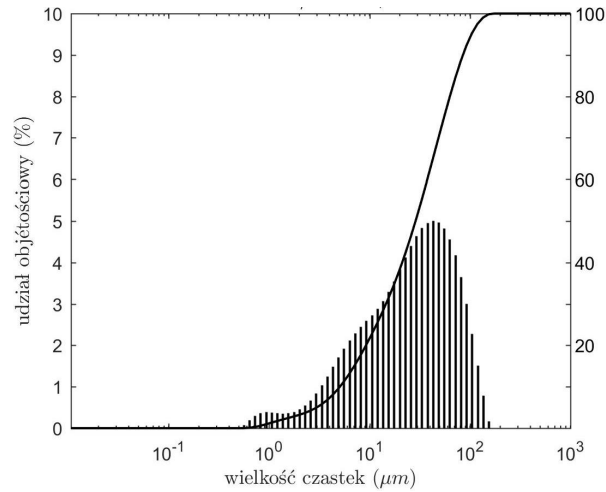
4.1. Zaczyny cementowe

Do sporządzenia zaczynów cementowych wykorzystano trzy rodzaje cementów powszechnego użytku: cement portlandzki CEM I 42,5 R (*CEM I*), cement portlandzki żuźłowy CEM II/B-S 42,5 R (*CEM II*) oraz cement hutniczy CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA (*CEM III*).

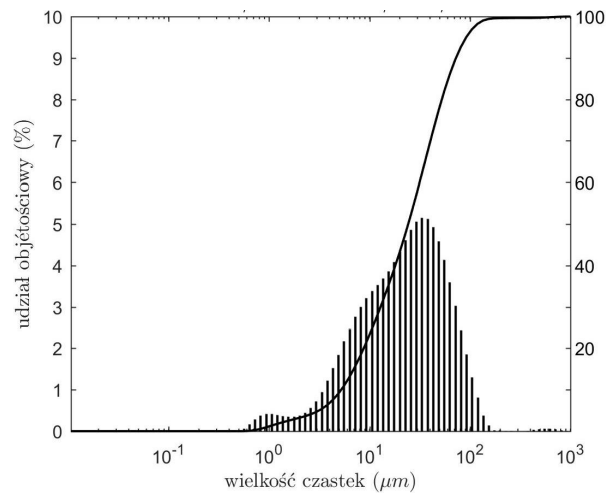
Wyniki badań składu ziarnowego próbek cementu oznaczone za pomocą laserowego analizatora uziarnienia firmy Malvern Mastersizer 3000, przy zastosowaniu dyspersji ziaren na mokro w izopropanolu, przedstawiono na rysunkach 4.1, 4.2 i 4.3.



Rysunek 4.1. Rozkład wielkości cząstek cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (*CEM I*)



Rysunek 4.2. Rozkład wielkości cząstek cementu portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,5 R (*CEM II*)



Rysunek 4.3. Rozkład wielkości cząstek cementu hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA (*CEM III*)

Skład chemiczny cementów przedstawiono w tabeli 4.1, natomiast gęstość i powierzchnię właściwą cementów wg Blaine'a oznaczoną wg normy PN-EN 196-6:2011 [N6] przedstawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.1. Skład chemiczny cementów (% *mas.*)

rodzaj cementu	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cl^-	$Na_2O_{eq}SO_3$	K_2O	
<i>CEM I</i>	21,9	5,8	2,9	63,1	1,2	0,01	0,7	2,1	0,5
<i>CEM II</i>	22,2	6,2	2,6	59,6	2,4	0,02	0,8	2,6	0,7
<i>CEM III</i>	30,2	7,7	1,6	50,1	5,7	0,02	0,7	2,0	0,6

Tabela 4.2. Powierzchnia właściwa wg Blaine'a i gęstość cementów

właściwość fizyczne	<i>CEM I</i>	<i>CEM II</i>	<i>CEM III</i>
powierzchnia właściwa (m^2/kg)	379	399	420
gęstość (g/cm^3)	$2,8 \pm 0,2$ *	$2,9 \pm 0,2$ *	$3,1 \pm 0,2$ *

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynnika rozszerzenia $k=4,30$

Stosowano superplastyfikator na bazie polikarboksylianów (*SP*), w postaci 30% roztworu. Superplastyfikator dodawano w ilości 1,0% w stosunku do masy cementu.

Pomiary reologiczne zaczynów cementowych prowadzono przy zachowaniu stosunku w/c równym 0,40 dla zaczynów cementowych bez udziału *SP* i przy w/c równym 0,27 dla zaczynów cementowych z dodatkiem *SP*. Stosunek w/c był tak dobrany, aby wyeliminować zjawisko sedimentacji ziaren cementu.

4.2. Mieszanka betonowa, beton

Do wykonania mieszanki betonowej wykorzystano cement powszechnego użytku: cement portlandzki CEM I 42,5 R (*CEM I*). Skład chemiczny cementu i jego powierzchnię właściwą wg Blaine'a przedstawiono odpowiednio w tabelach 4.1 i 4.2.

Jako dodatek mineralny zastosowano pył krzemionkowy (*D*) z Huty „Łaziska”. Według karty charakterystyki producenta pył zawiera: SiO_2 (min. 85%), Fe_2O_3 (max. 2,5%), CaO (max. 1,0%) i Al_2O_3 (max. 1,5%).

W celu określenia optymalnej ilości pyłu krzemionkowego w cemencie, ze względu na wytrzymałość, przeprowadzono badania wytrzymałości zapraw przy różnych zawartościach pyłu (0%, 6%, 8% i 10% w stosunku do masy cementu). Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-1:2016 [N2].

W badanych zaczynach zachowano stały stosunek w/c 0,4. Dla uzyskania jednolitej konsystencji badanych zapraw cementowych, ich upłynnienie było regulowane ilością superplastyfikatora i regulowane za pomocą opadu stożka Novikowa ($5,0 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$) [N25]. Skład badanych zapraw przedstawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Skład zapraw cementowych i ich konsystencja

lp.	zawartość					konsystencja (cm)
	cement (g)	woda (g)	piasek (g)	<i>SP</i> (% mas.)	<i>D</i> (% mas.)	
1	450	180,0	1350	0,5	-	4,8 ±0,5 *
2	423	169,2	1350	1,0	6	4,7 ±0,5 *
3	414	165,6	1350	1,5	8	5,0 ±0,5 *
4	405	162,0	1350	2,0	10	4,6 ±0,5 *

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,30$

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie (R_f) i ściskanie (R_C) zapraw wykonane po 28 dniach dojrzewania, pozwoliły stwierdzić, że najkorzystniej na wytrzymałość zapraw wpływa 10% dodatku pyłu krzemionkowego (w stosunku do masy cementu). Uzyskane wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw z dodatkiem 10% mas. pyłu krzemionkowego przedstawiono w tabeli 4.4.

W związku z powyższym, do projektowanego składu mieszanki betonowej zastosowano cement CEM I 42,5 R z dodatkiem 10% mas. pyłu krzemionkowego. Jako domieszkę chemiczną zastosowano superplastyfikator na bazie polikarboksylianów (*SP*) w ilości 1% w stosunku do masy cementu.

Tabela 4.4. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zapraw cementowych, po 28 dniach, wykonanych z cementu CEM I 42,5 R zawierającego 10% mas. pyłu krzemionkowego

oznaczenie	wytrzymałość na zginanie (MPa)	wytrzymałość na ściskanie (MPa)
próbka 1	9,9	62,1
		58,8
próbka 2	9,8	64,8
		66,6
próbka 3	10,7	62,2
		57,0
średnia	10,1 ±1,2 *	61,9 ±4,0 **

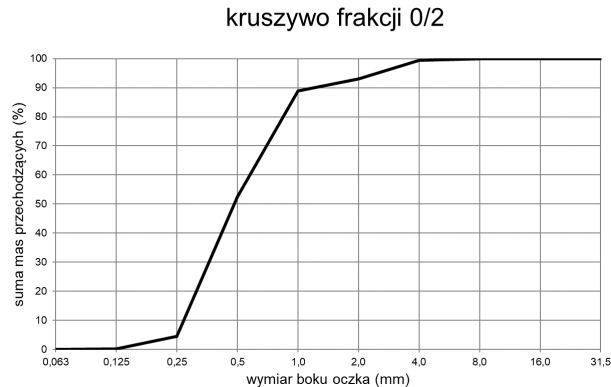
* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2,20$

** Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2,07$

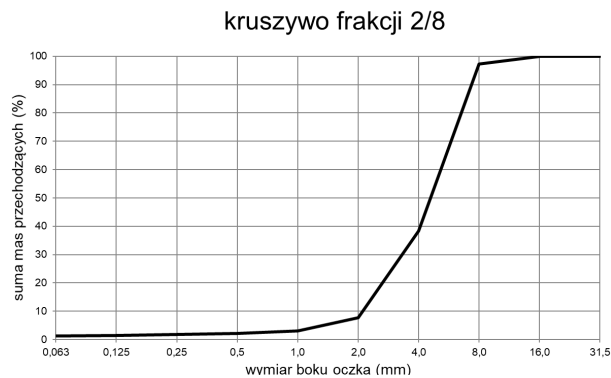
Do wykonania mieszanki betonowej wykorzystywano kruszywo naturalne żwirowe, frakcji 0/2 mm oraz łamane, bazaltowe frakcji 2/8 i 8/16 mm.

Oznaczony wskaźnik kształtu SI kruszywa bazaltowego (wg normy PN-EN 933-4:2008 [N10]) wynosi 5% dla frakcji 8/16, oraz 8% dla frakcji 2/8, zatem kruszywo bazaltowe ma kategorię wskaźnika kształtu SI_{15} , co oznacza, że zawiera ono niewiele ziaren nieforemnych, płaskich i nadaje się do zastosowania w betonach BWW.

Próbki kruszywa były pobrane do wszystkich przeprowadzonych badań zgodnie z normą PN-EN 932-1:1999 [N7]. Pomniejszanie próbek dokonano za pomocą dzielnika żeberkowego, zgodnie z PN-EN 932-2 [N8]. Charakterystykę kruszywa określono poprzez wyznaczenie krzywych uziarnienia poszczególnych frakcji [N9], uzyskane wyniki przedstawiono odpowiednio na rysunkach 4.4, 4.5 i 4.6 odpowiednio dla frakcji 0/2, 2/8 i 8/16. Oznaczono również właściwości fizyczne kruszywa takie jak: gęstość nasypowa (wg PN-EN 1097-3:2000 [N11]), gęstość właściwa (wg PN-EN 1097-6:2013 [N12]) oraz nasiąkliwość (wg PN-EN 1097-6:2013 [N12]). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4.5.



Rysunek 4.4. Uziarnienie frakcji 0/2 kruszywa naturalnego żwirowego



Rysunek 4.5. Uziarnienie frakcji 2/8 kruszywa bazaltowego

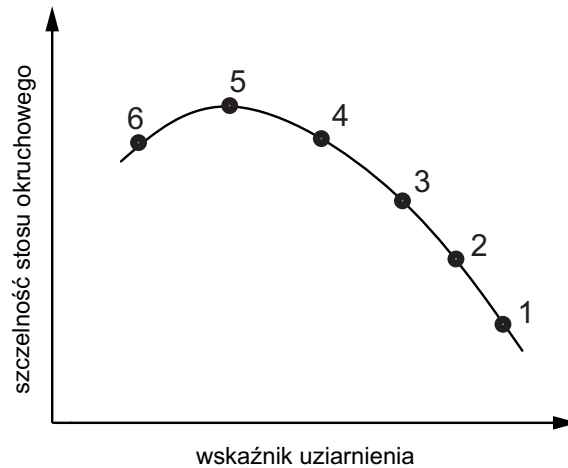


Rysunek 4.6. Uziarnienie frakcji 8/16 kruszywa bazaltowego

Tabela 4.5. Właściwości fizyczne kruszywa

frakcja	średnia wartość		
	gęstość nasypowa (kg/dm^3)	gęstość właściwa (kg/dm^3)	nasiąkliwość (%)
0/2	1,72	2,64	1,4
2/8	1,64	3,12	1,6
8/16	1,60	3,18	0,5

Stos okrucowy kruszywa został dobrany z wykorzystaniem iteracyjnej metody, opisanej przez Kuczyńskiego [28, 118]. Przy komponowaniu stosu okrucowego z kilku różnych frakcji kruszywa zestawiono je w sposób zapewniający jak największą szczelność, przy możliwie niskiej wodozadržności. Postępując według metody stopniowo dokładano kruszywo drobniejsze do grubszego, aż do momentu uzyskania maksymalnej szczelności kruszywa wynikowego (rys. 4.7). Kolejne punkty na rysunku 4.7, przedstawiają wartości szczelności stosu okrucowego i wskaźniki uziarnienia, przy stopniowym dodawaniu drobniejszej frakcji. Za optymalny stosunek zmieszania przyjmuje się ten tuż przed uzyskaniem wartości maksymalnej (punkt 4 na rys. 4.7).



Rysunek 4.7. Iteracyjna metoda komponowania stosu okruszowego kruszywa (opisana przez Kuczyńskiego) [28]

Według powyższej procedury łączono frakcje 8/16 mm z frakcją 2/8 mm, a następnie uzyskaną mieszaną z frakcją piaskową 0/2 mm. Obliczona wartość wskaźnika uziarnienia (U), czyli suma procentowych pozostałości kruszywa na sitach normowych, wyrażonych w postaci ułamków właściwych w stosunku do całości przesiewanego kruszywa, wynosi dla frakcji kruszywa 0/2, 2/8 i 8/16 odpowiednio: $U_{0/2} = 3,61$, $U_{2/8} = 6,47$ i $U_{8/16} = 8,12$.

W wyniku badań doświadczalnych określono optymalny, procentowy stosunek zmieszania poszczególnych kruszyw grubych frakcji 8/16 i 2/8, a następnie procentowy stosunek zmieszania kruszywa frakcji 2/16 z 0/2. Najbardziej szczelny stos okruszowy uzyskano dla składu:

- kruszywo frakcji 0/2 – 33% mas.,
- kruszywo frakcji 2/8 – 29,8% mas.,
- kruszywo frakcji 37,2% – 37,2% mas.

Skład mieszanki betonowej BWW zaprojektowano metodą doświadczalną, zakładając określony wyżej stos okruszowy oraz ilość i rodzaj cementu z dodatkiem pyłu krzemionkowego (tab. 4.6). Konsystencja mieszanki betonowej była regulowana poprzez udział superplastyfikatora.

Tabela 4.6. Skład mieszanki betonowej

składnik	ilość na 1 m ³ (kg)
cement	500
kruszywo drobne frakcji 0/2	656
kruszywo grube frakcji 2/8	592
kruszywo grube frakcji 8/16	740
woda	150
pył krzemionkowy	50
superplastyfikator	7,5

Cement, pył krzemionkowy, kruszywo oraz woda, były utrzymywane w kontrolowanej, założonej temperaturze przez 72 godziny przed wykonaniem mieszanki betonowej, w celu ustabilizowania temperatury składników. Mieszanie składników wykonano w mieszalniku z wymuszonym obiegiem materiału. Zastosowano taką samą procedurę (tab. 4.7) dodawania składników do mieszalnika i stały czas mieszania mieszanki betonowej w każdej temperaturze. Wykorzystano tą samą procedurę przygotowania mieszanki betonowej, aby jakość mieszanki betonowej we wszystkich temperaturach była taka sama.

Tabela 4.7. Procedura mieszania składników mieszanki betonowej

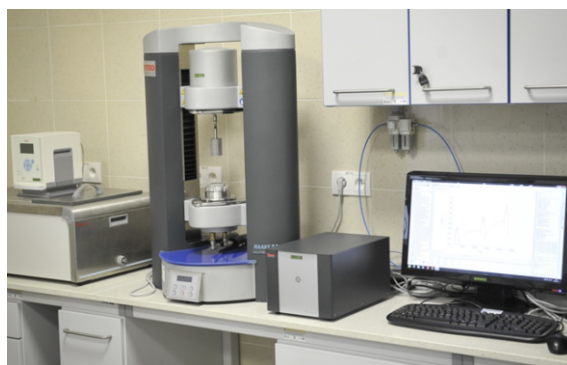
czas (min)	wykonywana czynność
0-2	mieszanie kruszywa bazaltowego frakcji 2/8 z 8/16
po 2	dodanie kruszywa żwirowego frakcji 0/2
po 4	dodanie cementu i pyłu krzemionkowego
po 6	dodanie $\frac{1}{2}$ ilości wody
po 8	dodanie $\frac{1}{2}$ ilości wody z superplastyfikatorem
po 14	zakończenie mieszania

5. Metody badań

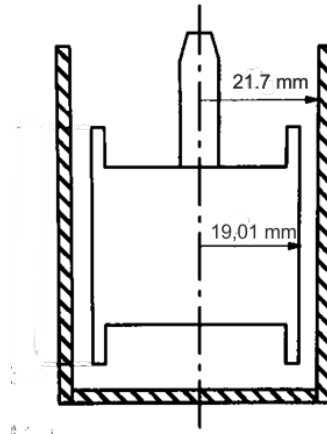
5.1. Badania reologiczne

5.1.1. Metoda wyznaczania krzywej płynięcia

Badania właściwości reologicznych zaczynów cementowych wykonano w reometrze rotacyjnym o współosiowych cylindrach - HAAKE MARS III (rys. 5.1). Pomiar reologiczny polega na ścinaniu badanego materiału w szczelinie reometru, pomiędzy zewnętrznym nieruchomym cylindrem, a wykonującym wewnątrz ruch obrotowy rotorem. Wysokość rotora wynosi 5,50 cm, jego średnica 3,80 cm, a wewnętrzna średnica cylindra wynosi 4,34 cm (rys. 5.2). Szczelina pomiędzy rotorem, a dnem cylindra wynosi 8,0 mm, natomiast szczelina między cylindrem zewnętrznym a rotorem 2,7 mm. W celu uniknięcia zjawiska tzw. efektywnego poślizgu przy ścinkach cylindra pomiarowego i rotora, mają one powierzchnię ząbkowaną. W badaniach wykorzystywano komorę termostatyczną, do której podczas badania wprowadzano cylinder pomiarowy. Czynnikiem chłodzącym/ogrzewającym była woda, znajdująca się w stałym obiegu.



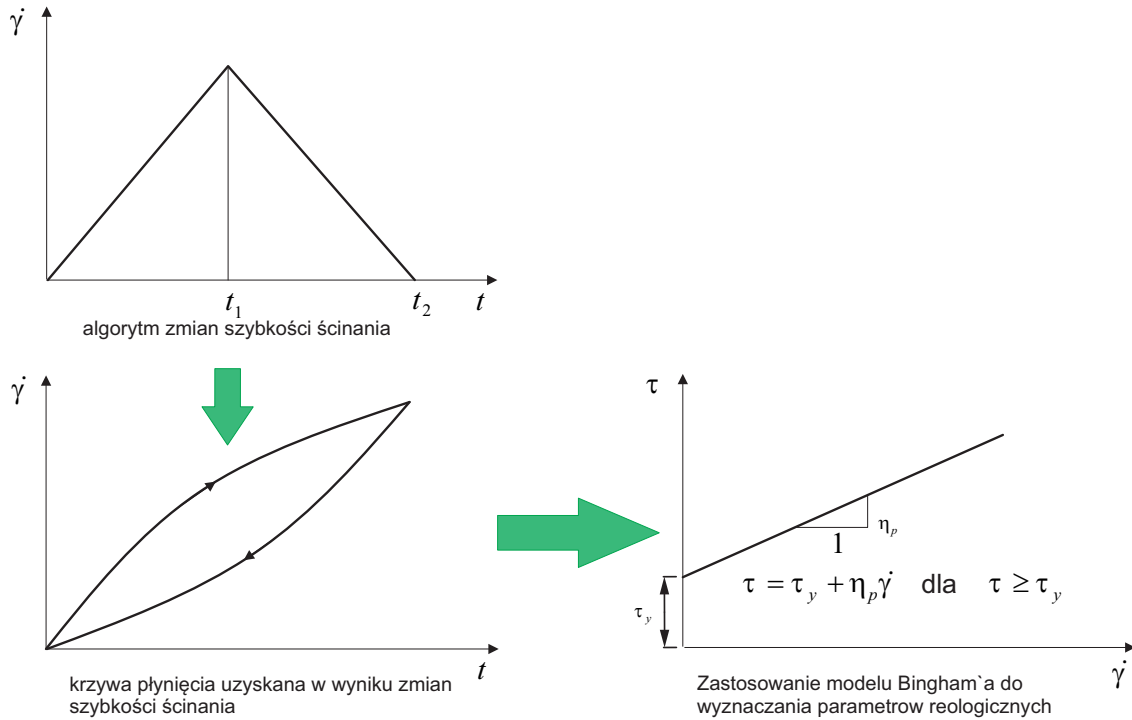
Rysunek 5.1. Stanowisko badawcze do badań reologicznych



Rysunek 5.2. Schemat geometrii rotora i cylindra w reometrze

Ze względu na fakt, że zaczyny cementowe obdarzone są pamięcią reologiczną, zachowywano jednakową procedurę przygotowania próbek oraz jednakowe warunki pomiaru. Po dodaniu cementu do wody, zaczyn cementowy mieszano przez 3 min ręcznie, następnie umieszczano próbkę w reometrze, gdzie wykonywano mieszanie wstępne z szybkością ścinania 150 s^{-1} przez 1 min. Następnie przez 1 minutę zaczyn pozostawał w spoczynku. Po tym czasie wykonywano właściwy pomiar reologiczny. Wartość szybkości ścinania podczas pomiaru, była równomiernie zwiększana od 0 do 150 s^{-1} , w ciągu 180 s, a następnie równomiernie zmniejszana od 150 s^{-1} do 0 s^{-1} w ciągu kolejnych 180 s. Pomiar rozpoczynano po 10 min od momentu dodania cementu do wody i powtarzano po 30 min i 60 min od dodania cementu do wody. Pomiar wykonywano w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C , z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów sporządzono krzywe płynięcia zaczynów cementowych. Krzywe płynięcia ze względu na ich charakter można opisać modelem Herschela-Bulkley'a (wzór 1.7). W pracy natomiast do wyznaczenia parametrów reologicznych dopasowano model Bingham'a (wzór 1.10) do krzywej płynięcia malejącej (zgodnie z [206]), poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów (rys. 5.3). Takie podejście jest powszechnie stosowane w reologii zaczynów cementowych. Przy wyznaczaniu parametrów reologicznych tego modelu (granica płynięcia i lepkość plastyczna), brano pod uwagę zakres średnich szybkości ścinania (od 20 s^{-1} do 120 s^{-1}), gdyż są to najczęściej stosowane szybkości ścinania w technologii przygotowania zawieszin na bazie cementu.



Rysunek 5.3. Postępowanie przy wyznaczeniu parametrów reologicznych z wykorzystaniem modelu Bingham'a

5.1.2. Test pętli histerezy

Do oceny zjawiska tiksotropii zaczynów cementowych stosowano test pętli histerezy. Dla badanych zaczynów cementowych uzyskiwana krzywa płynięcia dla rosnących wartości szybkości ścinania, nie pokrywa się z krzywą dla malejących szybkości ścinania, w wyniku czego obserwuje się tzw. pętle histerezy. Wartość pola powierzchni pętli histerezy obliczono metodą całkowania numerycznego, a dokładniej metodą trapezów:

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \delta x_i (f(x_i) + f(x_i + \Delta x_i)) \quad (5.1)$$

Całka funkcji 5.1, w interpretacji geometrycznej, jest to pole powierzchni zawarte pomiędzy osią OX, a wykresem funkcji. Jeżeli odcinek podzielić na nieskończenie wiele przedziałów, to wówczas, suma iloczynów długości przedziału i wartości funkcji podcałkowej w tym przedziale będzie całką. Do obliczenia pola powierzchni pętli histerezy zadowalającą dokładność można uzyskać metodą trapezów.

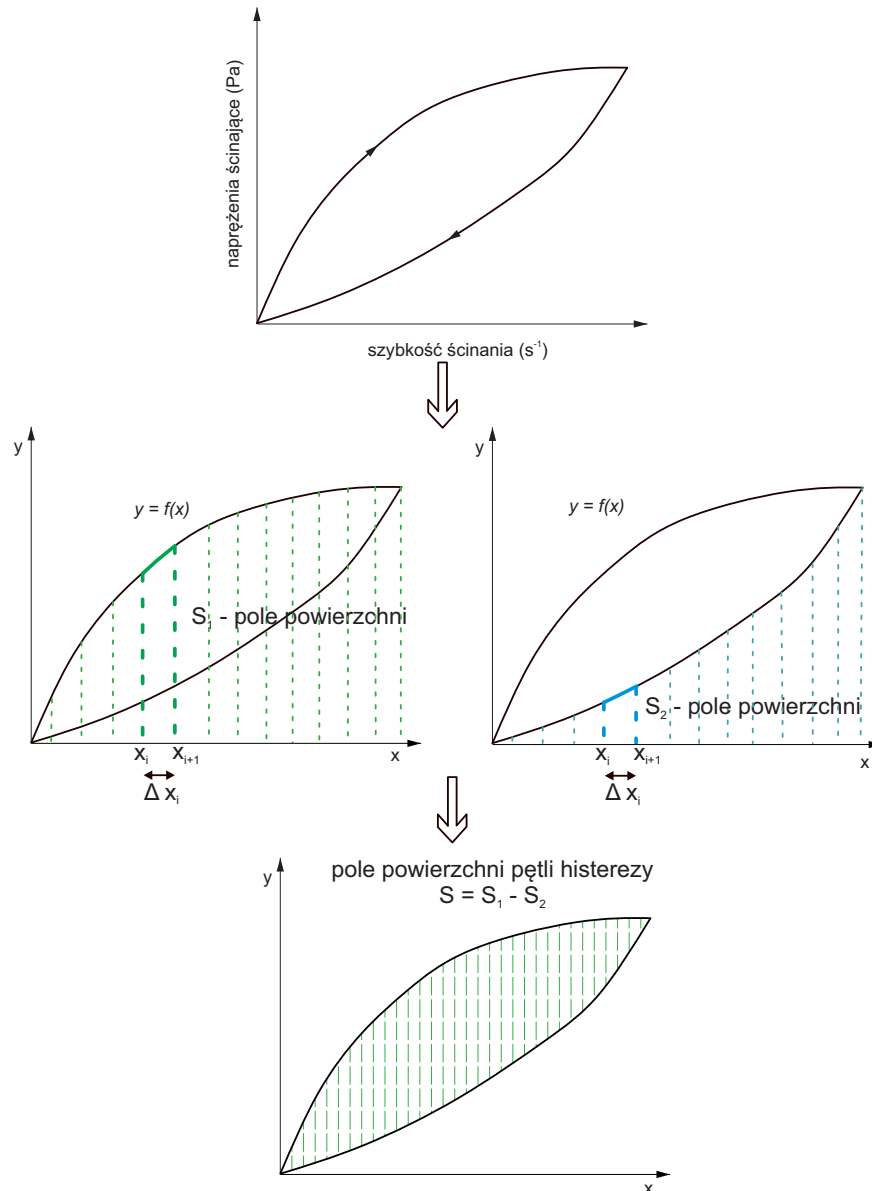
Sposób postępowania przy obliczaniu pola powierzchni pętli histerezy (S) przedstawiono na rysunku 5.4. Pole powierzchni pętli histerezy obliczono zgodnie z zależnością:

$$S = S_1 - S_2 \quad (5.2)$$

gdzie:

S_1 – pole powierzchni pod krzywą rosnącą ($\frac{N}{m^2} s^{-1}$),

S_2 – pole powierzchni pod krzywą malejącą ($\frac{N}{m^2} s^{-1}$).

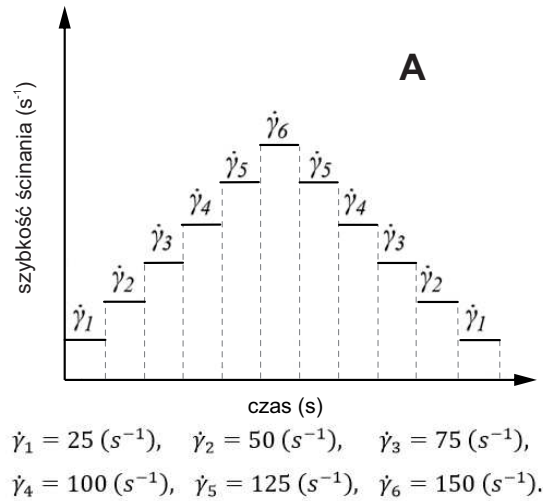


Rysunek 5.4. Sposób postępowania przy wyznaczaniu pola pętli histerezy metodą trapezów

Obliczenia pola pętli histerezy wykonano z wykorzystaniem autorskiego programu, napisanym w środowisku MATLAB firmy MathWorks Inc.

5.1.3. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania

Pomiar reologiczny zaczynów cementowych metodą wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, wykorzystano do wyznaczenia parametrów reologicznych modelu Kembłowskiego i Petery. Pomiar wykonano dla szybkości ścinania, przedstawionych na rysunku 5.5, oznaczony jako schemat „A”, który dla kolejnej szybkości ścinania rozpoczynano po uzyskaniu stanu równowagi, tj. gdy wartość momentu obrotowego nie zmieniła się o więcej niż 5% od poprzedniej wartości. Jeżeli nie uzyskano stanu równowagi, to pomiar dla danej szybkości ścinania trwał maksymalnie 5 minut. Opisaną powyżej procedurę oznaczono jako procedura *I*.

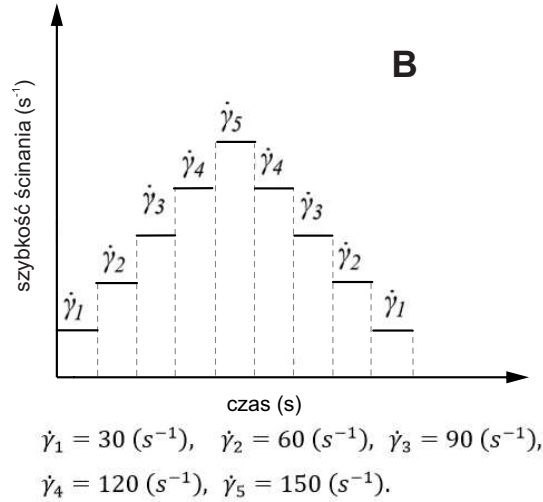


Rysunek 5.5. Schemat „A”, zmian szybkości ścinania stosowany w metodzie wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, wykorzystywany do wyznaczenia parametrów modelu Kembłowskiego i Petery

Wykonano również badania, dla krótszego czasu oczekiwania na uzyskanie stanu równowagi (5 sekund) dla każdej przyjętej szybkości ścinania (procedura *II*). Podobną procedurę stosował w swojej pracy Wallevik [207].

Badania przeprowadzono każdorazowo na trzech próbkach, a otrzymane wyniki badań są średnią wartością z trzech pomiarów. Po dodaniu cementu do wody, zaczyn cementowy mieszano 3 min ręcznie, następnie pobierano próbkę do reometru. W reometrze wykonywano mieszanie wstępne z szybkością ścinania $150 s^{-1}$ przez 4 min, kolejno 4 min zaczyn pozostawał w spoczynku, a następnie wykonywano pomiar reologiczny. Pomiar reologiczny wykonywano po czasie 12 min od dodania cementu do wody, w stałej temperaturze $20^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$.

W celu sprawdzenia, czy obliczone parametry reologiczne modelu Kembłowskiego i Petery, uzyskane w wyniku badań reologicznych zaczynów cementowych są niezależne od stosowanych szybkości ścinania, wykonano również badania dla innych szybkości ścinania niż podano na rysunku 5.5 (schemat *B* przedstawiony na rys. 5.6).



Rysunek 5.6. Schemat „B” zmian szybkości ścinania stosowany w metodzie wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, wykorzystywany do sprawdzenia poprawności obliczonych parametrów modelu Kembłowskiego i Petery

W celu określenia ilościowego opisu zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych, na podstawie badań reologicznych metodą wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, wykorzystano model Kembłowskiego i Petery [105], opisany następującym równaniem:

$$\tau(t) = \tau_e(\dot{\gamma}) + (\tau_0 - \tau_e(\dot{\gamma})) \exp\left(-\frac{c}{\lambda}t\right), \quad (5.3)$$

gdzie:

τ_e – naprężenie równowagowe, o wartości ustalonej po dostatecznie długim ścinaniu płynu z szybkością $\dot{\gamma}$ (Pa),

τ_0 – naprężenie bezpośrednio po skokowej zmianie szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ (Pa),

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (s^{-1}),

c – parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery (-).

λ – parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery (-).

t – czas (s).

Powyższy model opisuje krzywe zależności naprężenia stycznego od czasu, przy zadanych szybkościach ścinania. Poszczególne wyrazy w równaniu (5.3), przy założeniu pewnych uproszczeń [105], można przedstawić za pomocą następujących równań:

$$\tau_e(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^n, \quad (5.4)$$

$$\tau_0 = k\kappa_0\dot{\gamma}^m, \quad (5.5)$$

$$\kappa_0 = \dot{\gamma}_0^{n-m}, \quad (5.6)$$

gdzie:

$\dot{\gamma}_0$ – szybkość ścinania, przed skokową jej zmianą do aktualnej wartości szybkości ścinania (s^{-1}),

k – parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery, jak również współczynnik płynięcia ($Pa \cdot s^n$),

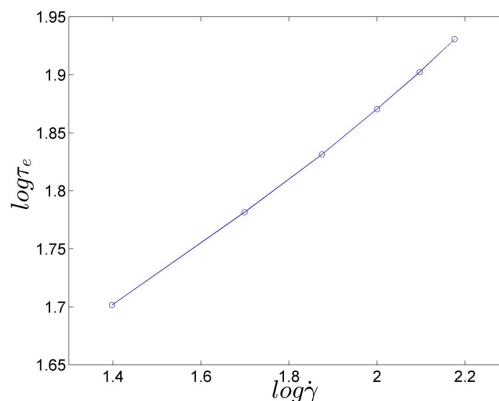
m – parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery (-),

n – parametr reologiczny modelu Kembłowskiego i Petery, jak również wskaźnik płynięcia (-),

κ – parametr strukturalny, charakteryzujący chwilowy stan struktury płynu (-).

W powyższym modelu występuje pięć parametrów reologicznych k , m , n , c i λ , które wyznaczono w następujący sposób.

Na podstawie otrzymanych pomiarów zależności naprężenia ścinającego od czasu przy skokowo zmieniających się szybkościach ścinania, sporządzono wykres równowagowej krzywej płynięcia (rys. 5.7).



Rysunek 5.7. Równowagowa krzywa płynięcia

Parametry k i n wyznaczono na podstawie równowagowej krzywej płynięcia (rys. 5.7), parametr n stanowi tangens kąta nachylenia prostej na wykresie. Parame-

trowi $\log(k)$ odpowiada wartości przecięcia się prostej z osią pionową.

Wartość parametru m obliczono, jako wartość średnią z m_i według wzoru:

$$m_i = \frac{\log \tau_{0,i}(\dot{\gamma}) - \log \tau_{e,i}(\dot{\gamma}_0)}{\log(\dot{\gamma}) - \log(\dot{\gamma}_0)_i}, \quad (5.7)$$

gdzie:

i – indeks, oznacza wartość $\tau_0(\dot{\gamma})$, $\tau_e(\dot{\gamma})$, $\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}_0$ dla i -tej szybkości ścinania (-).

W celu wyznaczenia wartości parametrów c i λ wykreślono punktowy wykres zależności $(-\ln \frac{\tau(t) - \tau(\dot{\gamma})}{\tau_0 - \tau_e(\dot{\gamma})})$ od czasu (t), oddzielnie dla przypadku, gdy kolejna wartość szybkości ścinania jest większa od poprzedniej (zbiór punktów A) i oddzielnie dla przeciwnego przypadku (zbiór punktów B). Do tak utworzonych zbiorów punktów dopasowano dwie funkcje liniowe, które przechodzą przez początek układu współrzędnych. Współczynnik kierunkowy dla prostej wyznaczonej dla zbioru A ma wartość $\frac{1}{\lambda}$, a dla prostej zbioru B wartość $\frac{c}{\lambda}$.

Na podstawie powyższego opisu wyznaczono parametry reologiczne, występujące w modelu reologicznym Kembłowskiego i Petery opisujące zachowanie się zaczynu cementowego.

Wszystkie obliczenia wykonano z wykorzystaniem autorskiego programu napisanym w środowisku MATLAB firmy MathWorks Inc.

5.2. Badania mieszanki betonowej

5.2.1. Konsystencja

5.2.1.1. Metoda opadu stożka

Badanie konsystencji metodą opadu stożka przeprowadzono według normy PN-EN 12350-2:2011 [N13]. Badanie polega na umieszczeniu i zagęszczeniu mieszanki betonowej w formie o kształcie ściętego stożka. Oznaczenie klasy konsystencji polega na pomiarze opadu stożka bezpośrednio po usunięciu formy (stożek Abramsa), czyli różnicy między wysokością formy, a wysokością najwyższego punktu rozformowanej próbki mieszanki betonowej.

5.2.1.2. Metoda stolika rozpliwowego

Oznaczenie konsystencji metodą stolika rozpliwowego przeprowadzono według normy PN-EN 12350-5:2011 [N15]. Wynikiem badania jest średnica rozpliwu mieszanki betonowej. Według pracy [113] zakres czułości metody jest w granicach rozpliwu od 340 mm do 600 mm.

5.2.1.3. Metoda Vebe

Oznaczenie konsystencji metodą Vebe przeprowadzono według normy PN-EN 12350-3:2011 [N14]. Wynikiem badania jest czas od momentu włączenia stołu wibracyjnego do momentu całkowitego zetknięcia się dolnej powierzchni krążka z mieszanką betonową.

5.2.2. Zawartość powietrza

Zawartość powietrza w mieszance betonowej oznaczono według normy PN-EN 12350-7:2011 [N17] metodą ciśnieniomierza. Badanie metodą ciśnieniomierza opiera się na prawie Boyle'a-Mariotta i polega na tym, że znaną objętość powietrza pod określonym ciśnieniem łączy się w szczelnie zamkniętym pojemniku z nieznaną objętością powietrza zawartą w próbce mieszanki betonowej. Wynikiem badania jest procentowy udział powietrza w mieszance betonowej.

5.2.3. Gęstość mieszanki betonowej

Gęstość mieszanki betonowej oznaczono według normy PN-EN 12350-6:2011 [N16]. Metoda ta polega na oznaczeniu masy mieszanki betonowej, całkowicie wypełniającej pojemnik o znanej objętości i obliczeniu gęstości.

5.3. Badania stwardniałego betonu

5.3.1. Gęstość

Gęstość betonu oznaczono według normy PN-EN 12390-7:2011 [N21]. Metoda polega na oznaczeniu masy i objętości próbki betonu, a następnie obliczeniu gęstości. Wartość gęstości wyznaczano jako średnią wartość dla trzech próbek sześciennych betonu o wymiarze boku 100 mm, pielęgnowanych w różnych temperaturach wody: 12°C , 20°C i 30°C , z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

5.3.2. Nasiąkliwość

Badania nasiąkliwości betonu przeprowadzono przy zastosowaniu metody opisanej w normie PN-B-06250:1988 [N24]. Każdorazowo badanie wykonywano na 3 próbkach sześciennych o wymiarze boku 100 mm, pielęgnowanych w różnych temperaturach wody 12°C , 20°C i 30°C , z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Próbki nasycano w wodzie do stałej masy i ważono, a następnie suszono w temperaturze 105°C do stałej masy, to jest do czasu, gdy kolejne masy próbek wykazały różnicę mniejszą niż 0,2% masy. Wynikiem badania jest procentowa zawartość wody pochłoniętej przez próbkę w stosunku do masy suchej próbki.

5.3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie badano zgodnie z normą PN-EN 12390-3:2011 [N20]. Badanie przeprowadzono przy użyciu prasy wytrzymałościowej Controls MCC8. Badane próbki betonu miały kształt sześcianu o boku 100 mm (zgodnie z normą PN-EN 12390-1:2011 [N18]). Próbki betonu były pielęgnowane zgodnie z normą PN-EN 12390-2:2011 [N19], w różnych temperaturach wody 12°C , 20°C , 30°C i 40°C , z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Próbki betonu, które dojrzewały dłużej niż 28 dni, wyjmowano z wody i pielęgnowano w temperaturze laboratoryjnej $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, aż do czasu badania.

5.3.4. Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem

Badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem betonu badano zgodnie z normą PN-EN 12390-8:2011 [N22]. Każdorazowo badanie wykonywano na 6 próbkach sześciennych betonu o wymiarze boku 150 mm, pielęgnowanych przed badaniem przez 28 dni w temperaturze 12°C , 20°C i 30°C , z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

5.3.5. Mrozoodporność betonu wg normy PKN-CEN/TS 12390-9:2007

Badanie betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w środowisku soli odładzającej wykonano zgodnie z normą PKN-CEN/TS 12390-9:2007 [N23], według metody referencyjnej „slab test”. Metoda ta wzorowana jest na tzw. metodzie Borås według szwedzkiej normy SS 13 72 44. Badanie to polega na określeniu masy złuszczonego materiału (z dokładnością $\pm 0,02\text{kg}/\text{m}^2$) z powierzchni próbki betonu po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach zamrażania i odmrażania w obecności 3% roztworu NaCl.

Kryterium mrozoodporności przyjęto zgodnie ze szwedzką normą [N27], tzw. metoda Borås, która wyróżnia cztery kategorie betonów, w zależności od ilości złuszczonego materiału oraz od szybkości postępujących złuszczeń:

- beton bardzo dobrej jakości: $m_{56} \leq 0,10\text{ kg}/\text{m}^2$,
- beton dobrej jakości: $m_{56} \leq 0,20\text{ kg}/\text{m}^2$, lub $m_{56} < 0,50\text{ kg}/\text{m}^2$ i $m_{56}/m_{28} \leq 2$,
- beton dopuszczalnej jakości: $m_{56} \leq 1,00\text{ kg}/\text{m}^2$ i $m_{56}/m_{28} < 2$,
- beton niedopuszczalnej jakości: $m_{56} > 1,00\text{ kg}/\text{m}^2$ i $m_{56}/m_{28} > 2$.

Do badań wykorzystywano 4 kostki sześcienne betonu o boku 150 cm, które były pielęgnowane przez 7 dni w odpowiedniej temperaturze (12°C , 20°C i 30°C , z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$), pozostały okres pielęgnacji i przygotowania badania był zgodny z normą [N23].

5.3.6. Mrozoodporność betonu wg normy PN-B-06250:1988

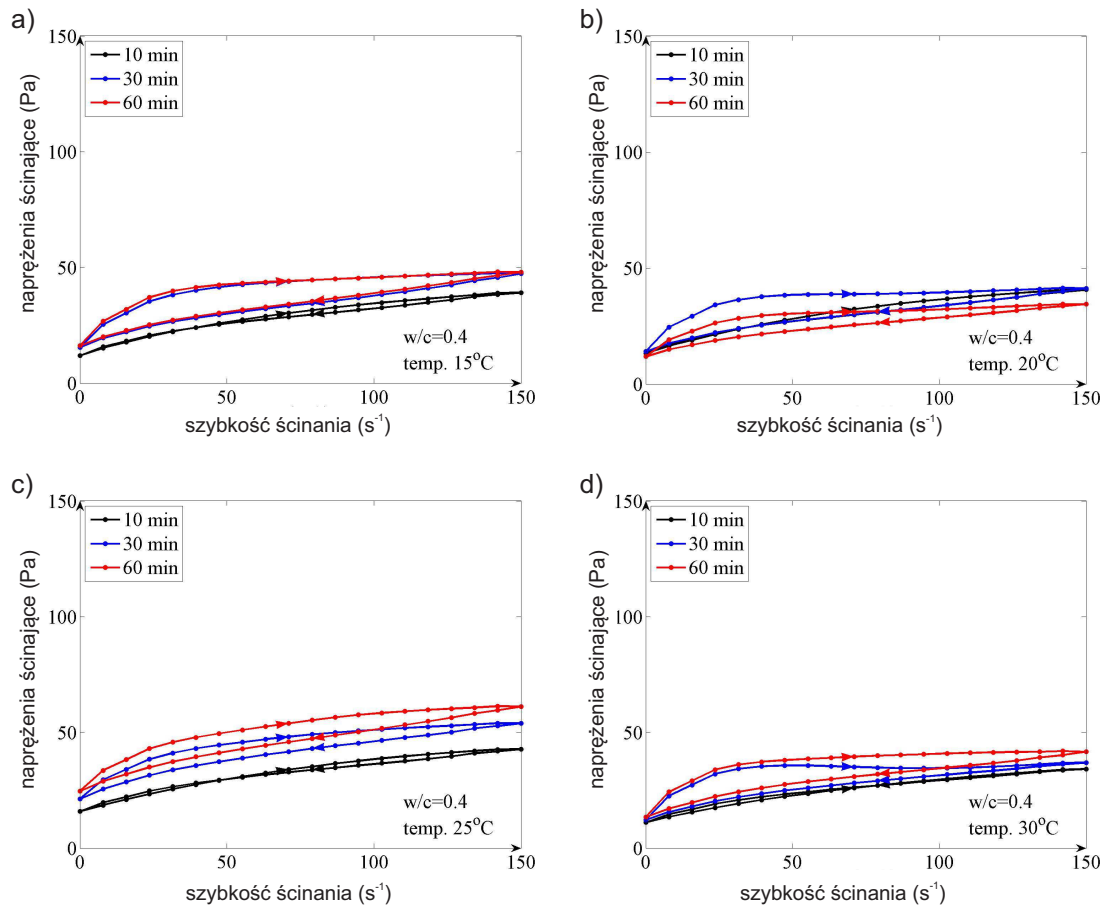
Badanie mrozoodporności betonu przeprowadzono przy zastosowaniu metody zwykłej opisanej w normie PN-B-06250:1988 [N24]. Każdorazowo badanie wykonywano na 12 próbkach sześciennych betonu o wymiarze boku 100 mm, pielęgnowanych przez 28 dni w temperaturach wody 12°C , 20°C i 30°C , z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Próbki były poddane 300 cyklom zamrażania/odmrażania.

6. Wyniki badań i ich interpretacja

6.1. Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych

Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu *CEM I* bez i z udziałem superplastyfikatora przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6.1 i 6.2. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu *CEM II* bez i z udziałem SP przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6.3 i 6.4. Natomiast krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu *CEM III* bez i z udziałem superplastyfikatora przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6.5 i 6.6. Wyliczone wartości parametrów reologicznych dla modelu Bingham'a zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* przedstawiono odpowiednio w tabelach 6.1, 6.3 i 6.5. Natomiast wyznaczone parametry reologiczne modelu Bingham'a dla zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* z dodatkiem superplastyfikatora przedstawiono odpowiednio w tabelach 6.2, 6.4 i 6.6.

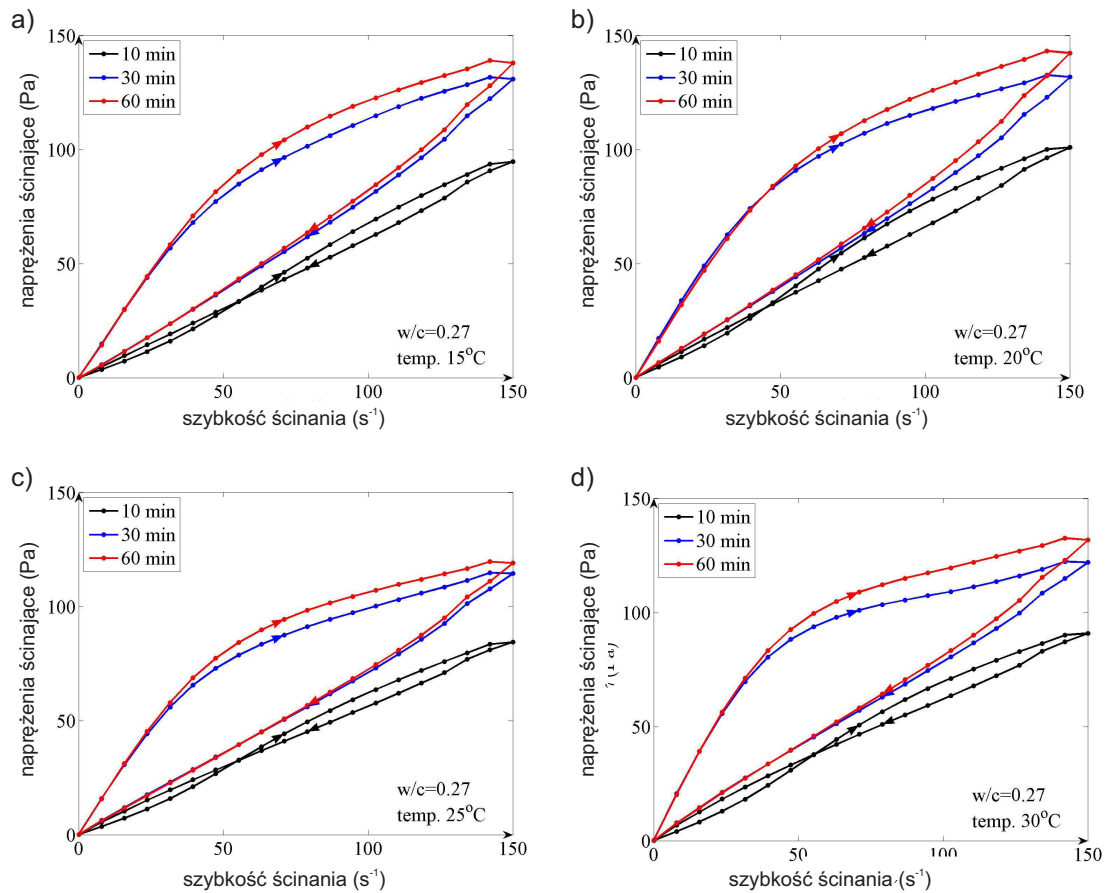
Wartości współczynników determinacji R^2 obliczone dla wyznaczonych prostych modelu Bingham'a do poszczególnych krzywych płynięcia zaczynów cementowych były bliskie 1 (od 0,89 do 0,99). Potwierdza to słuszność wyboru modelu Bingham'a do aproksymacji krzywych płynięcia badanych zaczynów.



Rysunek 6.1. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*) w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C

Tabela 6.1. Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*) w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut

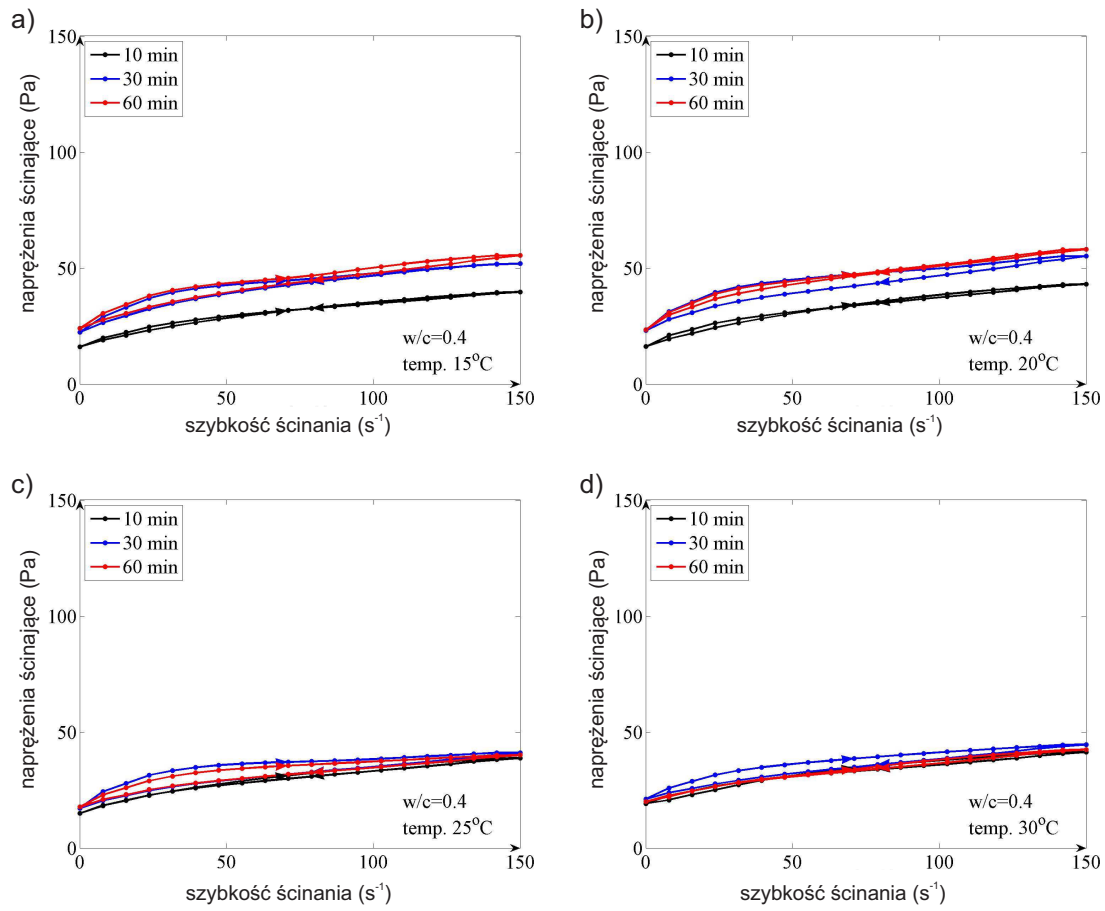
t (min)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)
10	18,6	0,14	19,9	0,14	22,8	0,14	22,8	0,12
30	21,8	0,16	20,0	0,14	29,0	0,17	28,8	0,13
60	22,3	0,17	22,0	0,12	31,7	0,18	30,8	0,14



Rysunek 6.2. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*) z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze: (a) 15°C ; (b) 20°C ; (c) 25°C i (d) 30°C

Tabela 6.2. Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*) z dodatkiem superplastyfikatora w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut

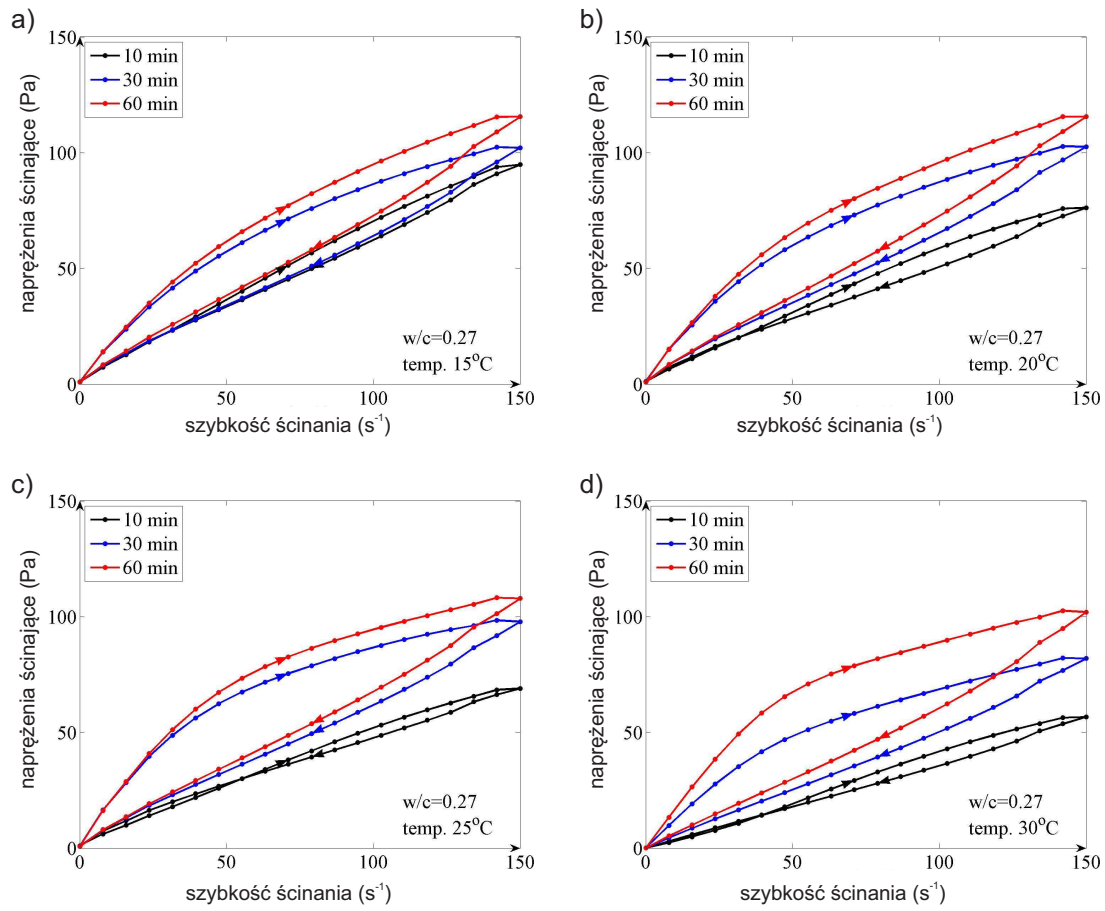
t (min)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)
10	0	0,62	0	0,65	0	0,54	0	0,57
30	0	0,82	0	0,82	0	0,71	0	0,72
60	0	0,86	0	0,88	0	0,73	0	0,75



Rysunek 6.3. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C

Tabela 6.3. Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut

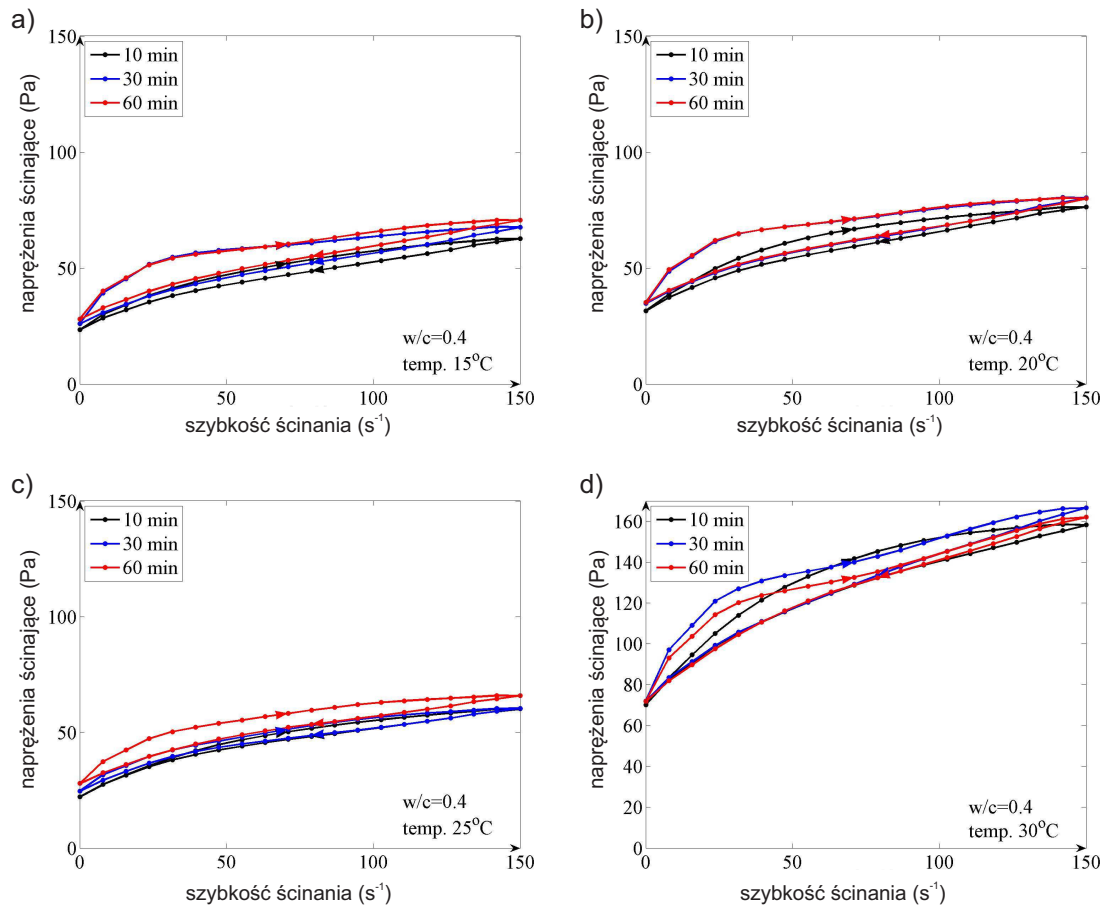
t (min)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)
10	23,2	0,12	24,3	0,13	21,0	0,12	25,2	0,11
30	30,2	0,17	31,1	0,16	23,0	0,12	25,4	0,12
60	30,7	0,17	34,5	0,17	23,6	0,12	24,6	0,12



Rysunek 6.4. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze: (a) 15°C ; (b) 20°C ; (c) 25°C i (d) 30°C

Tabela 6.4. Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) z dodatkiem superplastyfikatora w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut

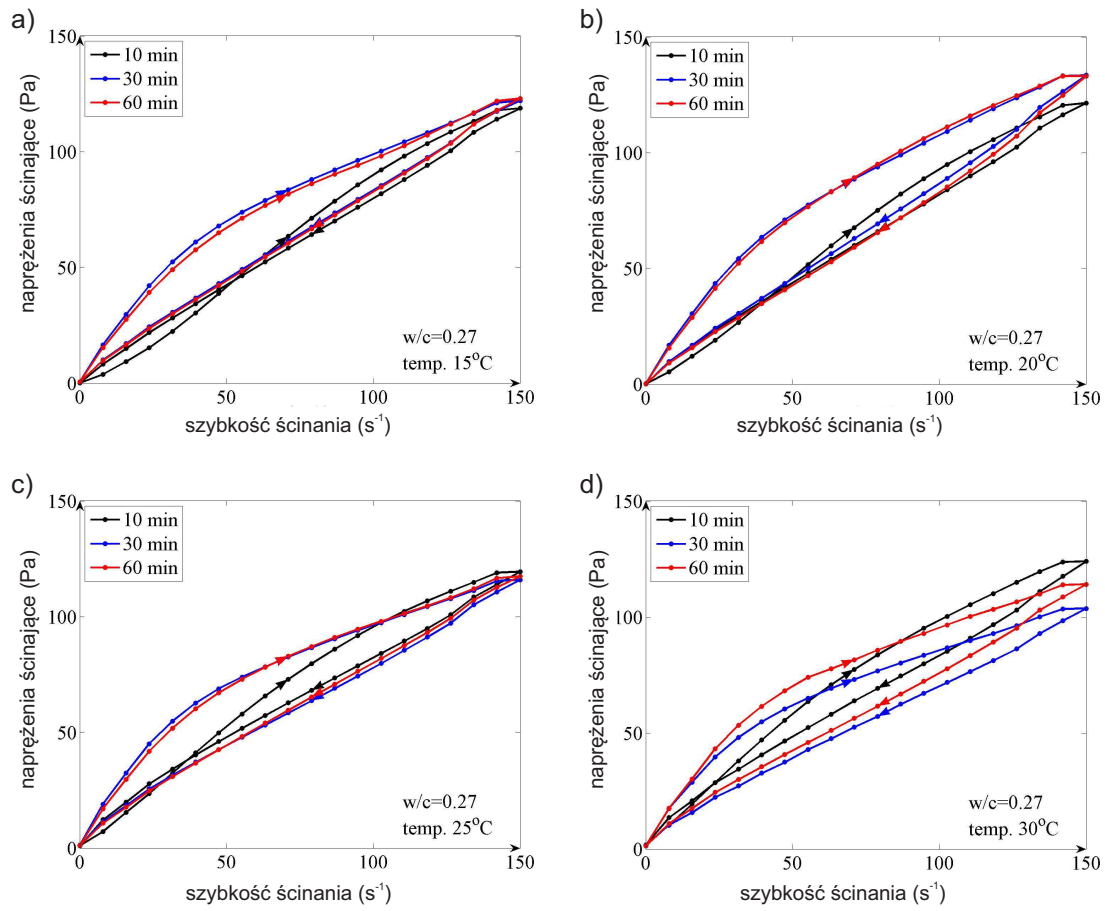
t (min)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)
10	0	0,58	0	0,45	0	0,40	0	0,35
30	0	0,60	0	0,61	0	0,57	0	0,50
60	0	0,69	0	0,70	0	0,64	0	0,61



Rysunek 6.5. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu hutniczego (*CEM III*) w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C

Tabela 6.5. Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu hutniczego (*CEM III*) w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut

t (min)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)
10	32,2	0,21	42,3	0,23	35,3	0,19	38,0	0,16
30	34,5	0,22	44,6	0,23	35,3	0,19	40,0	0,18
60	36,4	0,23	45,3	0,23	37,3	0,20	44,0	0,19

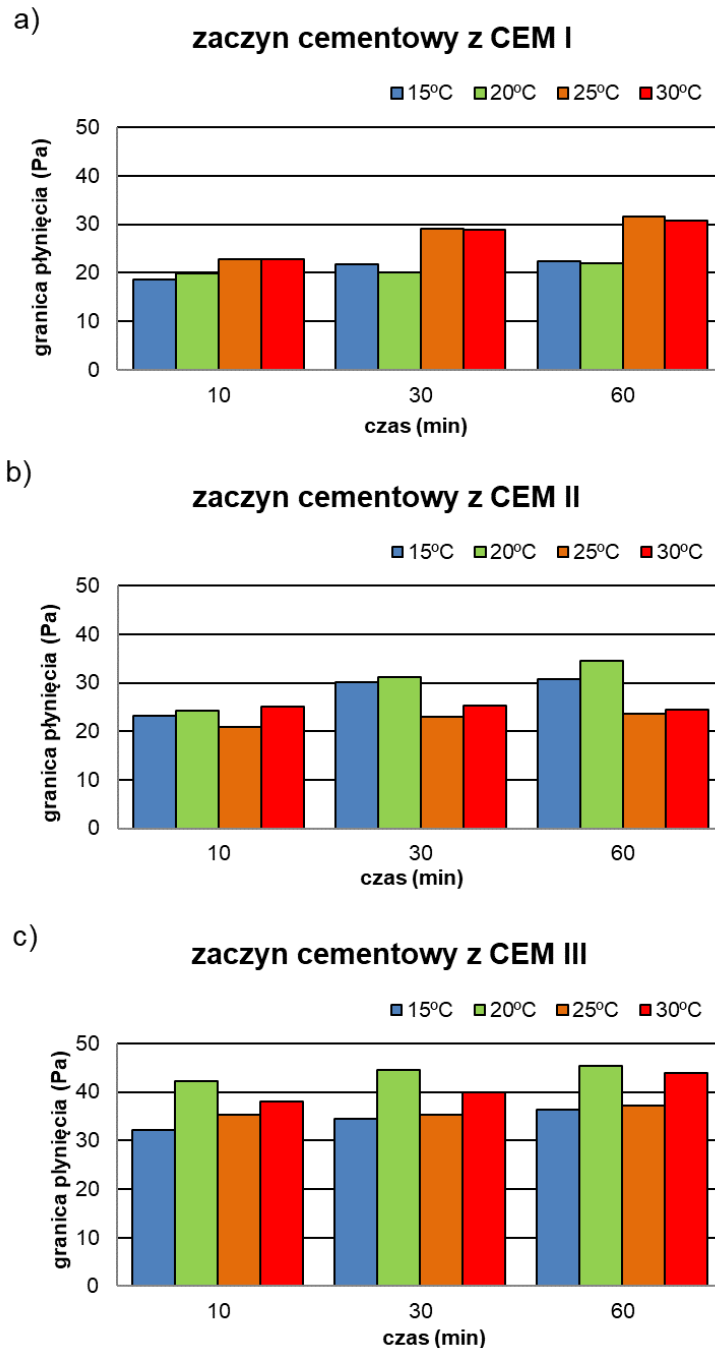


Rysunek 6.6. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu hutniczego (*CEM III*) z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze: (a) 15°C ; (b) 20°C ; (c) 25°C i (d) 30°C

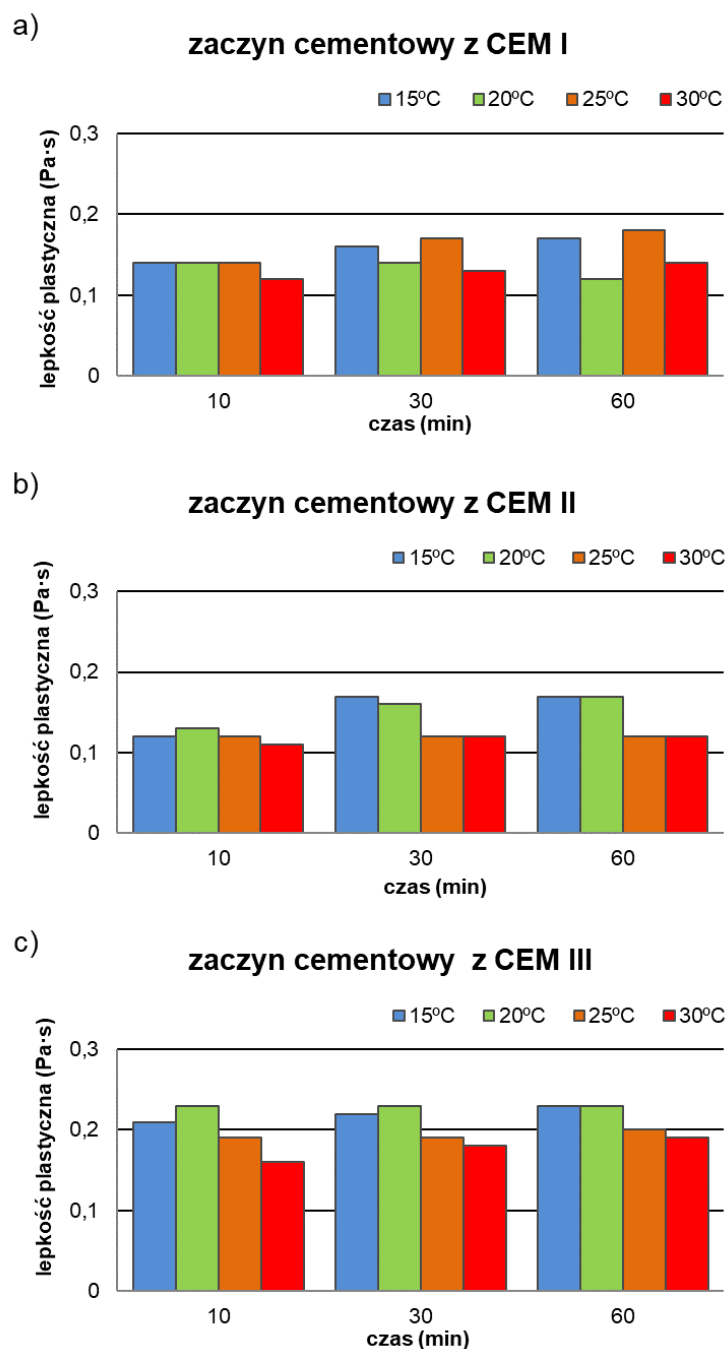
Tabela 6.6. Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu hutniczego (*CEM III*) z dodatkiem superplastyfikatora w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut

t (min)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)	τ_y (Pa)	η_p (Pa·s)
10	0	0,75	0	0,77	0	0,70	0	0,54
30	0	0,77	0	0,82	0	0,71	0	0,58
60	0	0,77	0	0,80	0	0,72	0	0,62

Porównanie wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej dla zaczynów cementowych z *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* bez udziału SP w różnych temperaturach przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6.7 i 6.8.



Rysunek 6.7. Wartość granicy płynięcia zaczynu cementowego z cementu: (a) CEM I 42,5 R; (b) CEM II/B-S 42,4 R; (c) CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, po czasie 10, 30 i 60 minut



Rysunek 6.8. Wartość lepkości plastycznej zaczynów cementowych z cementu: (a) CEM I 42,5 R; (b) CEM II/B-S 42,4 R; (c) CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C , po czasie 10, 30 i 60 minut

Analiza wyników badań granicy płynięcia (rys. 6.7a) badanych zaczynów cementowych z cementu *CEM I* bez udziału *SP*, w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C , w czasie od 10 do 60 minut wykazuje, że granica płynięcia wzrasta w czasie, dla każdej z badanych temperatur. Wyniki badań reologicznych (rys. 6.7b) zaczynów cementowych z cementu *CEM II* bez udziału *SP*, w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C ,

w czasie od 10 do 60 minut wskazują, również że granica płynięcia generalnie wzrasta w czasie od 10 do 60 minuty, dla każdej z badanych temperatur. Podobnie jest w przypadku granicy płynięcia zaczynów cementowych z cementu *CEM III* bez udziału *SP*. W temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C w czasie od 10 do 60 minut granica płynięcia wzrasta dla każdej z badanych temperatur (rys. 6.7c). Porównując wartość granicy płynięcia zaczynów z różnych cementów (*CEM I*, *CEM II* i *CEM III*) bez *SP* wyraźnie można stwierdzić, że zaczyn z cementu hutniczego *CEM III* charakteryzuje się największymi wartościami granicy płynięcia w każdym czasie.

Analiza wyników badań lepkości plastycznej (rys. 6.8a) dla badanych zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* bez udziału *SP* w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C w czasie od 10 do 60 minut wykazuje, że lepkość plastyczna pozostaje na stałym poziomie lub nieznacznie zwiększa się w czasie od 10 do 60 minut, dla każdej z badanych temperatur.

Wyraźnie zaznacza się wpływ czasu na wzrost granicy płynięcia zaczynów niezależnie od rodzaju cementu. Jest to wynikiem wpływu produktów postępującej hydratacji cementu w czasie. Podkreśliły to wyniki badań innych autorów [29]. Stwierdzili oni także, że na parametry reologiczne zaczynów ma wpływ rodzaj i ilość produktów hydratacji. Żel *C – S – H* wpływa przede wszystkim na lepkość plastyczną, a wartość granicy płynięcia zależy od sumarycznego wpływu ettringitu i fazy *C – S – H*.

Obserwowane różnice właściwości reologicznych badanych zaczynów można wyjaśnić wpływem dodatków mineralnych, w tym przypadku żużli wielkopieczowych, na proces hydratacji cementu. Według [92], ich obecność w cemencie wpływa na zmniejszenie ilości zhydratyzowanych faz w początkowym etapie hydratacji, odwrotnie niż w przypadku cementu portlandzkiego, dla którego ilość produktów hydratacji jest znacznie większa, ze względu na większą zawartość klinkieru.

Zauważono również, że wartość granicy płynięcia jest największa dla zaczynu cementowego z *CEM III*, co wskazuje, że na wartość granicy płynięcia mają wpływ nie tylko produkty hydratacji. Może to być związane z tym, że cement ten ma największą powierzchnię właściwą. Autor pracy [67] stwierdził, że stosowanie cementów o większej powierzchni właściwej powoduje zwykle zwiększenie granicy płynięcia, któremu towarzyszy zmniejszenie wartości lepkości plastycznej. Efekt ten zaobserwowano w niniejszej pracy.

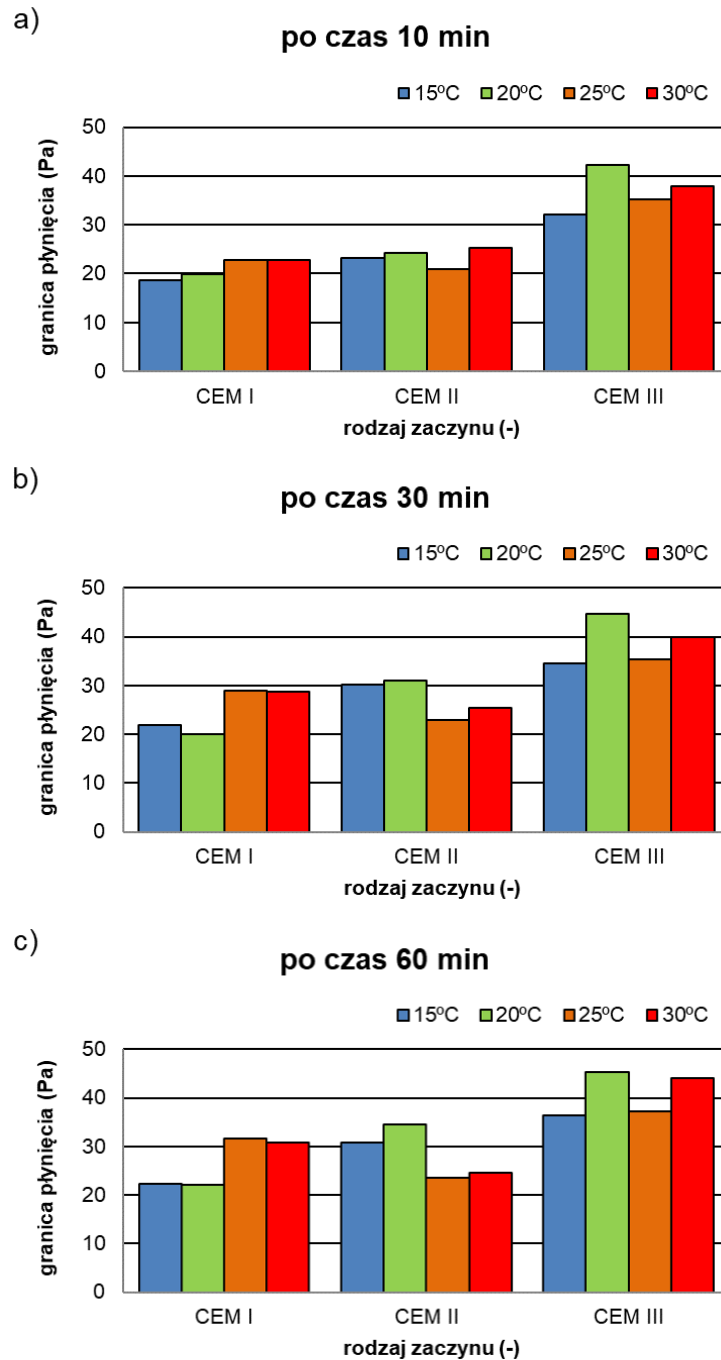
Porównując wartości granicy płynięcia, w tym samym czasie, przy różnych temperaturach badania (rys. 6.9) zauważono, że największą wartość granicy płynięcia za-

czynu cementowego z *CEM I* obserwuje się w temperaturze 25°C i 30°C w każdym badanym czasie. Może to być związane z przyspieszonym przebiegiem reakcji hydratacji cementu w podwyższonych temperaturach. Potwierdzają to wyniki badań autorów pracy [196], którzy stwierdzili że czas pojawienia się maksimum efektu glinianowego na krzywej wydzielania ciepła twardnienia cementu, był niezależny od rodzaju cementu i stosunku w/c , ale zmniejszał się wraz ze wzrostem temperatury. Wskazuje to na przyspieszenie hydratacji cementu wraz ze wzrostem temperatury.

Porównując wartości granicy płynięcia, w tym samym czasie, przy różnych temperaturach badania, zaczynów cementowych z cementu *CEM II* bez udziału *SP* (rys. 6.9) można stwierdzić, że wartości granicy płynięcia są większe w temperaturze 15°C i 20°C , niż zaczynów badanych w tym samym czasie, w wyższych temperaturach (25°C i 30°C).

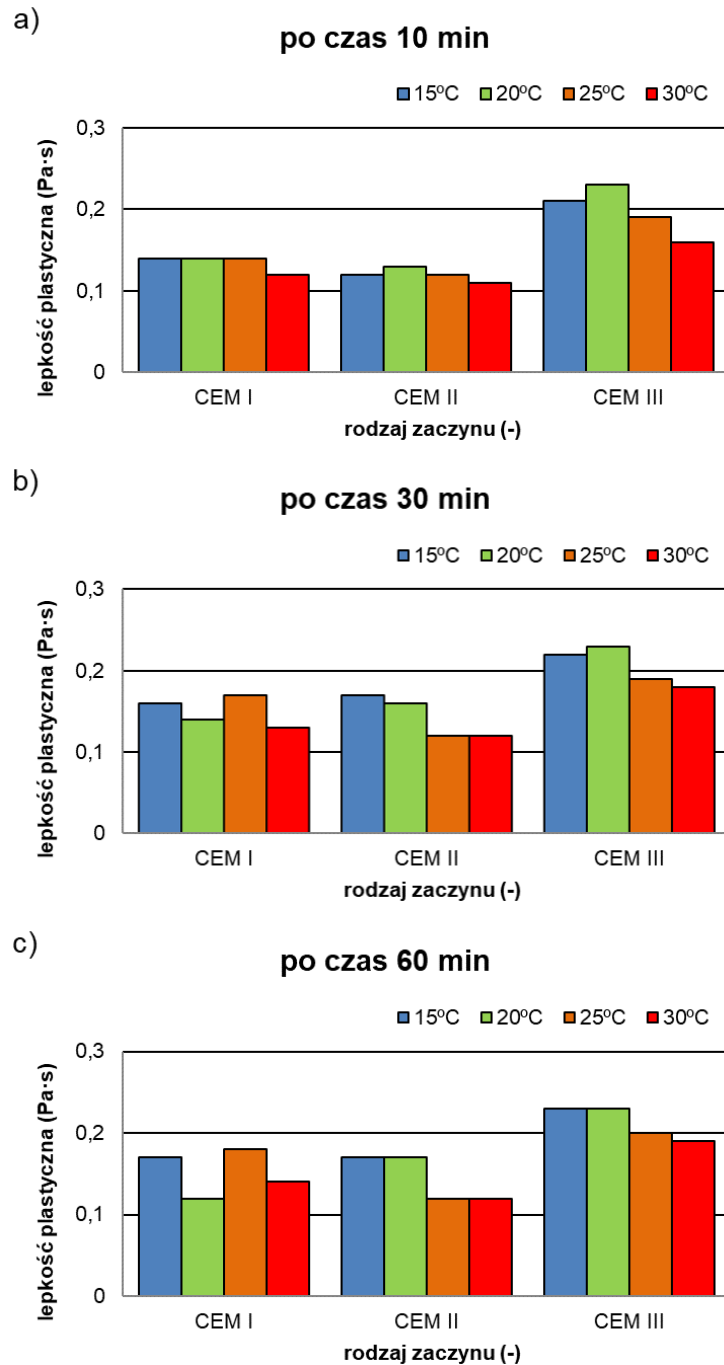
Porównując wartości granicy płynięcia zaczynów cementowych z cementu *CEM III* bez udziału superplastyfikatora badanych w tym samym czasie (rys. 6.9) stwierdzono, że największe wartości granicy płynięcia zaobserwowano w temperaturze 20°C .

Należy zwrócić uwagę, że wyniki badań wpływu temperatury na wartość parametrów reologicznych takich jak: granica płynięcia nie są jednoznaczne. Na przykład autorzy pracy [107] wykazali odmiennie, niż stwierdzono w niniejszej pracy, że wartość granicy płynięcia maleje w temperaturze od 5°C do 20°C . Natomiast w temperaturze od 25°C do 30°C granica płynięcia rośnie lub maleje w zależności od użytego cementu w zaczynie [107].



Rysunek 6.9. Wartość granicy płynięcia zacinu cementowego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,4 R, hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, badanego po czasie: (a) 10 min; (b) 30 min i (c) 60 min

Porównując wartości lepkości plastycznej zacinów cementowych bez udziału SP , w tym samym czasie przy różnych temperaturach badania (rys. 6.10) zauważono, że wartość lepkości plastycznej generalnie maleje w niewielkim stopniu lub pozostaje stała we wszystkich badanych temperaturach.



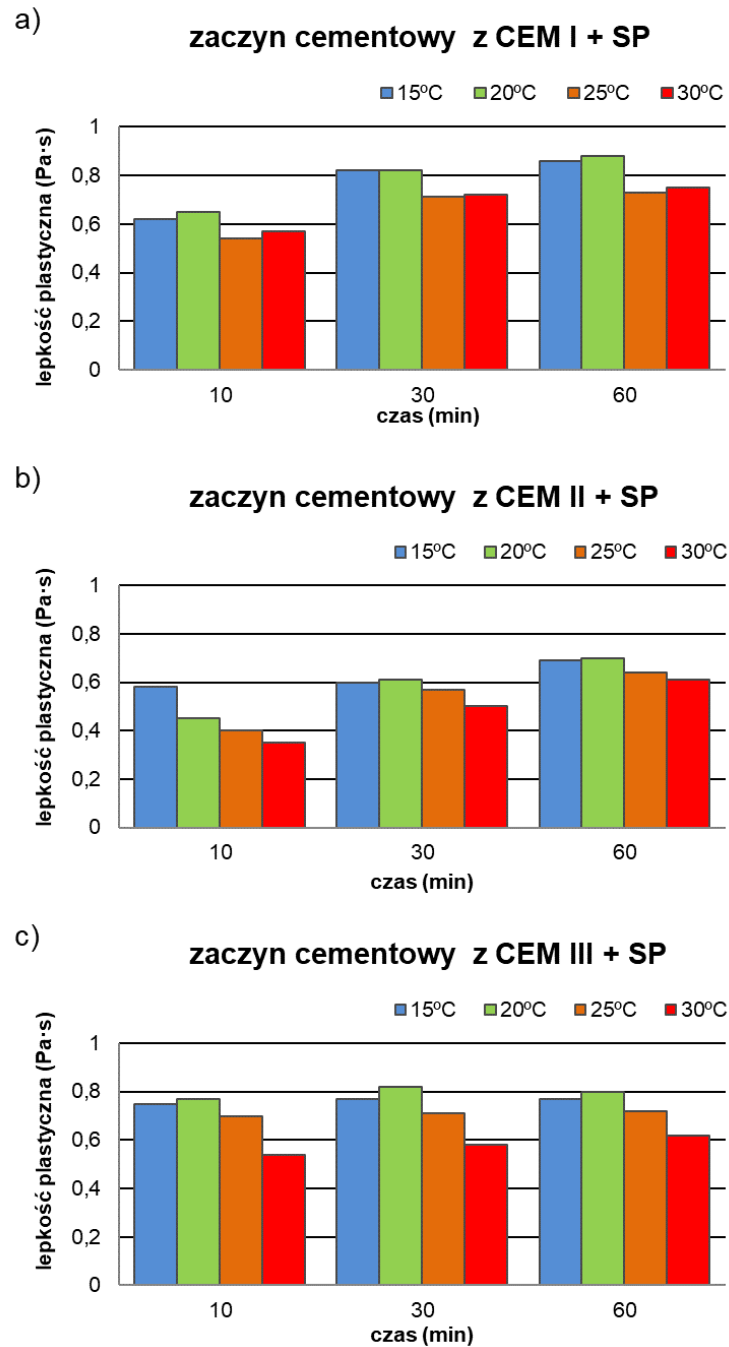
Rysunek 6.10. Wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,4 R, hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, badanego po czasie: (a) 10 min; (b) 30 min i (c) 60 min

Dodanie superplastyfikatora polikarboksyłanowego w ilości 1,0% mas. do badanych zaczynów cementowych z cementów *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* spowodowało zmianę właściwości reologicznych zaczynów. Wszystkie zaczyny charakteryzowały się właściwościami płynu newtonowskiego, bez granicy płynięcia. Analiza krzywych pły-

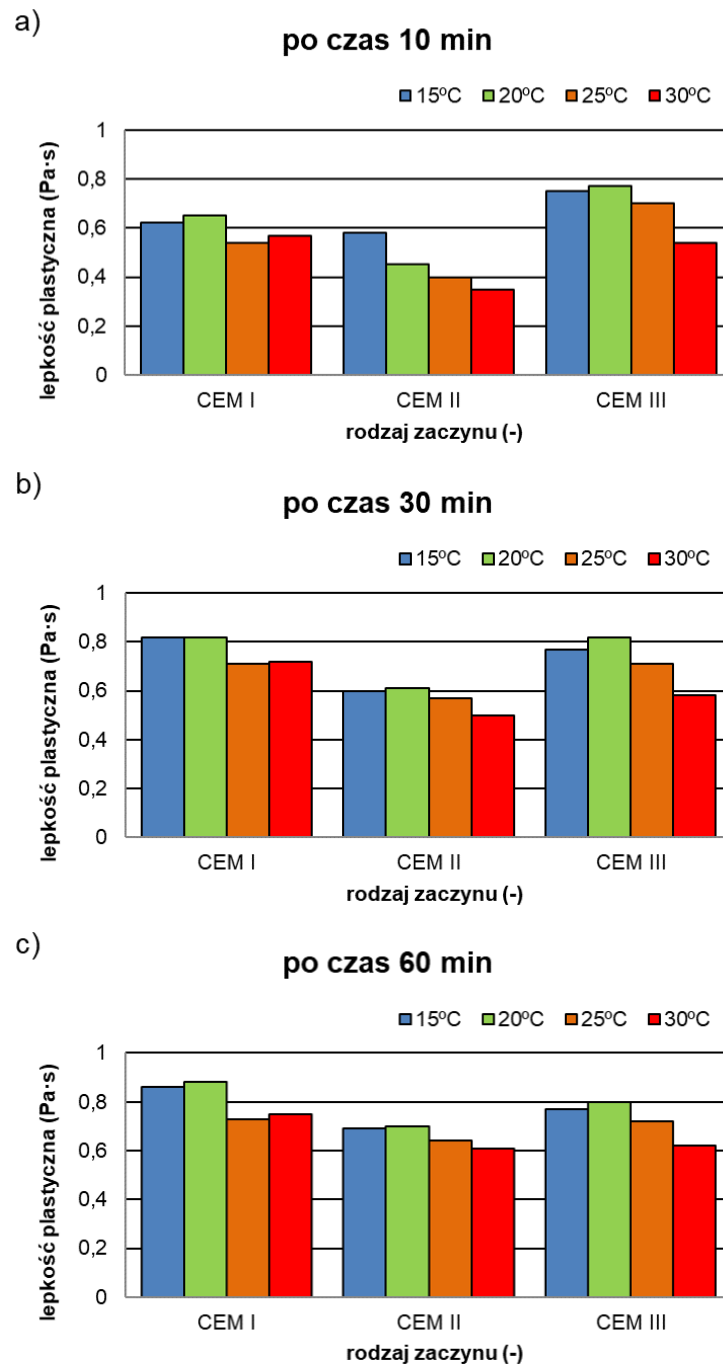
nięcia zaczynów cementowych z badanych cementów *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* bez i z dodatkiem superplastyfikatora pozwoliła stwierdzić, że dodatek superplastyfikatora na bazie polikarboksylianów spowodował ujawnienie się zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych w większym stopniu, w porównaniu do zaczynów bez tej domieszki. Analiza tego zjawiska zostanie przeprowadzona w pkt. 6.2.1 i 6.2.2.

Wyniki badań reologicznych pozwoliły stwierdzić wyraźny wzrost wartości lepkości plastycznej z upływem czasu (w czasie do 1 godziny), dla wszystkich badanych zaczynów, w badanych temperaturach ($15^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $25^{\circ}C$ i $30^{\circ}C$) (rys. 6.11).

Porównując wartość lepkości plastycznej dla zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* z dodatkiem superplastyfikatora w tym samym czasie, w różnych temperaturach (rys. 6.12), można zauważyć, że wartość lepkości plastycznej maleje lub utrzymuje się na tym samym poziomie ze wzrostem temperatury.



Rysunek 6.11. Wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z cementu: (a) CEM I 42,5 R; (b) CEM II/B-S 42,4 R; (c) CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C



Rysunek 6.12. Wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,4 R, hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA z dodatkiem superplastyfikatora, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, badanego po czasie: (a) 10 min; (b) 30 min i (c) 60 min

Powyższe można połączyć z mechanizmem działania superplastyfikatora w zaczynach cementowych. Wzrost temperatury zaczynu cementowego z dodatkiem superplastyfikatora na bazie polikarboksylanów na ogół powoduje zwijanie się łańcuchów bocznych, a tym samym zmniejsza się skuteczność jego działania, szczególnie w tempe-

raturach powyżej 25°C . Prawdopodobnie dla zastosowanego superplastyfikatora można przypisać efekt działania opisany w pracy [80]. Według autorów tej pracy, zmniejszenie się zasięgu blokady sterycznej superplastyfikatora oraz uwalnianie się cząstek wody w wyniku dehydratacji łańcuchów polieterowych w podwyższonej temperaturze, prowadzi do zmniejszenia lepkości zaczynu cementowego w obecności superplastyfikatora na bazie polikarboksylianów.

Zmniejszenie lepkości wraz ze wzrostem temperatury obserwowali również autorzy pracy [102]. Dla zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora lepkość plastyczna w temperaturze pomiędzy temperaturą 9°C , a 23°C malała, natomiast w temperaturach wyższych (23°C i 33°C) nieznacznie malała, lub nie zmienia się, co zaobserwowano również w niniejszej pracy. Podobne wyniki uzyskali autorzy pracy [201] którzy stwierdzili, że lepkość plastyczna maleje wraz ze wzrostem temperatury (od 11°C do 30°C) dla betonów z superplastyfikatorem. Zmniejszenie lepkości plastycznej jest bardziej wyraźne w niższej temperaturze (między 11°C a 21°C). Natomiast autorzy pracy [114] uzyskali efekt odwrotny. Obserwowali oni, że lepkość plastyczna rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Jednakże badania były wykonane na zaczynach z dodatkiem superplastyfikatora *PCE*.

W przypadku badanych zaczynów cementowych, superplastyfikator był tak skuteczny, że granica płynięcia nie istniała. Przy mniejszej skuteczności działania *SP* granica płynięcia istniałaby. Efekt taki zaobserwowali autorzy w pracach [57] i [56]. Stwierdzili oni, że wartość granicy płynięcia zaczynów cementowych z superplastyfikatorem *PCE* zmniejsza się, a dla zaczynów z dodatkiem *PNS*, granica płynięcia wzrasta wraz z temperaturą. Stwierdzili, że efekt ten jest bardziej widoczny przy dodawaniu superplastyfikatora od razu do zaczynu, niż przy dodawaniu z opóźnieniem. Autorzy stwierdzili, że różnica ta prawdopodobnie wynika z interakcji z fazami glinianowymi i najprawdopodobniej jest związana z większą powierzchnią hydratów tych faz. Tym samym unieruchamiają więcej *PNS*, poprzez adsorpcję, co prowadzi do mniejszego całkowitego pokrycia powierzchni i gorszej dyspersji ziaren cementu. Efekty temperaturowe są bardzo silnie zależne od rodzaju polimeru z jakiego jest zbudowany superplastyfikator.

6.2. Ocena zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych

6.2.1. Test pętli histerezy

Ocenę zjawiska tiksotropii dokonano w oparciu o analizę pola pętli histerezy krzywych płynięcia zaczynów cementowych. Na podstawie badań reologicznych i uzyskanych krzywych płynięcia zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* bez i z udziałem superplastyfikatora (rys. 6.1, 6.3, 6.5, 6.2, 6.4 i 6.6) wyliczono wartości pola pętli histerezy krzywych płynięcia badanych zaczynów, które przedstawiono odpowiednio w tabelach 6.7 i 6.8.

Tabela 6.7. Wartości pola pętli histerezy (Pa/s) dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*), portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) i hutniczego (*CEM III*), badanych w różnych temperaturach

rodzaj	15°C		20°C		25°C		30°C	
	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
<i>CEM I</i>	1237	1208	1118	705	769	960	964	1167
<i>CEM II</i>	508	436	615	463	641	526	476	396
<i>CEM III</i>	1294	1052	1300	1205	467	820	848	1098

Tabela 6.8. Wartości pola pętli histerezy (Pa/s) dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*), portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) i hutniczego (*CEM III*) z dodatkiem superplastyfikatora, badanych w różnych temperaturach

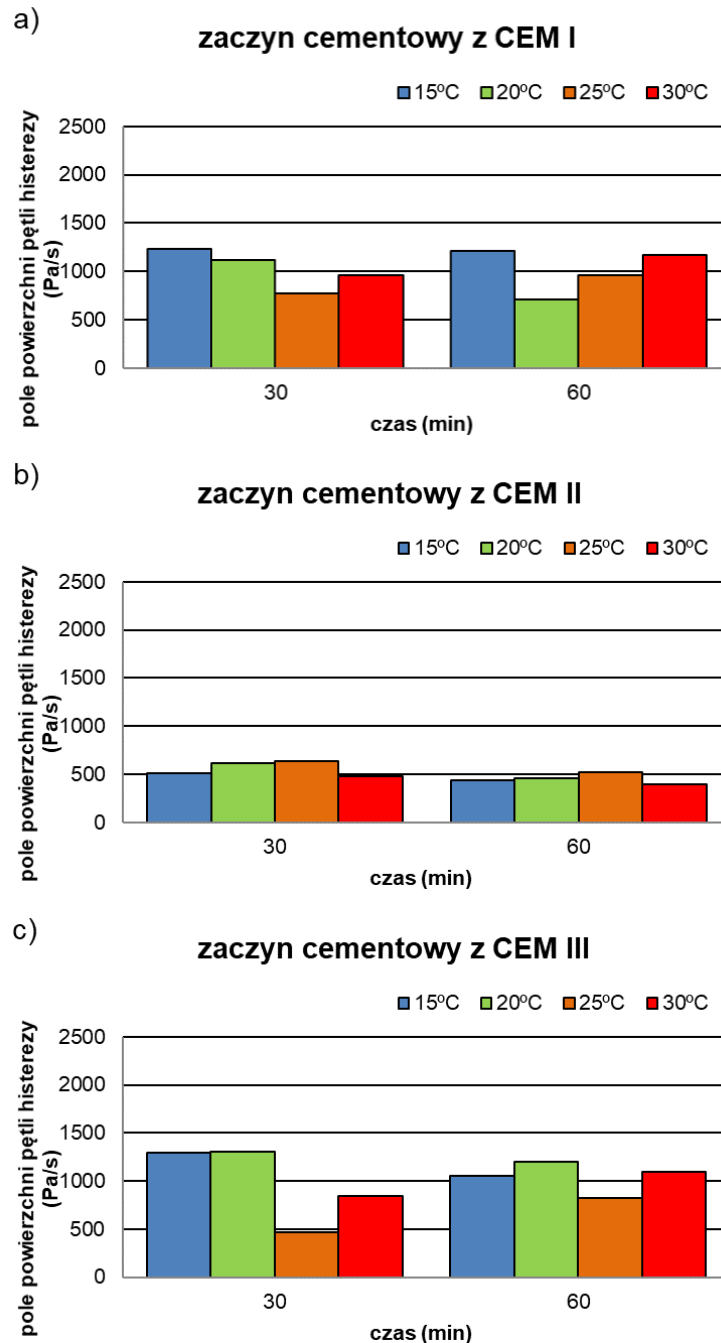
rodzaj	15°C		20°C		25°C		30°C	
	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
<i>CEM I+SP</i>	4384	4886	4789	4973	3913	4491	4250	4915
<i>CEM II+SP</i>	2665	2651	2719	2950	3271	3509	2256	3559
<i>CEM III+SP</i>	2365	2379	2874	3280	2642	2658	2001	2394

Analiza wpływu czasu na wartości pola pętli histerezy (rys. 6.13) dla badanych zaczynów cementowych z cementu *CEM I* i *CEM III* bez udziału superplastyfikatora w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C w czasie 30 i 60 minut wykazuje, że wartość pola pętli histerezy maleje z upływem czasu (od 30 do 60 minut) w temperaturach od 15°C do 20°C , a w temperaturach wyższych (od 25°C do 30°C) pole pętli histerezy rośnie z upływem czasu. W przypadku zaczynu cementowego z cementu *CEMII* tendencja ta nie jest widoczna, gdyż różnica wartości pola pętli histerezy krzywych płynięcia mieści się w granicach błędu pomiarowego.

Wyniki badań przedstawione w pracy [220] wykazały również, że wartość pola pętli histerezy jest silnie związana z rodzajem zastosowanego spoiwa, a także stosunkiem w/s . Zaobserwowano, że pole pętli histerezy generalnie rośnie po obniżeniu stosunku w/s . Wartość pola pętli histerezy była największa w przypadku spoiwa zawierającego nanokrzemionkę, a najmniejsza dla zaczynu z dodatkiem popiołu lotnego.

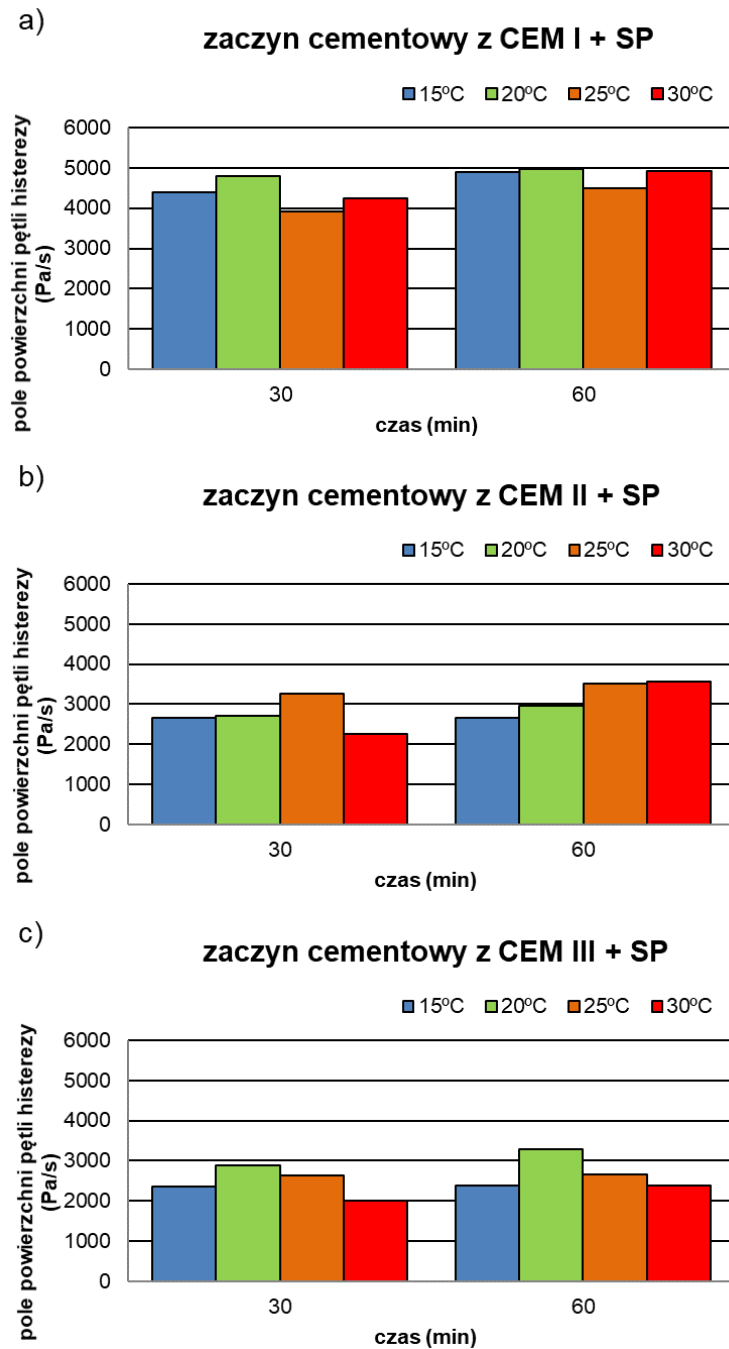
Analiza wpływu temperatury na wartości pola pętli histerezy (rys. 6.13) dla badanych zaczynów cementowych z cementu *CEM I* i *CEM III* bez udziału superplastyfikatora w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C w czasie wykazuje, że wartość pola pętli histerezy wraz ze wzrostem temperatury (od 15°C do $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$) maleje, a w temperaturze od $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$ do 30°C rośnie. W przypadku zaczynu cementowego z cementu *CEMII* tendencja ta nie jest widoczna, gdyż małe wartości pola pętli histerezy zaczynów cementowych w różnych temperaturach oscylują w granicy błędu pomiarowego.

Wyniki badań uzyskane w pracy [201], wykazały podobną zależność pola powierzchni pętli histerezy krzywych płynięcia w zależności od temperatury. Wykres zależności pola powierzchni pętli histerezy od temperatury ma kształt paraboli, a wartość wierzchołka paraboli odpowiada temperaturze, dla której zaczyn cementowy uzyskuje najmniejszą wartość pola pętli histerezy.



Rysunek 6.13. Wartość pola pętli histerezy w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C , zaczynie cementowego z cementu (a) portlandzkiego (*CEM I*); (b) portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) i (c) hutniczego (*CEM III*)

Wprowadzenie superplastyfikatora na bazie polikarboksylanów, do zaczynu cementowego zasadniczo zmienia właściwości reologiczne zaczynu z płynu Bingham'a na płyn newtonowski. Analiza wpływu czasu (od 30 do 60 minut) na wartość pola pętli histerezy (rys. 6.14) dla badanych zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* z dodatkiem *SP* w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C wykazała, że wartość pola pętli histerezy generalnie rośnie z upływem czasu.



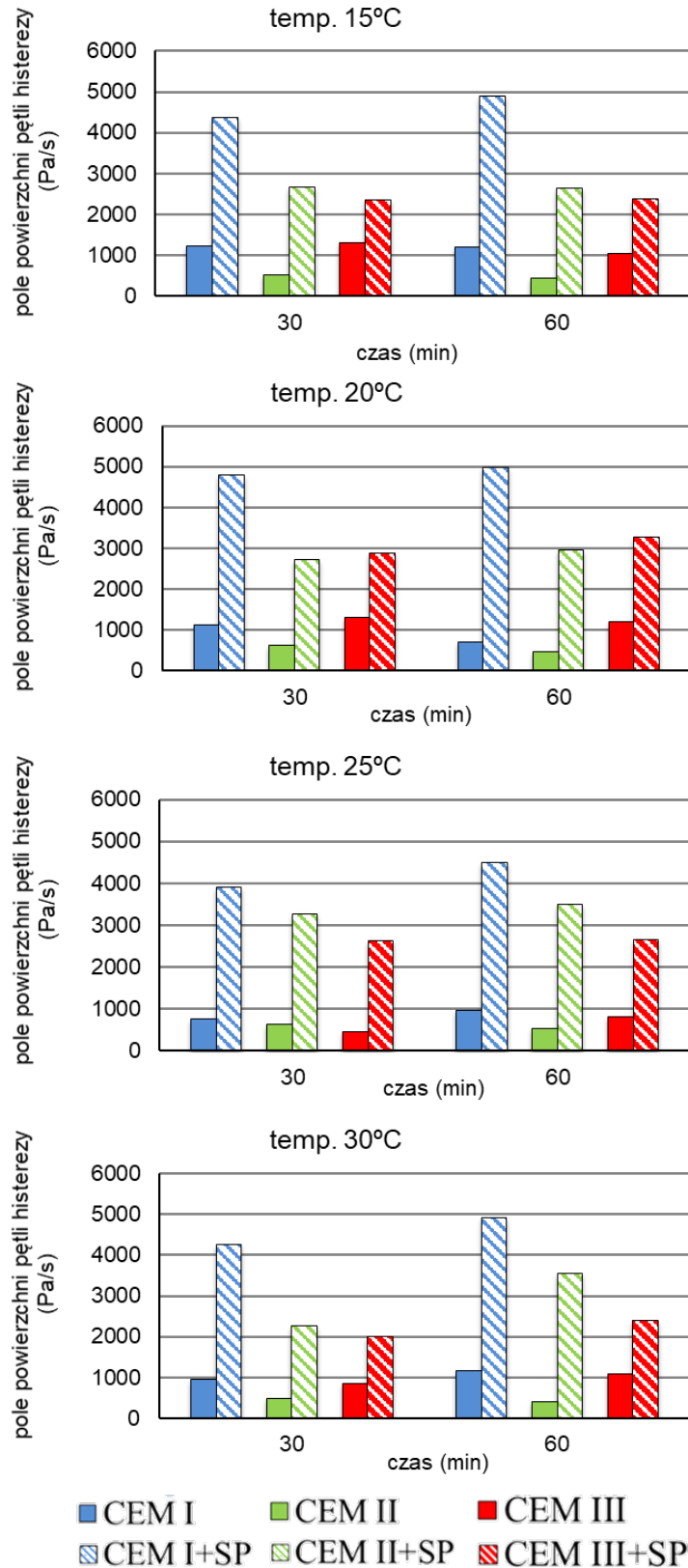
Rysunek 6.14. Wartość pola pętli histerezy w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C , zaczynu cementowego z cementu (a) portlandzkiego (*CEM I*); (b) portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*) i (c) hutniczego (*CEM III*) z udziałem superplastyfikatora

Analiza wpływu temperatury na wartości pola pętli histerezy (rys. 6.14) dla badanych zaczynów cementowych z cementu *CEM I*, *CEM II* i *CEM III* z dodatkiem *SP* w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C w czasie wykazuje, że wartość pola pętli histerezy rośnie lub maleje, w zależności od rodzaju cementu oraz temperatury. Na podstawie uzyskanych wyników nie można wskazać jednoznacznej tendencji.

Analiza pola pętli histerezy zaczynów cementowych z różnych cementów (*CEMI*, *CEMII* i *CEM III*) z udziałem superplastyfikatora, pozwoliła stwierdzić, że zaczyn z *CEMI* charakteryzował się największą wartością pola pętli histerezy.

Autorzy pracy [57] w swoich badaniach, zauważyli, że pole pętli histerezy krzywych płynięcia zaczynu z cementu CEM I 52,5 R z dodatkiem *SP* maleje wraz ze wzrostem temperatury (od 5°C do 45°C). Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań nie potwierdzają jednoznacznie tej tendencji, co może być spowodowane, znaczącymi różnicami w procedurze badania (czasem badania, szybkością ścinania) i rodzajem wykorzystanego superplastyfikatora.

Analiza wpływu obecności superplastyfikatora na wartości pola pętli histerezy (rys. 6.15) dla badanych zaczynów cementowych z różnych cementów (*CEM I*, *CEM II* i *CEM III*) bez i z dodatkiem *SP* w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C w czasie wykazuje, że wartość pola pętli histerezy rośnie przy udziale superplastyfikatora dla każdego zaczynu cementowego w porównaniu do zaczynów bez udziału superplastyfikatora.

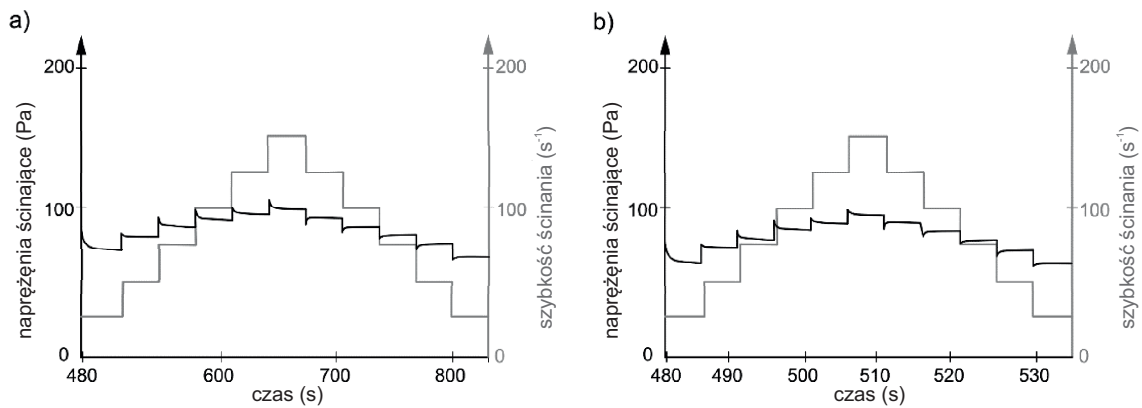


Rysunek 6.15. Wartość pola pętli histerezy zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego (*CEM I*), portlandzkiego żuźlowego (*CEM II*), hutniczego (*CEM III*) bez i z dodatkiem superplastyfikatora, w temperaturze (a) 15°C, (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C

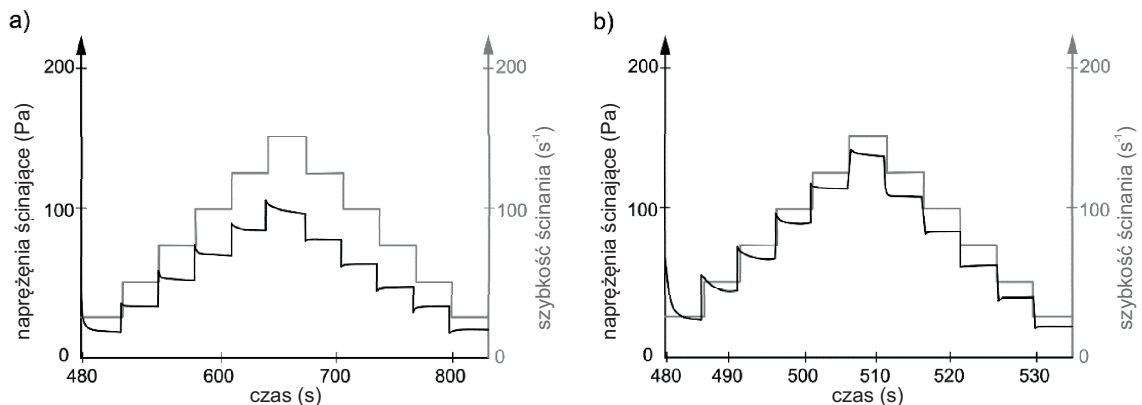
6.2.2. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania

Oceny zjawiska tiksotropii zaczynów cementowych dokonano metodą wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania. Metodę tą opisano w punkcie 5.1.3.

Wyniki badań reologicznych zaczynów cementowych z cementu *CEM I* bez udziału superplastyfikatora, wykonanych według procedury *I* i *II* (opis w punkcie 5.1.3) przedstawiono odpowiednio na rysunku 6.16a i b. Natomiast dla zaczynów z dodatkiem superplastyfikatora wykonanych według procedury *I* i *II* przedstawiono odpowiednio na rysunku 6.17a i b.



Rysunek 6.16. Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania, dla zaczynu cementowego bez superplastyfikatora, (a) procedura *I*; (b) procedura *II*

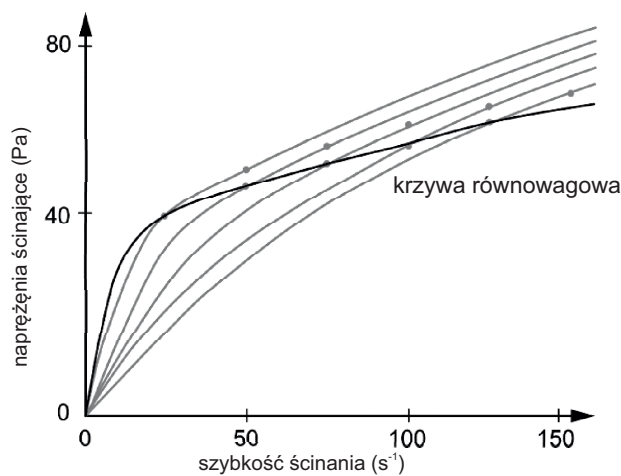


Rysunek 6.17. Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania, dla zaczynu cementowego z udziałem superplastyfikatora, (a) procedura *I*; (b) procedura *II*

Dla jednej szybkości ścinania otrzymano ponad 15 tys. wartości naprężeń styczn-

nych. W celu wykonania obliczeń parametrów modelu reologicznego zmniejszono ilość wartości naprężeń, uśredniając po 100 kolejnych wartości. W związku z powyższym otrzymano wówczas około 150 wartości naprężeń stycznych i odpowiadające im szybkości ścinania, w czasie badania.

Na podstawie tak otrzymanych pomiarów zależności naprężenia ścinającego od czasu, przy skokowo zmieniających się szybkościach ścinania według schemat *A* (rys. 5.5), sporządzono wykresy równowagowych krzywych płynięcia. Na rysunku 6.18 przedstawiono krzywe płynięcia zaczynu cementowego bez udziału superplastyfikatora wykonanego według procedury *I* i równowagową krzywą płynięcia.



Rysunek 6.18. Krzywe płynięcia zaczynu cementowego bez superplastyfikatora przy różnych wartościach parametru strukturalnego oraz równowagowa krzywa płynięcia

Uzyskaną krzywą równowagową opisano zależnością potęgową Ostwalda–de Waele’a (1.5). Krzywa ta odzwierciedla zależność równowagowego naprężenia stycznego do szybkości ścinania, gdy osiągnięte są warunki równowagowe tj. szybkość rozpadu struktury jest równa szybkości jej odbudowy, a parametr strukturalny w równaniu Kembłowskiego i Petery równy jest wartości równowagowej. Punkty przecięcia krzywych opisanych $f(\dot{\gamma}, \kappa_i)$ z krzywą równowagową (rys. 6.18) informują, przy jakiej szybkości ścinania dany stan struktury spełnia warunki równowagi.

Parametry k i n w równaniu (1.5) wyznaczono na podstawie równowagowej krzywej płynięcia. Jeśli wykres (rys. 6.18) zostanie sporządzony w skali logarytmiczno - logarytmicznej to krzywa równowagowa w przybliżeniu będzie miała postać funkcji liniowej, gdzie n jest współczynnikiem kierunkowym prostej, a parametr $\log(k)$ odpowiada wartości przecięcia się prostej z osią pionową.

Na podstawie przeprowadzonych badań obliczono wartości parametrów modelu

reologicznego Kembłowskiego i Petery przy zastosowaniu dwóch procedur badawczych (*I* i *II*) różniących się czasem oczekiwania na uzyskanie stanu równowagi. Obliczone parametry przedstawiono odpowiednio w tabeli 6.9 (procedura *I*) i w tabeli 6.10 (procedura *II*).

Tabela 6.9. Wartości parametrów reologicznych modelu Kembłowskiego i Petery przy zastosowaniu procedury *I*, dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*) bez i z dodatkiem superplastyfikatora

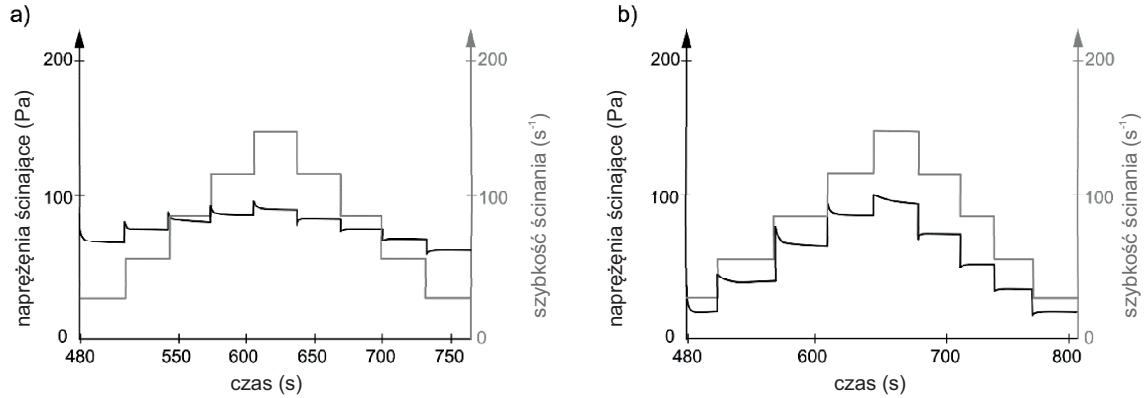
rodzaj zaczynu	parametry reologiczne				
	k	n	m	c	λ
<i>CEM I</i>	36,66	0,18	0,41	1,16	7,11
<i>CEM I + SP</i>	0,59	1,03	1,22	1,09	6,89

Tabela 6.10. Wartości parametrów reologicznych modelu Kembłowskiego i Petery przy zastosowaniu procedury *II*, dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (*CEM I*) bez i z dodatkiem superplastyfikatora

rodzaj zaczynu	parametry reologiczne				
	k	n	m	c	λ
<i>CEM I</i>	28,16	0,24	0,37	0,79	0,98
<i>CEM I + SP</i>	0,96	0,98	1,17	0,58	1,21

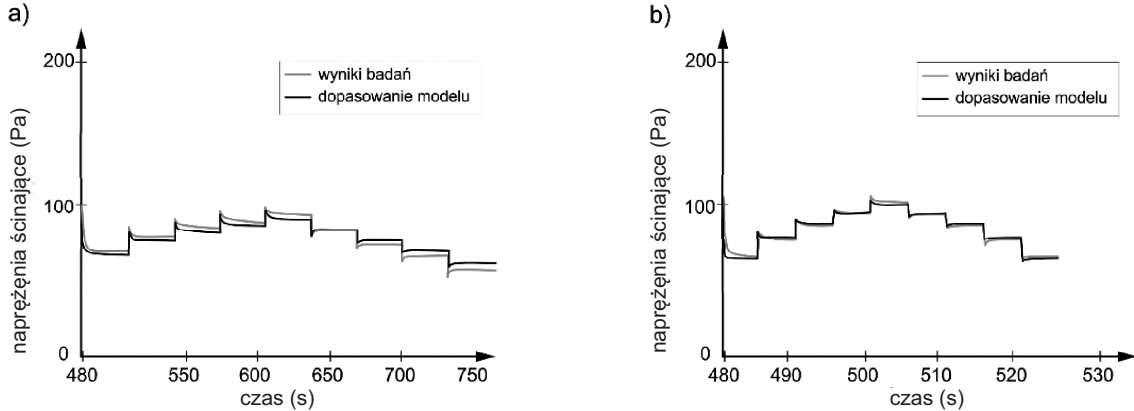
Ponieważ równowagowe krzywe płynięcia w przybliżeniu można opisać zależnością potęgową Ostwalda-de Waele'a (1.5), wyznaczone parametry k i n mają identyczne znaczenie jak w tym modelu. Mają one sens fizyczny tylko wówczas, gdy rozpatrywane są łącznie. Biorąc pod uwagę wyznaczone wartości k i n dla badanych zaczynów, zaczyn bez superplastyfikatora jest rozrzedzany ścinaniem ($n < 1$), natomiast dla zaczynu z dodatkiem superplastyfikatora wartość n jest w przybliżeniu równa 1. Jak wiadomo dla n równego 1 w modelu Ostwalda–de Waele'a (1.5) płyn wykazuje właściwości newtonowskie.

Na rysunku 6.19 przedstawiono wyniki pomiarów reologicznych zaczynów cementowych badanych według procedury *I*, dla innych szybkości ścinania (schemat *B* przedstawiony na rys. 5.6), niż stosowane do wyznaczenia parametrów modelu Kembłowskiego i Petery, w celu sprawdzenia czy obliczone parametry równania są niezależne od szybkości ścinania. Takie badania przeprowadzono również dla zaczynu cementowego badanego wg procedury *II*.

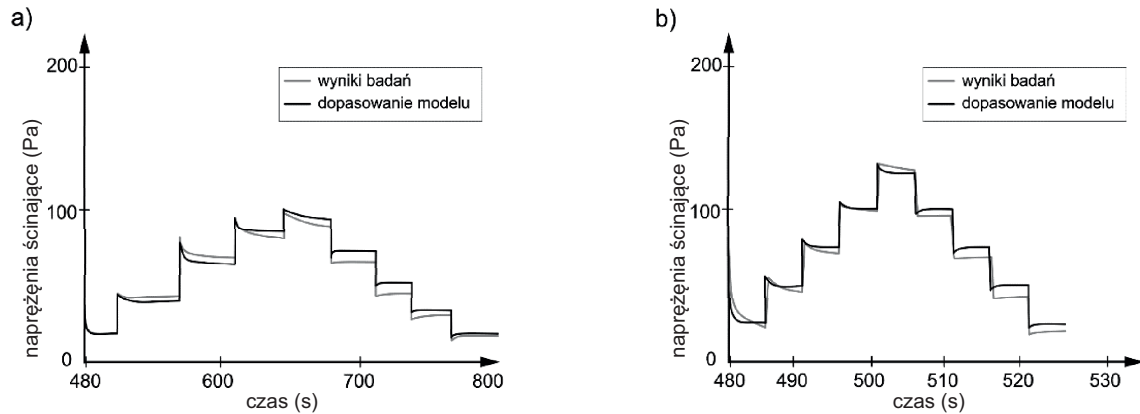


Rysunek 6.19. Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania (wg schematu *B*), dla zaczynu cementowego badanego wg procedury *I*, (a) bez superplastyfikatora; (b) z udziałem superplastyfikatora

Na rysunkach 6.20 i 6.21 przedstawiono dopasowanie modelu Kembłowskiego i Petery dla wartości parametrów wyznaczonych w badaniach (tabela 6.9 i 6.10) przy zastosowaniu schematu *A* zmian szybkości ścinania (rys. 5.5), do parametrów wyznaczonych dla innych szybkości ścinania przyjętych wg schematu *B* (rys. 5.6) dla zaczynu cementowego bez i z udziałem superplastyfikatora.



Rysunek 6.20. Dopasowanie modelu Kembłowskiego i Petery do wyników eksperymentalnych dla zaczynu cementowego bez superplastyfikatora, (a) procedura *I*; (b) procedura *II*



Rysunek 6.21. Dopasowanie modelu Kembłowskiego i Petery do wyników eksperymentalnych dla zaczynu cementowego z superplastyfikatorem, (a) procedura *I*; (b) procedura *II*

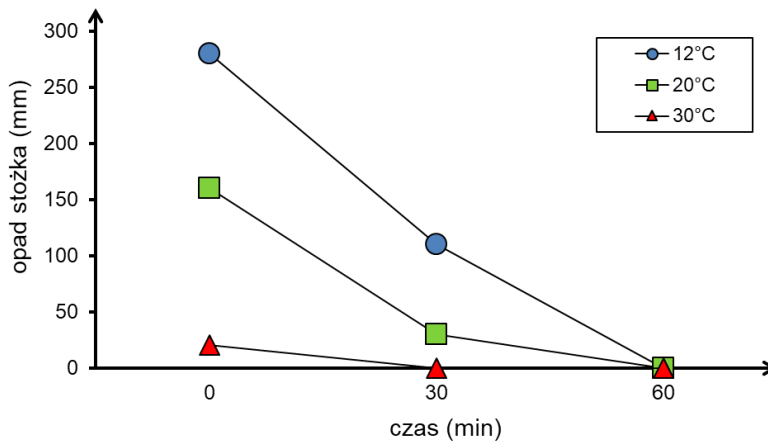
Poprawność dopasowania wyników modelu do wyników eksperymentu, dla zaczynu cementowego bez superplastyfikatora oceniono na podstawie średniego względnego błędu, który wynosi odpowiednio 3,7% i 4,9%, dla procedury *I* i *II*. Średni błąd bezwzględny wartości naprężenia ścinającego wynosi odpowiednio 2,94 Pa oraz 4,25 Pa, dla procedury *I* i *II*.

Natomiast, poprawność dopasowania wyników modelu do wyników eksperymentu, dla zaczynu cementowego z superplastyfikatorem wynosi 93,3% dla procedury *I*, 90,9% dla procedury *II*. Średni błąd bezwzględny wartości naprężenia ścinającego wynosi 3,63 Pa – procedura *I*, a 4,31 Pa – procedura *II*. Uzyskane wyniki wskazują na dobre dopasowanie modelu do wyników eksperymentalnych.

Powyższe wskazuje, że model Kembłowskiego i Petery lepiej dopasowuje się do wyników badań wykonanych według procedury *I*, czyli przy zastosowaniu dłuższych czasów oczekiwania na uzyskanie stanu równowagi.

6.3. Wpływ temperatury na właściwości mieszanki betonowej

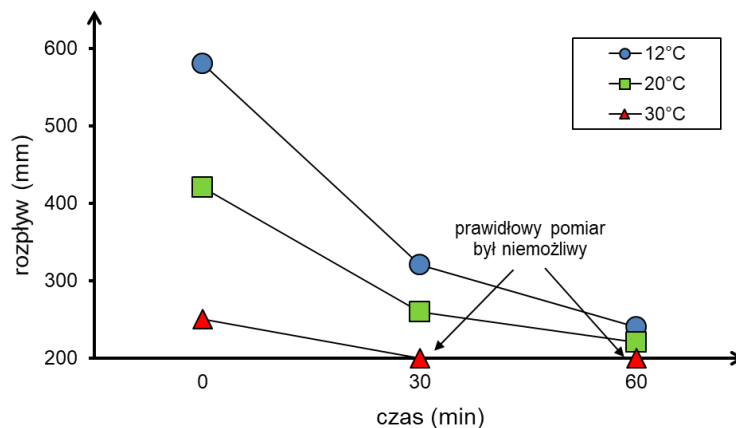
Konsystencję mieszanki betonowej badano trzema metodami wzajemnie uzupełniającymi się. Na rysunku 6.22 przedstawiono wartość opadu stożka w zależności od temperatury i czasu wykonania badania.



Rysunek 6.22. Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej metodą opadu stożka w zależności od temperatury i czasu wykonania badania

Jak widać z danych przedstawionych powyżej, wartość opadu stożka maleje ze wzrostem temperatury otoczenia (w zakresie od 12°C do 30°C). Zaobserwowano również spadek wartości opadu stożka wraz z upływem czasu.

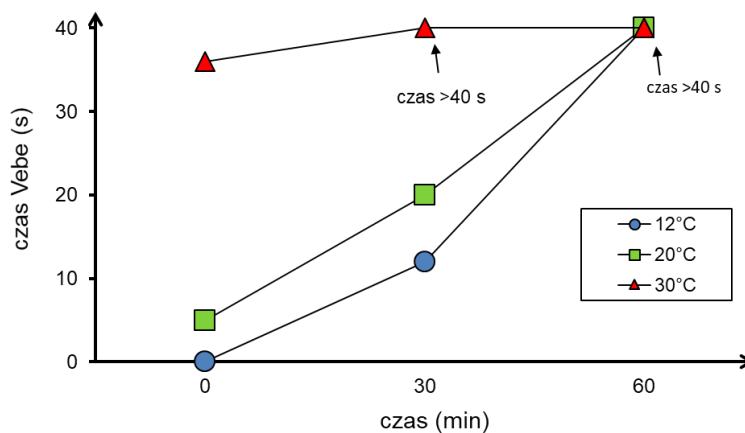
Kolejną metodą badania konsystencji była metoda stolika rozplywowego [N15]. Wartość rozplywu w zależności od temperatury, jak również od czasu wykonania badania przedstawiono na rysunku 6.23.



Rysunek 6.23. Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej metodą stolika rozptywowego w zależności od temperatury i czasu wykonania badania

Wyniki badania średnicy rozptywu wykazały zmniejszenie się średnicy rozptywu mieszanki betonowej ze wzrostem temperatury i czasu. W temperaturze 30°C , po czasie 30 minut, zmniejszenie upłynnienia było tak duże, że prawidłowy pomiar był niemożliwy.

Na rysunku 6.24 przedstawiono wyniki badania konsystencji metodą Vebe [N14] w zależności od temperatury i czasu wykonania badania.



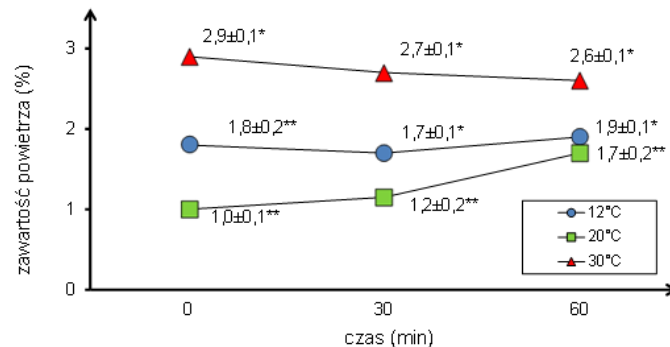
Rysunek 6.24. Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej metodą Vebe w zależności od temperatury i czasu wykonania badania

Czas Vebe zwiększał się wraz ze wzrostem temperatury mieszanki betonowej i z upływem czasu. Pomiar konsystencji metodą Vebe mieszanki betonowej w temperaturze 30°C , był niemożliwy po czasie 30 minut od wykonania mieszanki betonowej.

Wyniki powyższych badań konsystencji mieszanek betonowych wykazały jednoznacznie, że wzrost temperatury powoduje utratę jej urabialności. Potwierdzają to

także wyniki badań przedstawione w pracach [31, 112]. Efekt ten jest szczególnie widoczny w temperaturze 30°C . Obserwowane zjawisko jest głównie efektem zwiększenia szybkości parowania wody z mieszanki betonowej i prowadzi do przyspieszonego wiązania i obniżenia długotrwałej wytrzymałości [148, 154].

Wyniki badań zawartości powietrza w mieszance betonowej w zależności od temperatury pielęgnacji i czasu badania przedstawiono na rysunku 6.25.



* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,30$

** Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2,80$

Rysunek 6.25. Wyniki badań zawartości powietrza w mieszance betonowej w zależności od temperatury i czasu

Jak widać z danych przedstawionych na rysunku 6.25, zawartość powietrza w mieszance betonowej generalnie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury mieszanki, natomiast nieznacznie maleje z upływem czasu. W temperaturze 30°C oznaczenie zawartości powietrza w mieszance betonowej, po czasie 30 minut, nie było możliwe, gdyż mieszanka była zbyt sucha.

Badania gęstości mieszanki betonowej wykazały, że temperatura w badanym zakresie (od 12°C do 40°C) nie ma znaczącego wpływu na ten parametr. Różnice w wynikach oznaczeń gęstości nie przekraczały błędu pomiarowego (tab. 6.11). Podobne wyniki uzyskali autorzy w pracy [134], którzy wykazali, że różnice gęstości mieszanki betonowej, w różnych temperaturach, badanej od razu po wykonaniu mieszanki betonowej są pomijalnie małe. Autorzy zauważyli również, że gęstość mieszanki betonowej po dłuższym czasie: 30 i 60 minut, ma mniejszą wartość gęstości w niższych temperaturach.

Tabela 6.11. Wpływ temperatury na gęstość mieszanki betonowej

temperatura otoczenia ($^{\circ}C$)	temperatura mieszanki betonowej ($^{\circ}C$)	metoda zagęszczenia	gęstość (kg/m^3)
12	17,3	pręt do sztychowania	$2620 \pm 10^*$
20	23,5	stolik wibracyjny	$2630 \pm 10^*$
30	32,7	stolik wibracyjny	$2630 \pm 10^*$
40	41,6	stolik wibracyjny	$2630 \pm 10^*$

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,3$

6.4. Wpływ temperatury na właściwości stwardniałego betonu

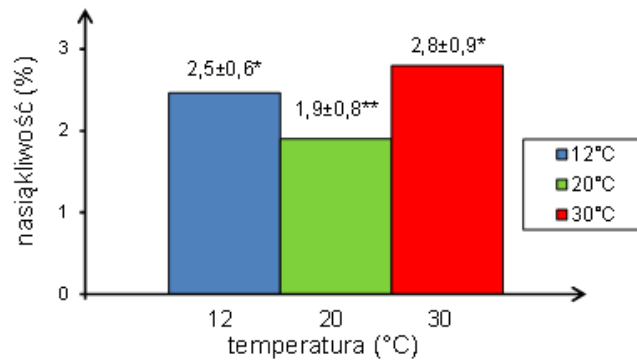
Badania gęstości betonu [N21] wykazały, że temperatura w badanym zakresie, od $12^{\circ}C$ do $30^{\circ}C$, nie ma znaczącego wpływu na gęstość betonu. Różnice w wynikach oznaczeń nie przekraczały błędu pomiarowego (tab. 6.12).

Tabela 6.12. Wpływ temperatury otoczenia na gęstość próbek betonu

temperatura pielęgnacji ($^{\circ}C$)	gęstość betonu (kg/m^3)
12	$2650 \pm 20^*$
20	$2660 \pm 10^*$
30	$2680 \pm 20^*$

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,3$

Wyniki badań nasiąkliwości próbek betonu (według normy [N24]), pielęgnowanego w różnych temperaturach $12^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ i $30^{\circ}C$ wykazały, że beton pielęgnowany w $20^{\circ}C$ charakteryzuje się najmniejszą nasiąkliwością (rys. 6.26). Większą wartością nasiąkliwości charakteryzował się beton pielęgnowany w $12^{\circ}C$, a największą beton w temperaturze $30^{\circ}C$.



* Podane wartości niepewności (dla temp. 12°C i 30°C) stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,30$

** Podane wartości niepewności (dla temp. 20°C) stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2,80$

Rysunek 6.26. Nasiąkliwość próbek betonu w zależności od temperatury pielęgnacji betonu

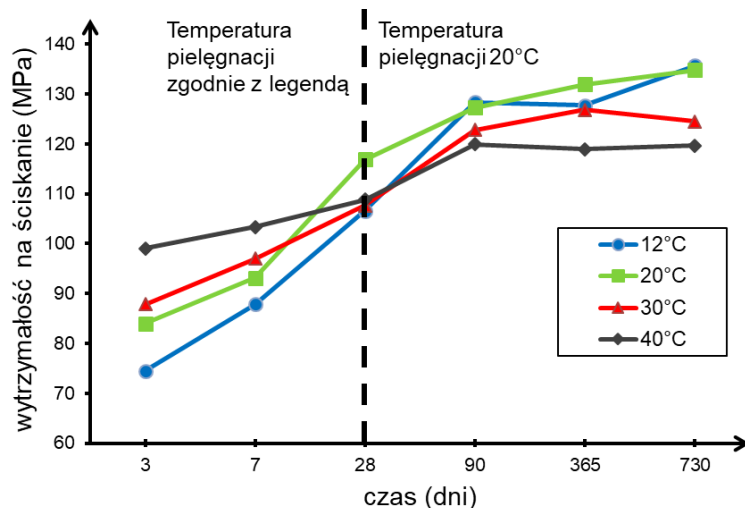
Mniejszą nasiąkliwość badanych zapraw w temperaturze 20°C w porównaniu do nasiąkliwości zaprawy pielęgnowanej w niższej temperaturze wykazali także autorzy pracy [99].

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek betonów w zależności od temperatury pielęgnacji (12°C, 20°C, 30°C i 40°C) przedstawiono w tabeli 6.13 i na rysunku 6.27.

Tabela 6.13. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie (MPa) próbek betonów pielęgnowanych w temperaturach 12°C, 20°C, 30°C i 40°C

czas badania (dni)	temperatura pielęgnacji			
	12°C	20°C	30°C	40°C
3	74,5 ±5,3	84,0 ±1,3	87,9 ±2,5	99,0 ±9,1
7	87,8 ±6,1	93,1 ±4,0	97,0 ±11,0	103,3 ±4,6
28	106,6 ±2,9	116,9 ±7,6	107,6 ±6,3	108,8 ±6,2
90	128,3 ±10,4	127,3 ±7,1	122,7 ±6,9	119,9 ±10,7
365	127,7 ±4,8	131,9 ±1,8	126,8 ±0,6	119,0 ±7,0
730	135,6 ±6,9	134,8 ±7,9	124,5 ±3,7	119,7 ±6,8

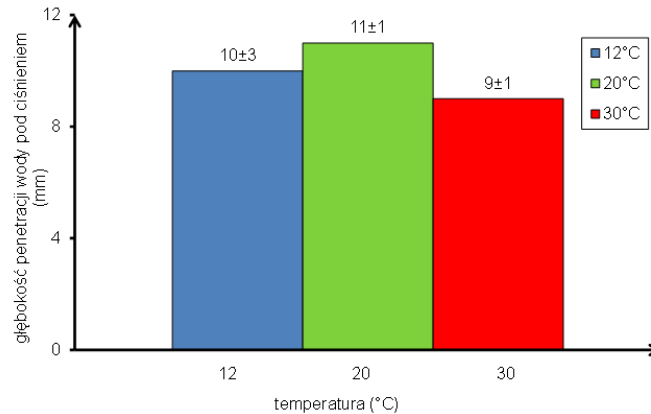
Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,3$



Rysunek 6.27. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonów pielęgnowanych w temperaturach 12°C , 20°C , 30°C i 40°C

Jak widać z danych zamieszczonych na rysunku 6.27 wytrzymałość wczesna (po 3 i 7 dniach), próbek betonu pielęgnowanych w podwyższonych temperaturach (30°C i 40°C) jest większa od wytrzymałości próbek betonu pielęgnowanego w niższych temperaturach (12°C i 20°C). Natomiast po dłuższym czasie dojrzewania (od 28 dni do 2 lat) największą wytrzymałością charakteryzuje się beton pielęgnowany w temperaturze 20°C . Wzrost wytrzymałości betonu w początkowym okresie czasu (do 7 dni), ze wzrostem temperatury pielęgnacji, można wyjaśnić przyspieszeniem procesu hydratacji cementu [50]. Jednak, jak wykazują wyniki badań [31], wzrost szybkości hydratacji cementu przyczynia się do powstania słabszej bardziej porowatej mikrostruktury betonu i w efekcie mniejszej wytrzymałości w późniejszym czasie. Natomiast w niskiej temperaturze (12°C) hydratacja przebiega zbyt wolno, co skutkuje najmniejszym przyrostem wytrzymałości w czasie (do 28 dni). Zmniejszenie wytrzymałości betonu w niskich temperaturach potwierdzają także wyniki badań przedstawione w pracy [112].

Wyniki badań głębokości penetracji próbek betonu [N22] pielęgnowanych w temperaturze 12°C , 20°C i 30°C wykazały, że nie obserwuje się zasadniczych różnic w wartościach tego parametru w zależności od temperatury pielęgnacji (rys. 6.28). Należy podkreślić, że wyniki badań głębokości penetracji wody wynoszą zaledwie 9 – 11 mm. Powyższe świadczy o bardzo dużej szczelności badanego betonu i wskazuje na odpowiednio dobrany skład mieszanki betonowej, w tym szczelny stos okrucowy. Potwierdziły to wyniki badań wytrzymałości betonu po 28 dniach w temperaturze 20°C . Próbkę betonu uzyskały wytrzymałość na ściskanie $134,8 \text{ MPa} \pm 7,9 \text{ MPa}$, po okresie 2 lat.



* Podane wartości niepewności (dla temp. 12°C i 30°C) stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,30$

** Podane wartości niepewności (dla temp. 20°C) stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynnika rozszerzenia $k=2,20$

Rysunek 6.28. Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem w próbkach betonowych w zależności od temperatury pielęgnacji

Konsekwencją zwiększonej szczelności betonu jest jego trwałość. Znakomitą trwałość potwierdziły wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odladzającej. Parametrem oceniającym trwałość betonu, według stosowanej metody [N23], jest masa złuszczenia betonu, przypadająca na jednostkę badanej powierzchni. Beton pielęgnowany w temperaturze 12°C (tab. 6.14) i 20°C (tab. 6.15) praktycznie nie wykazuje złuszczenia, w temperaturze 30°C (tab. 6.16) masa złuszczenia również jest minimalna. Według kryterium Borås [N27], beton ten należy zakwalifikować jako bardzo dobrej jakości, niezależnie od temperatury pielęgnacji.

Tabela 6.14. Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odladzającej (3% NaCl), pielęgnowanego w temperaturze 12°C

l.p.	masa złuszczenia próbki (kg/m^2)				
	po 7 cyklach	po 14 cyklach	po 28 cyklach	po 42 cyklach	po 56 cyklach
1	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02
2	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
3	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
średnia	0,00 ±0,02*	0,00 ±0,02*	0,02 ±0,02*	0,02 ±0,02*	0,02 ±0,02*

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynnika rozszerzenia $k=4,3$

Tabela 6.15. Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odladzającej (3% *NaCl*), pielęgnowanego w temperaturze 20°C

l.p.	masa złuszczenia próbki (kg/m^2)				
	po 7 cyklach	po 14 cyklach	po 28 cyklach	po 42 cyklach	po 56 cyklach
1	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04
2	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02
3	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04
4	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
średnia	0,00 ±0,02*	0,02 ±0,02*	0,02 ±0,02*	0,04 ±0,02*	0,04 ±0,02*

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,3$

Tabela 6.16. Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odladzającej (3% *NaCl*), pielęgnowanego w temperaturze 30°C

l.p.	masa złuszczenia próbki (kg/m^2)				
	po 7 cyklach	po 14 cyklach	po 28 cyklach	po 42 cyklach	po 56 cyklach
1	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04
2	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02
3	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04
4	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04
średnia	0,00 ±0,02*	0,02 ±0,02*	0,02 ±0,02*	0,04 ±0,02*	0,04 ±0,02*

* Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynniku rozszerzenia $k=4,3$

Wyniki badań mrozoodporności betonu metodą zwykłą według normy PN-B-06250:1988 [N24] wykazały również, że bez względu na temperaturę pielęgnacji (12°C, 20°C i 30°C) betonu, stopień jego mrozoodporności wynosi F300. Czyli beton poddany 300 cyklom zamrażania i odmrażania nie wykazuje pęknięć i ubytków masy większych niż 5%, ani też jego wytrzymałość na ściskanie nie zmniejsza się więcej niż 20%, w stosunku do wytrzymałości próbek niezamrażanych (tab. 6.17).

Tabela 6.17. Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie oznaczone metodą zwykłą

temperatura pielęgnacji	12°C	20°C	30°C
masa próbek przed zamrażaniem (<i>kg</i>)	2639,1	2671,0	2626,3
masa próbek po ostatnim odmrażaniu (<i>kg</i>)	2639,0	2671,0	2625,4
ubytek masy próbek po badaniu (%)	0,01	0,00	0,03
wytrzymałość na ściskanie próbek porównawczych (<i>MPa</i>)	122,9	127,8	112,6
wytrzymałość na ściskanie próbek po cyklicznym zamrażaniu (<i>MPa</i>)	112,3	122,3	110,7
spadek wytrzymałości próbek po badaniu (%)	8,6	4,3	1,7

7. Podsumowanie

Określenie właściwości reologicznych zaczynów cementowych wymaga zastosowania odpowiednich modeli reologicznych, które pozwalają, na podstawie pomiarów reologicznych, wyznaczyć parametry reologiczne, takie jak granica płynięcia, czy lepkość plastyczna. Badania reologiczne pozwalają również na opis właściwości tiksotropowych zaczynów cementowych. Z wielu istniejących modeli reologicznych, w niniejszej pracy do scharakteryzowania krzywych płynięcia zaczynów cementowych, wykorzystano powszechnie stosowany model Bingham. Parametry reologiczne tego modelu wyznaczono dla średnich szybkości ścinania (od 20 s^{-1} do 120 s^{-1}), najczęściej stosowanych podczas przygotowywania zawiesin cementowych w warunkach technologicznych. Model ten okazał się odpowiedni, o czym świadczą obliczone wartości współczynników determinacji R^2 , których wartości są bliskie jedności dla wszystkich uzyskanych pomiarów.

Jak wiadomo, właściwości reologiczne zaczynów cementowych zależą od wielu czynników, m.in. od stosunku wodno-cementowego, stopnia rozdrobnienia cementu, składu mineralnego cementu, warunków, sposobu i czasu pomiaru. Zależą również od stosowanych dodatków mineralnych i domieszek chemicznych oraz od temperatury.

Reologia zaczynów cementowych jest trudna do jednoznacznego opisu. Wynika to między innymi z faktu, że na właściwości reologiczne, oprócz wymienionych wyżej czynników, wpływa również postępująca w czasie hydratacja cementu. Potwierdzają to uzyskane wyniki badań reologicznych wykazujące wzrost parametrów reologicznych badanych zaczynów cementowych, bez i z dodatkiem superplastyfikatora, w czasie od 10 minut do 60 minut, w zakresie badanych temperatur (od 15°C do 30°C). Wzrost parametrów reologicznych wraz z upływem czasu można wyjaśnić zwiększeniem stopnia hydratacji cementu, a tym samym zwiększeniem ilości produktów tego procesu.

Wprowadzenie superplastyfikatora na bazie polikarboksylianów, do zaczynu cementowego zasadniczo zmienia właściwości reologiczne zaczynu z płynu Bingham na płyn newtonowski, charakteryzujący się zwiększoną lepkością plastyczną. Zaczyny ce-

mentowe z superplastyfikatorem polikarboksylianowym, jako płyny newtonowskie o dużej lepkości plastycznej, mają szczególne znaczenie w technologii mieszanek samozagęszczalnych i mieszanek do robót podwodnych.

Uzyskane wyniki z badań reologicznych zaczynów cementowych wykazały, że właściwości reologiczne zaczynów zależą od temperatury. Granica płynięcia zaczynów cementowych wykonanych z różnych cementów (*CEMI*, *CEMII* i *CEM III*), bez udziału superplastyfikatora generalnie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, a lepkość plastyczna rośnie lub pozostaje na stałym poziomie. Największe wartości parametrów reologicznych wykazał zaczyn cementowy z *CEM III*, a następnie zaczyny z cementu *CEM I* i *CEMII*. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora są mniej wrażliwe na wzrost temperatury w zakresie od 15°C do 30°C . Lepkość plastyczna tych zaczynów pozostaje na stałym poziomie lub nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Zauważalnym czynnikiem wpływającym na wzrost parametrów reologicznych jest czas. Wpływ czasu w różnych temperaturach, ujawnia się w większym stopniu w zaczynach z dodatkiem superplastyfikatora. Może to wskazywać na zmniejszenie skuteczności działania tego superplastyfikatora w czasie oraz wzrost ilości produktów hydratacji cementu. Wzrost lepkości plastycznej w czasie, w zaczynach z superplastyfikatorem, jest tym większy im wyższa jest temperatura. Powyższe należy wziąć pod uwagę, przy stosowaniu tego rodzaju superplastyfikatora, w różnych temperaturach, w technologii betonu.

Ponieważ w praktyce mieszanka betonowa niejednokrotnie układana jest w podwyższonych temperaturach, dlatego też zasadne są badania wpływu temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych i mieszanek betonowych w różnych temperaturach. Tym bardziej, że producenci domieszek chemicznych, w tym także superplastyfikatorów, przeważnie deklarują ich skuteczność działania w temperaturze ok. 20°C .

Szczególną uwagę w niniejszej pracy zwrócono na zjawisko tiksotropii w zaczynach cementowych, które dotąd jest zbyt mało poznane. Jak wiadomo, tiksotropia jest zjawiskiem związanym ze zdolnością do stopniowej odbudowy struktury płynu, niszczonej podczas jego przepływu. Z punktu widzenia technologii betonu, tiksotropia w znaczący sposób może wpływać na właściwości świeżej mieszanki betonowej.

Z dokonanego w pracy przeglądu literatury wynika, że aktualnie badaniem zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych zajmują się tylko nieliczni badacze - należy

do nich między innymi Jon Elvar Wallevik. Autor w swoich pracach zagłębia się w opis zjawiska tiksotropii i przedstawia coraz bardziej zaawansowane modele, służące do opisu tego zjawiska w zaczynach cementowych.

Najczęściej wykorzystywanym dotąd sposobem badania zjawiska tiksotropii jest test pętli histerezy. Przeprowadzone w niniejszej pracy badania reologiczne wykazały, że temperatura ma istotny wpływ na wartość pola pętli histerezy. Pole pętli histerezy dla zaczynów cementowych bez superplastyfikatora, maleje wraz ze wzrostem temperatury od 15°C do 20°C – 25°C , następnie rośnie w temperaturze do 30°C . Wartość pola pętli histerezy, określona dla zaczynów bez superplastyfikatora, jest stosunkowo niewielka i generalnie maleje z upływem czasu (od 30 minut do 60 minut) w niższych temperaturach (15°C i 20°C), a w temperaturach wyższych (25°C i 30°C) pole pętli histerezy rośnie z upływem czasu.

Zjawisko tiksotropii jest szczególnie widoczne w zaczynach cementowych z dodatkiem superplastyfikatora, co można wyjaśnić wpływem elastycznych, długich łańcuchów bocznych polimeru superplastyfikatora. W tym przypadku wartość pola pętli histerezy wyraźnie rośnie z upływem czasu (od 30 do 60 minut), w całym zakresie badanych temperatur (15°C , 20°C , 25°C i 30°C).

Należy zwrócić uwagę, że wartość pola pętli histerezy krzywych płynięcia zaczynów cementowych jest zależna od warunków pomiaru, dlatego też poszukuje się innych bardziej miarodajnych metod określania tego zjawiska. W pracy, po raz pierwszy, zaproponowano wykorzystanie metody wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania oraz modelu Kembłowskiego i Petery, do badania zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych. Zastosowanie tej metody i odpowiedniego modelu reologicznego pozwala na wyeliminowanie wpływu warunków pomiaru, w ocenie zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych. Wykorzystanie modelu Kembłowskiego i Petery polega na opisie równowagowej krzywej płynięcia oraz wyznaczeniu parametrów modelu: k , m , n , c i λ . Parametr k charakteryzuje konsystencję, natomiast n decyduje o tym czy płyn jest zagęszczany, czy rozrzedzany ścinaniem. Parametr m jest zależny od nachylenia krzywej płynięcia. Natomiast parametry c i λ związane są z szybkością niszczenia i odbudowy struktury. Stwierdzono, że parametry modelu znacząco się różnią, dla zaczynu bez i z superplastyfikatorem. Zaczyny cementowe bez superplastyfikatora należy zakwalifikować do płynów rozrzedzanych ścinaniem ($n < 1$), a z dodatkiem superplastyfikatora do płynów newtonowskich. Lepsze dopasowanie modelu do rzeczywistych wyników pomiarów, otrzymano przy zastosowaniu dłuższych czasów oczekiwania na uzyskanie stanu równowagi. Poprawność dopasowania wyników modelu do wyników

eksperymentu (średni względny błąd), dla zaczynu cementowego bez i z dodatkiem superplastyfikatora, wynosiła odpowiednio 3,7% i 6,7%.

Granica płynięcia, lepkość plastyczna i tiksotropia zaczynów cementowych to parametry, które mogą wpływać na właściwości reologiczne mieszanki betonowej, szczególnie w przypadku większej zawartości spoiwa w mieszance. Powyższe parametry są istotne dla procesu mieszania, transportu, układania, jak i zagęszczania mieszanki betonowej. Pośrednio decydują one o jakości stwardniałego betonu, dlatego też ich znajomość ma coraz to większe znaczenie. Kształtowanie właściwości mieszanki betonowej polega między innymi na dostosowaniu parametrów reologicznych mieszanki betonowej do stosowanych metod układania mieszanki i zagęszczania, a także warunków, w których będzie wykonywana konstrukcja, w tym również temperatury otoczenia.

W niniejszej pracy wykonano badania wpływu temperatury na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu wysokowartościowego (BWW). W tym celu, zaprojektowano beton BWW, którego wytrzymałość na ściskanie wynosiła powyżej 120 MPa, po 28 dniach. Wysoką wytrzymałość betonu uzyskano dzięki właściwemu doborowi składu mieszanki, w tym zastosowaniu przy projektowaniu stosu okruszowego, czasochłonnej, ale dającej najlepsze efekty, metody kolejnych przybliżeń, zaproponowanej przez Władysława Kuczyńskiego.

Jak wiadomo, wzrost temperatury, w której zachodzi hydratacja cementu w mieszance betonowej, może być spowodowany podwyższoną temperaturą otoczenia, jak również samonagrzewaniem się betonu, wynikającym z egzotermicznego charakteru reakcji hydratacji. Temperatura mieszanki betonowej jest wypadkową tych dwóch czynników, przy czym do samonagrzewania się betonu dochodzi szczególnie w przypadku masywnych konstrukcji betonowych.

W pracy wykazano, że temperatura otoczenia ma istotny wpływ na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu BWW. Wzrost temperatury od 12°C do 30°C, powoduje pogorszenie urabialności mieszanki betonowej. W temperaturze 30°C, po czasie 30 minut, mieszanka betonowa traci plastyczność i jej prawidłowe zagęszczenie nie jest możliwe. Temperatura otoczenia wpływa także na właściwości betonu, jako końcowego produktu. Jak wynika z badań, obniżenie temperatury mieszanki betonowej do 12°C powoduje zmniejszenie wytrzymałości wczesnej (po 3 i 7 dniach) w porównaniu do wytrzymałości w wyższych temperaturach (20°C, 30°C i 40°C), po tym samym czasie. Szczególny wzrost wytrzymałości na ściskanie, w początkowym okresie czasu, powoduje podwyższona temperatura (30°C i 40°C). Jak wiadomo z danych literaturowych, podwyższona temperatura powoduje zwiększenie szybkości reakcji hydratacji cementu, co

prowadzi do zwiększenia wytrzymałości wczesnej betonu. Ostatecznie jednak skutkuje nieco gorszą mikrostrukturą powstałego materiału, co wpływa na zmniejszenie wytrzymałości w późniejszym czasie (po 28 dniach), w porównaniu do wytrzymałości betonu wytworzonego w niższej temperaturze ($20^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). Takie zjawisko obserwowano także w przypadku badanych betonów.

Podsumowując wyniki badań mieszanki betonowej i stwardniałego betonu, wytworzonego w różnych temperaturach, należy stwierdzić, że temperatura $20^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ jest najbardziej pożądaną temperaturą do pielęgnacji mieszanki betonowej i stwardniałego betonu. Mieszanka betonowa, w tej temperaturze, zachowuje odpowiednią urobialność, a stwardniały beton uzyskuje największą wytrzymałość na ściskanie i charakteryzuje się dużą trwałością.

8. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości reologicznych zaczynów cementowych, badań mieszanki betonowej i stwardniałego betonu oraz analizy uzyskanych wyników, sformułowano następujące wnioski:

1. Czynnikiem różnicującymi właściwości reologiczne zaczynów cementowych, w różnych temperaturach, są: obecność superplastyfikatora, rodzaj cementu i czas.
2. Dodatek superplastyfikatora na bazie polikarboksylianów do zaczynu cementowego zasadniczo zmienia jego właściwości reologiczne, z płynu Bingham'a na newtonowski o podwyższonej lepkości plastycznej i o zwiększonej tendencji do występowania zjawiska tiksotropii.
3. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora są mniej wrażliwe na wzrost temperatury w zakresie od 15°C do 30°C . Zaczyny zachowują właściwości płynu newtonowskiego, a lepkość plastyczna pozostaje na tym samym poziomie lub nieznacznie maleje, w danym czasie. Natomiast wzrost temperatury zaczynów cementowych bez superplastyfikatora, generalnie powoduje wzrost granicy płynięcia.
4. Wzrost temperatury w największym stopniu zmniejsza upłynnienie zaczynu z cementu *CEM III*, a następnie *CEM I* i *CEM II* (zwiększenie wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej). Natomiast w obecności superplastyfikatora, ze wzrostem temperatury, zaczyny z cementów z dodatkiem żużla wielkopieczowego (*CEMII* i *CEM III*) charakteryzują się większą utratą upłynnienia, niż zaczyny z cementu *CEM I*, które wykazują, w tym przypadku większą stabilność parametrów reologicznych.
5. Do oceny właściwości reologicznych zaczynów cementowych po raz pierwszy, zastosowano metodę wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania oraz model Kembłowski i Petery. Wyznaczone parametry modelu Kembłowski i Petery (k , n , m , c i λ) znacząco różnią się dla zaczynów bez i z dodatkiem superplastyfi-

katora. Stwierdzono, że zaczyny cementowe bez superplastyfikatora należy zakwalifikować do płynów rozrzedzanych ścinaniem ($n < 1$), a z dodatkiem superplastyfikatora do płynów newtonowskich. Poprawność dopasowania wyników modelu do wyników eksperymentu (średni względny błąd), dla zaczynu cementowego bez i z superplastyfikatorem, wynosi odpowiednio 3,7% i 6,7%.

6. Wykazano, że najbardziej odpowiednią temperaturą przygotowania i pielęgnacji betonu, spośród badanych temperatur ($12^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$ i $40^{\circ}C$), ze względu na jego najlepsze właściwości użytkowe (konsystencja, zawartość powietrza, wytrzymałość na ściskanie) jest temperatura $20^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$.
7. Uzyskane wyniki badań właściwości reologicznych zaczynów cementowych z superplastyfikatorem, w różnych temperaturach, mogą być szczególnie przydatne w technologii mieszanek betonowych samozagęszczających się, w których superplastyfikator, rodzaj cementu i temperatura odgrywają szczególną rolę w kształtowaniu właściwości reologicznych.

Bibliografia

- [1] Aiad I., *Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes*, Cement and Concrete Research, 33(8), 1229–1234, 2003, ISSN 00088846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00037-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00037-1).
- [2] Alonso M., Puertas F., *Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C3A. Effect of sulfate*, Construction and Building Materials, 78, 324–332, 2015, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.12.050>.
- [3] Alshamsi A., Sabouni A., Bushlaibi A., *Influence of set - retarding superplasticisers and microsilica on setting times of pastes at various temperatures*, Cement and Concrete Research, 23, 592–598, 1993.
- [4] Angulski Da Luz C., Hooton R.D., *Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age*, Cement and Concrete Research, 77, 69–75, 2015, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.07.002>.
- [5] Asaga K., Ishizaki M., Takahashi S., Konishi K., Tsurumi T., Daimon M., *Effect of curing temperature on the hydration of Portland cement compounds*, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 181–187, New Delhi, 1992, cyt. za: [51].
- [6] Asghari A.A., Feys D., Schutter G.D., *Mix design factors of self-consolidating cement paste affecting the magnitude of variations in rheological properties induced by the addition time of pce-superplasticizer*, Construction and Building Materials, 159, 269 – 276, 2018, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.089>.
- [7] Asghari A.A., Hernandez A.M.L., Feys D., Schutter G.D., *Which parameters, other than the water content, influence the robustness of cement paste with scc consistency?*, Construction and Building Materials, 124, 95 – 103, 2016, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.101>.
- [8] Assad J., Khayat K.H., Mesbah H., *Assessment of Thixotropy of Flowable and Self-Compacting Concrete*, ACI Materials Journal, 100(2), 99–107, 2003, ISSN 0889325X, URL <http://dx.doi.org/10.14359/12548>.
- [9] Atzeni C., Massidda L., Sanna U., *Comparison between rheological models for portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, 15(3), 511–519, 1985, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90125-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(85)90125-5).
- [10] Bajorek G., *Sterowanie właściwościami betonu przy użyciu domieszek*, Inżynier Budownictwa, dodatek sp, 62–68, 2013.

- [11] Banfill P., Saunders D., *On the viscometric examination of cement pastes*, Cement and Concrete Research, 11(3), 363–370, 1981, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90108-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(81)90108-3).
- [12] Banfill P.F.G., *Rheology of Fresh Cement and Concrete*, In Rheology Reviews 2006, 61–130, British Society of Rheology, 2006, ISBN 978-0-203-24017-5, URL <http://dx.doi.org/10.4324/9780203473290>.
- [13] Banfill P.F.G., *Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water-reducing admixtures*, Construction and Building Materials, 25(6), 2955–2960, 2011, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.12.001>.
- [14] Barnes H., Hutton J., Walters K., *An Introduction to Rheology*, Annals of Discrete Mathematics, Elsevier, 1989, ISBN 9780444871404, URL <https://books.google.pl/books?id=B1e0uxFg4oYC>.
- [15] Barnes H.A., *A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 56(3), 221–251, 1995, ISSN 0377-0257, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(94\)01282-M](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(94)01282-M).
- [16] Barnes H.A., *Thixotropy - A review*, Journal of non-Newtonian fluid mechanics, 70(97), 1–33, 1997, ISSN 03770257, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9).
- [17] Barnett S., Soutsos M., Millard S., Bungey J., *Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies*, Cement and Concrete Research, 36(3), 434–440, 2006, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2005.11.002>.
- [18] Barrow R.S., Carrasquillo R.L., *THE EFFECT OF FLY ASH ON THE TEMPERATURE RISE IN CONCRETE*, Rap. tech., 1988.
- [19] Barthelmes G., Pratsinis S.E., Buggisch H., *Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation*, Chemical Engineering Science, 58(13), 2893–2902, 2003, ISSN 0009-2509, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00133-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00133-7).
- [20] Basu S., Shivhare U., Chakraborty P., Shivhare U., Chakraborty P., *Influence of Sugar Substitute in Rheology of Fruit Gel*, Advances in Food Rheology and Its Applications, 355–376, Elsevier, 2017, ISBN 9780081004319, URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100431-9.00014-0>.
- [21] Bentz D.P., Ferraris C.F., Galler M.A., Hansen A.S., Guynn J.M., *Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement fly ash pastes*, Cement and Concrete Research, 42(2), 404–409, 2012, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2011.11.006>.
- [22] Bergenholtz J., Wagner N.J., *The huggins coefficient for the square-well colloidal fluid*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 33(10), 2391–2397, 1994, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie00034a021>.
- [23] Bhatta J., Banfill P., *A viscometric method of monitoring the effect of retarding admixtures on the setting of cement pastes*, Cement and Concrete Research, 14(1), 64–72, 1984, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90081-4](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(84)90081-4), cyt. za: [12].

- [24] Bobrowski A., Gawlicki M., Łagosz A., Nocuń-Wczelik W., *Laboratorium materiałów wiążących, Skrypty Uczelniane - AGH im. Stanisława Staszica w Krakowie, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2010.*
- [25] Bonen D., Sarkar S.L., *The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss*, Cement and Concrete Research, 25(7), 1423–1434, 1995, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00137-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(95)00137-2).
- [26] Brandt A., *Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych*, PAN, Warszawa, 2010.
- [27] Buck A.D., Burkes J.P., Poole T.S., *Thermal stability of certain hydrated phases in systems made using portland cement*, Rap. tech., Department of the Army, Waterways Experiment Station, Corps of Engineers, Ohio, 1985.
- [28] Bukowski B., Bastian S., Braun K., Gruener M., Kuczyński W., *Technologia betonu. cz. 2, Projektowanie betonów*, Warszawa, 1972.
- [29] Bundyra-Oracz G., Kurdowski W., *The effect of hydration products on the rheological behavior of cement paste*, Konferencja DNI BETONU, 503–512, 2008.
- [30] Bundyra-Oracz G., Kurdowski W., *Effect of the cement type on compatibility with carboxylate superplasticisers*, Materiales de Construcción, 61(302), 227–237, 2011, ISSN 0465-2746, URL <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2011.54309>.
- [31] Burg R.G., *The Influence of Casting and Curing Temperature on the Properties of Fresh and Hardened Concrete*, 18, 1996.
- [32] Burgos-Montes O., Palacios M., Rivilla P., Puertas F., *Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions*, Construction and Building Materials, 31, 300–309, 2012, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.12.092>.
- [33] Cao Y., Detwiler R.J., *Backscattered electron imaging of cement pastes cured at elevated temperatures*, Cement and Concrete Research, 25(3), 627–638, 1995, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00051-D](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(95)00051-D).
- [34] Cepuritis R., Jacobsen S., Smeplass S., Mørtzell E., Wigum B.J., Ng S., *Influence of crushed aggregate fines with micro-proportioned particle size distributions on rheology of cement paste*, Cement and Concrete Composites, 80, 64–79, 2017, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2017.02.012>.
- [35] Chang D.Y., Chan S.Y.N., Zhao R.P., *The combined admixture of calcium lignosulphonate and sulphonated naphthalene formaldehyde condensates*, Construction and Building Materials, 9(4), 205 – 209, 1995, ISSN 0950-0618, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00011-4](http://dx.doi.org/10.1016/0950-0618(95)00011-4).
- [36] Chen J., Kwan A., *Superfine cement for improving packing density, rheology and strength of cement paste*, Cement and Concrete Composites, 34(1), 1–10, 2012, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.09.006>.
- [37] Cheng D., Evans F., *Phenomenological Characterization of the Rheological Behavior of Inelastic Reversible Thixotropic and Antithixotropic Fluids*, Brit. J. Appl. Phys., 16, 1599–1617, 1965.

- [38] Chhabra R.P., *Non-Newtonian fluids: An introduction*, Rheology of Complex Fluids, rozdz. 1, 3–34, Springer New York, New York, United States, 2010, ISBN 978-1-4419-6493-9, URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-6494-6_1.
- [39] Chindaprasirt P., Hatanaka S., Chareerat T., Mishima N., Yuasa Y., *Cement paste characteristics and porous concrete properties*, Construction and Building Materials, 22(5), 894–901, 2008, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2006.12.007>.
- [40] Collepardi M., Ramachandran V., *Effect of Admixtures*, 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 529–570, New Delhi, 1992.
- [41] Colombo A., Geiker M., Justnes H., Lauten R., Weerdt K.D., *On the effect of calcium lignosulfonate on the rheology and setting time of cement paste*, Cement and Concrete Research, 100, 435 – 444, 2017, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.009>.
- [42] Curcio F., DeAngelis B., *Dilatant Behavior of Superplasticized Cement Pastes Containing Metakaolin*, Cement and Concrete Research, 28(5), 629–634, 1998.
- [43] Dodson V.H., Concrete admixtures, Spinger Science+Business Media, LLC, New York, 1990.
- [44] Dolz M., Gonzalez F., Delegido J., Hernandez M.J., Pellicer J., *A time-dependent expression for thixotropic areas. Application to Aerosil 200 hydrogels*, Journal of Pharmaceutical Sciences, 89(6), 790–797, 2000, ISSN 00223549, URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6017\(200006\)89:6<790::AID-JPS11>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-6017(200006)89:6<790::AID-JPS11>3.0.CO;2-2).
- [45] Dullaert K., Mewis J., *Stress jumps on weakly flocculated dispersions: Steady state and transient results*, Journal of Colloid and Interface Science, 287(2), 542–551, 2005, ISSN 0021-9797, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.02.018>.
- [46] Dullaert K., Mewis J., *Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow*, Journal of Rheology, 49(6), 1213–1230, 2005, URL <http://dx.doi.org/10.1122/1.2039868>.
- [47] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii, Politechnika Łódzka, Łódź, 2014, ISBN 978-83-7283641-0.
- [48] Elkhadiri I., Elkhadiri M., Puertas F., *Effect of curing temperature on cement hydration*, Ceramics - Silikaty, 53(2), 65–75, 2009, ISSN 08625468.
- [49] Escalante J., Gómez L., Johal K., Mendoza G., Mancha H., Méndez J., *Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions*, Cement and Concrete Research, 31(10), 1403–1409, 2001, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00587-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00587-7).
- [50] Escalante-Garcia J., *Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures*, Cement and Concrete Research, 33(11), 1883–1888, 2003, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00208-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00208-4).
- [51] Escalante-Garcia J., Sharp J., *Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part i, blended cements*, Cement and Concrete Research, 28(9), 1259–1274, 1998, ISSN 00088846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00107-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00107-0).

- [52] Escalante-Garcia J., Sharp J., *Variation in the Composition of C-S-H Gel in Portland Cement Pastes Cured at Various Temperatures*, Journal of the American Ceramic Society, 82(11), 3237–3241, 1999, ISSN 00027820, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02230.x>.
- [53] Escalante-Garcia J.I., Sharp J.H., *The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures*, Cement and Concrete Research, 31(5), 695–702, 2001, ISSN 00088846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00471-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00471-9).
- [54] Eyring H., *Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates*, The Journal of Chemical Physics, 4(4), 283–291, 1936, ISSN 00219606, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749836>.
- [55] Felekoğlu B., Tosun K., Baradan B., *Compatibility of a polycarboxylate-based superplasticiser with different set-controlling admixtures*, Construction and Building Materials, 25(3), 1466–1473, 2011, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.09.017>.
- [56] Fernández-Altable V., *Overview on the effect of temperature on the flow behaviour of superplasticised cement pastes*, Concrete Technology, (5), 80–84, 2007.
- [57] Fernández-Altable V., Casanova I., *Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures*, Cement and Concrete Research, 36(7), 1222–1230, 2006, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.02.016>.
- [58] Ferraris C.F., Obla K.H., Hill R., *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete*, Cement and Concrete Research, 31(2), 245–255, 2001, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00454-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3).
- [59] Ferraris S.A., F C., *Cementitious Paste Setting Using Rheological and Pressure Measurements*, Materials Journal, 104(2), 137–145, 2007, URL <http://dx.doi.org/10.14359/18576>.
- [60] Ferron R.P., Gregori A., Sun Z., P.Shah S., *Rheologic Method to Evaluate Structural Buildup in Self-Consolidating Concrete Cement Pastes*, ACI Materials Journal, 104(3), 242–250, 2007.
- [61] Fighi P.I., Shoemaker C., *Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear*, Journal of Texture Studies, 14, 431 – 442, 1983, cyt. za: [20].
- [62] Fink P., *Shear-Rate-Limit Method (SRL) for the Evaluation of the Flow Behaviour and Thixotropy of Inks*, W.H. Banks (red.), Inks, Plates and Print Quality: Proceedings of the Ninth International Conference of Printing Research Institutes Held in Rome, 49–70, Elsevier Science, Wielka Brytania, 1969.
- [63] Fryźlewicz-Kozak B., Długosz O., *Właściwości tiksotropowe wybranych osadów biologicznych*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 54(2), 31–32, 2015, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.085>.
- [64] Gallucci E., Zhang X., Scrivener K., *Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H)*, Cement and Concrete Research, 53, 185–195, 2013, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.06.008>.

- [65] Garrault-Gauffinet S., Nonat A., *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, Journal of Crystal Growth, 200(3), 565–574, 1999, ISSN 00220248, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00051-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00051-2).
- [66] Ghezal A., Khayat K., *Pseudoplastic and thixotropic properties of SCC equivalent mortar made with various admixtures*, O. Wallevik, I. Nielsson (red.), International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, 69–83, RILEM Publications SARL, 2003.
- [67] Gołaszewski J., Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych w układzie zmiennych czynników technologicznych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2006.
- [68] Gołaszewski J., Szwabowski J., *Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars*, Cement and Concrete Research, 34(2), 235–248, 2004, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2003.07.002>.
- [69] Green H., Weltmann R.N., *Equations of Thixotropic Breakdown for Rotational Viscometer*, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 18(3), 167–172, 1946, ISSN 0096-4484, URL <http://dx.doi.org/10.1021/i560151a004>.
- [70] Grierson L., Knight J., Maharaj R., *The role of calcium ions and lignosulphonate plasticiser in the hydration of cement*, Cement and Concrete Research, 35(4), 631–636, 2005, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.05.048>.
- [71] Grzeszczyk S., Reologia zawiesin cementowych, PAN, Warszawa, 1999, ISBN 0137-5393.
- [72] Grzeszczyk S., *Wpływ wczesnych reakcji hydratacji na właściwości reologiczne zaczynów cementowych*, Cement Wapno Beton, 5, 180–184, 1999.
- [73] Grzeszczyk S., *Zaczyny cementowe jako płyny reologicznie niestabilne*, A. Śliwka, J. Kłodziej (red.), Wybrane zagadnienia teoretyczne i doświadczalne w badaniach materiałów i konstrukcji budowlanych, 151–162, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2017, ISBN 978-83-7880-499-4.
- [74] Grzeszczyk S., Janowska-Renkas E., *The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement paste containing superplasticizers*, Construction and Building Materials, 26(1), 411–415, 2012, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.06.040>.
- [75] Grzeszczyk S., Janowska-Renkas E., Konopka E., Marynowicz A., Matuszek-Chmurowska A., Mordak A., Skaliński B., Materiały Budowlane, Agencja Reklamowa TOP, Opole, 2012, ISBN 978-83-923680-1-4.
- [76] Grzeszczyk S., Janowska-Renkas E., Kowalska J., *Właściwości reologiczne popiołów lotnych z kotłów fluidalnych*, Roczniki Inżynierii Budowlanej, 12, 2013.
- [77] Grzeszczyk S., Lipowski G., *Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes*, Cement and Concrete Research, 27(6), 907–916, 1997, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00073-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00073-2).
- [78] Grzeszczyk S., Sudol M., *The influence of the new generation superplasticizers on the rheological properties of cement pastes*, 11th International Congress on the Chemistry of Cement., May, 727–735, 2003.

- [79] Grzeszczyk S., Sudoł M., *Wpływ struktury nowej generacji superplastyfikatorów akrylowych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych*, Cement Wapno Beton, 3, 156–160, 2003.
- [80] Grzeszczyk S., Sudoł M., *Wpływ temperatury na skuteczność działania superplastyfikatorów nowej generacji*, Cement Wapno Beton, 6, 325–331, 2003.
- [81] Hahn S.J., Ree T., Eyring H., *Flow Mechanism of Thixotropic Substances*, Industrial & Engineering Chemistry, 51(7), 856–857, 1959, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie50595a038>, cyt. za: [20].
- [82] Han D., Ferron R.D., *Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste*, Construction and Building Materials, 93, 278 – 288, 2015, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.124>.
- [83] Han D., Ferron R.D., *Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste*, Cement and Concrete Research, 84, 95–106, 2016, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.004>.
- [84] Hattori K., Izumi K., *A rheological expression of coagulation rate theory I*, Journal of Dispersion Science and Technology, 3(2), 129–193, 1982, URL <http://dx.doi.org/10.1080/01932699308943443>.
- [85] Hattori K., Izumi K., *A rheological expression of coagulation rate theory II*, Journal of Dispersion Science and Technology, 3(2), 147–167, 1982, URL <http://dx.doi.org/10.1080/01932698208943631>.
- [86] Hattori K., Izumi K., *A rheological expression of coagulation rate theory III*, Journal of Dispersion Science and Technology, 3(2), 169–193, 1982, ISSN 0193-2691, URL <http://dx.doi.org/10.1080/01932698208943632>.
- [87] Hattori K., Izumi K., *A rheological expression op coagulation rate theory*, Journal of Dispersion Science and Technology, 3(2), 169–193, 1982, <https://doi.org/10.1080/01932698208943632>, URL <http://dx.doi.org/10.1080/01932698208943632>, cyt. za: [12].
- [88] Heikal M., Morsy M., Aiad I., *Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes*, Cement and Concrete Research, 35(4), 680–687, 2005, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.012>.
- [89] Helmuth R., *Structure and rheology of fresh cement pastes*, 7th ICCB, 16–30, Paris, 1980.
- [90] Izak P., *Reologia w ceramice*, Wydawnictwa AGH, 2015, ISBN 9788374647380, URL <https://books.google.pl/books?id=ykv-jgEACAAJ>.
- [91] Jackiewicz-Rek W., Łukowski P., *Effect of high temperature of cement on the properties of mortars*, 6th Conference MATBUD'2011, 166–174, 2011.
- [92] Janowska-Renkas E., *Badania skuteczności działania w czasie domieszek polikarboksy-lanowych w zaczynach cementowych*, Roczniki Inżynierii Budowlanej, 12, 61–64, 2012.
- [93] Janowska-Renkas E., *Budowa superplastyfikatora a efektywność jego wpływu na właściwości zaczynu cementowego*, KILiW PAN, IPPT, Warszawa, 2013.

- [94] Janowska-Renkas E., Grzeszczyk S., *Wpływ popiołów lotnych z kotłów fluidalnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych*, Inżynieria i Budownictwo, 11, 598–600, 2016.
- [95] Jiang S., Kim B.G., Aitcin P.C., *Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility*, Cement and Concrete Research, 29(1), 71–78, 1999, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00179-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00179-3).
- [96] John E., Gettu R., *Effect of Temperature on Flow Properties of Superplasticized Cement Paste*, (111), 67–76, 2014, ISSN 0889325X.
- [97] Jolicoeur C., Sharman J., Otis N., Label A., Marc-André, Simard Page M., *The influence of temperature on the rheological properties of superplasticized cement pastes*, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 379–406, ACI SP-173, Rome, Italy, 1997, cyt. za: [133].
- [98] Jones T.E.R., Taylor S., *A mathematical model relating the flow curve of a cement paste to its water/cement ratio*, Magazine of Concrete Research, 29(101), 207–212, 1977, <https://doi.org/10.1680/mac.1977.29.101.207>, URL <http://dx.doi.org/10.1680/mac.1977.29.101.207>, cyt. za: [12].
- [99] Kaczmarek A., *Wpływ zmiennej temperatury powietrza podczas kondycjonowania zapraw na ich parametry techniczne*, Materiały Budowlane, 5(549), 12–13, 2018.
- [100] Kaleta A., Grzeszczyk S., *The influence of chosen factors on the rheological properties of cement paste*, Procedia Engineering, 108, 568–574, 2015, ISSN 1877-7058, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.179>.
- [101] Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H., *Development of surface in the hydration of calcium silicates. ii. extension of investigations to earlier and later stages of hydration*, The Journal of Physical Chemistry, 66(10), 1804–1809, 1962, ISSN 0022-3654, URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100816a007>.
- [102] Kasai-Tetsuro K., *Effect of temperature on the rheological properties of fresh cement pastes in high flowing concrete*, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 45(2), 230–234, 1996, URL <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.2472/jsms.45.230>.
- [103] Kaufmann J., Winnefeld F., Hesselbarth D., *Effect of the addition of ultrafine cement and short fiber reinforcement on shrinkage, rheological and mechanical properties of portland cement pastes*, Cement and Concrete Composites, 26(5), 541 – 549, 2004, ISSN 0958-9465, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00070-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00070-2), early Age Concrete - Properties and Performance.
- [104] Kembłowski Z., Reometria płynów nienewtonowskich, Warszawa, 1973.
- [105] Kembłowski Z., Petera J., *Rheological characterization of thixotropic fluids*, Rheologica Acta, 18(6), 702–710, 1979, ISSN 1435-1528, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01533344>.
- [106] Kempniński J., Świerzko R., *Określenie parametrów reologicznych zaczynów wapiennych z uwzględnieniem zjawiska poślizgu*, Acta Scientiarum Polonorum Formatio Circumiectus, 15(3), 195–208, 2016.
- [107] Kilian W., Ocena wpływu temperatury czasu i koncentracji na cechy reologiczne płynnych zaczynów cementowych, Wrocław, 2008, ISBN 978-83-60574-19-5.

- [108] Kim J.H., Kwon S.H., Kawashima S., Yim H.J., *Rheology of cement paste under high pressure*, Cement and Concrete Composites, 77, 60 – 67, 2017, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.007>.
- [109] Kjellsen K.O., Detwiler R.J., *Reaction kinetics of portland cement mortars hydrated at different temperatures*, Cement and Concrete Research, 22(1), 112–120, 1992, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90141-H](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(92)90141-H).
- [110] Kjellsen K.O., Detwiler R.J., Gjorv O.E., *Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures*, Cement and Concrete Research, 20(2), 308–311, 1990, ISSN 00088846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90085-C](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(90)90085-C).
- [111] Kjellsen K.O., Detwiler R.J., Gjorv O.E., *Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures*, Cement and Concrete Research, 21(1), 179–189, 1991, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90044-I](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(91)90044-I).
- [112] Klieger P., *Effect of Mixing and Curing Temperature on Concrete Strength*, American Concrete Institute, 54, 54–62, 1958.
- [113] Kon E., *Nowe metody badania konsystencji mieszanki betonowej*, Prace Instytutu Techniki Budowlanej, 3(127), 37–42, 2003.
- [114] Kong X., Zhang Y., Hou S., *Study on the rheological properties of Portland cement pastes with polycarboxylate superplasticizers*, Rheologica Acta, 2013, ISSN 00354511, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-013-0713-7>.
- [115] Kosmatka S.H., Kerkhoff B., Panarese W.C., *Design and Control of Concrete Mixtures*, Portland Cement Association, 14th editi wyd., 2008, ISBN 0-89312-217-3, URL <http://www.cement.org/bookstore/supporting/cd100/EB001Frft.pdf>.
- [116] Kucharska L., *Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej*, Cement Wapno Beton, 2, 46–61, 2000.
- [117] Kucharska L., Moczko E., *Kontrola właściwości reologicznych układu cement-pył krzemionkowy*, Przegląd Budowlany, 8-9, 29–32, 1994.
- [118] Kuczyński W., *Betony konstrukcyjne. Projektowanie metodą kolejnych przybliżeń (iteracji)*, Budownictwo i Architektura, Warszawa, 1956.
- [119] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2010, ISBN 978-83-61331-12-4.
- [120] Kurdowski W., Bochenek A., *Trzy zasady zapobiegania korozji betonu*, Cement Wapno Beton, 6, 434–442, 2012.
- [121] Kurdowski W., Garbacik A., Chłodziński S., *Problem za dużej zawartości gipsu w cemencie*, Cement Wapno Beton, 2, 81–86, 2004.
- [122] Kurdowski W., Garbacik A., Grzeszczyk S., Bundyra-Oracz G., *New data concerning the compatibility of a cement-superplasticizer system*, Silicates Industriels, 73(11-12), 241–245, 2008.
- [123] Kurdowski W., Grzeszczyk S., *The influence of K_2SO_4 on action of superplasticizers and properties of cement paste and mortar*, RILEM Proceedings PRO 13 - Second International RILEM Workshop on Hydration and Setting, 403–419, 1997.

- [124] Lapasin R., Longo V., Rajgelj S., *Thixotropic behaviour of cement pastes*, Cement and Concrete Research, 9(3), 309–318, 1979, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90123-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(79)90123-6), cyt. za: [12].
- [125] Lapasin R., Papo A., Rajgelj S., *The phenomenological description of the thixotropic behaviour of fresh cement pastes*, Rheologica Acta, 22(4), 410–416, 1983, ISSN 00354511, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01333772>.
- [126] Legrand C., *The flocculent state of cement pastes before setting and its consequences on rheological behavior*, CR 15eme Coll. GFR, 129–136, Paris, 1980.
- [127] Legrand C., *La structure des suspensions de ciment*, Le Beton Hydraulique, 99–114, 1982.
- [128] Locher F., Richartz W., *Study of hydration mechanism of cement*, 6th ICCG Moskwa, 122, 1974.
- [129] Lothenbach B., Winnefeld F., *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*, Cement and Concrete Research, 36(2), 209–226, 2006, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.001>.
- [130] Lothenbach B., Winnefeld F., Alder C., Wieland E., Lunk P., *Temperatureinfluss auf die Hydratation von Portland zementen*, 16. Internationale Baustofftagung, 401–408, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Deutschland, 2006.
- [131] Lothenbach B., Winnefeld F., Alder C., Wieland E., Lunk P., *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, 37(4), 483–491, 2007, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.016>.
- [132] Lowke D., Schiessl P., *Effect of Mixing Energy on Fresh Properties of Scc*, Proceeding of the fourth International RILEM Symposium on self-compacting concrete, 517–523, 2005.
- [133] Łukowski P., *Influence of temperature on efficiency of superplasticizing admixtures for concrete*, Journal of Building Chemistry, 1, 31–36, 2016.
- [134] Mannheimer R., *High temperature and high pressure rheology of oilwell cement slurries*, P. Banfill (red.), Rheology of Fresh Cement and Concrete Proceedings of an International Conference, 384, CRC Press, Liverpool, 1990, ISBN 978-0419153603.
- [135] Marar K., Eren Ö., *Effect of cement content and water/cement ratio on fresh concrete properties without admixtures*, International Journal of the Physical Sciences, 6(24), 5752–5765, 2011, ISSN 19921950, URL <http://dx.doi.org/10.5897/IJPS11.188>.
- [136] Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P., *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O*, Cement and Concrete Research, 37(10), 1379–1410, 2007, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2007.06.002>.
- [137] Maybury J., Ho J., Binhowimal S., *Fillers to lessen shear thickening of cement powder paste*, Construction and Building Materials, 142, 268–279, 2017, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.03.076>.
- [138] Mehta P.K., Monteiro P.J.M., Concrete: microstructure, properties, and materials, third edit wyd., 2006, ISBN 0071589198, arXiv:1011.1669v3, URL <http://dx.doi.org/10.1036/0071462899>.

- [139] Mewis J., *Thixotropy - a general review*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 6(1), 1 – 20, 1979, ISSN 0377-0257, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(79\)87001-9](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(79)87001-9).
- [140] Mewis J., *RHEOLOGY OF SUSPENSIONS*, G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais (red.), Rheology Principles 1, rozdz. 10, 149–168, Plenum Press, Napol, Włochy, 1980, ISBN 978-1-4684-3742-3, URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-3740-9>.
- [141] Mewis J., Wagner N.J., *Thixotropy*, Advances in Colloid and Interface Science, 147-148, 214–227, 2009, ISSN 0001-8686, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CIS.2008.09.005>.
- [142] Montanaro L., Negro A., Regourd M., *Action de CaCO₃, CaSO₄ et CaSO₄ 2H₂O sur l'hydratation de C₃S*, Cement and Concrete Research, 18(3), 431 – 437, 1988, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90077-4](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(88)90077-4).
- [143] Moore F., Davies L.J., *The consistency of ceramic slips*, Transactions and Journal of the British Ceramic Society, 55, 313–338, 1956, cyt. za: [90].
- [144] Nehdi M., Al Martini S., *Estimating time and temperature dependent yield stress of cement paste using oscillatory rheology and genetic algorithms*, Cement and Concrete Research, 39(11), 1007–1016, 2009, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.011>.
- [145] Nehdi M., Mindess S., Aitcin P.C., *Statistical modelling of the microfiller effect on the rheology of composite cement pastes*, Advances in Cement Research, 9(33), 37–46, 1997, URL <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.1997.9.33.37>.
- [146] Nehdi M., Rahman M., *Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry , gap and surface friction*, Cement and Concrete Research, 34, 1993–2007, 2004, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.02.020>.
- [147] Nessim A. A. W.R.L., *The rheology of cement pastes and fresh mortars*, Magazine of Concrete Research, 17(51), 59–68, 1965, <https://doi.org/10.1680/macr.1965.17.51.59>, URL <http://dx.doi.org/10.1680/macr.1965.17.51.59>, cyt. za: [12].
- [148] Neville A.M., Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków, 2010, ISBN 83-913000-0-5.
- [149] Ng S., Justnes H., *Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash*, Cement and Concrete Composites, 65, 41–54, 2016, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2015.10.005>.
- [150] Nijenhuis K., McKinley G., Spiegelberg S., Barnes H., Aksel N., Heymann L., Jeffrey O., *Non-Newtonian Flows*, J.F. Tropea, Cameron, Yarin, Alexander, Foss (red.), Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics - 2007, rozdz. 9, 619–743, 2007, URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-30299-5_9.
- [151] Odler I., Abdul-Maula S., Zhongya L., *Effect of Hydration Temperature on Cement Paste Structure*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 85, 139–144, 1986, URL <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-85-139>.
- [152] Oesterle K.M., *Thixotropie und Plastizitat*, Farbe und Lack, 72(2), 103–111, 1966, cyt. za: [62].

- [153] Orczykowska M., Budzyński P., Dziubiński M., *Ocena stabilności zawiesiny tiksotropowej w obecności środka zagęszczającego*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 49(2), 93–94, 2010.
- [154] Ortiz J., Aguado A., Agulló L., García T., Zermeno M., *Influence of environmental temperature and moisture content of aggregates on the workability of cement mortar*, Construction and Building Materials, 23(5), 1808–1814, 2009, ISSN 09500618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.09.016>.
- [155] Ortiz J., Aguado A., Roncero J., Zermeno M., *Influencia de la temperatura ambiental sobre las propiedades de trabajabilidad y microestructurales de morteros y pastas de cemento*, Índice, 1(1), 2–24, 2009.
- [156] Papatzani S., Paine K., Calabria-Holley J., *A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates*, Construction and Building Materials, 74, 219–234, 2015, ISSN 09500618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.029>.
- [157] Papo A., *Rheological models for cement pastes*, Materials and Structures, 21(1), 41–46, 1988, ISSN 00255432, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02472527>.
- [158] Park C., Noh M., Park T., *Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures*, Cement and Concrete Research, 35(5), 842–849, 2005, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.11.002>.
- [159] Paul M., Glasser F., *Impact of prolonged warm (85C) moist cure on Portland cement paste*, Cement and Concrete Research, 30(12), 1869–1877, 2000, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00286-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00286-6).
- [160] Peng J., Deng D., Liu Z., Yuan Q., Ye T., *Rheological models for fresh cement asphalt paste*, Construction and Building Materials, 71, 254–262, 2014, ISSN 09500618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.031>.
- [161] Petit J.Y., Khayat K.H., Wirquin E., *Coupled effect of time and temperature on variations of yield value of highly flowable mortar*, Cement and Concrete Research, 36(5), 832–841, 2006, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.001>.
- [162] Petit J.Y., Wirquin E., Duthoit B., *Influence of temperature on yield value of highly flowable micromortars made with sulfonate-based superplasticizers*, Cement and Concrete Research, 35(2), 256–266, 2005, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.04.025>.
- [163] Petit J.Y., Wirquin E., Helnan-Moussa B., *Effect of W/C and superplasticizer type on rheological parameters of SCC repair mortar for gravitational or light pressure injection*, Cement and Concrete Composites, 33(10), 1050–1056, 2011, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.07.002>.
- [164] Petit J.Y., Wirquin E., Khayat K.H., *Effect of temperature on the rheology of flowable mortars*, Cement and Concrete Composites, 32(1), 43–53, 2010, ISSN 09589465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.003>.
- [165] Pikłowska A., Stryczek S., Gonet A., Formela M., *Zaczyny cementowe jako cieczy reoniestabilne*, Nafta-Gaz, 71(10), 747–753, 2015, ISSN 08678871, URL <http://dx.doi.org/10.18668/NG2015.10.05>.

- [166] Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F.v., Seidl W., *Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement*, Cement and Concrete Research, 40(1), 45–57, 2010, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2009.08.013>.
- [167] Potanin A.A., *On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions*, Journal of Colloid and Interface Science, 145(1), 140–157, 1991, ISSN 0021-9797, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90107-J](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(91)90107-J).
- [168] Pourchet S., Regnaud L., Perez J.P., Nonat A., *Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate*, Cement and Concrete Research, 39(11), 989–996, 2009, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.019>.
- [169] Powers T.C., *Properties of Fresh Concrete*, New York, United States, 1968.
- [170] Ptaszek A., Ptaszek P., Dziubinski M., Grzesik M., Liszka-Skoczylas M., *The effect of structural properties on rheological behaviour of starches in binary dimethyl sulfoxide-water solutions*, PLOS ONE, 12, e0171109, 2017.
- [171] Rachel J. Detwiler and Jennifer Natale C.A.F., *Use of Supplementary Cementing Materials to Increase the Resistance to Chloride Ion Penetration of Concretes Cured at Elevated Temperatures*, Materials Journal, 91(1), 1994, URL <http://dx.doi.org/10.14359/4451>.
- [172] Rahman M.a., Nehdi M., *Empirical correlations between rheological properties of cement pastes from various models*, Indian Concrete Journal, 79(10), 52–60, 2005.
- [173] Rajczyk K., Szota M., Szykowski S., *Kierunki poprawy właściwości popiołów lotnych wapiennych*, Cement Wapno Beton, (6), 415–422, 2012.
- [174] Ramachandran V., *Concrete Admixtures Handbook*, 2 wyd., 1996, ISBN 9780815516545.
- [175] Rao M.A., *Flow and Functional Models for Rheological Properties of Fluid Foods*, Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods - 2014, rozdz. 2, 27–62, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, NY, USA, 3 wyd., 2014, ISBN 9781461492306, URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-9230-6>.
- [176] Richard P., Cheyrezy M., *Composition of reactive powder concretes*, Cement and Concrete Research, 25(7), 1501–1511, 1995, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00144-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2).
- [177] Rosquoët F., Alexis A., Khelidj A., Phelipot A., *Experimental study of cement grout: Rheological behavior and sedimentation*, Cement and Concrete Research, 33(5), 713–722, 2003, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01036-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01036-0).
- [178] Roussel N., *A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications*, Cement and Concrete Research, 36(10), 1797–1806, 2006, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.025>.
- [179] Roy D., Asaga K., *Rheological properties of cement mixes: Iii. the effects of mixing procedures on viscometric properties of mixes containing superplasticizers*, Cement and Concrete Research, 9(6), 731 – 739, 1979, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90068-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(79)90068-1).

- [180] SACMI, *Rheology: basic concepts*, Applied Ceramic Technology, vol. I, rozdz. 6, 446, SACMI Imola, Imola, Włochy, 2005, ISBN 88-88108-48-3.
- [181] Schmidt W., Brouwers H., Kühne H.C., Meng B., *Influences of superplasticizer modification and mixture composition on the performance of self-compacting concrete at varied ambient temperatures*, Cement and Concrete Composites, 49, 111–126, 2014, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.12.004>.
- [182] Schneider A., Bruckner H., *Impact of some parameters on rheological properties of cement paste in combination with PCE-based Plasticizers*, 1–10, 2008.
- [183] Scrivener K.L., Nonat A., *Hydration of cementitious materials, present and future*, Cement and Concrete Research, 41(7), 651–665, 2011, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>.
- [184] Seraj S., Cano R., Ferron R.D., Juenger M.C., *The role of particle size on the performance of pumice as a supplementary cementitious material*, Cement and Concrete Composites, 80, 135–142, 2017, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2017.03.009>.
- [185] Shangraw R., Grim W., Mattocks A., *An equation for non-Newtonian flow*, Transactions of The Society of Rheology, 5, 247, 1961, cyt. za: [125, 157].
- [186] Sisko A., *The flow of lubricating greases*, Industrial & Engineering Chemistry, 50(12), 1789–1792, 1958, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie50588a042>.
- [187] Skelland A.H.P., *Non-newtonian flow and heat transfer*, Journal of Applied Polymer Science, 11(9), 1822–1823, 1967, ISSN 1097-4628, URL <http://dx.doi.org/10.1002/app.1967.070110920>, cyt. za: [104].
- [188] Sonntag R.C., Russel W.B., *Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. I. Shear experiments*, Journal of Colloid And Interface Science, 113(2), 399–413, 1986, ISSN 00219797, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90175-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(86)90175-X).
- [189] Soutsos M., Hatzitheodorou A., Kanavaris F., Kwasny J., *Effect of temperature on the strength development of mortar mixes with GGBS and fly ash*, Magazine of Concrete Research, 69(15), 787–801, 2017, ISSN 0024-9831, URL <http://dx.doi.org/10.1680/jmacr.16.00268>.
- [190] Soutsos M., Hatzitheodorou A., Kwasny J., Kanavaris F., *Effect of in situ temperature on the early age strength development of concretes with supplementary cementitious materials*, Construction and Building Materials, 103(January), 105–116, 2016, ISSN 09500618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.034>.
- [191] Struble L.J., Lei W.G., *Rheological changes associated with setting of cement paste*, Advanced Cement Based Materials, 2(6), 224–230, 1995, ISSN 1065-7355, URL [http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355\(95\)90041-1](http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355(95)90041-1).
- [192] Talero R., Pedrajas C., González M., Aramburo C., Blázquez A., Rahhal V., *Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: Rheological behaviour of their fresh cement pastes*, Construction and Building Materials, 151, 939–949, 2017, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.06.006>.
- [193] Tattersall G.H., Banfill P.F.G., *The rheology of fresh concrete*, Pitman Advanced Publishing Program, 1983, ISBN 9780273085584.

- [194] Thomas J.J., Rothstein D., Jennings H.M., Christensen B.J., *Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, 33(12), 2037–2047, 2003, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00224-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00224-2).
- [195] Tiu C., Boger D.V., *COMPLETE RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF TIME-DEPENDENT FOOD PRODUCTS*, Journal of Texture Studies, 5(3), 329–338, 1974, ISSN 0022-4901, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.1974.tb01439.x>.
- [196] Tydlitát V., Matas T., Černý R., *Effect of w/c and temperature on the early-stage hydration heat development in Portland-limestone cement*, Construction and Building Materials, 50, 140–147, 2014, ISSN 09500618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.020>.
- [197] Uchikawa H., Uchida S., Ogawa K., *Influence of the properties of fly ash on the fluidity and structure of fly ash cement paste*, Int. Symp. Use PFA Concrete, 83–94, 1982.
- [198] Van Kessel T., Blom C., *Rheology of cohesive sediments: comparison between a natural and an artificial mud*, Journal of Hydraulic Research, 36(4), 591–612, 1998, ISSN 0022-1686, URL <http://dx.doi.org/10.1080/00221689809498611>.
- [199] Vance K., Kumar A., Sant G., Neithalath N., *The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash*, Cement and Concrete Research, 52, 196–207, 2013, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.07.007>.
- [200] Vance K., Sant G., Neithalath N., *The rheology of cementitious suspensions: A closer look at experimental parameters and property determination using common rheological models*, Cement and Concrete Composites, 59, 38–48, 2015, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2015.03.001>.
- [201] Vanhove Y., Helnan-Moussa B., Wirquin E., Petit J., *Evaluation of the Cement Paste Thixotropy*, The 6th International Symposium on Cement and Concrete/Canmet ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development, China, 2006.
- [202] Verbeck G., Helmuth R., *Structures and physical properties of cement paste*, 5th Int. Congress Cement Chemistry, 1–44, Tokyo, Japan, 1969, cyt. za: [110].
- [203] Vikan H., Justnes H., *Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone*, Cement and Concrete Research, 37(11), 1512 – 1517, 2007, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.012>.
- [204] Vladu C.M., Hall C., Maitland G.C., *Flow properties of freshly prepared ettringite suspensions in water at 25Å°C*, Journal of Colloid and Interface Science, 294(2), 466–472, 2006, ISSN 0021-9797, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.07.052>.
- [205] Vom Berg W., *Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes*, Magazine of Concrete Research, 31(109), 211–216, 1979, <https://doi.org/10.1680/macrc.1979.31.109.211>, URL <http://dx.doi.org/10.1680/macrc.1979.31.109.211>, cyt. za: [12].
- [206] W. Dean S., Al-Martini S., Nehdi M., *Effect of chemical admixtures on rheology of cement paste at high temperature*, 4, 2007.

- [207] Wallevik J.E., *Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown*, Cement and Concrete Research, 39(1), 14–29, 2009, ISSN 00088846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.001>.
- [208] Wang Q., Shi M., Wang D., *Influence of elevated curing temperature on the properties of cement paste and concrete at the same hydration degree*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 32(6), 1344–1351, 2017, ISSN 1000-2413, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-017-1751-2>.
- [209] Wang Q., Wang J., xiang Lv C., you Cui X., yu Li S., Wang X., *Rheological behavior of fresh cement pastes with a graphene oxide additive*, New Carbon Materials, 31(6), 574 – 584, 2016, ISSN 1872-5805, URL [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(16\)60033-1](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5805(16)60033-1).
- [210] Weltman R.N., *Breakdown of thixotropic structure as a function of time*, Journal Applied Physics, 14, 343–350, 1943, cyt. za: [20].
- [211] Wilkinson W., *Ciecze nienewtonowskie*, WNT, Warszawa, 1 wyd., 1963.
- [212] Williams D.A., Saak A.W., Jennings H.M., *The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste*, Cement and Concrete Research, 29(9), 1491 – 1496, 1999, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00124-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00124-6).
- [213] Williamson R., *The flow of pseudoplastic materials*, Industrial & Engineering Chemistry, 21, 108, 1929, cyt. za: [157].
- [214] Yahia A., *Shear-thickening behavior of high-performance cement grouts – Influencing mix-design parameters*, Cement and Concrete Research, 41(3), 230 – 235, 2011, ISSN 0008-8846, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.004>.
- [215] Yahia A., Khayat K., *Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout*, Cement and Concrete Research, 31(5), 731–738, 2001, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00476-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00476-8).
- [216] Yahia A., Khayat K.H., *Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture*, Materials and Structures, 36(6), 402–412, 2003, ISSN 1359-5997, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02481066>.
- [217] Yahia A., Tanimura M., *Rheology of belite-cement – Effect of w-c and high-range water-reducer type*, Construction and Building Materials, 88, 169–174, 2015, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.03.029>.
- [218] Yang M., Jennings H., *Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste*, Advanced Cement Based Materials, 2(2), 70 – 78, 1995, ISSN 1065-7355, URL [http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355\(95\)90027-6](http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355(95)90027-6).
- [219] Yuan B., Yang Y., Tang X., Xie Y., *A starting pressure prediction of thixotropic cement slurry: Theory, model and example*, Journal of Petroleum Science and Engineering, 133, 108–113, 2015, ISSN 09204105, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.06.005>.
- [220] Yuan Q., Zhou D., Li B., Huang H., Shi C., *Effect of mineral admixtures on the structural build-up of cement paste*, Construction and Building Materials, 160, 117–126, 2018, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.11.050>.

- [221] Zhang M.H., Sisomphon K., Ng T.S., Sun D.J., *Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes*, Construction and Building Materials, 24(9), 1700–1707, 2010, ISSN 0950-0618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.02.021>.
- [222] Zhang T., Shang S., Yin F., Aishah A., Salmiah A., Ooi T., *Adsorptive behavior of surfactants on surface of portland cement*, Cement and Concrete Research, 31(7), 1009 – 1015, 2001, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00511-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00511-7).
- [223] Zhang X., Han J., *The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste*, Cement and Concrete Research, 30(5), 827 – 830, 2000, ISSN 0008-8846, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00236-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00236-2).
- [224] Zhang Y., Zhang X., *Research on effect of limestone and gypsum on C3A, C3S and PC clinker system*, Construction and Building Materials, 22(8), 1634–1642, 2008, ISSN 09500618, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.06.013>.
- [225] Zhao C., Zhao Q., Zhang Y., Zhou M., *The Effect of Gum Arabic on the Dispersion of Cement Pastes*, Proceedings of the 11th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), 483–494, Springer New York, 2015, ISBN 9783319139487, URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-13948-7>.
- [226] Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker S., Figi R., Gauckler L., *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts*, Cement and Concrete Composites, 31(3), 153–162, 2009, ISSN 0958-9465, URL <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2009.01.005>.

Normy

- [N1] PN-EN 206:2014: *Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*,
- [N2] PN-EN 196-1:2016: *Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*,
- [N3] PN-EN 197-1:2012: *Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*,
- [N4] PN-EN 934-1:2009: *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Część 1: Wymagania podstawowe*,
- [N5] PN-EN 934-2+A1:2012: *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Część 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie*,
- [N6] PN-EN 196-6:2011: *Metody badania cementu – Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia*,
- [N7] PN-EN 932-1:1999: *Badania podstawowych właściwości kruszyw – Metody pobierania próbek*,
- [N8] PN-EN 932-2:2001: *Badania podstawowych właściwości kruszyw – Metody pomniejszania próbek laboratoryjnych*,
- [N9] PN-EN 933-1:2012: *Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 1: Oznaczanie składu ziarnowego – Metoda przesiewania*,
- [N10] PN-EN 933-4:2008: *Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 4: Oznaczanie kształtu ziarn – Wskaźnik kształtu*,
- [N11] PN-EN 1097-3:2000: *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości*,
- [N12] PN-EN 1097-6:2013: *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości*,
- [N13] PN-EN 12350-2:2011: *Badania mieszanki betonowej – Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka*,
- [N14] PN-EN 12350-3:2011: *Badania mieszanki betonowej – Część 3: Badanie konsystencji metodą VeBe*,
- [N15] PN-EN 12350-5:2011: *Badania mieszanki betonowej – Część 5: Badanie konsystencji metodą stolika rozplywowego*,
- [N16] PN-EN 12350-6:2011: *Badania mieszanki betonowej – Część 6: Gęstość*,
- [N17] PN-EN 12350-7:2011: *Badania mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza – Metody ciśnieniowe*,

- [N18] PN-EN 12390-1:2011: *Badania betonu – Część 1: Kształt, wymiary i inne wymagania dotyczące próbek do badań i form,*
- [N19] PN-EN 12390-2:2011: *Badania betonu – Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych,*
- [N20] PN-EN 12390-3:2011: *Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań*
- [N21] PN-EN 12390-7:2011: *Badania betonu – Część 7: Gęstość betonu,*
- [N22] PN-EN 12390-8:2011: *Badania betonu – Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem,*
- [N23] PKN-CEN/TS 12390-9:2007: *Testing hardened concrete – Part 9: Freeze-thaw resistance – Scaling (zastąpiona przez PKN-CEN/TS 12390-9:2017),*
- [N24] PN-B-06250:1988: *Beton zwykły,*
- [N25] PN-B-04500:1985: *Zaprawy budowlane. Badanie cech fizycznych i wytrzymałościowych,*
- [N26] ACI 305.1-06: *Specification for Hot Weather Concreting An ACI Standard,*
- [N27] SS 13 72 44:1995: *Concrete testing – Hardened concrete – Scaling at freezing, Swedish Standard,*

Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych oraz właściwości użytkowe betonu

słowa kluczowe: reologia, tiksotropia, zaczyn cementowy, beton, temperatura

Streszczenie

Rozprawa doktorska dotyczy zagadnień wpływu temperatury na właściwości reologiczne zaczynów cementowych oraz właściwości mieszanek betonowych i stwardniałego betonu. W pracy wykonano badania właściwości reologicznych (w tym tiksotropii) zaczynów cementowych przygotowanych w temperaturze 15°C , 20°C , 25°C i 30°C . Wykonano również badania wpływu temperatury na właściwości świeżej mieszanki betonowej (konsystencja, zawartość powietrza, gęstość) i stwardniałego betonu (gęstość, nasiąkliwość, głębokość penetracji wody pod ciśnieniem, wytrzymałość na ściskanie, mrozoodporność). Badane betony przygotowano i pielęgnowano w temperaturach 12°C , 20°C i 30°C .

Stwierdzono, że temperatura ma istotny wpływ na właściwości reologiczne zaczynów cementowych w zależności od obecności superplastyfikatora. Granica płynięcia zaczynów cementowych z różnych cementów bez udziału superplastyfikatora generalnie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, a lepkość plastyczna rośnie lub pozostaje na stałym poziomie. Natomiast w zaczynach cementowych z dodatkiem superplastyfikatora, lepkość plastyczna pozostaje na stałym poziomie lub nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury badania. Ponadto właściwości reologiczne zaczynów zależą od rodzaju cementu i czasu.

Szczególną uwagę zwrócono na zjawisko tiksotropii w zaczynach cementowych. W pracy po raz pierwszy, zaproponowano wykorzystanie metody wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania oraz modelu Kembłowskiego i Petery, do badania zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych. Zastosowanie tej metody i odpowiedniego modelu reologicznego pozwoliło na wyeliminowanie wpływu warunków pomiaru w ocenie zjawiska tiksotropii w zaczynach cementowych. Przeprowadzone badania wykazały, że temperatura ma istotny wpływ na wartość pola pętli histerezy.

Badania wpływu temperatury na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu wysokowartościowego wykazały, że wzrost temperatury od 12°C do 30°C , powoduje pogorszenie urabialności mieszanki betonowej. Obniżenie temperatury mieszanki betonowej do 12°C powoduje zmniejszenie wytrzymałości początkowej na ściskanie betonu (do 28 dni), i jej wzrost w późniejszym czasie, w porównaniu do wytrzymałości w wyższych temperaturach (20°C , 30°C i 40°C). Stwierdzono, że temperatura $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ jest najbardziej pożądaną temperaturą do pielęgnacji mieszanki betonowej i stwardniałego betonu. Mieszanka betonowa, w tej temperaturze, zachowuje odpowiednią urabialność, a stwardniały beton uzyskuje największą wytrzymałość na ściskanie i charakteryzuje się dużą trwałością.

Influence of temperature on rheological properties of cement pastes and properties of concrete

key words: rheology, thixotropy, cement paste, concrete, temperature

Abstract

This Ph.D. thesis deals with the impact of ambient temperature on the rheological properties of cement pastes as well as the properties of concrete mixes and hardened concrete. This study involved testing the rheological properties (including thixotropy) of cement pastes prepared at 15°C , 20°C , 25°C and 30°C . Also, the influence of temperature on the properties of a fresh concrete mix (e.g. consistency, air content and density) and hardened concrete (e.g. density, water absorption, water permeability, compressive strength and freeze-thaw resistance) was studied. The tested concretes were prepared and cured at temperatures of 12°C , 20°C and 30°C .

It was found that the temperature had a significant impact on the rheological properties of the cement pastes, depending on the presence of the superplasticizer. The yield value for the different cement pastes without a superplasticizer generally increased with the temperature, and the plastic viscosity increased or remained constant. However, in cement pastes with superplasticizer, the plastic viscosity remained constant or slightly decreased with an increase in the temperature. However, time is the factor that had the greatest impact on the increase in the rheological parameters. In addition, the rheological properties of cement pastes depend on the type of binder and time.

Particular attention was paid to the phenomenon of thixotropy in the cement pastes. In this work, the method of multiple step changes in the shear rate and the Kembłowski and Petera models were used for the first time to investigate the phenomenon of thixotropy in cement pastes. The application of this method and the appropriate rheological model allowed the elimination of the influence of measurement conditions in the evaluation of the phenomenon of thixotropy in cement pastes. The tests showed that the temperature had a significant impact on the value of the hysteresis loop area.

Studies of the influence of temperature on the properties of concrete mixes and hardened high-performance concrete showed that an increase in temperature from 12°C to 30°C resulted in a loss of workability in the concrete mix. A decrease in the temperature of the concrete mixture to 12°C resulted in a reduction of the early age compressive strength of the concrete (up to 28 days), and its increase in later time, compared to the higher curing temperatures (20°C , 30°C and 40°C). It was found that the temperature of $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ was the most desirable temperature for the concrete mix and hardened concrete. The concrete mix at this temperature remained workable. The hardened concrete achieved the highest compressive strength and was characterized by a high durability.

Spis rysunków

1.1	Ilościowe zmiany składu fazowego zaczynu cementowego [128]	12
1.2	Tworzenie się ettringitu na ziarnach C_3A [75]	13
1.3	Schemat tworzenia się zhydratyzowanych struktur w czasie wiązania zaczynów cementowych w zależności od reaktywności C_3A i zawartości siarczanów w roztworze [128]	14
1.4	Schemat modelu zaczynu cementowego w stanie sflokulowanym [127]	16
1.5	Schemat modelu zaczynu cementowego opracowany przez Tattersalla i Banfilla [193]	17
1.6	Schemat prostego ścinania [47]	18
1.7	Podstawowe charakterystyki reologiczne: (a) ciało doskonale sprężyste Hooke'a; (b) ciało doskonale plastyczne St. Venanta; (c) ciało doskonale lepkie Newtona [47]	19
1.8	Ogólny podział płynów ze względu na właściwości reologiczne [73]	20
1.9	Krzywe płynięcia płynów reostabilnych: niewykazujące granicy płynięcia: 1 - płyn newtonowski, 2 - płyn rozrzedzany ścinaniem, 3 - płyn zagęszczany ścinaniem; wykazujące granicę płynięcia: 4 - płyn plastycznolepki, 5, 6 - nieliniowe płyny plastycznolepki [38, 73]	20
1.10	Krzywe płynięcia płynów reoniestabilnych (a) tiksotropia; (b) antytiksotropia; (c) reopeksja; (d) antyreopeksja; (e) tiksotropo-reopeksja; (f) antyreopeksjo-antytiksotropia; (g) tiksotropo-antytiksotropia; (h) antyreopeksjo-reopeksja [180]	21
1.11	Związek uogólnionego modelu Szulmana z innymi matematycznymi modelami reologicznymi płynów reostabilnych [104]	24
1.12	Wartość granicy płynięcia obliczonej przy wykorzystaniu różnych modeli reologicznych dla zaczynów cementowych z różnymi dodatkami mineralnymi, przy różnym stosunku w/s . Badania w rometrze rotacyjnym: (a) o współosiowych cylindrach; (b) mieszadło łopatkowe-cylinder [146]	27
1.13	Korelacje pomiędzy granicą płynięcia wyznaczoną wg modelu Bingham'a, a wyznaczoną wg modeli: Zmodyfikowanego modelu Bingham'a, Herschela-Bulkley'a i Cassona, dla zaczynu cementowego poddanego badaniu w rometrze: (a) o współosiowych cylindrach; (b) mieszadło łopatkowe-cylinder; (c) płytka-płytką gładką; (d) płytka-płytką ząbkowana [172]	28

1.14	Wpływ stosunku w/c na granicę płynięcia zaczynów cementowych (dane różnych autorów) [193]	30
1.15	Wpływ stosunku w/c na lepkość plastyczną zaczynów cementowych (dane różnych autorów) [193]	31
1.16	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych wykonanych z cementu portlandzkiego, przy różnym stosunku w/c i dodatku superplastyfikatora na bazie: (a) eteru polikarboksyowego (<i>PCE</i>); (b) sulfonianu polinaftalenowego (<i>PNS</i>) [214]	31
1.17	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych wykonanych z cementu o niskim cieple hydratacji, przy różnym stosunku w/c i dodatku superplastyfikatora na bazie: (a) eteru polikarboksyowego (<i>PCE</i>); (b) sulfonianu polinaftalenowego (<i>PNS</i>) [214]	32
1.18	Wpływ upakowania ziaren cementu na ilość pustek powietrza w zaczynie cementowym [36]	34
1.19	Wpływ stosunku w/c , przy różnym upakowaniu ziaren cementu, na wartość: (a) granicy płynięcia; (b) lepkości pozornej [36]	34
1.20	Wpływ grubości warstwy wody na ziarnach cementu, przy różnym ich upakowaniu, na wartość: (a) granicy płynięcia; (b) lepkości pozornej [36]	35
1.21	Wpływ różnych metod przygotowania próbki na właściwości reologiczne [82]	36
1.22	Wpływ sposobu przygotowania próbki na: (a) lepkość plastyczną; (b) pole powierzchni pętli histerezy [212]	38
1.23	Wpływ czasu dodania superplastyfikatora na: (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną [7]	39
1.24	Wpływ czasu dodania superplastyfikatora dla dwóch różnych zaczynów cementowych w zależności od stosunku wody do spoiwa (w/s) na: (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną [6]	39
1.25	Wpływ cementu z różnych dostaw tego samego producenta, na wartość granicy płynięcia i lepkość plastyczną zaczynów cementowych z dodatkiem superplastyfikatora do wody [6]	40
1.26	Wpływ ciśnienia na (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną zaczynów cementowych [108]	40
1.27	Wpływ popiołów lotnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [158]	42
1.28	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych zawierających 20% popiołów lotnych ze spalania w kotłach fluidalnych (a) bez udziału superplastyfikatora; (b) z udziałem superplastyfikatora [76]	43
1.29	Wpływ pyłu krzemionkowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [158]	43
1.30	Wpływ granulowanego żużla wielkopieczowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [158]	44
1.31	Wpływ: (a) rozmiaru wielkości cząstek wapienia i (b) ilości wapienia w zaczynie na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [199]	45

1.32	Wpływ mączki wapiennej na: (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną zaczynów cementowych [145]	45
1.33	Wpływ mączki wapiennej i 10% mas. pyłu krzemionkowego na (a) granicę płynięcia; (b) lepkość plastyczną zaczynów cementowych [145]	46
1.34	Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia zaczynów z dodatkiem popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego w porównaniu do zaczynu bez dodatków [6]	46
1.35	Wpływ różnych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych w zależności od stosowanego sposobu mieszania [58]	47
1.36	Parametry reologiczne modelu Bingham'a przy różnej ilości ultra-drobnego dodatku w zaczynie cementowym [103]	48
1.37	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z dodatkiem pumeksu [184]	48
1.38	Wpływ różnych superplastyfikatorów polikarboksylianowych na granicę płynięcia i lepkość plastyczną zaczynu cementowego [6]	53
1.39	Wpływ rodzaju superplastyfikatora na wartość granicy płynięcia zaczynu cementowego [32]	54
1.40	Związek pomiędzy: (a) granicą płynięcia; (b) lepkością plastyczną, a wartością rozplwy dla badanego zaczynu cementowego [39]	55
1.41	Wpływ zmienności (a) składników mieszanki betonowej i (b) kruszyw na parametry reologiczne mieszanki betonowej [13]	56
1.42	Wpływ redukcji wody, uzyskanej przez dodanie superplastyfikatora do mieszanki betonowej na jej właściwości reologiczne [13]	56
1.43	Wpływ różnych superplastyfikatorów na granicę płynięcia i lepkość plastyczną [13]	57
2.1	Zmiana lepkości pozornej zaczynu cementowego z różną ilością dodatku mineralnego, przy różnej szybkości ścinania: (a) $5 s^{-1}$; (b) $50 s^{-1}$ [225]	59
2.2	Zmiana lepkości pozornej podczas ścinania, po krótkim i długim czasie spoczynku płynu [150]	60
2.3	Uzyskany stan równowagi, w zależności od szybkości ścinania [119]	60
2.4	Mikrostruktura i krzywe płynięcia sflokulowanej zawiesiny [16]	61
2.5	Krzywe płynięcia płynu tiksotropowego podczas: (a) niszczenia struktury; (b) odbudowy struktury [46]	62
2.6	Test pętli histerezy: (a) historia ścinania; (b) schemat odpowiedzi płynu tiksotropowego na zadaną szybkość ścinania [14]	63
2.7	Pętla histerezy uzyskana podczas badań reologicznych zaczynu cementowego [160]	64
2.8	Test pętli histerezy: (a) historia ścinania; (b) pętla histerezy płynu tiksotropowego, otrzymana w wyniku historii ścinania (a) [47]	65
2.9	Test pętli histerezy: (a) historia ścinania; (b) pole pętli histerezy [220]	65
2.10	Możliwy kształt pętli histerezy [141]	66

2.11	Kształt pętli histerezy krzywej płynięcia zaczynu cementowego w zależności od czasu trwania badania: (a) 2 minuty; (b, c) od 2 minut do 36 minut; (d) 36 minut [12]	67
2.12	Niszczenie struktury tiksotropowej i sposób wyznaczenia współczynnika chro-notiksotropii [90]	68
2.13	Niszczenie struktury tiksotropowej i sposób wyznaczenia współczynnika mobilotiksotropii [90, 211]	69
2.14	Metoda skoku zmiany szybkości (a) algorytm zmian szybkości ścinania; (b) zmiany lepkości płynu tiksotropowego w wyniku zmian szybkości ścinania wg algorytmu [47]	71
2.15	Odpowiedź gliny na badanie skokowej zmiany szybkości ścinania [198]	72
2.16	Różne typy reakcji płynu tiksotropowego na nagłe zmiany naprężenia ścinającego [141]	72
2.17	Odpowiedź płynu tiksotropowego na złożoną historię ścinania [141]	73
2.18	Kształt wykresu dla płynu: (a) Newtonowskiego; (b) słabo tiksotropowego; (c) silnie tiksotropowego, według autorów [62]	74
2.19	Algorytm szybkości ścinania [192]	75
2.20	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z: (a) cementu oznaczonego C1 bez i z dodatkiem mineralnym; (b) cementu oznaczonego C2 bez i z dodatkiem mineralnym [192]	75
2.21	Wykres poglądowy wyznaczania statycznej i dynamicznej granicy płynięcia [90]	77
2.22	Powstawanie pętli histerezy w płynach binghamowskich, które wykazują zjawisko tiksotropii [12]	78
3.1	Stopień hydratacji alitu w funkcji czasu dla: (a) cementu portlandzkiego odpornego na siarczany; (b) cementu portlandzkiego [51]	83
3.2	SEM cementu portlandzkiego odpornego na siarczany, po jednym roku, pielęgnowanego w temperaturze: (a) 10°C; (b) 60°C [51]	84
3.3	SEM cementu portlandzkiego, po jednym roku, pielęgnowanego w temperaturze: (a) 10°C; (b) 60°C [51]	84
3.4	Schematyczne przedstawienie rozmieszczenia fazy C – S – H: (a) w niskiej temperaturze; (b) w wysokiej temperaturze [64]	85
3.5	Porowatość kapilarna zaczynu cementowego pielęgnowanego w różnych temperaturach [64]	85
3.6	Rozkład wielkości porów zaczynu cementowego w trzech różnych temperaturach [208]	86
3.7	Porównanie wytrzymałości na ściskanie w czasie, zaczynu z cementu bez i z dodatkiem granulowanego żużla, pielęgnowanego w temperaturze 10°C, 30°C i 60°C [53]	87

3.8	Procent przereagowanego żużla w funkcji czasu dla zaczynów cementowych z dodatkiem żużla, o zawartości 97% fazy szklistej [49]	88
3.9	Porowatość zaczynu cementowego pielęgowanego w temperaturze 20°C przez około 10 lat i zaczynu pielęgowanego przez około 30 dni w temperaturze 25°C, a następnie ponad 8 lat w temperaturze 85°C i przez 1,5 roku w temperaturze 20°C [159]	89
3.10	Wykres zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla zaczynów cementowych bez i z udziałem superplastyfikatora w temperaturze 20°C, 35°C, 45°C i 55°C: (a) bez dodatku; (b) z dodatkiem 10% pyłu krzemionkowego [88]	90
3.11	Krzywe płynięcia zaczynu cementowego zawierającego 1% superplastyfikatora w temperaturze 20°C i 35°C [80]	91
3.12	Wpływ temperatury i rodzaju superplastyfikatora na granicę płynięcia zaczynu cementowego, po czasie 110 minut [144]	91
3.13	Punkt nasycenia dla superplastyfikatora na bazie eteru polikarboksyłanowego o: (a) większej gęstości; (b) mniejszej gęstości [182]	92
3.14	Krzywe płynięcia zaczynu cementowego z dodatkiem 0,3% superplastyfikatora polikarboksyłanowego, badanego w różnych temperaturach [57]	92
3.15	Wodozadržność cementu w różnych temperaturach w obecności różnej ilości superplastyfikatora: (a) PCE; (b) SNF; (c) SMF; (d) LS [96]	93
3.16	Normogram do oceny szybkości parowania wody z powierzchni betonu [N26]	95
3.17	Wpływ temperatury na: (a) wartość penetracji igłą Vicata; (b) stopień zagęszczenia kruszywa 0/5 mm w stosunku do wilgoci zawartej w kruszywie [154] .	96
3.18	Właściwości kruszyw i zapraw w zależności od temperatury otoczenia [154] .	96
3.19	Wpływ temperatury na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorem typu SNF [68]	97
3.20	Wartość opadu stożka mieszanki betonowej w funkcji temperatury [31]	97
3.21	Wpływ temperatury wykonania betonu na: (a) początek czasu wiązania; (b) koniec czasu wiązania cementu [31]	98
3.22	Wpływ temperatury betonu na konsystencję mieszanki betonowej badanej opadem stożka i wymaganą ilość wody do zmiany wartości opadu stożka [112] . .	99
3.23	Zmiany temperatury mieszanki betonowej w zależności od zawartości cementu, badanej w czasie początku i końca wiązania [135]	99
3.24	Wpływy temperatury pielęgnacji na wytrzymałość zapraw: (a) bez dodatków; (b) z granulowanym żużlem wielkopieczowym; (c) z popiołem lotnym [189] . .	100
3.25	Maksymalny wzrost temperatury zapraw cementowych w zależności od procentowego udziału dodatku popiołu lotnego klasy F i C w cemencie [18] . . .	101
3.26	Wpływ temperatury na wartość granicy płynięcia w czasie dla zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora [161]	102
4.1	Rozkład wielkości cząstek cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (CEM I) .	105

4.2	Rozkład wielkości cząstek cementu portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,5 R (<i>CEM II</i>)	106
4.3	Rozkład wielkości cząstek cementu hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA (<i>CEM III</i>)	106
4.4	Uziarnienie frakcji 0/2 kruszywa naturalnego żwirowego	109
4.5	Uziarnienie frakcji 2/8 kruszywa bazaltowego	109
4.6	Uziarnienie frakcji 8/16 kruszywa bazaltowego	110
4.7	Iteracyjna metoda komponowania stosu okruchowego kruszywa (opisana przez Kuczyńskiego) [28]	111
5.1	Stanowisko badawcze do badań reologicznych	113
5.2	Schemat geometrii rotora i cylindra w reometrze	114
5.3	Postępowanie przy wyznaczeniu parametrów reologicznych z wykorzystaniem modelu Binghama	115
5.4	Sposób postępowania przy wyznaczaniu pola pętli histerezy metodą trapezów	116
5.5	Schemat „A”, zmian szybkości ścinania stosowany w metodzie wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, wykorzystywany do wyznaczenia para- metrów modelu Kembłowskiego i Petery	117
5.6	Schemat „B” zmian szybkości ścinania stosowany w metodzie wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania, wykorzystywany do sprawdzenia popraw- ności obliczonych parametrów modelu Kembłowskiego i Petery	118
5.7	Równowagowa krzywa płynięcia	119
6.1	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (<i>CEM I</i>) w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C	125
6.2	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (<i>CEM I</i>) z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C; (c) 25°C i (d) 30°C	126
6.3	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego (<i>CEM II</i>) w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C	127
6.4	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlo- wego (<i>CEM II</i>) z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C; (c) 25°C i (d) 30°C	128
6.5	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu hutniczego (<i>CEM III</i>) w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C	129
6.6	Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z cementu hutniczego (<i>CEM III</i>) z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze: (a) 15°C; (b) 20°C; (c) 25°C i (d) 30°C	130

6.7	Wartość granicy płynięcia zaczynu cementowego z cementu: (a) CEM I 42,5 R; (b) CEM II/B-S 42,4 R; (c) CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, po czasie 10, 30 i 60 minut	131
6.8	Wartość lepkości plastycznej zaczynów cementowych z cementu: (a) CEM I 42,5 R; (b) CEM II/B-S 42,4 R; (c) CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, po czasie 10, 30 i 60 minut	132
6.9	Wartość granicy płynięcia zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,4 R, hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, badanego po czasie: (a) 10 min; (b) 30 min i (c) 60 min	135
6.10	Wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,4 R, hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, badanego po czasie: (a) 10 min; (b) 30 min i (c) 60 min	136
6.11	Wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z cementu: (a) CEM I 42,5 R; (b) CEM II/B-S 42,4 R; (c) CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA z dodatkiem superplastyfikatora w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C	138
6.12	Wartość lepkości plastycznej zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S 42,4 R, hutniczego CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA z dodatkiem superplastyfikatora, w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, badanego po czasie: (a) 10 min; (b) 30 min i (c) 60 min	139
6.13	Wartość pola pętli histerezy w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, zaczynu cementowego z cementu (a) portlandzkiego (<i>CEM I</i>); (b) portlandzkiego żuźlowego (<i>CEM II</i>) i (c) hutniczego (<i>CEM III</i>)	143
6.14	Wartość pola pętli histerezy w temperaturze 15°C, 20°C, 25°C i 30°C, zaczynu cementowego z cementu (a) portlandzkiego (<i>CEM I</i>); (b) portlandzkiego żuźlowego (<i>CEM II</i>) i (c) hutniczego (<i>CEM III</i>) z udziałem superplastyfikatora	144
6.15	Wartość pola pętli histerezy zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego (<i>CEM I</i>), portlandzkiego żuźlowego (<i>CEM II</i>), hutniczego (<i>CEM III</i>) bez i z dodatkiem superplastyfikatora, w temperaturze (a) 15°C, (b) 20°C, (c) 25°C i (d) 30°C	146
6.16	Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania, dla zaczynu cementowego bez superplastyfikatora, (a) procedura <i>I</i> ; (b) procedura <i>II</i>	147
6.17	Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania, dla zaczynu cementowego z udziałem superplastyfikatora, (a) procedura <i>I</i> ; (b) procedura <i>II</i>	147
6.18	Krzywe płynięcia zaczynu cementowego bez superplastyfikatora przy różnych wartościach parametru strukturalnego oraz równowagowa krzywa płynięcia .	148

6.19	Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania (wg schematu <i>B</i>), dla zaczynu cementowego badanego wg procedury <i>I</i> , (<i>a</i>) bez superplastyfikatora; (<i>b</i>) z udziałem superplastyfikatora	150
6.20	Dopasowanie modelu Kembłowskiego i Petery do wyników eksperymentalnych dla zaczynu cementowego bez superplastyfikatora, (<i>a</i>) procedura <i>I</i> ; (<i>b</i>) procedura <i>II</i>	150
6.21	Dopasowanie modelu Kembłowskiego i Petery do wyników eksperymentalnych dla zaczynu cementowego z superplastyfikatorem, (<i>a</i>) procedura <i>I</i> ; (<i>b</i>) procedura <i>II</i>	151
6.22	Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej metodą opadu stożka w zależności od temperatury i czasu wykonania badania	152
6.23	Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej metodą stolika rozpliwowego w zależności od temperatury i czasu wykonania badania	153
6.24	Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej metodą Vebe w zależności od temperatury i czasu wykonania badania	153
6.25	Wyniki badań zawartości powietrza w mieszance betonowej w zależności od temperatury i czasu	154
6.26	Nasiąkliwość próbek betonu w zależności od temperatury pielęgnacji betonu .	156
6.27	Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonów pielęgnowanych w temperaturach $12^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$ i $40^{\circ}C$	157
6.28	Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem w próbkach betonowych w zależności od temperatury pielęgnacji	158

Spis tablic

1.1	Skład fazowy klinkieru portlandzkiego [119]	10
1.2	Zawartości domieszek (% mas.) najczęściej występujących w fazach klinkierowych [119]	11
1.3	Matematyczne modele reologiczne opisujące zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla płynów reostabilnych [104]	25
1.4	Wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynów cementowych z cementów o różnej powierzchni właściwej [41]	33
1.5	Procedury mieszania wykorzystane do badań reologicznych [7]	37
1.6	Właściwości reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem pumeksu [184] .	48

1.7	Wartość lepkości ($Pa \cdot s$) zaczynów cementowych z popiołami lotnymi z różnymi domieszkami chemicznymi [149]	54
4.1	Skład chemiczny cementów ($\% \text{ mas.}$)	106
4.2	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a i gęstość cementów	107
4.3	Skład zapraw cementowych i ich konsystencja	108
4.4	Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zapraw cementowych, po 28 dniach, wykonanych z cementu CEM I 42,5 R zawierającego 10% mas. pyłu krzemionkowego	108
4.5	Właściwości fizyczne kruszywa	110
4.6	Skład mieszanki betonowej	112
4.7	Procedura mieszania składników mieszanki betonowej	112
6.1	Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego ($CEM I$) w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut	125
6.2	Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego ($CEM I$) z dodatkiem superplastyfikatora w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut	126
6.3	Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego ($CEM II$) w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut	127
6.4	Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego żuźlowego ($CEM II$) z dodatkiem superplastyfikatora w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut	128
6.5	Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu hutniczego ($CEM III$) w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut	129
6.6	Granica płynięcia i lepkość plastyczna zaczynów cementowych z cementu hutniczego ($CEM III$) z dodatkiem superplastyfikatora w różnych temperaturach, po czasie 10, 30 i 60 minut	130
6.7	Wartości pola pętli histerezy (Pa/s) dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego ($CEM I$), portlandzkiego żuźlowego ($CEM II$) i hutniczego ($CEM III$), badanych w różnych temperaturach	141
6.8	Wartości pola pętli histerezy (Pa/s) dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego ($CEM I$), portlandzkiego żuźlowego ($CEM II$) i hutniczego ($CEM III$) z dodatkiem superplastyfikatora, badanych w różnych temperaturach	141
6.9	Wartości parametrów reologicznych modelu Kembłowskiego i Petery przy zastosowaniu procedury I , dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego ($CEM I$) bez i z dodatkiem superplastyfikatora	149

6.10	Wartości parametrów reologicznych modelu Kembłowskiego i Petery przy zastosowaniu procedury <i>II</i> , dla zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego (<i>CEM I</i>) bez i z dodatkiem superplastyfikatora	149
6.11	Wpływ temperatury na gęstość mieszanki betonowej	155
6.12	Wpływ temperatury otoczenia na gęstość próbek betonu	155
6.13	Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie (MPa) próbek betonów pielęgnowanych w temperaturach $12^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$ i $40^{\circ}C$	156
6.14	Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odładzającej (3% <i>NaCl</i>), pielęgnowanego w temperaturze $12^{\circ}C$	158
6.15	Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odładzającej (3% <i>NaCl</i>), pielęgnowanego w temperaturze $20^{\circ}C$	159
6.16	Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odładzającej (3% <i>NaCl</i>), pielęgnowanego w temperaturze $30^{\circ}C$	159
6.17	Wyniki badań odporności próbek betonu na cykliczne zamrażanie i odmrażanie oznaczone metodą zwykłą	160