

**OCENA WPŁYWU TEMPERATURY
CZASU I KONCENTRACJI
NA CECHY REOLOGICZNE
PŁYNNYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH**

WOJCIECH KILIAN

**OCENA WPŁYWU TEMPERATURY
CZASU I KONCENTRACJI
NA CECHY REOLOGICZNE
PŁYNNYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH**



Wrocław 2008

Opiniodawca
prof. dr hab. inż. Mieczysław Król

Redaktor merytoryczny
dr hab. inż. Krzysztof Pulikowski

Opracowanie redakcyjne
mgr Elżbieta Winiarska-Grabosz

Korekta
Janina Szydłowska

Łamanie
Halina Sebzda

Projekt okładki
Teresa Chmura

Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu nr 560
Monografie LIV

© Copyright by Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław 2008

ISSN 1897-208X
ISSN 1898-1151
ISBN 978-83-60574-19-5

WYDAWNICTWO UNIwersytetu PRZYRODniczego WE WROcławIU

Redaktor Naczelny – prof. dr hab. Andrzej Kotecki
ul. Sopotka 23, 50-344 Wrocław, tel. 071 328-12-77
e-mail: wyd@up.wroc.pl

Nakład 100 + 16 egz. Ark. druk. 4,25
Druk i oprawa: Wydawnictwo Tekst Sp. z o.o.
ul. Kossaka 72, 85-307 Bydgoszcz

SPIS TREŚCI

Podstawowe oznaczenia i symbole użyte w pracy	7
1. WSTĘP	9
2. ZACZYŃ CEMENTOWY	11
2.1. Charakterystyka cementu i procesu hydratacji cementu	11
2.2. Charakterystyka zaczynów cementowych	13
2.3. Stan badań zaczynów cementowych	14
2.3.1. Charakterystyka reologiczna zaczynów cementowych	14
2.3.2. Cechy reologiczne zaczynów cementowych i mieszanek betonowych	17
2.3.3. Stan badań dotyczących wpływu temperatury na zachowanie zaczynów oraz innych ciał lepkoplastycznych	19
3. CEL, ZAKRES I METODYKA BADAŃ	21
3.1. Cel i zakres	21
3.2. Metodyka badań	21
3.2.1. Charakterystyka badanych cementów	21
3.2.1.1. Skład chemiczny i mineralny	21
3.2.1.2. Cechy fizyczne cementów	22
3.2.2. Charakterystyka badanych zaczynów cementowych	23
3.2.2.1. Badania prędkości sedimentacji zaczynów	23
3.2.2.2. Ocena koncentracji granicznej $C_{v,lim}$ badanych zaczynów na podstawie pomiarów lepkości w strefie zachowania newtonowskiego	24
3.2.2.3. Ocena koncentracji granicznej $C_{v,lim}$ na podstawie pomiarów cech reologicznych badanych zaczynów w strefie zachowania nienewtonowskiego	27
3.2.3. Określenie wpływu temperatury na czas wiązania i konsystencję zaczynów cementowych	27
3.2.4. Metodyka badań cech reologicznych zaczynów cementowych	29
3.2.4.1. Charakterystyka reometru użytego podczas badań	29
3.2.4.2. Przygotowanie próbki zaczynu do badań	29
3.2.4.3. Pomiar pseudokrzywej płynięcia $\tau_{R1} = f(G_p)$	30
3.2.4.4. Opracowanie danych pomiarowych	31
4. OCENA WPLYWU TEMPERATURY NA CZAS WIĄZANIA I NA KONSYSTENCJĘ ZACZYŃW CEMENTOWYCH	34
4.1. Ocena wpływu temperatury na konsystencję zaczynów	34
4.2. Ocena wpływu temperatury na czas wiązania zaczynów	37

5. BADANIA WPŁYWU CZASU I TEMPERATURY NA CECHY REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH.....	40
5.1. Ocena poprawności przyjętego modelu reologicznego	41
5.2. Zmienność wartości $\tau_{R1}(G_p)$ w funkcji czasu t dla różnych koncentracji C_v	41
5.3. Zmienność wartości $\tau_{R1}(G_p)$ w funkcji temperatury T dla różnych koncentracji C_v	46
5.4. Ocena zmienności parametrów k i n modelu DeWaele'a-Ostwalda – wprowadzenie	48
5.5. Ocena zmienności parametrów k i n modelu DeWaele'a-Ostwalda w funkcji czasu t i temperatury T dla zaczynów wykonanych z badanych cementów C-1 i C-2	48
5.6. Ocena wpływu koncentracji C_v na parametry reologiczne badanych zaczynów	51
5.7. Wstępna ocena strat energii podczas transportu pompowo-rurowego zaczynu cementowego o cechach ciała DeWaele'a-Ostwalda	57
6. WNIOSKI	61
7. PIŚMIENNICTWO.....	63

Podstawowe oznaczenia i symbole użyte w pracy

τ_{R1}	napężenie styczne na powierzchni cylindra ruchomego	[Pa]
τ_0	próg ścinania	[Pa]
t	czas (od zarobienia cementu wodą)	[min]
G	prędkość deformacji	[s ⁻¹]
G_p	pozorna prędkość deformacji	[s ⁻¹]
T	temperatura	[°C]
C_v	koncentracja objętościowa	[-]
C_s	koncentracja wagowa	[-]
t_{pw}	czas od zarobienia cementu do początku wiązania	[min]
t_{kw}	czas od zarobienia cementu do końca wiązania	[min]
k	współczynnik sztywności ciała DeWaele'a-Ostwalda	[Pa·s ⁿ]
n	liczba strukturalna ciała DeWaele'a-Ostwalda	[-]
Re	liczba Reynoldsa	[-]
Re_{gen}	uogólniona liczba Reynoldsa dla ciał nienewtonowskich	[-]
Re_O	uogólniona liczba Reynoldsa dla ciał Ostwalda	[-]
Re_B	uogólniona liczba Reynoldsa dla ciał Bingham	[-]
ρ_s	gęstość cząstek stałych	[kg·m ⁻³]
ρ_m	gęstość zaczynu	[kg·m ⁻³]
ρ	gęstość mieszaniny w transporcie rurowym	[kg·m ⁻³]

1. WSTĘP

Zaczyn cementowy pełni zasadniczą rolę w kształtowaniu właściwości betonu zarówno w stadium mieszanki betonowej, jak i betonu dojrzałego. Istnieje także szeroki obszar zastosowań zaczynu jako samodzielnego materiału, który obejmuje kilka głównych dziedzin. Wymienić tu należy iniekcje zaczynem cementowym wykonywane w celu uszczelnienia lub wzmocnienia elementów i konstrukcji budowlanych, iniekcje w celu wzmocnienia i stabilizacji podłoża gruntowego, w pracach fundamentowych i przy kotwieniu elementów w gruncie czy też w celu ochrony zbrojenia w elementach sprężanych kablobetonowych. Pokrewnym zagadnieniem jest transport pompowo-rurowy drobnoziarnistych zapraw cementowych, wytwarzanych lokalnie w agregatach tynkarskich i podawanych rurociągiem do miejsca wbudowania, oraz transport pompowo-rurowy mieszanek betonowych mimo istnienia istotnych różnic w ich składzie i reologicznym zachowaniu w stosunku do zaczynu cementowego. W tych procesach cechy reologiczne zaczynu mają decydujący wpływ na jakość, szybkość i komfort prowadzenia prac.

Podstawowe parametry determinujące zachowanie zaczynu cementowego i mieszanki betonowej na wszystkich etapach technologii robót to konsystencja i urabialność. Cechy te decydują nie tylko o jakości dojrzałego betonu lub zaczynu, ale przede wszystkim o jakości, kosztach i komforcie procesu wykonywania prac. Specyfika robót betonowych wymaga, by optymalna konsystencja i urabialność mieszanki betonowej były zachowane w możliwie długim przedziale czasu – od wykonania mieszanki betonowej w węźle betoniarskim, poprzez transport, do jej ułożenia i zagęszczenia w deskowaniach [59]. Z drugiej strony, czas – w którym mieszanka betonowa zachowuje cechy plastyczne, a więc użycie pojęć konsystencja i urabialność, jest właściwe do opisu jej stanu – ograniczony jest przez zjawiska chemiczne i fizyczne zachodzące w mieszance betonowej nieprzerwanie od chwili wymieszania składników. W niesprzyjających warunkach czas ten może być, w stosunku do wymagań technologicznych, za krótki (upały), w innych zaś zbyt długi (chłody) [62].

Zaczyn cementowy stanowi w mieszance betonowej fazę ciekłą. Powstaje on wskutek zarobienia cementu wodą, co inicjuje szereg skomplikowanych, współbieżnych i wzajemnie oddziałujących zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych zachodzących na styku cement-woda. Własności zaczynu zależą przede wszystkim od koncentracji zaczynu oraz od rodzaju, stopnia rozdrobnienia i składu chemicznego cementu. Wśród innych czynników mających wpływ na cechy reologiczne zaczynu cementowego należy podkreślić wpływ temperatury, gdyż czynnik ten zwykle pozostaje poza kontrolą. Zmiany temperatury mają z reguły charakter losowy, a ich wpływ może zostać skompensowany odpowiednimi zmianami w składzie mieszanki betonowej.

W opinii wielu badaczy [3, 33, 39, 58] pierwszym krokiem do określenia zachowania reologicznego mieszanki betonowej powinno być rozpoznanie cech fazy ciekłej, to jest zaczynu cementowego. Następnym zaś byłoby znalezienie związków pomiędzy zachowaniem zaczynu a zachowaniem mieszanki betonowej.

W niniejszej pracy autor skoncentrował się na opisie niezależnych od czasu ścinania cech reologicznych zaczynów cementowych płynących laminarnie podczas transportu rurowego od pompy do miejsca wbudowania. Mieszanina taka płynie jak ciecz o cechach nienewtonowskich, a jej ewentualne cechy tiksotropowe, występujące przy wyższych koncentracjach, są niszczone podczas mieszania zaczynu, transportu mieszanki betonowozem oraz wskutek pracy pompy podającej mieszaninę do miejsca wbudowania. Działanie tych czynników powoduje zniszczenie cech tiksotropowych. Długość instalacji do podawania pompowego zaczynów cementowych i mieszanek betonowych jest na tyle mała, że ryzyko odbudowy struktury na tej drodze praktycznie nie istnieje.

W niniejszej pracy autor formułuje tezę, że temperatura i czas mają istotny wpływ na reologiczne zachowanie się zaczynów cementowych. Wpływ ten jest wystarczająco duży, by optymalizacja składu zaczynów cementowych, zapraw i mieszanek betonowych ze względu na zmiany temperatury i upływ czasu od przygotowania mieszaniny do jej zastosowania była uzasadniona naukowo, technicznie i ekonomicznie.

2. ZACZYN CEMENTOWY

2.1. Charakterystyka cementu i procesu hydratacji cementu

Cement jest spoiwem hydraulicznym. Występuje on w postaci proszku barwy szarej, który po zarobieniu wodą ulega po pewnym czasie nieodwracalnemu twardnieniu. Głównym i najaktywniejszym chemicznie składnikiem cementu jest drobno zmielony klinkier portlandzki. Klinkier portlandzki powstaje przez wypalanie w piecach obrotowych wapienia, margla, gliny i niewielkiej ilości związków żelaza w temperaturze powyżej 1300°C. Najważniejsze minerały klinkieru portlandzkiego to: krzemian trójwapniowy C_3S zwany alitem, występujący w klinkierze w ilości 55÷65%, krzemian dwuwapniowy C_2S (belit) w ilości 15÷25%, glinian trójwapniowy C_3A w ilości 8÷12%, żelazoglinian czterowapniowy C_4AF w ilości 8÷12%, wolne wapno CaO i wolny tlenek magnezu MgO . Inne ewentualne składniki cementu to: gips, popioły lotne, pył krzemionkowy, żużel wielkopiecowy, kamień wapienny i pucolany. W normie PN-B-19701 „Cementy powszechnego użytku” wyróżniono cztery grupy cementów w zależności od rodzaju i ilości składnika głównego nieklinkierowego. Są to:

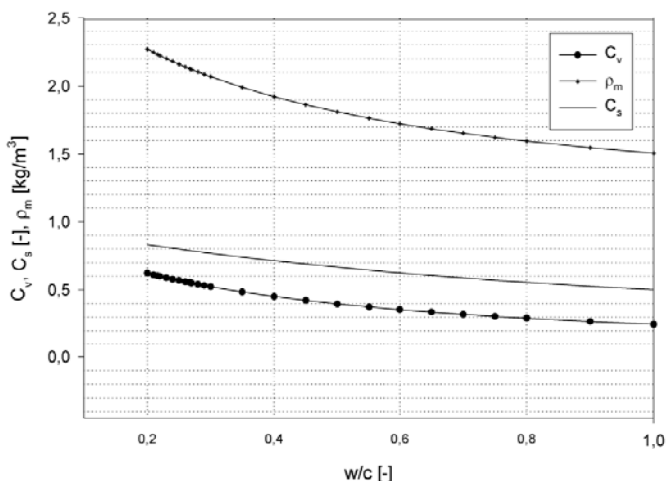
- CEM I: portlandzki bez dodatków,
- CEM II: portlandzki z dodatkami popiołów lotnych lub żużła wielkopiecowego w ilości 10÷35%,
- CEM III: hutniczy, z dodatkiem 60÷80% żużła wielkopiecowego,
- CEM IV: pucolanowy, z dodatkami pucolan w ilości 35÷55%.

Cementy typu CEM I, o największej zawartości klinkieru, bez dodatku składników mniej aktywnych, stanowią podstawowy typ cementu, reprezentujący cechy tego spoiwa w czystej postaci. Opisane w rozprawie badania przeprowadzono na cementach z tej grupy.

Dla oznaczenia związków chemicznych tworzących fazy klinkierowe użyto za Kurdowskim [33] skrótów: $CaO - C$; $SiO_2 - S$; $SO_3 - \bar{S}$; $Al_2O_3 - A$; $Fe_2O_3 - F$; $H_2O - H$. Zapis poszczególnych faz klinkierowych w rozprawie jest zgodny z podanym w pracy [33].

W badaniach zaczynów cementowych stosuje się pojęcie wskaźnika wodno-cementowego w/c , który oznacza stosunek masy wody do masy cementu w zaczynie. Zestawienie wartości w/c oraz odpowiadających im wartości C_v , C_s i ρ_m zaczynów, obliczonych na podstawie wartości ρ_s badanych cementów, przedstawiono na rysunku 1. Ze względu na pomijalnie małe różnice w wartościach C_v obliczonych dla każdego z cementów autor w dalszych analizach zawartych w niniejszej pracy powoływał się na wartości średnie C_v .

Proces hydratacji przebiega w kilku etapach. Są to: rozpuszczanie faz stałych, żelowanie, tworzenie roztworów przesyconych, tworzenie zarodków krystalizacji nowych faz, przenoszenie masy od substratów do produktów na drodze dyfuzji, wzrost kryształów produktów hydratacji [15, 26, 27, 33, 34, 39]. W płynnym zaczynie powstają obszary różniące się zarówno składem roztworu, jego stężeniem, jak i temperaturą. Dyfuzja substratów wraz z powstawaniem produktów hydratacji staje się utrudniona i zachodzi wolniej [33]. Prędkość i rodzaj zachodzących reakcji chemicznych w znaczący sposób zależy od temperatury i składu chemicznego mieszaniny [2, 11, 12, 35, 51, 60]. O wrażliwości procesu hydratacji świadczy fakt, że nawet sposób mieszania próbki może wpłynąć na jego przebieg [17, 33, 39, 54, 63].



Rys. 1. Relacje C_v , C_s , $\rho_m = f(w/c)$, dla średniej wartości $\rho_s = 3045$ [kg·m⁻³]
 Fig. 1. Relations C_v , C_s , $\rho_m = f(w/c)$, for mean value of $\rho_s = 3045$ [kg·m⁻³]

Zaczyn cementowy może być badany za pomocą wiskozymetrów rotacyjnych tylko wtedy, gdy posiada on cechy cieczy, a także jeżeli w ścinanej próbce występuje ścinanie proste (nie występują naprężenia normalne). Po rozpoczęciu wiązania cementu okres ten kończy się. Za koniec wiązania uważa się zgodnie z testem Vicata [50] moment uzyskania przez dojrzewający zaczyn wytrzymałości na ściskanie równej 3 MPa.

Jako że reakcja hydratacji cementu ma charakter egzotermiczny, do oceny prędkości jej przebiegu używane są często metody kalorymetryczne [2, 16, 22, 42, 53, 61, 64]. Polegają one na pomiarze strumienia cieplnego $Q(t)$ albo sumarycznej ilości wydzielonego w procesie hydratacji ciepła $W(t)$. Daymon, Kondo i Ueda zaproponowali podział okresu od zmieszania cementu z wodą do zakończenia procesu hydratacji na etapy o długości odpowiadającej charakterystycznym częściom krzywej kalorymetrycznej [39]. Podział ten zakłada, że po początkowym okresie o dużej dynamice następuje tzw. faza indukcji, w której przebieg reakcji chemicznych ulega spowolnieniu, a cechy reologiczne

zaczynu są w przybliżeniu stałe. W prowadzonych badaniach Mierzwa zakładał, że długość okresu, w którym wiązanie cementu nie wpływa na wyniki pomiarów viskozymetrycznych, wynosi $0,6 t_{pw}$ [39]. Jednak, jak wykazano w dalszej części pracy, w niektórych temperaturach również w fazie indukcji zachodzi zmienność cech, która nie powinna być pomijana. Podobną opinię wyraża Mierzwa w pracy [38].

Interesującą metodę badawczą zaproponowali Banfill, Carter i Weaver [1], którzy badali jednocześnie cechy reologiczne zaczynu w viskozymetrze oscylacyjnym i kinetykę wydzielania ciepła w kalorymetrze izotermicznym. Eksperymenty te przeprowadzono, niestety, tylko w jednej temperaturze $T = 20^{\circ}\text{C}$. Stwierdzono, że zmiany obserwowane w reologicznym zachowaniu zaczynu są współbieżne ze zmianami w strukturze zaczynu, spowodowanymi przebiegiem reakcji chemicznych oraz kinetyką wydzielania ciepła podczas hydratacji.

Escalante-Garcia i Sharp [11, 12] badali przebieg hydratacji cementów portlandzkich w próbkach pielęgnowanych w temperaturach $10\text{--}60^{\circ}\text{C}$, w okresie $1\text{--}360$ dni i stwierdzili istotną zależność stopnia hydratacji i wytrzymałości na ściskanie od temperatury. Zależność ta spowodowana jest wzrostem prędkości hydratacji czterech głównych faz klinkierowych jednocześnie ze wzrostem temperatury, przy czym najbardziej czuła okazała się faza C_3A , następnie fazy C_3S , C_2S i C_4AF .

W badaniach przeprowadzonych przez Lotchenbach z zespołem, a dotyczących wpływu temperatury w zakresie $5\text{--}50^{\circ}\text{C}$ na skład roztworu porowego, mikrostrukturę i rodzaj produktów hydratacji, stwierdzono, że w temperaturze 40°C i 50°C C-S-H ma większą gęstość, rozkład hydratów jest bardziej nierównomierny, rozmiary porów są większe, a ilość etryngitu zmniejsza się w stosunku do zaczynów hydratyzujących w temperaturze pokojowej. Zmiany w składzie chemicznym roztworu porowego odpowiadają szybszemu przebiegowi hydratacji w wyższej temperaturze. Jednak, po upływie 150 dni dojrzewania, skład roztworu porowego jest generalnie taki sam dla zaczynów dojrzewających w temperaturze 5 , 20 i 50°C [31].

Istnieje korelacja pomiędzy stanem zaczynu a prędkością rozchodzenia się w nim drgań ultradźwiękowych [31]. Obserwacja ta pozostaje w związku z rezultatami badań wykonanych przez D'Angelo i współpracowników, opisanymi w pracy [8]. Określili oni początek wiązania cementu jako moment, w którym poszczególne odseparowane skupiska krystalicznych hydratów łączą się w sieć obejmującą całą objętość zaczynu. Tłumaczy to skokową zmianę prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w takim ośrodku. Działanie ultradźwięków na świeży zaczyn może prowadzić do jego aktywacji, spowodowanej rozbięciem ewentualnych skupisk i odstonięciem powierzchni ziaren [4]. W podobny sposób oddziałuje na zaczyn rewibracja [5].

2.2. Charakterystyka zaczynów cementowych

Zaczyn cementowy jest mieszaniną ziaren cementu i wody. Ziarna cementu ze względu na swój powierzchniowy ładunek elektryczny mają skłonność do tworzenia aglomeratów także w stanie suchym. Aby zaczyn stanowił mieszaninę jednorodną, niezbędne jest jego mechaniczne mieszanie, które ma na celu oddzielenie cząstek cementu i zwilżenie ich powierzchni przez wodę [33, 39]. Struktura mieszaniny cementu i wody

zależy od koncentracji zaczynu, stopnia rozdrobnienia cementu i od sił działających pomiędzy ziarnami cementu i cząsteczkami wody. Siły te powodują tworzenie się w zaczynie skupisk o koncentracji większej niż średnia jego koncentracja. Przed rozpoczęciem wiązania ($t < t_{pw}$) zmiany lepkości zaczynu są stosunkowo niewielkie. Reakcje hydratacji faz klinkierowych, poprzez odkładanie hydratów na powierzchni ziaren, prowadzą do zmniejszania odległości między nimi i powodują wzrost lepkości zaczynu. Lepkość wzrasta też na skutek tworzenia się żelu minerałów na powierzchni ziaren cementu. Pierwsze struktury mikrokryształiczne hydratów CH i C-S-H zaczynają się tworzyć na przełomie etapu I i II [39]. Przełom ten wyznacza jednocześnie koniec okresu, w którym możliwe są badania reologiczne zaczynów. Moment ten skorelowany jest z wejściem zaczynu w stan przyjmowany jako początek wiązania. W aspekcie celu pracy zasadnicze znaczenie mają zjawiska zachodzące przed rozpoczęciem wiązania, a więc głównie rozpuszczanie i żelowanie faz, odkładanie wczesnych produktów hydratacji i powstawanie etryngitu $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ w reakcji C_3A z jonami SO_4^{2-} i Ca^{2+} . Dalszy przebieg hydratacji prowadzi ostatecznie do utworzenia sztywnej struktury krystalicznej, mogącej przenosić obciążenia mechaniczne.

2.3. Stan badań zaczynów cementowych

2.3.1. Charakterystyka reologiczna zaczynów cementowych

Określenie cech reologicznych cieczy polega na wyznaczeniu związku pomiędzy prędkością deformacji G a ścinającym naprężeniem stycznym τ w możliwie szerokim przedziale ruchu laminarnego. Dla uzyskania miarodajnych wyników niezbędne jest zapewnienie w badanej próbce jednorodnego pola naprężeń ścinających, tj. ścinania prostego, przy braku naprężeń normalnych. Badania reologiczne zaczynów cementowych prowadzone są zwykle w reometrach współosiowych, rzadko w rurowych. Schemat używanego w badaniach reometru rotacyjnego z ruchomym cylindrem wewnętrznym (typu Couette'a-Searla) i rozkład naprężeń w szczelinie reometru przedstawiono w pracy [44].

Uzyskanie jednorodnego pola naprężeń i wyeliminowanie efektów brzegowych podczas badania w reometrze współosiowym jest możliwe pod warunkiem zastosowania cylindrów pomiarowych, których geometria spełnia określone kryteria. Według Rudzińskiego [3] reometr rotacyjny do badania skoncentrowanych mieszanin powinien spełniać następujące warunki:

- szerokość szczeliny pomiędzy cylindrem wewnętrznym a zewnętrznym ma być równa co najmniej 10-krotnemu rozmiarowi największych cząstek fazy stałej;
- stosunek promieni cylindra zewnętrznego do wewnętrznego powinien być większy niż 1,2;
- stosunek wysokości cylindra wewnętrznego do jego promienia ma być nie mniejszy niż jeden.

Według Parzonki [44] szerokość szczeliny powinna być nawet 15 do 20 razy większa od rozmiaru największych cząstek badanej mieszaniny. Z kolei Mierzwa [39] na podstawie analizy prac Dimonda, Tattersalla i in. wskazał na celowość profilowania powierzchni bocznych cylindrów w celu ochrony przed poślizgiem badanej mieszaniny względem

ścian cylindra. Jako odpowiednią do badań zaczynów cementowych podaje on szerokość szczeliny równą około 1 mm, przy stosunku promienia cylindra zewnętrznego do wewnętrznego wynoszącym 1,05 do 1,10.

Wyznaczone za pomocą reometru pseudokrzywe płynięcia $\tau_{R1} = f(G_p)$ są z reguły aproksymowane za pomocą jednego z modeli reologicznych dla cieczy nienewtonowskich. Aby zastosowany model był użyteczny, musi spełniać następujące warunki [45]:

- cechy reologiczne badanego ciała nie powinny zależeć od czasu ścinania;
- wartości parametrów reologicznych występujących w równaniach modeli 2- i 3-parametrowych nie powinny zależeć od prędkości deformacji;
- wzór ogólny ma prowadzić w szczególnych przypadkach do wzorów prostszych.

Model De Waele'a-Ostwalda, o równaniu podanym niżej:

$$\tau = kG^n \quad (1)$$

posiada dwa parametry reologiczne: k i n . Poprzez umieszczenie parametru n w wykładniku potęgi prędkości deformacji G model (1) może służyć do aproksymacji nieliniowych krzywych płynięcia cieczy upłynniających się ($n < 1$) lub usztywniających się ($n > 1$) ze wzrostem prędkości deformacji. Dla wartości $n = 1$ model ulega uproszczeniu do modelu Newtona. Równanie (1) nie uwzględnia progu płynięcia τ_0 . Niedogodność tę można usunąć przez zastosowanie na przykład modelu Vočadli, opisanego wzorem:

$$\tau = (\tau_0^{1/n} + KG)^n \quad (2)$$

w którym K oznacza współczynnik sztywności, a n liczbę strukturalną. Parametr n przyjmuje dla ciał upłynniających się ze wzrostem prędkości deformacji wartości $n < 1$, a dla ciał sztywniejących ze wzrostem prędkości deformacji $n > 1$. Dla wartości $n = 1$ równanie (2) upraszcza się do modelu Binghama. Jeśli przyjmiemy równocześnie wartość $\tau_0 = 0$, to otrzymamy równanie opisujące model Newtona. Innym modelem trójparametrowym jest model Herschela-Bulkley'a:

$$\tau = \tau_0 + kG^n \quad (3)$$

W zakresie odpowiadającym zastosowaniom praktycznym zaczynów, to jest dla $C_v = 0,354 \pm 0,523$, ich cechy są dobrze opisywane przez modele nieliniowe, np. model De Waele'a-Ostwalda (1) lub Herschela-Bulkley'a (3). Do opisu płynięcia zaczynów cementowych stosowane są też bardziej skomplikowane modele nieliniowe trzy- i czteroparametrowe [36]. W niektórych pracach stosowany jest model Binghama [23].

Zależności $\tau_{R1} = f(G_p)$, wyznaczone dla ciał nienewtonowskich na podstawie pomiarów w wiskozymetrze rotacyjnym, określa się jako pseudokrzywe płynięcia. Mogą one zostać przekształcone w rzeczywiste krzywe płynięcia $\tau_{R1} = f(G)$ w sposób zależny od zastosowanego modelu reologicznego. Rozwiązania aproksymacji pseudokrzywych do krzywych rzeczywistych dla ciał Binghama i De Waele'a-Ostwalda podał Parzonka [44], a dla ciała Vočadli – Parzonka i Vočadlo [44].

W pracy [36] wykazano, że właściwości reologiczne zaczynu cementowego zależą nie tylko od jego składu, ale zmieniają się w zależności od rodzaju i szczegółowych cech geometrycznych używanych przyrządów pomiarowych. Autorzy analizowali wartości parametrów reologicznych obliczonych na podstawie krzywych płynięcia dla kilku wybranych modeli reologicznych. Pseudokrzywe płynięcia wyznaczano posługując się reometrem wyposażonym w układ płytka-płytko o powierzchni gładkiej i chropowatej,

układ współosiowych cylindrów oraz rotor skrzydełkowy. W badaniach wykazano dużą zmienność obliczonych wartości parametrów reologicznych w zależności od zastosowanego modelu reologicznego i układu pomiarowego. Stanowi to kolejną przesłankę do opracowania standardowej procedury, która mogłaby stanowić uniwersalną podstawę wymiany i analizy wyników otrzymanych w różnych ośrodkach badawczych.

Struble i Sun badali lepkość zaczynu cementowego w funkcji koncentracji [56]. Uzyskane przez nich wyniki wskazują, że zależność ta może być wyrażona równaniem Kriegera-Dougherty'ego, które opisuje lepkość zdyspergowanych zawiesin. W badaniach wykazano ponadto istotny wpływ dodatku plastyfikatora na zmniejszenie lepkości zawiesiny i zmniejszenie ilości oraz rozmiarów występujących w niej flokuł.

Podczas badania transportu rurowego mieszanin jednorodnych ważna jest znajomość koncentracji granicznej $C_{v,lim}$, oddzielającej reżim newtonowskiego i nienewtonowskiego zachowania się cieczy. W zakresie ruchu newtonowskiego wymiarowanie ruropciągów oparte jest na znajomości bezwymiarowego kryterium $\lambda(Re)$. W przypadku mieszanin nienewtonowskich należy stosować uogólnione kryterium $\lambda(Re_{gen})$. Wartość Re_{gen} należy wyznaczać każdorazowo w zależności od przyjętego modelu. Koncentracje zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych, wynikające głównie z potrzeby uzyskania odpowiedniej wytrzymałości dojrzałego materiału, odpowiadają nienewtonowskiemu zachowaniu tych mieszanin [43, 47, 55, 58]. Liniowe straty energii h_{str} w poziomym ruropciągu o średnicy D i długości L można wyznaczyć posługując się wzorem Darcy-Weisbacha:

$$h_{str} = \lambda \frac{L\bar{v}^2}{D2g} \quad (4)$$

w którym \bar{v} oznacza średnią prędkość przepływu, obliczoną na podstawie równania (5):

$$\bar{v} = \frac{Q}{F} \quad (5)$$

Pozostałe wielkości występujące w równaniach (4) i (5) to: g oznaczające stałą grawitacji; λ które jest współczynnikiem oporu rur; Q występujące jako natężenie przepływu i F oznaczające przekrój poprzeczny strumienia. Przy założeniu, że w ruchu laminarnym cieczy nienewtonowskich prawdziwe jest równanie kryterialne jak dla cieczy newtonowskiej:

$$\lambda = 64/Re_{gen} \quad (6)$$

wzory umożliwiające określenie uogólnionej liczby Reynoldsa Re_{gen} są następujące [45]:

- dla ciała Bingham'a:

$$Re_B = \frac{\bar{v}D\rho}{\eta_p + \frac{\tau_0 D}{6\bar{v}}} \quad (7)$$

- dla ciała De Waele'a-Ostwalda:

$$Re_O = \frac{8\bar{v}^{(2-n)}D^n\rho}{k\left(6 + \frac{2}{n}\right)^n} \quad (8)$$

- dla ciała Vočadli:

$$Re_V = \frac{8\bar{v}^{(2-n)}D^n\rho}{(2K)^n} \left[\frac{n}{3n+1} - \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{1}{3(3n+1)} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^{3+\frac{1}{n}} \right]^n \quad (9)$$

2.3.2. Cechy reologiczne zaczynów cementowych i mieszanek betonowych

Piśmiennictwo dotyczące badań mających na celu określenie zachowania reologicznego zaczynów cementowych, w tym także wyznaczenie ich szczegółowych parametrów reologicznych, jest bogate. Metodyka badań reologicznych zaczynów cementowych jest stosunkowo dobrze opanowana, a same badania, w przeciwieństwie do badań mieszanek betonowych, są technicznie łatwiejsze do przeprowadzenia. Interpretacja wyników badań jest łatwiejsza, gdyż cechy reologiczne zaczynów określane są w testach ścinania prostego. Maksymalny rozmiar ziaren fazy stałej nie przekracza zwykle 0,2 mm, a co za tym idzie, objętość miarodajnej próbki zaczynu wynosi tylko kilka do kilkadziesiąt cm³. Szwabowski [58] za Bloomerem podaje, że wiskozymetr rotacyjny spełniający stawiane tym urządzeniom wymagania i zapewniający warunki ścinania prostego podczas badań mieszanki betonowej o uziarnieniu do 20 mm wymagałby próbki o objętości 2,6 m³. Jednak badania zaczynów prowadzone w poszczególnych ośrodkach badawczych różnią się rodzajem używanej aparatury, w szczególności geometrią cylindrów pomiarowych, oraz przyjętych warunków pomiarów, jak sposób przygotowania próbki, program czasowy obciążenia próbki, zakres stosowanych prędkości deformacji itp. Koncentracja zaczynów badanych w zdecydowanej większości prac należy do zakresu wyznaczonego przez potrzeby technologiczne i wynosi $C_v \approx 0,3-0,5$.

Bogaty przegląd i dyskusja wyników badań cech reologicznych zaczynów cementowych, przeprowadzonych przez różnych badaczy, zawarty jest w pracach Kurdowskiego [33] oraz Clarka i Barnesa [6, 7]. Podobne zestawienie oparte częściowo na tych samych źródłach, lecz ujętych w innym kontekście, przedstawiła Grzeszczyk [21]. Ta sama autorka w pracach [18, 19, 20] opisuje wyniki badania wpływu dodatku popiołów lotnych i ich uziarnienia oraz zawartości alkaliów na cechy reologiczne zaczynu cementowego. Mierzwa w monografii [39] przedstawił charakterystykę reologiczną zaczynów stosowanych w wybranych procesach technologicznych. Podał on m.in. przedziały zmienności parametrów reologicznych τ_0 , k i n wyznaczonych na podstawie aproksymacji pseudokrzywych płynięcia modelem Herschela-Bulkley'a. Z przytoczonych w tych pracach rezultatów badań wynika, że zaczyn cementowy może przejawiać w zależności od składu zróżnicowane zachowanie reologiczne, od typowego dla cieczy newtonowskiej, poprzez cieczy lepkoplastyczne i pseudoplastyczne, aż do dylatantnych [9, 33, 39], obdarzonych reopeksją i tiksotropowych. Król i Szaferin badali metody kształtowania cech reologicznych zaczynów cementowych przeznaczonych do iniekcji [32].

Zaczyny cementowe w zależności od koncentracji mogą być podatne na sedymentację. Prawdopodobieństwo wystąpienia tego zjawiska wzrasta ze spadkiem koncentracji zaczynu. Według pracy Mierzwy [38] graniczną koncentracją, poniżej której należy liczyć się z wystąpieniem pionowego gradientu koncentracji większego niż 5%, jest

$C_v \leq -0,35 \div 0,39$. Niejednorodność zaczynu będąca skutkiem sedymentacji może wprowadzać błąd w mierzonych wartościach naprężeń τ_{R1} .

Jak wynika z badań przeprowadzonych m.in. przez Grzeszczyk [21, 22] oraz Helmutha [22], cechy reologiczne zaczynów zależą także od składu chemicznego cementu, choć wpływ tego czynnika jest mniejszy niż wpływ koncentracji i stopnia rozdrobnienia cementu. Duży wpływ na płynięcie zaczynów ma obecność dodatków chemicznych oraz domieszek mineralnych [30, 52]. Dodatki upłynniające powodują przede wszystkim obniżenie progu płynięcia τ_0 , a lepkość plastyczna zmniejsza się tylko nieznacznie [37].

W pracy [13] przedstawiono wyniki badań poświęconych określeniu wpływu dwóch różnych trybów mieszania składników zaczynu i bezpośredniego lub opóźnionego dozowania wybranego superplastyfikatora na reologiczne zachowanie uzyskanej w ten sposób mieszaniny. Stwierdzono, że zmiana temperatury w istotny sposób zmienia lepkość pozorną mieszaniny, ale tylko w niewielkim stopniu zmienia wartość progu płynięcia. Wzrastająca temperatura w zakresie od 5 do 25°C powoduje zmniejszenie lepkości pozornej i progu płynięcia, a następnie w zakresie od 25 do 45°C wartości tych parametrów rosną. Stwierdzono także, że maksymalna efektywna dawka plastyfikatora nie zależy od temperatury, z wyjątkiem przypadku opóźnionego podania plastyfikatora w temperaturze 45°C, gdzie maksymalna efektywna dawka plastyfikatora jest nieco wyższa.

Badanie reologicznych cech zaczynów cementowych generalnie powinno odbywać się w okresie, w którym ich zmienność w czasie nie występuje lub jest niewielka, a więc w okresie indukcji. Omówieniu wyników badania zależności pomiędzy temperaturą zaczynu w zakresie 10÷65°C w okresie indukcji i długością tego okresu poświęcono pracę Wydry i in. [62]. Długość okresu indukcji określano za pomocą pomiaru rezystancji zaczynu, przyjmując moment, w którym rozpoczyna się wzrost oporności zaczynu jako koniec tego okresu (początek wiązania). Stwierdzono, że wzrost temperatury powoduje znaczące skrócenie okresu indukcji, około dziesięciokrotne dla brzegowych wartości stosowanego zakresu temperatur, odpowiednio 10 i 65°C. Dodatkowym efektem tych badań była konkluzja, że zmiana temperatury podczas okresu indukcji nie wpływa w mierzalnym stopniu na żaden z parametrów charakteryzujących wielkość i strukturę porów w dojrzałym zaczynie.

Wskazana byłaby standaryzacja warunków badań reologicznych zaczynów cementowych, gdyż obserwuje się istotne różnice wyników uzyskanych na podobnym materiale przez różne ośrodki badawcze. Przykładowo praca Bastiana i in. [3] podaje dla zaczynów cementowych wartości τ_0 z przedziału 10÷1000 Pa i η z przedziału 0,01÷1 Pa·s. Natomiast w pracy Mierzwy [39] podano zestawienie wartości progu płynięcia τ_0 i η_p według badań innych autorów. W zakresie wartości wskaźnika $w/c = 0,3 \div 0,8$ podano wartości τ_0 z przedziału 2÷700 Pa, a wartości η_p z przedziału 0,025÷1,0 Pa·s. Dla oceny i porównania uzyskanych przez różnych badaczy wyników niezbędna jest znajomość przyjętej metodyki badań [13].

Badania cech reologicznych mieszanek betonowych prowadzone są najczęściej przy użyciu reometrów rotacyjnych o różnej geometrii cylindrów lub mieszadeł [14, 58]. Różnorodność przyrządów pomiarowych wynika z konieczności zachowania kompromisu pomiędzy spełnieniem wymagań stawianych reometrom do badania zawieszin a realnymi możliwościami wykonania takiego aparatu. Różnorodność ta stanowi jednocześnie

podstawową trudność w porównywaniu wyników badań uzyskiwanych przez różne ośrodki badawcze, tym bardziej że stosowana na ogół geometria układów pomiarowych nie zapewnia uzyskania jednorodnego pola naprężeń.

Banfill przeprowadził badania, w których określał wpływ koncentracji zaczynu, zawartości piasku, dodatków plastyfikujących oraz dodatku popiołów lotnych na cechy reologiczne mieszanek betonowych. Wyniki tych badań przytoczone w pracy Bastiana i in. [3] wskazują, że wyraźna korelacja cech mieszanki betonowej z wymienionymi wyżej czynnikami istnieje tylko w przypadku koncentracji zaczynu.

Przełożenie zachowania zaczynu cementowego na zachowanie mieszanki betonowej, choć oparte na wynikach badań, ma na ogół charakter opisowy, bez precyzyjnego ujęcia matematycznego. Ogólnie można stwierdzić, że związek cech reologicznych zaczynu i mieszanki betonowej jest złożony. Wpływ zaczynu na cechy mieszanki betonowej jest tym większy, im większy jest jego udział w mieszance. Do momentu wypełnienia zaczynem wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami kruszywa wzrost ilości zaczynu powoduje wzrost oporów ścinania. Po wypełnieniu tych przestrzeni zwiększenie ilości zaczynu powoduje spadek oporów ścinania. Wpływ cementu związany jest głównie z jego powierzchnią właściwą. Wzrost powierzchni właściwej cementu powoduje wzrost oporów ścinania. Wzrost ilości wody w zaczynie zmniejsza opory ścinania, lecz powoduje spadek wytrzymałości betonu, może też doprowadzić do niekorzystnego technologicznie zjawiska segregacji składników mieszanki betonowej. Opory ścinania maleją jednocześnie ze wzrostem stopnia dyspersji cementu w zaczynie. Szczegółowe omówienie dostępnych na ten temat wyników badań zawarto w pracy Szwabowskiego [58].

2.3.3. Stan badań dotyczących wpływu temperatury na zachowanie zaczynów oraz innych ciał lepkoplastycznych

Wśród bogatej literatury na temat badań płynnych zaczynów cementowych niewiele jest danych dotyczących oceny wpływu temperatury na cechy reologiczne zaczynów. Autorzy z reguły ograniczają się jedynie do podania informacji, w jakiej temperaturze prowadzono badania (najczęściej jest to 20°C). Klin z zespołem przeprowadzili dla pięciu różnych cementów obszerne badania wpływu temperatury na czas początku i końca wiązania oraz na konsystencję zaczynów w szerokim zakresie koncentracji [29]. Uzyskano wyniki świadczące o istotnym wpływie temperatury na wymienione wyżej parametry. Zeng i in. [64] podali wyniki badań wczesnej hydratacji zaczynów cementowych modyfikowanych polimerami. Z przedstawionych rezultatów badań wynika, że wzrost temperatury powoduje skrócenie okresu indukcji, wzrost maksymalnej wartości wydzielanego strumienia cieplnego $Q(t)$, wzrost prędkości narastania strumienia ciepła $Q(t)$ w okresie przyśpieszenia reakcji oraz wzrost całkowitej ilości wydzielonego ciepła $W(t)$ w okresie pierwszych 48 godzin hydratacji. Banfill i Gill [2] przeprowadzili badania wpływu superplastyfikatorów na cechy reologiczne zaczynów i zapraw z cementu glinowego w temperaturach 5 i 20°C oraz w funkcji czasu. Na podstawie wyników ich badań można stwierdzić, że badane zaczyny wykazują dużą zmienność cech reologicznych w ciągu pierwszych 45 minut hydratacji, a temperatura ma istotny wpływ na analizowane cechy reologiczne zaczynów. Bombled oraz Murata i Kikukawa określili zależności pomiędzy temperaturą i cechami reologicznymi zaprawy cementowej (Bombled) oraz

mieszanki betonowej (Murata, Kikukawa). Są to zależności istotne, o charakterze nieliniowym. Wyniki te przytoczono w pracy Szwabowskiego [58].

Praca Petit i in. [48] zawiera wyniki eksperymentu, którego celem było określenie wpływu temperatury w zakresie $10\div 32^{\circ}\text{C}$ na wartość progu płynięcia silnie upłynnionych mikrozapraw, zawierających frakcje $0\div 0,315$ mm wydzielone z komercyjnie dostępnych mieszanek betonu samozagęszczalnego. Zachowanie badanych mieszanin było zgodne z modelem Binghama. Stwierdzono liniowy przyrost wartości progu płynięcia w normalizowanym czasie, to znaczy w czasie wyrażonym jako iloraz czasu mierzonego bezpośrednio do długości okresu indukcji w danej temperaturze.

Hanehara z zespołem badali wpływ różnych czynników, w tym temperatury, na przebieg reakcji pucolanowej w zaczynie cementowym z dodatkiem popiołu lotnego. Stwierdzono istotny wpływ temperatury na prędkość przebiegu reakcji pucolanowej. W temperaturze 20°C reakcja ta rozpoczyna się po upływie 28 dni, a w temperaturze 40°C jej początek następuje już po 7 dniach. Wskaźnik reakcji popiołu lotnego rośnie ze wzrostem temperatury i po upływie 90 dni jest około dwukrotnie większy dla zaczynów dojrzewających w temperaturze 40°C w porównaniu do zaczynów pielęgnowanych w temperaturze 40°C [23].

Thomas z zespołem w pracy [60] przedstawiają rezultaty pomiarów koncentracji Ca, S, Al, Si, Na i K w roztworze porowym zaczynów wykonanych z cementu portlandzkiego zwykłego i białego podczas pierwszych 28 dni hydratacji w różnych temperaturach z zakresu $5\div 50^{\circ}\text{C}$. Analizowano także zmiany rozpuszczalności żelu C-S-H zależne od temperatury. Stwierdzono, że koncentracja alkaliów zwiększa się w czasie hydratacji, a przyrost hydratacji jest tym większy, im wyższa jest temperatura. Dotyczy to pierwszych 28 dni hydratacji. W następnym okresie trend ten ulega odwróceniu i koncentracja alkaliów w zaczynach dojrzewających w wyższych temperaturach staje się niższa niż pozostałych zaczynów. W obu badanych rodzajach zaczynu wskaźnik pH zmniejsza się jednocześnie ze wzrostem temperatury hydratacji, niezależnie od koncentracji alkaliów, w całym badanym okresie dojrzewania.

Informacje o wpływie temperatury na zachowanie reologiczne pojawiają się także w publikacjach dotyczących innych ciał nienewtonowskich. Przykładowo, w pracy Parzonki [46] zamieszczono ocenę wpływu temperatury na reologiczne zachowanie się osadów ściekowych i zawiesin gruntowo-wodnych, wykonaną przez Babbitta i Caldwell. W pracy [28] Kempniński podał wyniki badań wpływu temperatury na parametry reologiczne gnojowicy, w przedziale temperatur od 20 do 40°C , dla trzech różnych koncentracji. Badania wykazały duży wpływ temperatury, tym większy, im wyższa była koncentracja badanych mieszanin.

3. CEL, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

3.1. Cel i zakres

Jako główny cel pracy przyjęto określenie i analizę wpływu temperatury, czasu i koncentracji na reologiczne zachowanie zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego. Badania prowadzono przy zastosowaniu dwóch cementów portlandzkich w zakresie temperatury $5\div 30^{\circ}\text{C}$, czasu liczonego od chwili zarobienia cementu wodą $5\div 90$ min i koncentracji objętościowej $0,354\div 0,523$.

3.2. Metodyka badań

Badania opisane w tym rozdziale przeprowadzono w temperaturze 20°C , o ile w treści pracy nie podano inaczej.

3.2.1. Charakterystyka badanych cementów

3.2.1.1. Skład chemiczny i mineralny

Dane dotyczące składu chemicznego badanych cementów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Table 1

Skład chemiczny badanych cementów
Chemical composition of the tested cements

Lp. – No.	Składnik – Component	C-1 [%]	C-2 [%]
1.	Straty prażenia – Mass loss in calcination	0,8	1,0
2.	Części nierozpuszczalne – Indissoluble parts	2,9	3,5
3.	CaO	62,7	62,0
4.	SiO ₂	21,2	21,2
5.	Al ₂ O ₃	6,2	6,3
6.	Fe ₂ O ₃	2,9	2,8
7.	MgO	1,1	1,1
8.	Na ₂ O	0,74	0,75
9.	SO ₃	3,0	3,4
10.	Chlorki – Chlorides	0,011	0,010

Skład fazowy badanych cementów obliczony w oparciu o wzory Bogue'a [33] przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Table 2

Zawartość czterech głównych faz klinkierowych w badanych cementach
Percentage content of main clinker phases in C-1 and C-2 cement

Lp. No.	Składnik – Component [%]	C-1	C-2
1.	C ₃ S	61,75	61,70
2.	C ₂ S	6,21	4,52
3.	C ₃ A	11,53	11,96
4.	C ₄ AF	8,82	8,50

3.2.1.2. Cechy fizyczne cementów

Cechy fizyczne badanych cementów określono na podstawie standardowych oznaczeń stosowanych w technologii betonu. Badania prowadzono na dwóch cementach portlandzkich typu CEM I klasy 32,5R (oznaczono go jako C-1) i klasy 42,5R (oznaczono go jako C-2). Podstawowe cechy fizyczne tych cementów podaje tabela 3. Dane zawarte w tabeli 3 określono zgodnie z wymaganiami normy PN-80/B/04300 [49].

Tabela 3
Table 3

Podstawowe cechy fizyczne cementów C-1 i C-2
Basic characteristics of the C-1 and C-2 cement

Lp. No.	Wielkość Characteristic	Oznaczenie Notation	Jednostka Unit	C-1	C-2
1.	Wytrzymałość normowa na ściskanie po Standard compressive strength after: 3 dniach 3 days 28 dniach – 28 days	R_3 R_{28}	MPa	23,8 43,1	33,5 54,7
2.	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a Specific surface according to Blaine's test	F _B	cm ² ·g ⁻¹	2930	3520
3.	Czas wiązania – Setting time: – początek – setting start – koniec – setting end	t_{pw} t_{kw}	min	115 175	110 180
4.	Właściwa ilość wody Standard water content	–	cm ³	126	144
5.	Pozostałość na sicie 0,2 mm Content of particles greater than 0,2 mm	–	%	0,2	0
6.	Pozostałość na sicie 0,08 mm Content of particles greater than 0,08 mm	–	%	4	4
7.	Zmiana objętości (met. Le Chateliera) Volume change according to Le Chatelier's test	–	mm	0	0
8.	Gęstość cząstek stałych Density of solid particles	ρ_s	g·cm ⁻³	3,023	3,066

Skład chemiczny i cechy fizyczne obu badanych cementów są prawie identyczne. Jedynym parametrem rozróżniającym te cementy w sposób zdecydowany jest powierzchnia właściwa F_B , równa $2930 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dla cementu C-1 i $3520 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dla cementu C-2. Oczywiście jest także zróżnicowanie normowej wytrzymałości na ściskanie, wyższej w przypadku cementu C-2.

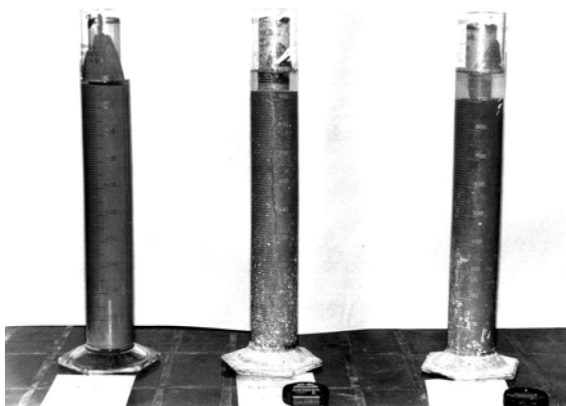
3.2.2. Charakterystyka badanych zaczynów cementowych

Wobec braku danych odnoszących się do zaczynów o koncentracjach niższych niż wynikające z potrzeb technologicznych, to jest o C_v od około 0,32 do około 0,52, autor postanowił rozszerzyć zakres wybranych badań dla niektórych zaczynów o koncentracjach z przedziału $C_v = 0,25 \div 0,32$. Taka poszerzona charakterystyka badanego materiału ma duże znaczenie poznawcze, jak również ułatwi interpretację uzyskanych wyników.

Zasadniczą część badań przeprowadzono na zaczynach cementowych z cementów C-1 i C-2 o koncentracji $C_v = 0,354; 0,396; 0,422; 0,451; 0,484; 0,523$.

3.2.2.1. Badania prędkości sedimentacji zaczynów

W celu oceny prędkości sedimentacji zaczynów wykonano badanie w cylindrach o objętości $V = 1000 \text{ cm}^3$, przy początkowej wysokości próbki $H = 375 \text{ mm}$. Badano zaczyny wykonane z cementu C-1 i C-2 o koncentracjach $C_v = 0,291; 0,319; 0,354$ w temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$ i w czasie potrzebnym do ustalenia się poziomu osadu. Nie zaobserwowano istotnych różnic w zachowaniu zaczynów przygotowanych z obu cementów. Czas potrzebny do ustalenia się poziomu osadu był zależny od koncentracji zaczynu i wynosił około 1 godzinę dla zaczynów o $C_v = 0,354$, około 1,5 godziny dla $C_v = 0,291$ i 2÷2,5 godziny dla $C_v = 0,247$. Końcowa koncentracja zaczynów obliczona z pominięciem wody sponad osadu wynosiła $C_v' = 0,325$ dla $C_v = 0,291$, $C_v' = 0,347$ dla $C_v = 0,319$ i $C_v' = 0,360$ dla $C_v = 0,354$ (rys. 2).



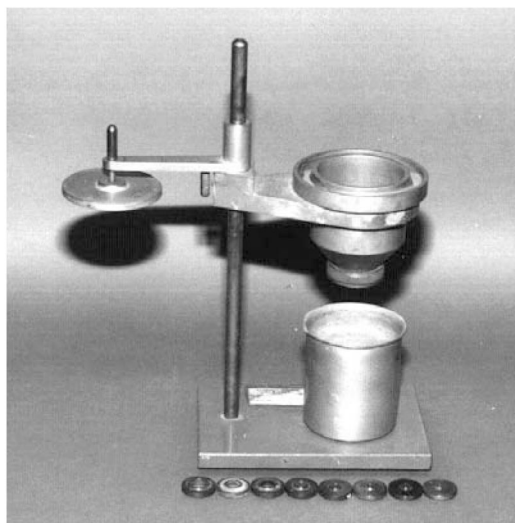
Rys. 2. Pomiar czasu sedimentacji zaczynów cementowych: zaczyn z cementu C-1, od lewej zaczyny o koncentracji C_v równej odpowiednio 0,354; 0,291; 0,247

Fig. 2. Determination of cement paste sedimentation velocity: paste of C-1 cement, from left shown samples of paste of volumetric concentration equal to 0,354; 0,291; 0,247

Im wyższa była początkowa koncentracja C_v zaczynu, tym mniejszy przyrost koncentracji spowodowany sedymentacją cząstek stałych odnotowano. I tak dla zaczynu o $C_v = 0,291$ przyrost $\Delta C_v = C_v' - C_v$ wyniósł 0,034; dla $C_v = 0,319$ przyrost koncentracji ΔC_v był równy 0,028, a dla zaczynu o $C_v = 0,354$ przyrost koncentracji ΔC_v wyniósł 0,006. Można więc przyjąć, że zaczyny o koncentracji $C_v > 0,35$ wykonane z badanych zaczynów nie są podatne na sedymentację w temperaturze 20°C.

3.2.2.2. Ocena koncentracji granicznej $C_{v,lim}$ badanych zaczynów na podstawie pomiarów lepkości w strefie zachowania newtonowskiego

W rozprawie dokonano oceny $C_{v,lim}$ poprzez wyznaczenie lepkości efektywnej η/η_0 , gdzie η_0 oznacza lepkość wody, zgodnie z metodyką zaproponowaną w pracy Parzonki [44], za pomocą kubka Forda (rys. 3), dla zaczynów z cementu C-1 i C-2 o koncentracjach $C_v = 0,247; 0,291; 0,319; 0,354; 0,396$. Temperatura podczas badania wynosiła 20°C. Czas wypływu zaczynu z kubka Forda mierzono po upływie czasu $t = 3, 15, 30, 45$ i 60 minut, licząc od wymieszania cementu z wodą. Wyniki dla cementu C-1 przedstawiono na rysunku 5, a dla cementu C-2 na rysunku 6. Dodatkowo, dla zaczynów o bardzo niskich koncentracjach z przedziału $C_v = 0,016 \div 0,200$, przygotowanych z cementu C-1, zmierzono czas wypływu dla czasu $t = 3'$ w temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$. Wyniki zaprezentowano na rysunku 4.



Rys. 3. Kubek Forda
Fig. 3. The Ford's cone

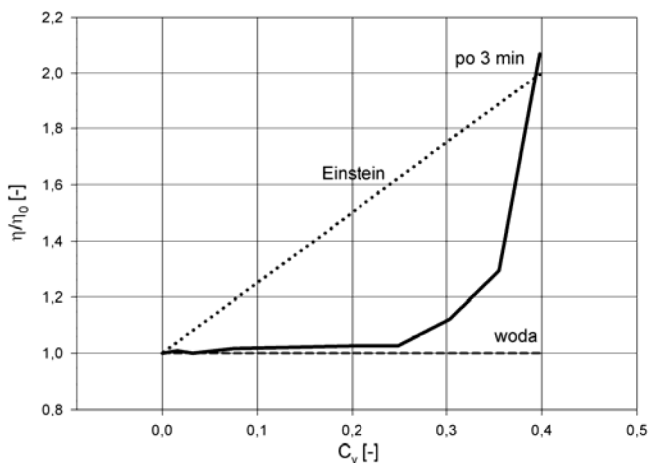
Kubek Forda jest to uproszczony wiskozymetr wypływowy, wyposażony w wymienne kryzy o kalibrowanych otworach. W badaniach stosowano otwór o średnicy 4 mm, przy której czas wypływu zaczynów o badanych koncentracjach wynosił 12 do 50 s, dla wody natomiast był równy 11,6 s. Rezultaty pomiarów pozwalają na porównawczą jako-

ściową ocenę zmian lepkości efektywnej zaczynu przygotowanego z poszczególnych cementów w funkcji czasu t , temperatury T i koncentracji C_v . Umożliwiają także przybliżoną ocenę wartości koncentracji granicznej $C_{v,lim}$.

Zachowanie badanych cementów podczas badania było odmienne. Przebieg krzywych $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ dla zaczynu z cementu C-1 wykazuje wyraźne zróżnicowanie w czasie. Krzywa dla $t = 3'$ przebiega najbardziej poziomo i osiąga $C_{v,lim}$ dla najwyższej koncentracji $C_v \approx 0,25$. Krzywa dla $t = 15'$ przebiega najbardziej stromo. Wartość η/η_0 dla $t = 15'$ przy $C_v = 0,394$ jest około dwukrotnie większa od analogicznej wartości dla $t = 3'$. Wraz z upływem czasu nachylenie krzywych maleje. Krzywe dla $t = 45'$ i $t = 60'$ w całym zakresie badanych koncentracji praktycznie pokrywają się, co świadczy o stabilizacji wartości lepkości w tym okresie.

W przypadku zaczynów wykonanych z cementu C-2 krzywe $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ dla wszystkich badanych czasów przebiegają podobnie, a wartości η/η_0 są zbliżone. Cement ten, jako bardziej aktywny (o większej powierzchni właściwej F_B), w zaczynach o niskich koncentracjach, w warunkach nadmiaru wody zarobowej osiąga maksimum η/η_0 przed upływem $t = 15'$. Dla $t = 15'$ stan tego zaczynu odpowiada stanowi zaczynu wykonanego z cementu C-1 po $t = 45'$ lub $60'$. Przy wysokich koncentracjach również zaczyn z cementu C-2 wykazują wyraźną zmienność lepkości w funkcji czasu t . Warto podkreślić, że wartości η/η_0 uzyskane dla każdego z badanych zaczynów w okresie stabilizacji ich cech ($t = 45+60'$ dla C-1, $t = 15+60'$ dla C-2) są do siebie zbliżone dla koncentracji $C_v = 0,355$. Dla niższych koncentracji zaczyny z cementu C-2 wykazują nieco niższą lepkość efektywną niż te z cementu C-1.

Na podstawie analizy uzyskanych zależności $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ koncentrację graniczną $C_{v,lim}$ można ocenić na $C_{v,lim} = 0,225 \pm 0,25$ dla zaczynów z cementu C-1 oraz na $C_{v,lim} = 0,24 \pm 0,25$ dla zaczynów z cementu C-2.

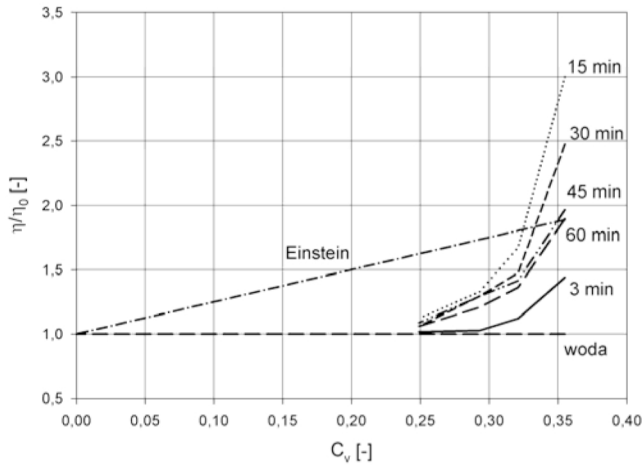


Rys. 4. Zależność $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ dla cementu C-1, $t = 3'$, $T = 20^\circ\text{C}$
 Fig. 4. Relation $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ for C-1 cement, $t = 3'$, $T = 20^\circ\text{C}$

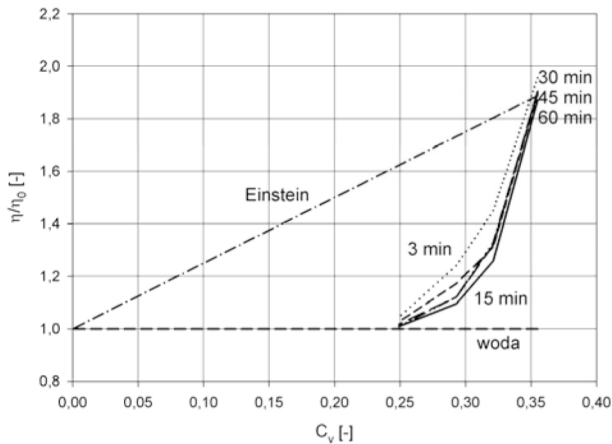
Krzywe $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ przedstawione na rysunkach 4, 5 i 6 zestawiono z dwiema prostymi opisującymi η/η_0 dla wody ($\eta/\eta_0 = \text{const.} = 1$) oraz dla małych cząstek kulistych opadających w wodzie, których lepkość efektywną opisuje wzór podany przez Parzonkę za Einsteinem [44]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5C_v) \quad (10)$$

Według Parzonki formuła Einsteina jest prawdziwa tylko dla bardzo małych koncentracji objętościowych, nie przekraczających 0,02.



Rys. 5. Zależność $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ dla cementu C-1, $t = 15+60'$, $T = 20^\circ\text{C}$
 Fig. 5. Relation $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ for C-1 cement, $t = 15+60'$, $T = 20^\circ\text{C}$



Rys. 6. Zależność $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ dla cementu C-2, $T = 20^\circ\text{C}$
 Fig. 6. Relation $\eta/\eta_0 = f(C_v)$ for C-2 cement, $T = 20^\circ\text{C}$

Wyniki przedstawione na rysunkach 4, 5 i 6 pokazują, że badane zaczyny cementowe wykazują lepkość niższą od opisanej wzorem (10) i praktycznie równą lepkości wody nawet dla koncentracji objętościowej rzędu dwudziestu procent, co należy szczególnie podkreślić. Przyczyną takiego zachowania zacinów może być fakt, że ziarna cementu w kontakcie z wodą prawie natychmiast ulegają częściowemu rozpuszczeniu, a na ich powierzchni pojawia się żelowa otoczka, która powoduje zmniejszenie tarcia pomiędzy cząstkami stałymi.

Wartości $C_{v,lim}$ wyznaczone za pomocą kubka Forda są porównywalne z uzyskanymi w badaniach reometrycznych na podstawie analizy zmienności parametru n modelu De Waele-Ostwalda w funkcji koncentracji C_v .

3.2.2.3. Ocena koncentracji granicznej $C_{v,lim}$ na podstawie pomiarów cech reologicznych badanych zacinów w strefie zachowania nienewtonowskiego

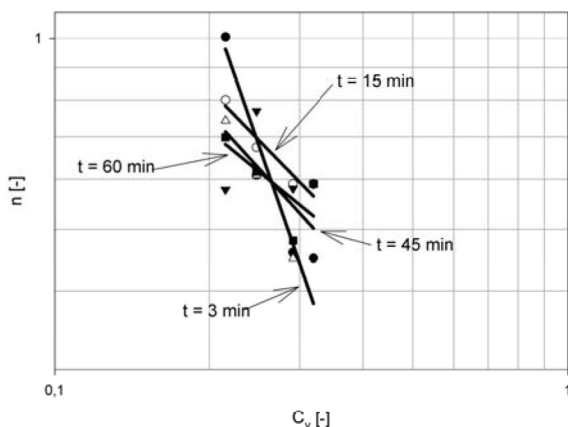
W celu oceny koncentracji granicznej $C_{v,lim}$ wykonano pomiary reometryczne zacinów o niskich koncentracjach $C_v = 0,215 \div 0,319$, znajdujących się poza zakresem zastosowań praktycznych. Pomiary wykonano według metodyki opisanej w punkcie VI.3.2 w temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$, po czasie $t = 3, 15, 30, 45, 60$ minut. Dane podsumowujące wyniki badań zawarto w tabeli 4, w kolumnach 2–6 dla zacinów z cementu C-1, a w kolumnach 7–11 dla zacinów z cementu C-2. Wyznaczenie wartości $C_{v,lim}$ było możliwe na podstawie analizy zmienności wartości n z modelu potęgowego (1). $C_{v,lim}$ jest koncentracją zacinu, dla którego wartość n jest równa 1. Model potęgowy $\tau = kG^n$ ulega wtedy redukcji do modelu Newtona $\tau = \eta G$. Wykresy zależności $n = f(C_v)$ dla zacinów cementowych o koncentracjach $C_v = 0,215 \div 0,319$ przedstawiono na rysunku 7 (dla cementu C-1) i na rysunku 8 (dla cementu C-2).

Wartości parametru reologicznego n maleją ze wzrostem koncentracji C_v dla zakresu $C_v = 0,215 \div 0,319$. Zależności $n = f(C_v)$ dla podanego wyżej zakresu koncentracji aproksymowano linią prostą w układzie współrzędnych bilogarytmicznych, co odpowiada funkcji typu $y = ax^b$ w układzie kartezjańskim. Dla tego typu funkcji uzyskano najlepsze dopasowanie do wyników pomiarów. Współczynniki korelacji R^2 dla poszczególnych funkcji aproksymujących były istotne i wynosiły od 0,56 do 0,94, z wyjątkiem zacinów z obu badanych cementów badanych po czasie $t = 30'$, dla których wartości R^2 obliczane dla kilku różnych modeli funkcji aproksymujących były nieistotne. Krzywe aproksymujące zależność $n = f(C_v)$ dla zacinów z obu badanych cementów wykazywały dla czasu $t = 3'$ i $t = 15'$ wyższe wartości współczynnika R^2 . Na podstawie obliczonych równań krzywych aproksymujących określono wartości $C_{v,lim}$. Wynosiły one dla czasu $t = 3, 15, 45, 60$ minut odpowiednio $C_{v,lim} = 0,21; 0,16; 0,15; 0,11$ dla zacinów z cementu C-1 oraz $C_{v,lim} = 0,215; 0,15; 0,14; 0,12$ dla zacinów z cementu C-2.

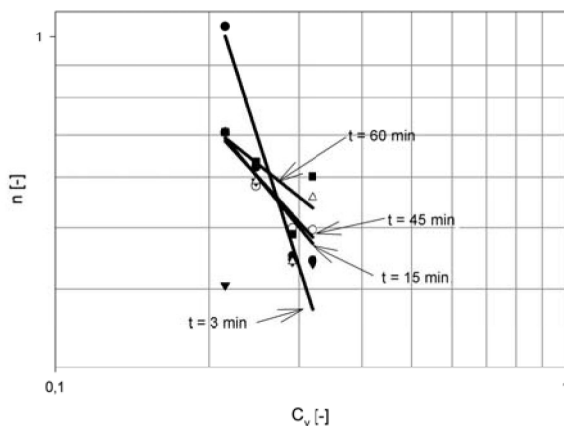
3.2.3. Określenie wpływu temperatury na czas wiązania i konsystencję zacinów cementowych

Zaczyn o żądanym wskaźniku w/c przygotowywano w mieszarce laboratoryjnej, w cyklu mieszania jak dla zaprawy normowej [49]. Składniki zacinu przed ich wymieszaniem schładzano do odpowiedniej temperatury. Po wymieszaniu składników próbkę zacinu umieszczano w cylindrze aparatu Vicata i wkładano do komory klimatycznej.

Czas początku t_{pw} i końca wiązania t_{kw} badanych cementów określano w aparacie Vicata zgodnie z wymaganiami normy [49]. Prędkość zmian konsystencji badanych zaczynów określano w tym samym aparacie poprzez pomiar głębokości penetracji L węgłników pomiarowych o trzech różnych średnicach, kolejno: 10; 5; 1,1 mm, mocowanych wymiennie ze standardową igłą aparatu Vicata. Ciśnienie wywierane przez poszczególne węgłniki na tężący zaczyn wynosiło odpowiednio: 37,5 kPa; 150 kPa; 3097 kPa. Zakres stosowania węgłnika o danej średnicy ograniczony był przez pojawienie się odkształcenia postaciowego powierzchni zaczynu przy obciążeniu węgłnikiem. Pomiarzy prowadzono aż do zakończenia wiązania rozpoznawanego na podstawie kryteriów podanych w normie [49]. Opory spowodowane tarciem zaczynu o pobocznice węgłników pominięto w ocenie wyników badań.



Rys. 7. Zależność $n = f(C_v)$ dla zaczynów wykonanych z cementu C-1
 Fig. 7. Relation $n = f(C_v)$ for pastes of C-1 cement



Rys. 8. Zależność $n = f(C_v)$ dla zaczynów wykonanych z cementu C-2
 Fig. 8. Relation $n = f(C_v)$ for pastes of C-2 cement

3.2.4. Metodyka badań cech reologicznych zaczynów cementowych

3.2.4.1. Charakterystyka reometru użytego podczas badań

W badaniach użyto rotacyjnego reometru współosiowego „RHEOTEST-2” typu Couette-Searle’a, z ruchomym cylindrem wewnętrznym, z komorą termostatyczną, w której podczas badania umieszczano cylindry pomiarowe. Czynnikiem chłodzącym była woda znajdująca się w stałym obiegu. Pomiędzy poszczególnymi pomiarami próbka zaczynu znajdowała się w kąpeli wodnej o odpowiedniej temperaturze. Użyto zestawu cylindrów pomiarowych S3 do badań zaczynów o koncentracji $C_v = 0,354 \div 0,523$ oraz zestawu S2 do badań zaczynów o niższej koncentracji. Dane dotyczące użytych systemów pomiarowych S3 i S2 przedstawiono poniżej:

typ zestawu cylindrów	S3	S2	
• promień cylindra zewnętrznego R_2	20	20	[mm]
• promień cylindra wewnętrznego R_1	16,125	18,75	[mm]
• wysokość cylindra wewnętrznego	72	72	[mm]
• objętość próbki	50	30	[cm ³]
• stosunek R_2/R_1	1,24	1,067	[-]
• szerokość szczeliny pomiarowej	3,875	1,25	[mm]
• zakres mierzonych naprężeń τ_{R1}	0÷800	0÷600	[Pa]
• zakres prędkości deformacji G	0÷145,8	0÷437	[s ⁻¹]

3.2.4.2. Przygotowanie próbki zaczynu do badań

Składniki zaczynu schładzano lub podgrzewano do odpowiedniej temperatury w naczyniach hermetycznych w komorze klimatycznej typu „Feutron” przed ich wymieszaniem. Po odważeniu składników zaczynu wsypywano cement do wody i umieszczano naczynie z zaczynem w kąpeli wodnej. Zaczyn mieszano z częstotliwością $150 \div 180 \text{ min}^{-1}$ przez 3 minuty. Podczas badania zewnętrzny cylinder wiskozymetru znajdował się w kąpeli wodnej. Temperaturę w komorze termostatycznej oraz w zbiorniku wody mierzono za pomocą termometru elektronicznego dwukanałowego typu CHY-502 kl. 0,5%, z dokładnością $0,1^\circ\text{C}$. Dodatkowo mierzono temperaturę zaczynu w naczyniu za pomocą termometru elektronicznego typu TM-907 klasy 0,1%, z dokładnością $0,1^\circ\text{C}$. Temperaturę kąpeli wodnej utrzymywano z dokładnością $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Podczas badań obserwowano przyrost temperatury badanych zaczynów cementowych, spowodowany przede wszystkim rozpuszczaniem części ziaren cementu w wodzie zarobowej oraz egzotermicznym charakterem reakcji hydratacji cementu. Przyrost ten zachodził w okresie pierwszych kilkunastu minut od czasu $t = 0$, mimo umieszczenia naczynia z zaczynem w kąpeli wodnej natychmiast po wsypaniu cementu do wody. Po upływie około 15’ rozpoczynał się spadek temperatury zaczynu. Po około 30’ temperatura zaczynu osiągała wartość równą temperaturze kąpeli wodnej. Wartość opisanego powyżej przyrostu temperatury zaczynu była zróżnicowana w zależności od koncentracji zaczynu i wynosiła maksymalnie około $1,5^\circ\text{C}$ dla $C_v = 0,523$ i około 1°C dla $C_v = 0,484$. Egzotermiczny charakter reakcji hydratacji należy potraktować jako cechę materiału. Efekt samoogrzewania się płynnego zaczynu w pierwszych minutach po wymieszaniu składników będzie występował także w praktycznych zastosowaniach zaczynów.

W mieszance betonowej efekt samoogrzewania zaczynu będzie miał niewielki wpływ na jej temperaturę, gdyż znaczny udział kruszywa jako materiału o dużej pojemności cieplnej i dobrej przewodności cieplnej w mieszance sprawi, że wzrost temperatury będzie nieznaczny.

3.2.4.3. Pomiar pseudokrzywej płynięcia $\tau_{R1} = f(G_p)$

Wyznaczanie pseudokrzywej płynięcia rozpoczynano od umieszczenia próbki zaczynu w cylindrze reometru i wstępnego ścinania jej z maksymalną dla danego zestawu cylindrów pomiarowych prędkością, aż do uzyskania minimalnych naprężeń ścinających. Czas ścinania wstępnego potrzebny na doprowadzenie próbki do tego stanu zależał od koncentracji zaczynu i wynosił od około 1 min i mniej (dla $C_v \leq 0,4$) do około 3 min (dla $C_v = 0,523$). Wstępne ścinanie miało na celu upłynnienie próbki i zniszczenie jej struktury, tak by stan próbki odpowiadał stanowi zaczynu podczas transportu w rurociągu. Odbudowa struktury zaczynu następuje znacznie wolniej niż jej niszczenie [33]. Na tej podstawie przyjęto, że wyniki uzyskane podczas wyznaczania pseudokrzywej płynięcia zaczynu dla innych niż maksymalna prędkości obrotowych reometru będą również dotyczyć zaczynu upłynnionego. Następnie wyznaczano pseudokrzywą płynięcia dla prędkości malejących, poprzez odczyt wskazań przyrządu dla każdej z prędkości pośrednich. Po dokonaniu odczytu dla najniższej prędkości wyłączano napęd i odczytywano wskazanie dla $G_p = 0$, aby określić próg płynięcia τ_0 . Wartości bezpośrednich odczytów z reometru α w funkcji pozornej prędkości deformacji G_p zmierzone dla zaczynów o poszczególnych koncentracjach wynosiły 1,25÷42,33. Na podstawie odczytanych wartości α wyznaczono pseudokrzywe płynięcia $\tau_{R1} = f(G_p)$. Odczytane ze skali reometru wskazania α przeliczono na wartość naprężenia τ_{R1} , zgodnie z instrukcją przyrządu, według wzoru (11) na podstawie stałych z_1 i z_2 użytego zestawu pomiarowego.

$$\tau_{R1} = 0,1 z_{1/2} \alpha \quad (11)$$

Dla zestawu cylindrów S3 stałe te były równe $z_1 = 8,23$ (dla zakresu pomiarowego I przyrządu) i $z_2 = 80,7$ (dla zakresu II). Dla zestawu cylindrów S2 stałe miały wartość równą $z_1 = 6,12$ (dla zakresu I) i $z_2 = 59,8$ (dla zakresu II). Współczynnik 0,1 we wzorze (11) związany jest z przeliczeniem jednostek [$\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$] na jednostki układu SI [Pa]. Każda pseudokrzywa płynięcia wykreślona została na podstawie 13 punktów pomiarowych, w układzie wielkości $\tau_{R1}-G_p$, dla $G_p = 0 \div 145,8 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4
Table 4

Naprężenia $\tau_{R1}(G_p)$ [Pa] w funkcji czasu t
Shearing stress $\tau_{R1}(G_p)$ [Pa] related to time t

$C_v = 0,215$	Cement C-1					Cement C-2					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	
k'	0,003	0,0316	0,117	0,044	0,052	0,004	0,049	0,279	0,049	0,049	
F	1,000	0,987	0,974	0,984	0,981	1,003	0,982	0,964	0,982	0,982	
k	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	
n	1,005	0,800	0,577	0,742	0,699	1,042	0,707	0,405	0,707	0,707	
R^2	0,968	0,991	0,931	0,983	0,991	0,978	0,992	0,935	0,992	0,992	

Tabela 4 cd.
Table 4 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$C_v = 0,247$	Cement C-1					Cement C-2				
	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$
k'	0,049	0,103	0,055	0,136	0,107	0,078	0,161	0,138	0,138	0,098
F	0,976	0,980	0,986	0,976	0,976	0,977	0,974	0,975	0,975	0,977
k	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n	0,609	0,674	0,768	0,609	0,619	0,622	0,581	0,591	0,591	0,635
R^2	0,97	0,979	0,975	0,953	0,976	0,967	0,983	0,980	0,980	0,980
$C_v = 0,291$	Cement C-1					Cement C-2				
	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$
k'	0,26	0,32	0,34	0,71	0,52	0,456	0,499	0,679	0,679	0,486
F	0,967	0,975	0,974	0,966	0,968	0,966	0,969	0,966	0,966	0,969
k	0,63	1,10	1,10	1,43	0,95	1,27	1,26	1,27	1,27	0,95
n	0,46	0,59	0,58	0,45	0,48	0,451	0,499	0,442	0,442	0,488
R^2	0,94	0,98	0,98	0,97	0,99	0,917	0,965	0,974	0,974	0,991
$C_v = 0,319$	Cement C-1					Cement C-2				
	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	$t = 3'$	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$
0	0,61	0,92	1,07	0,92	0,92	1,22	1,84	2,14	1,22	0,92
k'	0,420	0,49	0,51	0,48	0,42	0,749	0,771	1,084	0,528	0,387
F	0,966	0,975	0,974	0,974	0,975	0,966	0,969	0,966	0,973	0,975
k	0,95	1,26	1,41	1,41	1,26	1,90	1,44	1,63	1,26	1,25
n	0,450	0,59	0,59	0,59	0,59	0,444	0,496	0,438	0,557	0,602
R^2	0,97	0,98	0,97	0,97	0,97	0,950	0,965	0,96	0,971	0,974

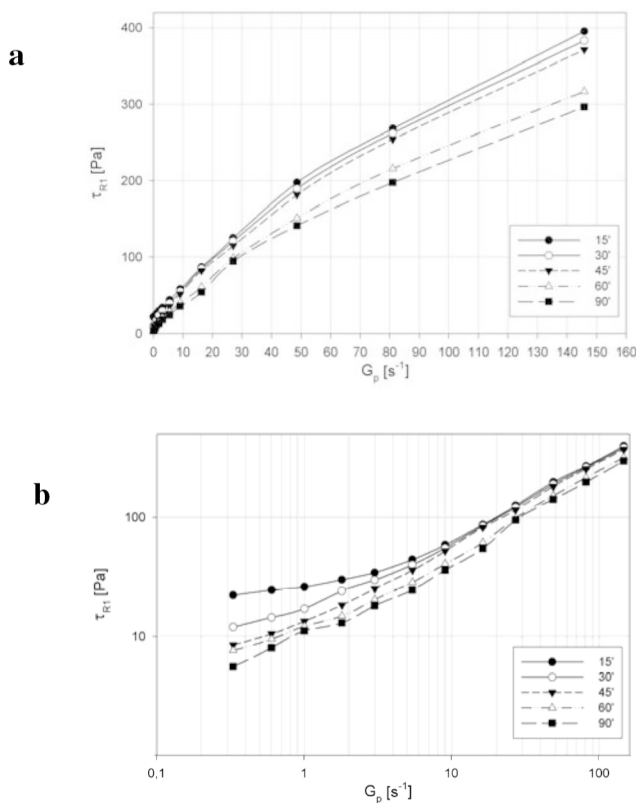
3.2.4.4. Opracowanie danych pomiarowych

Do aproksymacji pseudokrzywych płynięcia zastosowano model DeWaele'a-Ostwalda (1). Równania opisujące poszczególne pseudokrzywe płynięcia aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu komputerowego. Wartości parametrów reologicznych k' i n przyjmowano na podstawie obliczonych równań. Wartości parametru k' korygowano do wartości k , odpowiadających rzeczywistej krzywej płynięcia metodą podaną przez Parzonkę w pracy [44], poprzez obliczenie współczynnika poprawkowego F oddzielnie dla każdej z pseudokrzywych płynięcia, a następnie obliczenie wartości k zgodnie z poniższym wzorem:

$$k = \frac{\tau_{R1}(G_p = 1)}{F} \quad (12)$$

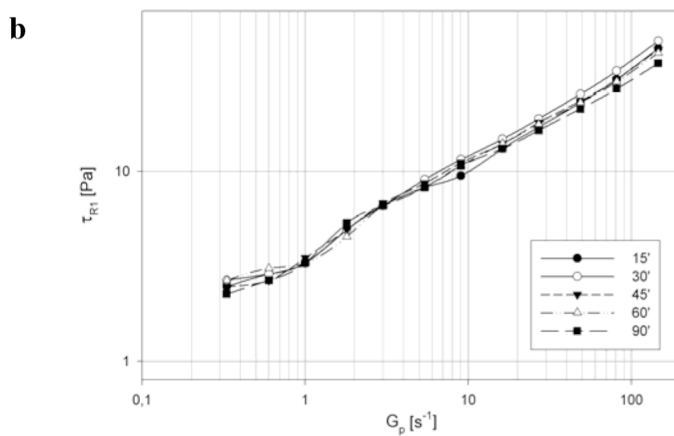
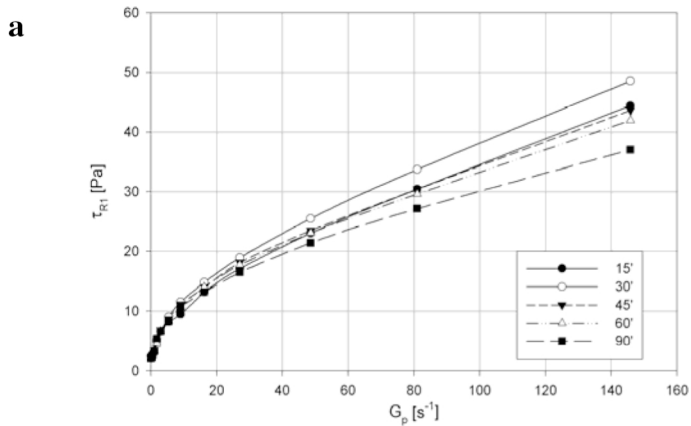
Zachowanie zaczynów o maksymalnej badanej koncentracji $C_v = 0,523$ może już nie odpowiadać zachowaniu cieczy lepkoplastycznych, lecz ujawniać cechy charakterystyczne dla cieczy lepkosprężystych. Tym samym zaczyny takie mogą nie spełniać kryterium ścinania prostego, oznaczającego jednoosiowy stan naprężeń. Zamieszczone w tej pracy wyniki pomiarów oraz wartości parametrów k i n dotyczące zaczynów o koncentracji $C_v = 0,523$ autor poddał analizie w ograniczonym zakresie, z zastrzeżeniem, że uzyskane wyniki mają dla zaczynów o tak wysokiej koncentracji charakter przybliżony.

Zaczyny o koncentracji $C_v = 0,523$ dla pewnych przedziałów temperatury T i czasu t wykazywały próg płynięcia τ_0 . W tych przypadkach aproksymowano pseudokrzywe płynięcia modelem Herschela-Bulkleya (3). Parametry τ_0 , k i n dla modelu (3) przyjęto bezpośrednio z obliczonych równań krzywych aproksymujących. Z przeprowadzonych badań wynika, że koncentracja zaczynu ma największy wpływ na mierzone bezpośrednio wartości τ_0 . Wartości τ_0 dla zaczynów badanych zgodnie z przyjętą w rozprawie metodyką są istotne jedynie dla najwyższej badanej koncentracji $C_v = 0,523$, i to dla cementu C-1 jedynie w temperaturze $T = 5^\circ\text{C}$, a dla cementu C-2 w całym zakresie badanych temperatur. Zakres zmienności wartości τ_0 obliczonych w sposób podany w p. 3.2.4.3 wynosi $0,82 \div 22,22$ Pa dla zaczynów przygotowanych z cementu C-1 oraz $1,44 \div 34,84$ Pa dla zaczynów z cementu C-2. Na rysunkach 9 i 10 przedstawiono przykładowe pseudokrzywe płynięcia zaczynu z cementu C-1 dla warunków, w jakich zaczyny te osiągały maksymalne (rys. 9) oraz minimalne (rys. 10) wartości progę płynięcia τ_0 .



Rys. 9. Przykładowe pseudokrzywe płynięcia badanych zaczynów cementowych opisywanych modelem (3):

- a) w układzie współrzędnych kartezjańskich, b) w układzie współrzędnych bilogarytmicznych
 Fig. 9. Exemplary flow pseudo-curves for the tested cement paste samples described by model (3):
 a) shown in linear coordinates, b) shown in bi-logarithmic coordinates



Rys. 10. Przykładowe pseudokrzywe płynięcia badanych zaczynów cementowych opisywanych modelem (1): a) w układzie współrzędnych kartezjańskich, b) w układzie współrzędnych bilogarytmicznych

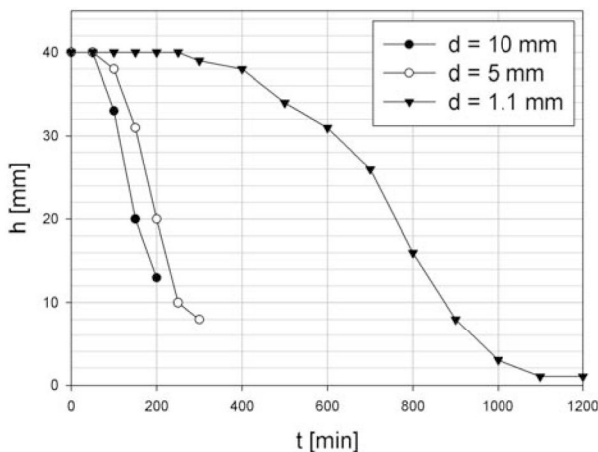
Fig. 10. Exemplary flow pseudo-curves for the tested cement paste samples described by model (1): a) shown in linear coordinates, b) shown in bi-logarithmic coordinates

4. OCENA WPŁYWU TEMPERATURY NA CZAS WIĄZANIA I NA KONSYSTENCJĘ ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Określono wpływ temperatury na czas wiązania i na prędkość zmian konsystencji świeżych zaczynów dla cementów czystoklinkierowych C-1 i C-2. Badania czasu wiązania przeprowadzono dla zaczynów o $C_v = 0,374 \pm 0,56$, dla temperatury $T = 0 \pm 20^\circ\text{C}$. Zmiany konsystencji badano dla zaczynów o $C_v = 0,484$, co odpowiada wartości wskaźnika wodno-cementowego $w/c = 0,35$, w temperaturze 0, 5 i 20°C .

4.1. Ocena wpływu temperatury na konsystencję zaczynów

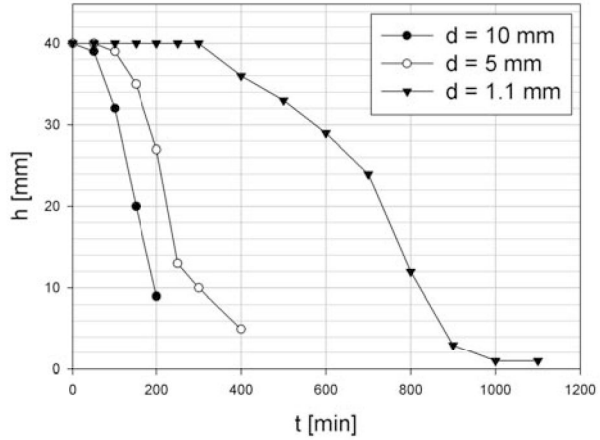
Prędkość zmian konsystencji zaczynu silnie zależy od temperatury. Z przeprowadzonych badań wynika, że obniżenie temperatury może kilkakrotnie spowalniać tężenie zaczynu. Przykładowo, dla zaczynu o $C_v = 0,484$ wykonanego z cementu C-1 zmiana temperatury z 20°C do 0°C spowalnia jego tężenie, określone przez głębokość penetracji węgłników o różnych średnicach w aparacie Vicata, około czterokrotnie. Obniżanie temperatury w niewielkim stopniu wpływa na długość pierwszego okresu, gdy zaczyn jest płynny lub plastyczny, a głębokość penetracji L dla każdego z użytych węgłników jest duża lub całkowita. Znaczniejszemu wydłużeniu ulega natomiast okres tężenia, w którym głębokość penetracji stale maleje [29]. Zmiany wysokości położenia węgłnika nad powierzchnią płytki szklanej aparatu Vicata dla poszczególnych badanych zaczynów przedstawiono na rysunkach 11 do 16.



Rys. 11. Zmiana wysokości h położenia węgłnika aparatu Vicata w funkcji czasu t . Zaczyn z cementu C-1 o $w/c = 0,35$, temperatura zaczynu $T = 0^\circ\text{C}$; d – średnica węgłnika
Fig. 11. Relation of position height h of the Vicat's apparatus needle to time t . Paste made of C-1 cement, water-cement ratio 0,35, temperature of paste $T = 0^\circ\text{C}$; d – diameter of the needle

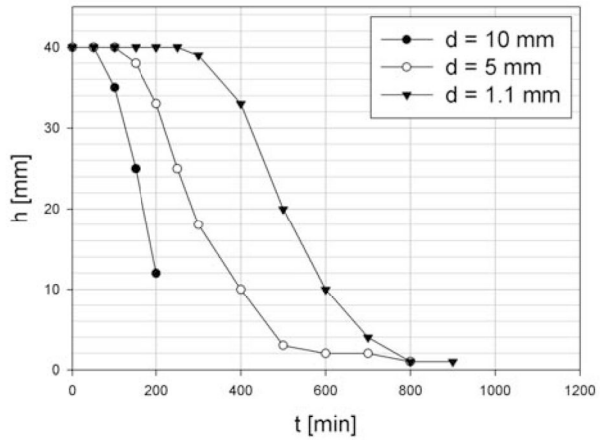
Rys. 12. Zmiana wysokości h położenia węgłbnika aparatu Vicata w funkcji czasu t .
Zaczyn z cementu C-2 o $w/c = 0,35$, temperatura zaczynu $T = 0^{\circ}\text{C}$;
 d – średnica węgłbnika

Fig. 12. Relation of position height h of the Vicat's apparatus needle to time t . Paste made of C-2 cement, water-cement ratio 0,35, temperature of paste $T = 0^{\circ}\text{C}$; d – diameter of the needle



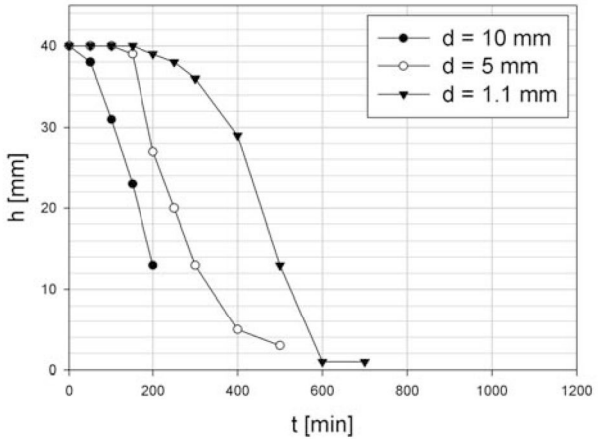
Rys. 13. Zmiana wysokości h położenia węgłbnika aparatu Vicata w funkcji czasu t .
Zaczyn z cementu C-1 o $w/c = 0,35$, temperatura zaczynu $T = 5^{\circ}\text{C}$;
 d – średnica węgłbnika

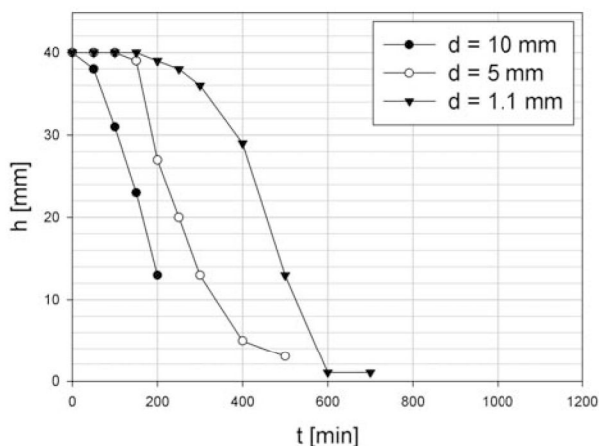
Fig. 13. Relation of position height h of the Vicat's apparatus needle to time t . Paste made of C-1 cement, water-cement ratio 0,35, temperature of paste $T = 5^{\circ}\text{C}$; d – diameter of the needle



Rys. 14. Zmiana wysokości h położenia węgłbnika aparatu Vicata w funkcji czasu t .
Zaczyn z cementu C-2 o $w/c = 0,35$, temperatura zaczynu $T = 5^{\circ}\text{C}$;
 d – średnica węgłbnika

Fig. 14. Relation of position height h of the Vicat's apparatus needle to time t . Paste made of C-2 cement, water-cement ratio 0,35, temperature of paste $T = 5^{\circ}\text{C}$; d – diameter of the needle

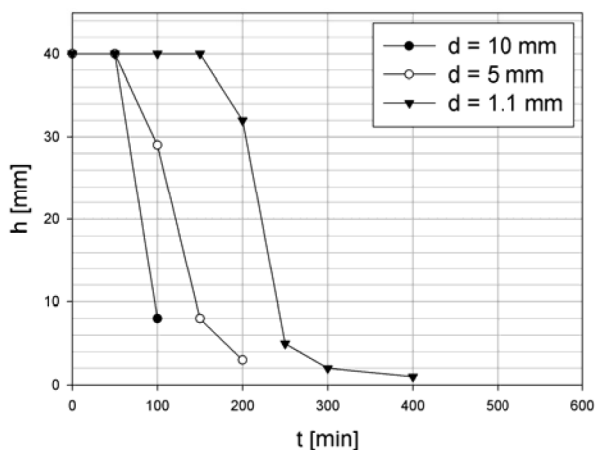




Rys. 15. Zmiana wysokości h położenia wglębnika aparatu Vicata w funkcji czasu t .

Zaczyn z cementu C-1 o $w/c = 0,35$, temperatura zaczynu $T = 20^{\circ}\text{C}$;
 d – średnica wglębnika

Fig. 15. Relation of position height h of the Vicat's apparatus needle to time t . Paste made of C-1 cement, water-cement ratio 0,35, temperature of paste $T = 20^{\circ}\text{C}$; d – diameter of the needle



Rys. 16. Zmiana wysokości h położenia wglębnika aparatu Vicata w funkcji czasu t .

Zaczyn z cementu C-2 o $w/c = 0,35$, temperatura zaczynu $T = 20^{\circ}\text{C}$;
 d – średnica wglębnika

Fig. 16. Relation of position height h of the Vicat's apparatus needle to time t . Paste made of C-2 cement, water-cement ratio 0,35, temperature of paste $T = 20^{\circ}\text{C}$; d – diameter of the needle

Zmiany prędkości tężenia zaczynów w funkcji temperatury mają dla obydwu badanych cementów podobny charakter. Im wyższa temperatura, tym szybciej zaczyn osiąga kolejne progowe wytrzymałości, odpowiadające naciskom poszczególnych wglębników. Prędkość zmian konsystencji zaczynów rośnie w funkcji czasu, odpowiada temu rosnące nachylenie krzywych $h = f(t)$ na rysunkach 11 do 16. Badania wykazały małą przydatność trzpieni o największej średnicy, równej 10 mm. Niewielki jednostkowy nacisk wywierany przez te trzpienie sprawia, że okres ich przydatności jest krótki, a pomiar zmian zagłębienia jest nieprecyzyjny (niewielka ilość punktów pomiarowych). Większą przydatność miały trzpienie i igły o mniejszych średnicach. Uzyskane za ich pomocą krzywe $h = f(t)$ precyzyjniej oddają przebieg tężenia i narastania wytrzymałości świeżego zaczynu.

4.2. Ocena wpływu temperatury na czas wiązania zaczynów

Wyniki badań zależności czasu początku i końca wiązania od temperatury podano w tabeli 5 oraz na rysunkach 17, 18 dla cementu C-1 i 19, 20 dla cementu C-2.

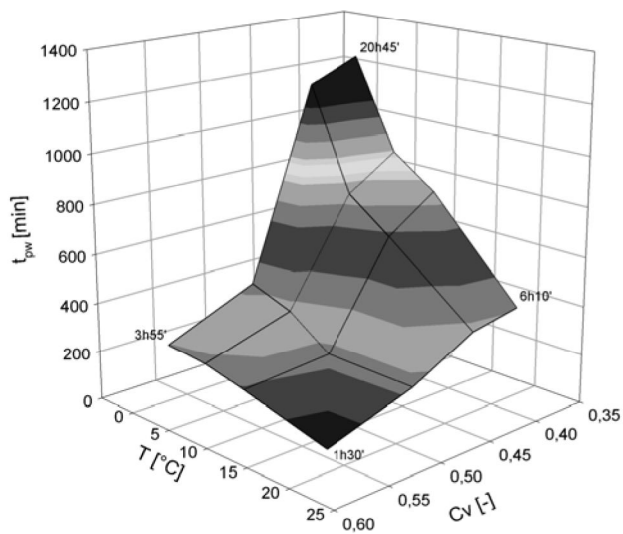
W badaniach stwierdzono istotny wpływ temperatury i koncentracji zaczynu na czas początku i końca wiązania. Należy podkreślić fakt, że łączny wpływ zmniejszenia koncentracji zaczynu i obniżenia jego temperatury prowadzi do bardzo znacznego wydłużenia czasu zarówno początku wiązania (t_{pw}), jak i końca wiązania (t_{kw}). Zaczyny wykonane z cementu C-2 reagują na zmiany temperatury i koncentracji podobnie jak te z cementu C-1.

Wyniki pomiarów zarówno czasów początku, jak i końca wiązania zaczynów uzyskane dla obu badanych cementów wskazują na silną zależność procesu hydratacji od temperatury. Dla wysokich koncentracji, odpowiadających zaczynom wykonanym przy użyciu właściwej ilości wody, które to pojęcie zdefiniowano w normie [49], wynoszącym $C_v = 0,566$ dla cementu C-1 oraz $C_v = 0,533$ dla cementu C-2, wydłużenie czasu wiązania spowodowane obniżeniem temperatury znajduje się jeszcze w granicach technologicznych. Dla niższych koncentracji w temperaturze $T = 0^\circ\text{C}$ czas początku wiązania t_{pw} rośnie aż do wartości z przedziału 20÷21 godzin, a czas końca wiązania t_{kw} sięga 28 godzin. Nawet w temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$ obniżenie koncentracji zaczynu powoduje znaczne wydłużenie czasu wiązania.

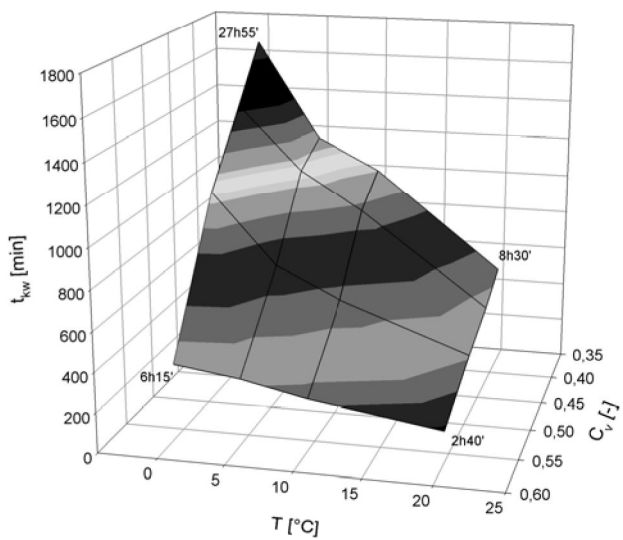
Tabela 5
Table 5

Czas początku i końca wiązania cementów C-1 i C-2 w różnych temperaturach
Setting start and setting end for the C-1 and C-2 pastes in various temperature

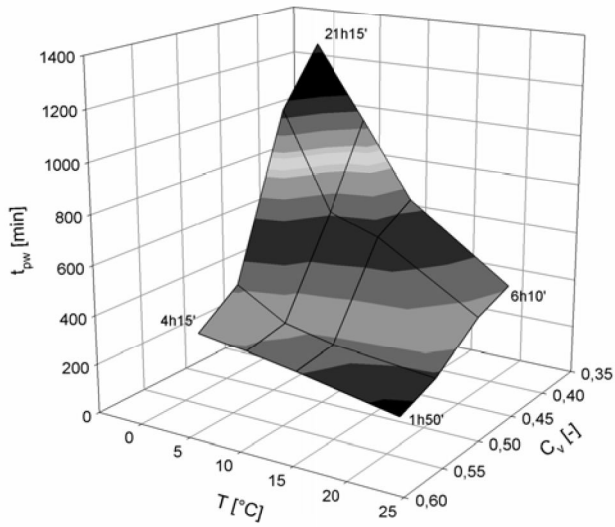
Cement	C_v	$T = 0^\circ\text{C}$		$T = 5^\circ\text{C}$		$T = 10^\circ\text{C}$		$T = 20^\circ\text{C}$	
		t_{pw}	t_{kw}	t_{pw}	t_{kw}	t_{pw}	t_{kw}	t_{pw}	t_{kw}
C-1	0,566	3h55'	6h15'	3h40'	5h30'	3h00'	4h20'	1h30'	2h40'
	0,484	6h25'	17h40'	5h25'	11h45'	3h25'	9h10'	3h20'	5h15'
	0,422	19h20'	23h25'	12h25'	18h00'	10h15'	14h45'	5h35'	6h50'
	0,374	20h45'	27h55'	14h35'	19h35'	12h30'	16h55'	6h10'	8h30'
C-2	0,533	4h15'	8h05'	3h45'	6h05'	3h10'	4h40'	1h50'	3h00'
	0,484	6h20'	16h00'	4h20'	10h00'	3h35'	7h50'	2h50'	5h20'
	0,422	17h20'	21h00'	10h40'	14h10'	9h30'	13h30'	5h15'	7h00'
	0,374	21h15'	27h35'	16h15'	21h15'	11h05'	15h20'	6h10'	7h40'



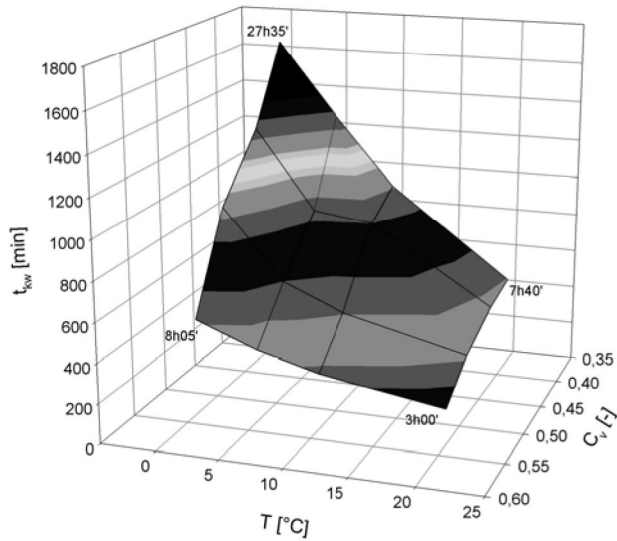
Rys. 17. Zależność $t_{pw} = f(T, C_v)$ dla zaczynów z cementu C-1
 Fig. 17. Relation $t_{pw} = f(T, C_v)$ for C-1 cement paste



Rys. 18. Zależność $t_{kw} = f(T, C_v)$ dla zaczynów z cementu C-1
 Fig. 18. Relation $t_{kw} = f(T, C_v)$ for C-1 cement paste



Rys. 19. Zależność $t_{pw} = f(T, C_v)$ dla zaczynów z cementu C-2
 Fig. 19. Relation $t_{pw} = f(T, C_v)$ for C-2 cement paste



Rys. 20. Zależność $t_{kw} = f(T, C_v)$ dla zaczynów z cementu C-2
 Fig. 20. Relation $t_{pw} = f(T, C_v)$ for C-2 cement paste

5. BADANIA WPŁYWU CZASU I TEMPERATURY NA CECHY REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Podczas badań cech reologicznych zaczynów wyznaczono pseudokrzywe płynięcia w zakresie prędkości ścinania odpowiadających wartościom pozornej prędkości deformacji z przedziału $0 \div 145,8 \text{ s}^{-1}$. Badania przeprowadzono dla zaczynów cementowych wykonanych z cementów C-1 albo C-2 oraz wody. Koncentracja badanych zaczynów zmieniała się dla obu cementów w zakresie $C_v = 0,354 \div 0,523$, co odpowiada wartościom stosowanym w praktyce budowlanej. Zaczyny badano w przedziale temperatur $T = 5 \div 30^\circ\text{C}$, z przyrostem 5°C . Pseudokrzywe płynięcia dla poszczególnych prób zaczynu mierzono po czasie t równym 15, 30, 45, 60, 90 minut.

W dalszych częściach tego rozdziału podano wartości τ_{R1} dla $G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}$. Uszeregowanie wartości $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ z reguły odpowiada ułożeniu poszczególnych pseudokrzywych $\tau_{R1} = f(G_p)$: dla większych wartości $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ pseudokrzywe płynięcia zwykle przebiegają wyżej w zakresie G_p od około 9 do $145,8 \text{ s}^{-1}$. Obserwowana zmienność wartości τ_{R1} w czasie może być dokładniej analizowana dla wyższych wartości G_p .

Analizie poddano zależność naprężeń ścinających $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ od czasu t , temperatury T i koncentracji C_v oraz zależność wartości k i n , wyznaczonych dla modelu DeWaele-Ostwalda, od czasu t , temperatury T i koncentracji C_v . Analizowano wyniki uzyskane dla czasu $t = 15 \div 60'$, temperatury $T = 5 \div 30^\circ\text{C}$ i koncentracji $C_v = 0,354 \div 0,523$. Wyniki badań zaczynów o koncentracji $C_v = 0,523$ podano z zastrzeżeniem jak w rozdziale 3.2.4.4. Z badań przedstawionych w rozdziale 4. wynika, że czas t_{pw} określony w sposób normowy ulega znacznemu wydłużeniu zarówno ze spadkiem koncentracji zaczynu, jak i ze spadkiem jego temperatury. Wartości parametrów reologicznych zaczynu wyznaczane dla $T < 20^\circ\text{C}$ i dla koncentracji znacznie niższych niż odpowiadające konsystencji normowej zaczynu [49] można więc również traktować jako nieobciążone błędem wynikającym z rozpoczynającego się wiązania cementu. W nawiązaniu założeń przyjętych w pracy Mierzwy [39] autor postanowił jednak ograniczyć analizę wyników badań do wartości $t \leq 0,6t_{pw}(T = 20^\circ\text{C}; C_v = 0,533$ dla cementu C-1 lub $C_v = 0,566$ dla cementu C-2), to jest do wartości $t = 0 \div 60'$.

5.1. Ocena poprawności przyjętego modelu reologicznego

Pseudokrzywe płynięcia $\tau_{R1} = f(G_p)$ badanych zaczynów wykreślone w układzie współrzędnych kartezjańskich są nieliniowe. Świadczy to o nienewtonowskim charakterze badanych zaczynów. Te same zależności $\tau_{R1} = f(G_p)$ wykreślone w układzie współrzędnych bilogarytmicznych generalnie są prostymi lub są zbliżone do prostych. Dla koncentracji $C_v = 0,354 \div 0,484$ mierzone bezpośrednio wartości τ_0 są niewielkie, a przy próbach aproksymacji pseudokrzywych $\tau_{R1} = f(G_p)$ trzyparametrowym modelem (3) uzyskano zerowe lub bardzo bliskie zeru wartości τ_0 . Wartości współczynnika korelacji R^2 obliczone dla krzywych aproksymujących poszczególne pseudokrzywe płynięcia były bliskie 1. Przedstawione powyżej fakty świadczą o poprawności przyjęcia do aproksymacji pseudokrzywych płynięcia badanych zaczynów dwuparametrowego modelu DeWaele'a-Ostwalda (1).

Dla najwyższej z badanych koncentracji $C_v = 0,523$ niektóre pseudokrzywe płynięcia są nieliniowe również w układzie log-log. W przypadku zaczynów wykonanych z cementu C-1 dotyczy to niskich prędkości deformacji $G_p \approx 0 \div 3 \text{ s}^{-1}$ i dolnych wartości badanego zakresu temperatur T . Zaczyny wykonane z cementu C-2 o większej powierzchni właściwej F_B posiadają przy koncentracji $C_v = 0,523$ wyraźny próg płynięcia zarówno jako parametr mierzony bezpośrednio w reometrze dla $G_p \rightarrow 0$, jak też wynikający z równania opisującego model Herschela-Bulkleya (3), którym aproksymowano poszczególne pseudokrzywe płynięcia. Zakres zmienności aproksymowanych wartości wynosi $0,84 \div 15,67 \text{ Pa}$ dla zaczynów przygotowanych z cementu C-1 oraz $0,46 \div 24,51 \text{ Pa}$ dla zaczynów z cementu C-2.

5.2. Zmienność wartości $\tau_{R1}(G_p)$ w funkcji czasu t dla różnych koncentracji C_v

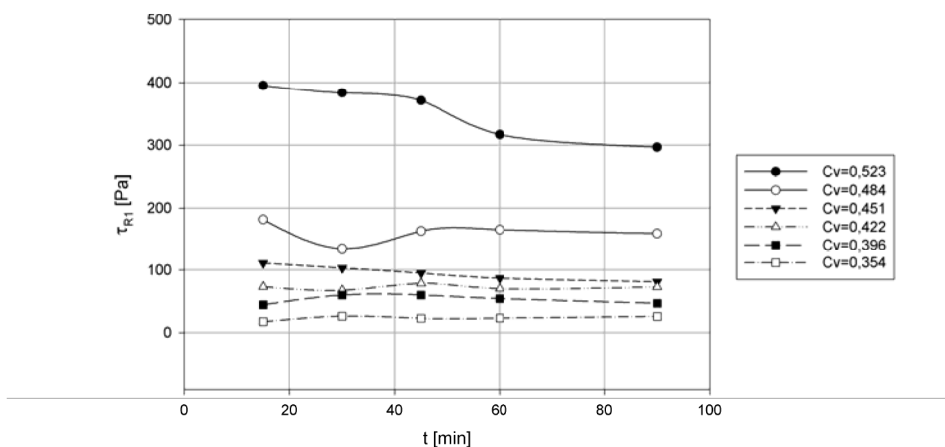
Wybrane zależności $\tau_{R1} = f(t)$ dla $C_v = 0,354 \div 0,523$ w $T = 5^\circ\text{C}$ i $T = 20^\circ\text{C}$ przedstawiono na rysunkach 21 i 22 dla cementu C-1 oraz na rysunkach 23 i 24 dla cementu C-2. Wpływ czasu na reologiczne zachowanie zaczynu jest najwyraźniej widoczny dla najwyższych koncentracji $C_v = 0,484$ i $C_v = 0,523$. W temperaturze $T = 5^\circ\text{C}$ naprężenia $\tau_{R1}(C_v = 0,523)$ maleją z upływem czasu dla zaczynów z cementu C-1 i C-2, przy czym dla $t = 45'$ spadek jest niewielki, a dla $t > 45'$ następuje szybszy spadek wartości τ_{R1} . W temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$ dla zaczynu z cementu C-1 wartość $\tau_{R1}(C_v = 0,523)$ początkowo wzrasta, po $t = 45'$ maleje i ponownie rośnie dla $t > 60'$. Wartość $\tau_{R1}(C_v = 0,523)$ dla zaczynu z cementu C-2 w temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$ jest stabilna w ciągu pierwszych 30 minut, a następnie wzrasta liniowo. Dla niższych koncentracji wartości τ_{R1} dla obu badanych zaczynów są bardziej stabilne, z tendencją do quasi-okresowej zmiany wartości. W tabeli 6 i 7, odpowiednio dla cementu C-1 i C-2 podano wartości maksymalne i minimalne $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ dla poszczególnych koncentracji C_v i temperatur T oraz wartość $\Delta\tau_{R1}$. Wartość $\Delta\tau_{R1}$ określono jako:

$$\Delta\tau_{R1} = \tau_{R1}^{max} - \tau_{R1}^{min} \quad (13)$$

gdzie: τ_{R1}^{max} to maksymalna wartość τ_{R1} dla danej temperatury T i koncentracji C_v po czasie t ; τ_{R1}^{min} to minimalna wartość τ_{R1} dla danej temperatury T i koncentracji C_v po czasie t .

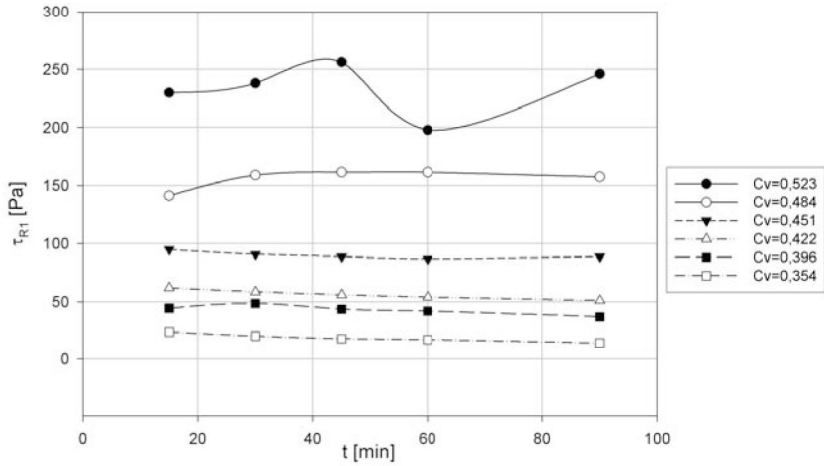
Nie udało się zaobserwować żadnej istotnej zależności pomiędzy czasem wystąpienia ekstremalnych wartości τ_{R1} a temperaturą T lub koncentracją C_v badanych zaczynów. W podanej wyżej populacji wyników wartość maksymalna $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ wystąpiła 11 razy dla $t = 15'$, 6 razy dla $t = 30'$, 9 razy dla $t = 45'$ i 6 razy dla $t = 60'$. Wartość minimalna naprężeń $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ wystąpiła 11 razy dla $t = 15'$, 4 razy dla $t = 30'$, 5 razy dla $t = 45'$ i 11 razy dla $t = 60'$.

Podobnie jak w przypadku zaczynów z cementu C-1 także dla zaczynów z cementu C-2 nie udało się zaobserwować zależności w występowaniu wartości minimalnych i maksymalnych τ_{R1} od czasu t . W podanej wyżej populacji wyników wartość maksymalna $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ wystąpiła 10 razy dla $t = 15'$, 8 razy dla $t = 30'$, 9 razy dla $t = 45'$ i 10 razy dla $t = 60'$. Wartość minimalna naprężeń $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ wystąpiła 10 razy dla $t = 15'$, 11 razy dla $t = 30'$, 7 razy dla $t = 45'$ i 13 razy dla $t = 60'$. Rozkład częstości występowania poszczególnych ekstremów w czasie t dla cementu C-2 jest nieco bardziej równomierny niż dla cementu C-1.

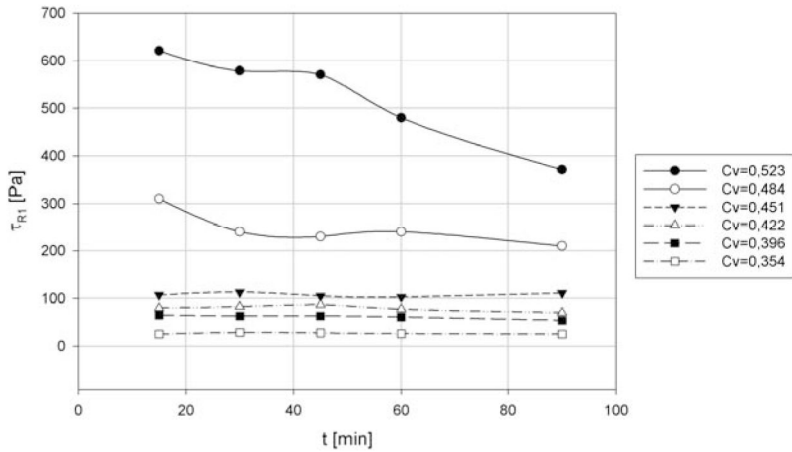


Rys. 21. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 5^\circ\text{C}$, dla zaczynów z cementu C-1

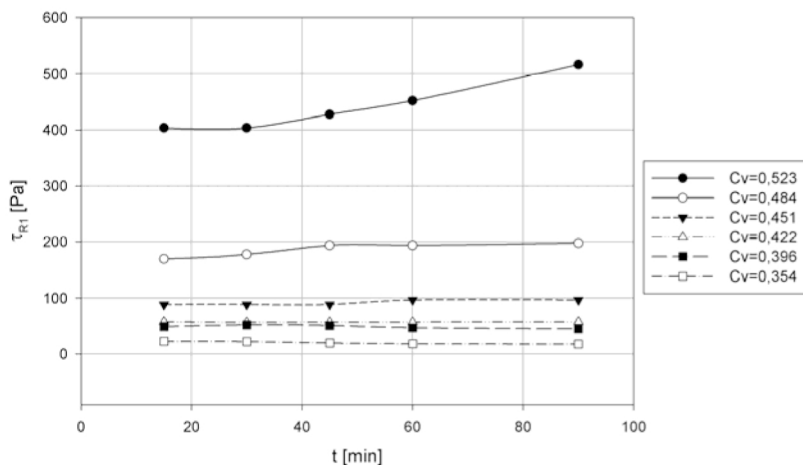
Fig. 21. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 5^\circ\text{C}$, C-1 cement paste



Rys. 22. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 20^\circ\text{C}$, dla zaczynów z cementu C-1
 Fig. 22. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 20^\circ\text{C}$, C-1 cement paste



Rys. 23. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 5^\circ\text{C}$, dla zaczynów z cementu C-2
 Fig. 23. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 5^\circ\text{C}$, C-2 cement paste



Rys. 24. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 20^\circ\text{C}$, dla zaczynów z cementu C-2
 Fig. 24. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(t)$, $T = 20^\circ\text{C}$, C-2 cement paste

Tabela 6
 Table 6

Wartości τ_{R1}^{\max} , τ_{R1}^{\min} i $\Delta\tau_{R1}$ dla zaczynów z cementu C-1
 Values of τ_{R1}^{\max} , τ_{R1}^{\min} i $\Delta\tau_{R1}$ for C-1 cement paste

$C_v = 0,354$	$T = 5^\circ\text{C}$	$T = 10^\circ\text{C}$	$T = 15^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 30^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7
τ_{R1}^{\max} [Pa]	26,34	28,39	27,98	23,87	23,87	20,58
τ_{R1}^{\min} [Pa]	17,28	18,11	19,34	17,28	17,9	18,11
$\Delta\tau_{R1}$ [Pa]	9,06	10,28	8,64	6,59	5,97	2,47
$C_v = 0,396$	$T = 5^\circ\text{C}$	$T = 10^\circ\text{C}$	$T = 15^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 30^\circ\text{C}$
τ_{R1}^{\max} [Pa]	60,08	50,2	48,56	48,56	43,62	41,97
τ_{R1}^{\min} [Pa]	44,44	36,21	41,97	41,97	41,97	39,5
$\Delta\tau_{R1}$ [Pa]	15,64	13,99	6,59	6,59	1,65	2,47
$C_v = 0,422$	$T = 5^\circ\text{C}$	$T = 10^\circ\text{C}$	$T = 15^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 30^\circ\text{C}$
τ_{R1}^{\max} [Pa]	78,6	69,13	59,26	61,73	54,52	59,05
τ_{R1}^{\min} [Pa]	67,49	60,08	54,32	53,91	50,2	50,2
$\Delta\tau_{R1}$ [Pa]	11,11	9,05	4,94	7,82	4,32	8,85
$C_v = 0,451$	$T = 5^\circ\text{C}$	$T = 10^\circ\text{C}$	$T = 15^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 30^\circ\text{C}$
τ_{R1}^{\max} [Pa]	110,96	92,81	90,79	94,82	86,75	94,82
τ_{R1}^{\min} [Pa]	86,75	70,78	82,72	86,75	79,83	84,74
$\Delta\tau_{R1}$ [Pa]	24,21	22,03	8,07	8,07	6,92	10,08

Tabela 6 cd.
Table 6 cont.

1	2	3	4	5	6	7
$C_v = 0,484$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	181,58	165,44	169,47	161,4	145,26	141,23
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	135,17	151,31	127,1	141,23	129,12	129,12
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	46,41	14,13	42,37	20,17	16,14	12,11
$C_v = 0,523$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	395,43	292,54	268,33	256,22	272,36	340,96
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	316,75	284,47	238,07	197,72	230	254,21
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	78,68	8,07	30,26	58,5	42,36	86,75

Tabela 7
Table 7

Wartości τ_{R1}^{max} , τ_{R1}^{min} i $\Delta\tau_{R1}$ dla zaczynów z cementu C-2
Values of τ_{R1}^{max} , τ_{R1}^{min} i $\Delta\tau_{R1}$ for C-2 cement paste

$C_v = 0,354$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	28,6	33,13	28,19	22,63	23,04	22,02
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	25,1	27,16	24,07	18,11	19,13	20,16
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	3,5	5,97	4,12	4,52	3,91	1,86
$C_v = 0,396$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	65,02	57,2	56,17	52,05	51,03	44,65
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	60,9	51,03	50,2	47,12	47,12	43
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	4,12	6,17	5,97	4,93	3,91	1,65
$C_v = 0,422$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	86,75	83,52	78,19	57,61	61,11	69,54
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	77,36	77,57	74,07	56,58	58,02	61,11
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	9,39	5,95	4,12	1,03	3,09	8,43
$C_v = 0,451$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	112,98	121,05	108,95	96,84	104,91	137,19
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	102,89	104,91	96,84	88,77	96,84	108,95
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	10,09	16,14	12,11	8,07	8,07	28,24
$C_v = 0,484$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	310,7	272,36	230	193,68	225,96	189,65
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	230	219,91	183,59	169,47	187,63	169,47
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	80,7	52,45	46,41	24,21	38,33	20,18
$C_v = 0,354$	$T = 5^{\circ}\text{C}$	$T = 10^{\circ}\text{C}$	$T = 15^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
$\tau_{R1}^{\text{max}}[\text{Pa}]$	621,39	540,69	500,34	451,92	403,5	390,18
$\tau_{R1}^{\text{min}}[\text{Pa}]$	480,17	435,78	451,92	403,5	306,66	335,11
$\Delta\tau_{R1} [\text{Pa}]$	141,22	104,91	48,42	48,42	96,84	55,07

5.3. Zmienność wartości $\tau_{R1}(G_p)$ w funkcji temperatury T dla różnych koncentracji C_v

W pracy przedstawiono jedynie wybrane, przykładowe wykresy zależności naprężeń ścinających τ_{R1} od czasu t i od temperatury T , które nie wyczerpują całej stwierdzonej różnorodności tych zależności. Zamieszczono je na rysunkach 21 do 28.

Wybrane zależności $\tau_{R1} = f(T)$ dla $t = 15 \div 60'$ i dla $C_v = 0,354 \div 0,523$ przedstawiono na rysunku 25 i 26 dla zaczynu z cementu C-1 oraz na rysunku 27 i 28 dla zaczynu z cementu C-2. Wartości τ_{R1} podczas ścinania w reometrze badanych zaczynów wykazywały wyraźną zależność od temperatury T . Podobnie jak w przypadku czasu t wpływ temperatury rośnie ze wzrostem koncentracji. Zależność $\tau_{R1}(T)$ jest najbliższa oczekiwanej w przypadku zaczynów z cementu C-1 o $C_v = 0,523$. Zależność ta wykazuje spadek wartości τ_{R1} dla temperatur $T = 5 \div 20^\circ\text{C}$, a dla $T > 20^\circ\text{C}$ wzrost wartości τ_{R1} dla wszystkich analizowanych czasów t .

Początkowy spadek ma wykładniczo malejący charakter. Wzrost dla $T > 20^\circ\text{C}$ w początkowym okresie jest niewielki i rośnie wyraźnie dla $t > 30'$. Należy go tłumaczyć przyspieszeniem reakcji hydratacji w wyższych temperaturach, a dla $t > 60'$ także rozpoczynającym się wiązaniem cementu. Zaczyny z cementu C-2 zachowują się odmiennie. W całym przedziale temperatur zależność $\tau_{R1} = f(T)$ dla $t = 15'$ i dla $t = 45'$ jest malejąca i wykazuje charakterystyczne zafalowania. Wartości $\tau_{R1}(T)$ dla niższych koncentracji obu badanych zaczynów są bardziej stabilne, aczkolwiek ich zmienność jest wyraźnie większa niż w przypadku wartości $\tau_{R1}(t)$ omawianych wcześniej.

Uzyskane krzywe płynięcia wskazują na istnienie zależności pomiędzy cechami reologicznymi badanych zaczynów a temperaturą. Naprężenia τ_{R1} , będące miarą oporu ścinania, wahają się dla poszczególnych temperatur w dużym zakresie. Zakres rozrzutu wartości $\tau_{R1}(G_p)$ uzyskanych w badaniach autora w funkcji temperatury T ujęto za pośrednictwem wskaźników R_{T1} i R_{T2} , zdefiniowanych poniżej i obliczonych dla każdej ze zmierzonych pseudokrzywych płynięcia:

$$R_{T1} = \frac{\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}, C_{vi}, T_i)}{\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}, C_{vi}, T_{20^\circ\text{C}})} \cdot 100\% \quad (14)$$

$$R_{T2} = \frac{\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}, C_v, T_i)}{\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}, C_v = T_{20^\circ\text{C}})} \cdot 100\% \quad (15)$$

Zaproponowane wskaźniki oznaczają: dla R_{T1} , stosunek naprężeń $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ dla danych: koncentracji, temperatury oraz czasu do naprężeń $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ dla tej samej koncentracji, tego samego czasu i temperatury $T = 20^\circ\text{C}$; dla R_{T2} , stosunek naprężeń $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ dla danej koncentracji, temperatury i czasu do naprężeń $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1})$ dla koncentracji $C_v = 0,451$ oraz tego samego czasu i temperatury $T = 20^\circ\text{C}$. Stąd wskaźnik R_{T1} wyraża zmienność wartości τ_{R1} w funkcji temperatury T w zakresie jednego poziomu koncentracji C_v , wskaźnik R_{T2} zaś wyraża zmienność wartości τ_{R1} w całym zakresie badanych koncentracji C_v . Jako poziom odniesienia dla wartości R_{T1}

przyjęto wartość τ_{R1} dla $T = 20^{\circ}\text{C}$, jako najbardziej korzystną ze względu na minimalne opory ścinania mierzone dla tej temperatury. W definicji wskaźnika R_{T2} przyjęto jako poziom odniesienia wartość τ_{R1} dla $T = 20^{\circ}\text{C}$ i dla $C_v = 0,451$. Koncentracja taka zapewnia dobrą płynność zaczynu przy jednoczesnym braku sedimentacji. Ekstremalne wartości wskaźników R_{T1} i R_{T2} przedstawiono w tabeli 8. Analiza wartości R_{T1} wskazuje, że wartości τ_{R1} w zależności od temperatury T i czasu t mogą zmieniać się w szerokich granicach, odchylając się od wartości $\tau_{R1}(20^{\circ}\text{C})$ tak w kierunku wyższych, jak i niższych wartości. W przypadku zaczynów wykonanych z cementów C-1 i C-2 odchylenia w kierunku wartości wyższych τ_{R1} są większe niż odchylenia w kierunku wartości niższych tych naprężeń. Maksymalne wartości wskaźnika R_{T1} występują w koncentracjach ekstremalnych testowanego przedziału koncentracji C_v dla zaczynów z obydwu badanych cementów: dla zaczynów z cementu C-1 wynoszą $R_{T1}(C_v = 0,523) = 172,45\%$ oraz $R_{T1}(C_v = 0,354) = 197,15\%$, a dla zaczynów z cementu C-2 są równe $R_{T1}(C_v = 0,484) = 183,33\%$ oraz $R_{T1}(C_v = 0,354) = 171,79\%$. Wysokie wartości wskaźnika R_{T1} występujące przy koncentracji $C_v = 0,354$ należy wytłumaczyć większą niejednorodnością zaczynu o tej koncentracji. Jest to graniczna koncentracja zaczynu, przy której istotne zaczynają być procesy sedimentacyjne, co wynika zarówno z własnych badań, jak i z analizy literatury źródłowej [39].

Tabela 8
Table 8

Ekstremalne wartości wskaźników R_{T1} i R_{T2} [%]
Extremal values of R_{T1} and R_{T2} coefficient [%]

		Cement C-1		Cement C-2	
1	2	3	4	5	6
		max.	min.	max.	min.
$C_v = 0,523$	R_{T1}	172,45	95,90	154,00	54,69
	R_{T2}	427,27	227,92	700,00	291,67
$C_v = 0,484$	R_{T1}	128,57	82,50	183,33	88,78
	R_{T2}	191,50	134,04	350,00	181,25
$C_v = 0,451$	R_{T1}	117,02	74,65	150,00	100,00
	R_{T2}	117,02	74,65	150,00	100,00
$C_v = 0,422$	R_{T1}	142,74	81,32	152,22	100,00
	R_{T2}	88,54	52,94	97,73	59,06
$C_v = 0,396$	R_{T1}	137,73	83,05	132,22	84,27
	R_{T2}	67,68	41,73	73,24	45,04
$C_v = 0,354$	R_{T1}	197,15	72,39	171,59	89,09
	R_{T2}	32,73	16,22	37,32	18,27

Wartości wskaźnika R_{T2} , jako miara globalnej zmienności oporów ścinania w analizowanej trójwymiarowej przestrzeni czasu t , temperatury T i koncentracji C_v , zmieniają się w zakresie od 16,22% do 427,27% dla zaczynów wykonanych z cementu C-1 i od 18,27% do 700% w przypadku zaczynów z cementu C-2. Wartości wskaźnika R_{T2}

porównywane dla poszczególnych wartości koncentracji C_v zaczynów z cementu C-1 i C-2 wskazują, że w przypadku zaczynów z cementu C-2 wartości te są wyższe, obejmują także większy przedział $R_{T_2}^{\max} - R_{T_2}^{\min}$. Świadczy to o większej wrażliwości zaczynów z cementu C-2 na wzrost koncentracji C_v . Można to wyjaśnić wpływem większej powierzchni właściwej F_B cementu C-2.

5.4. Ocena zmienności parametrów k i n modelu DeWaele'a-Ostwalda – wprowadzenie

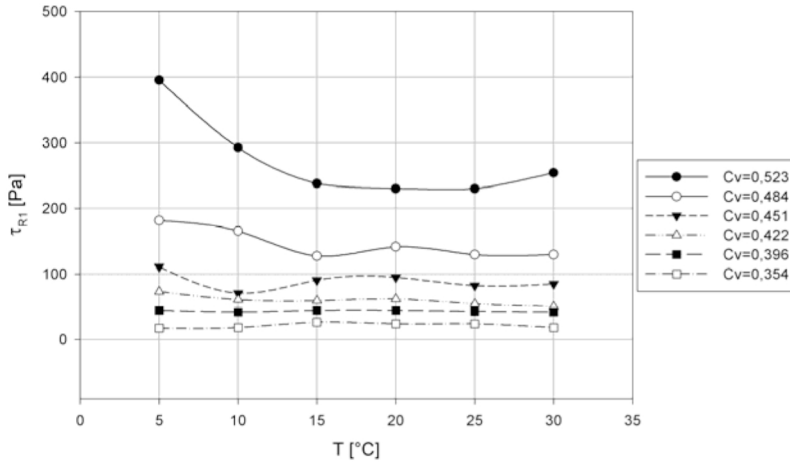
Ocenę wpływu czasu t i temperatury T na wartości parametrów k i n modelu DeWaele'a-Ostwalda (1) zastosowanego do aproksymacji pseudokrzywych płynięcia badanych zaczynów cementowych przeprowadzono w oparciu o wartości n przyjęte bezpośrednio z równań krzywych aproksymujących oraz w oparciu o wartości k obliczone w nawiązaniu do wzoru (12). Analiza uzyskanych wyników jest utrudniona, gdyż zależności $k, n = f(C_v)$ w dużej części nie mają monotonicznego charakteru funkcji liniowych, a raczej wyznaczają pewien obszar wartości w polu $k-C_v$ lub $n-C_v$. Taki charakter omawianych zależności wynika ze złożonego charakteru przemian fizycznych i chemicznych, jakie zachodzą w zaczynie w czasie $0 < t < t_{pw}$. Zespół reakcji hydratacji cementu cechuje duża czułość na warunki zewnętrzne i wewnętrzne, w jakich reakcje te przebiegają, a wieloetapowość procesu hydratacji powoduje prawdopodobnie powstanie sprzężenia zwrotnego pomiędzy ewoluującymi w czasie składnikami zaczynu i produktami ich reakcji. Istnienie takiego wewnętrznego sprzężenia mogłoby powodować, że odpowiedź układu, w tym przypadku reprezentowana przez wartości parametrów reologicznych zaczynu, jest nieproporcjonalna w stosunku do zmiany warunków początkowych. Taka interpretacja mogłaby wyjaśniać obserwowane quasi-okresowe zmiany wartości parametrów k i n , a także podobne zmiany wartości τ_{R1} w funkcji czasu t lub temperatury T . Należy w tym miejscu przytoczyć wyniki badań Banfilla i in., którzy uzyskali podobne niemonotoniczne zależności parametrów reologicznych zaczynów cementowych od czasu [1] i od temperatury [2].

5.5. Ocena zmienności parametrów k i n modelu DeWaele'a-Ostwalda w funkcji czasu t i temperatury T dla zaczynów wykonanych z badanych cementów C-1 i C-2

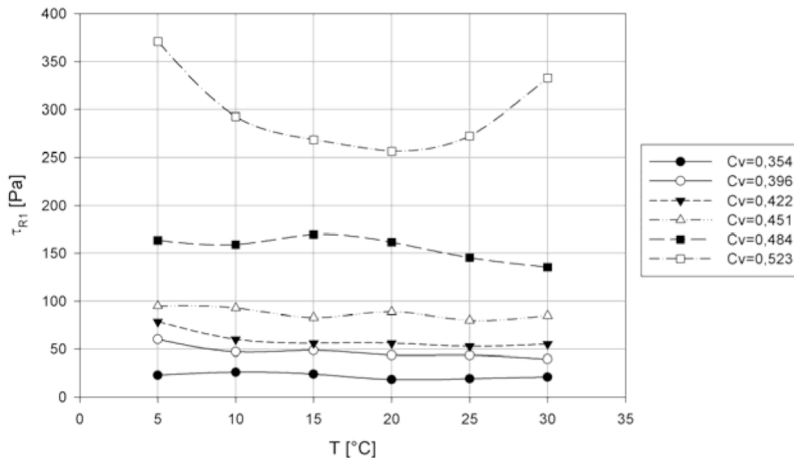
Zależności $k, n = f(C_v, T)$ dla zaczynów wykonanych z cementu C-1 podano w formie graficznej na rysunkach 31÷35, w układzie współrzędnych bilogarytmicznych. Obliczone analogicznie wartości parametrów reologicznych k i n zaczynów wykonanych z cementu C-2 podano w formie graficznej na rysunkach 36÷40.

Wartości k dla zaczynów z cementu C-1 wyraźnie rosną dla najwyższej z badanych koncentracji $C_v = 0,523$, i to dla wszystkich badanych temperatur T . Rozrzut wartości k zmniejsza się ze wzrostem czasu t . W przypadku zaczynów z cementu C-2 wzrost wartości k dla $C_v = 0,523$ jest mniejszy. Zaczyny z cementu C-2 cechuje duży rozrzut wartości

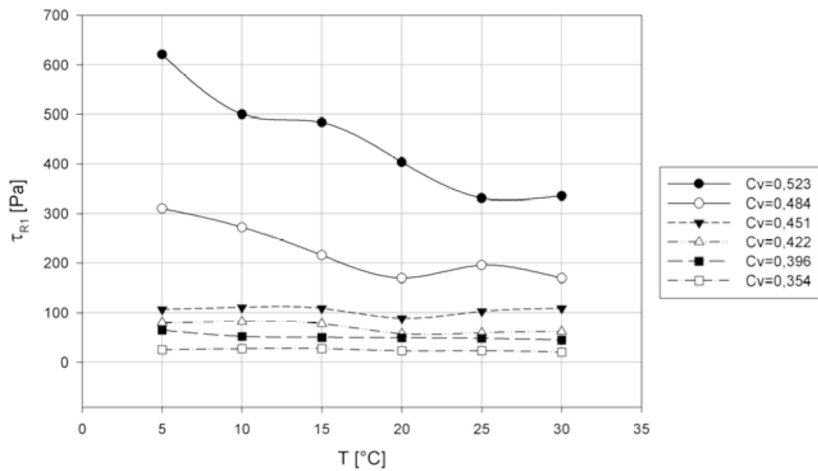
k po $t = 15'$. Dla tego czasu najwyższe wartości osiąga k dla $T = 5^\circ\text{C}$, najniższe zaś dla $T = 20, 25, 30^\circ\text{C}$. Dla pozostałych czasów $t = 30, 45, 60$ i $90'$ rozrzut wartości k maleje. Wartości n dla zaczynów z cementu C-1 charakteryzują się mniejszym rozrzutem, a reprezentujące je punkty w układzie $n-C_v$ układają się na linii prostej. Nie obserwuje się istotnych anomalii w przebiegu zależności $n = f(C_v)$ dla tych zaczynów. Dla zaczynów z cementu C-2 wartości $n = f(C_v)$ układają się podobnie, jednak prostoliniowy charakter zależności $n = f(C_v)$ w układzie współrzędnych logarymicznych jest mniej widoczny.



Rys. 25. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 15'$, dla zaczynów z cementu C-1
 Fig. 25. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 15'$, C-1 cement paste

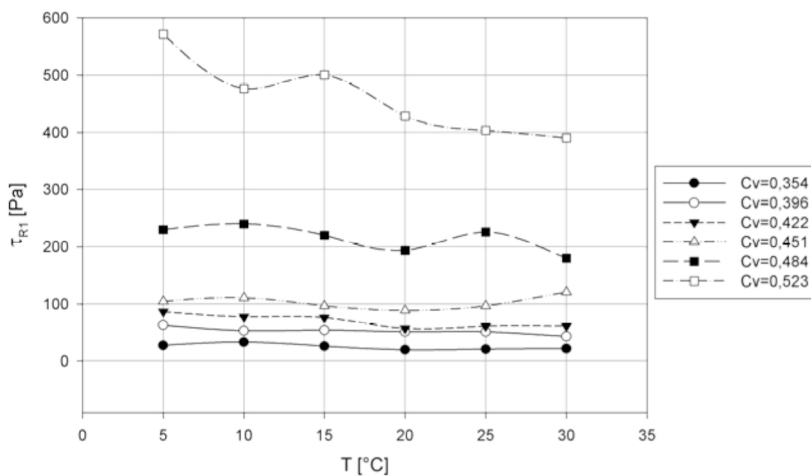


Rys. 26. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 45'$, dla zaczynów z cementu C-1
 Fig. 26. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 45'$, C-1 cement paste



Rys. 27. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 15'$, dla zaczynów z cementu C-2

Fig. 27. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 15'$, C-2 cement paste



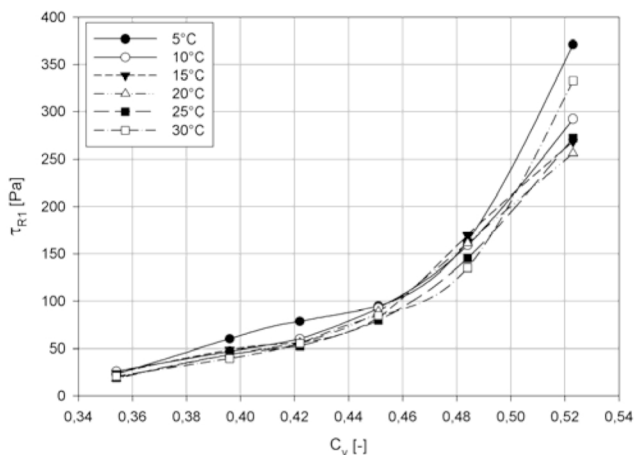
Rys. 28. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 45'$, dla zaczynów z cementu C-2

Fig. 28. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(T)$, $t = 45'$, C-2 cement paste

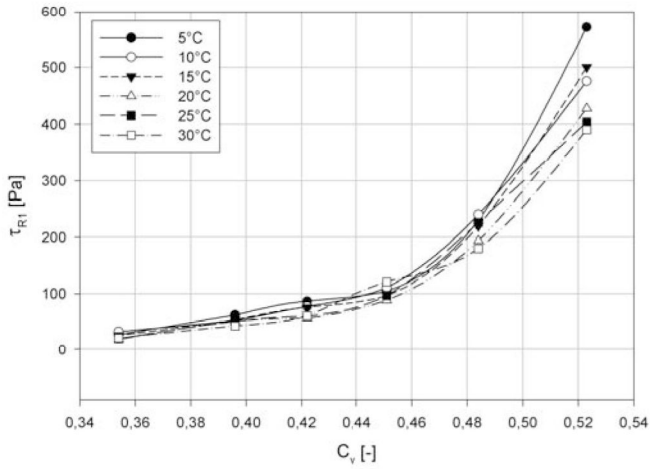
5.6. Ocena wpływu koncentracji C_v na parametry reologiczne badanych zaczynów

Wartości parametrów reologicznych modelu (1) wyraźnie zależą od koncentracji C_v . W zakresie $C_v = 0,354 \div 0,523$ wartości k i n rosną ze wzrostem koncentracji, jest to widoczne na rysunkach 31÷40. Dla niższych koncentracji z zakresu $C_v = 0,215 \div 0,354$ wartości k rosną ze wzrostem koncentracji, a wartości n maleją, co można zaobserwować na rysunkach 7 i 8. Zmiana charakteru zależności $n = f(C_v)$ z malejącego na rosnący zachodzi dla badanych zaczynów przy koncentracji $C_v = 0,3 \div 0,35$. Podobną zmienność, lecz dla zależności $n = f(C_s)$ obserwował Czaban [10] wyznaczając parametry reologiczne różnych mieszanin dwufazowych. Wybrane krzywe $\tau_{R1} = f(C_v)$ zaczynów dla $t = 45'$ i $T = 5 \div 30^\circ\text{C}$ przedstawiono dla cementu C-1 na rysunku 29, a dla cementu C-2 na rysunku 30. Zależność $\tau_{R1} = f(C_v)$ dla wszystkich badanych temperatur ma oczekiwany wykładniczo rosnący charakter, co uwidoczniono na rysunkach 29 i 30. Oznacza to, że naprężenia ścinające silnie rosną jednocześnie ze wzrostem zawartości fazy stałej. W przedziale koncentracji $C_v = 0,354 \div 0,523$ i dla wszystkich badanych przedziałów czasu t zależności $k = f(C_v)$ i $n = f(C_v)$ mają rosnący charakter. W układzie współrzędnych logarytmicznych zależności te można aproksymować linią prostą, co odpowiada funkcji potęgowej $k = aC_v^b$ lub $n = aC_v^b$ w układzie współrzędnych kartezjańskich. Wartości współczynnika korelacji R^2 dla aproksymującej funkcji potęgowej są istotne i generalnie należą do przedziału $R^2 = 0,7 \div 1$. Tylko w nielicznych przypadkach wartości R^2 nie potwierdzają istotnej korelacji pomiędzy parametrami k i n a koncentracją C_v .

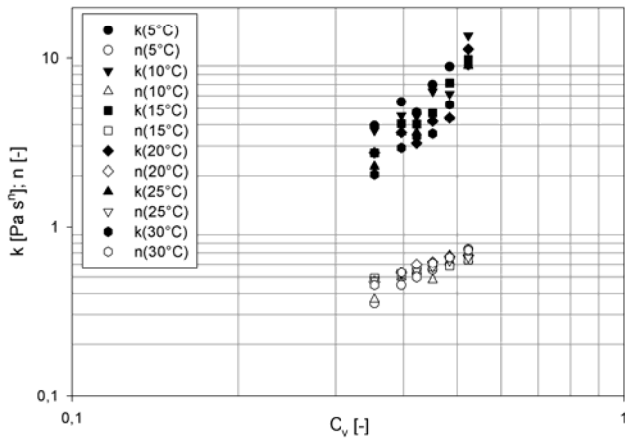
Koncentracja zaczynu ma największy wpływ na jego cechy reologiczne spośród wszystkich analizowanych czynników. Wpływ ten w niewielkim stopniu zależy od temperatury T , przy czym zaczyny z cementu C-1 wykazywały nieco większą wrażliwość na obniżenie temperatury do wartości $T = 5^\circ\text{C}$ (rys. 29, 30).



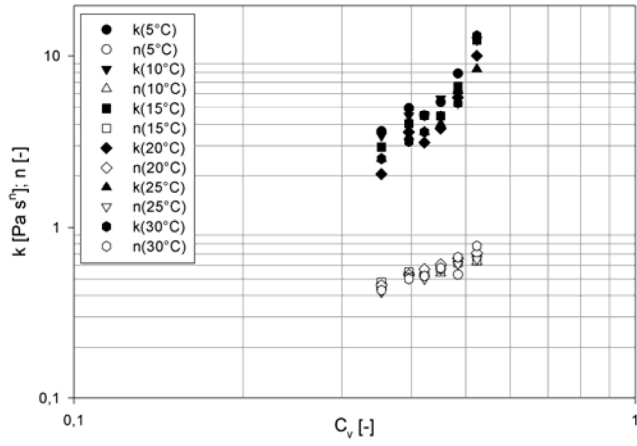
Rys. 29. Zależność $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(C_v)$, $t = 45'$, dla zaczynów z cementu C-1
 Fig. 29. Relation $\tau_{R1}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(C_v)$, $t = 45'$, C-1 cement paste



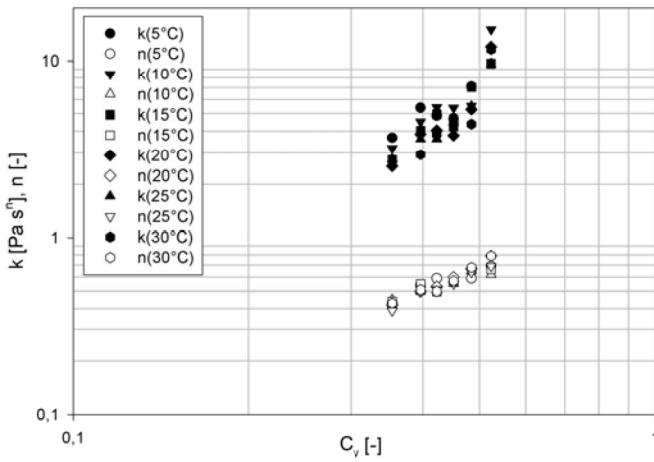
Rys. 30. Zależność $\tau_{RI}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(C_v)$, $t = 45'$, dla zaczynów z cementu C-2
 Fig. 30. Relation $\tau_{RI}(G_p = 145,8 \text{ s}^{-1}) = f(C_v)$, $t = 45'$, C-2 cement paste



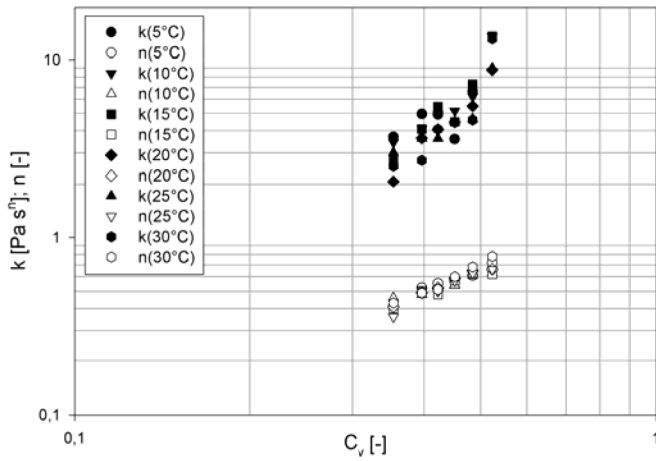
Rys. 31. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 15'$, zaczyn z cementu C-1
 Fig. 31. Relation $k, n = f(T)$, $t = 15'$, C-1 cement paste



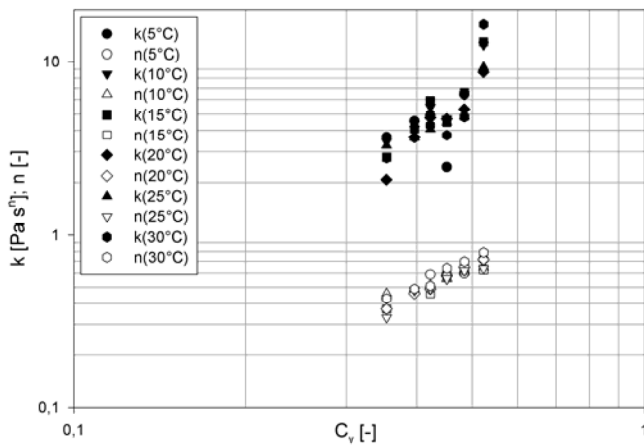
Rys. 32. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 30'$, zaczyn z cementu C-1
 Fig. 32. Relation $k, n = f(T), t = 30'$, C-1 cement paste



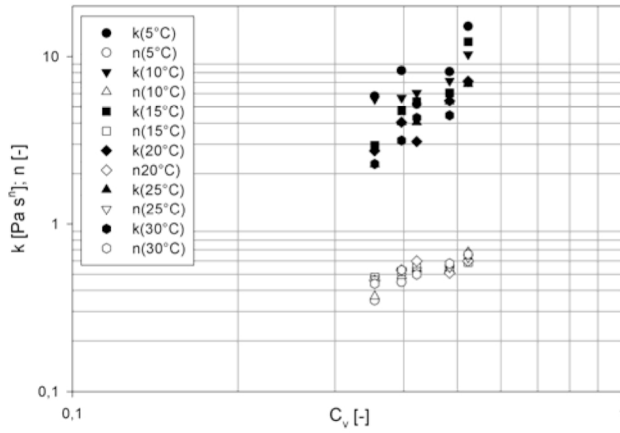
Rys. 33. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 45'$, zaczyn z cementu C-1
 Fig. 33. Relation $k, n = f(T), t = 45'$, C-1 cement paste



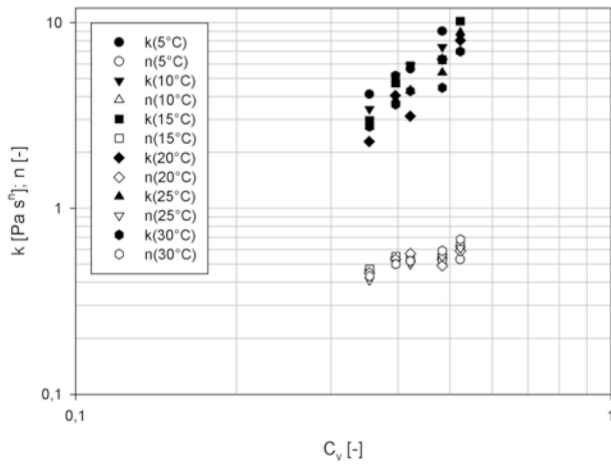
Rys. 34. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 60'$, zaczyn z cementu C-1
 Fig. 34. Relation $k, n = f(T), t = 60', C-1$ cement paste



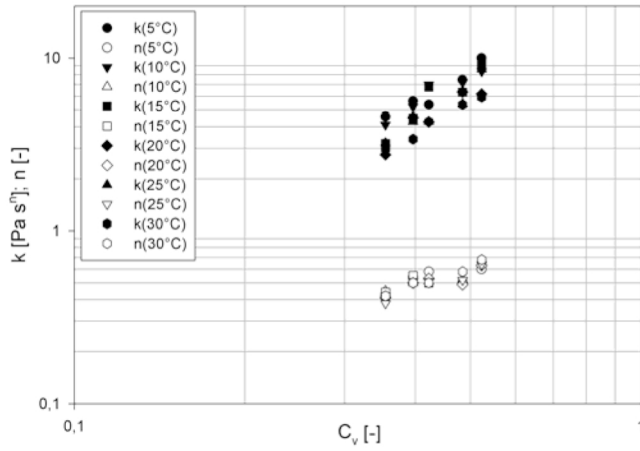
Rys. 35. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 90'$, zaczyn z cementu C-1
 Fig. 35. Relation $k, n = f(T), t = 90', C-1$ cement paste



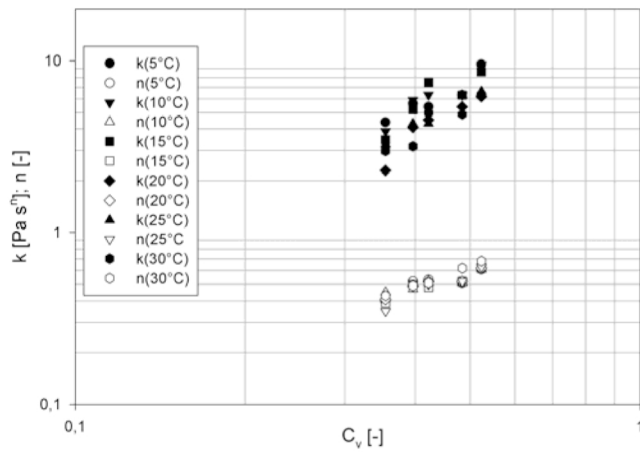
Rys. 36. Zależność k , $n = f(T)$ dla $t = 15'$, zaczyn z cementu C-2
 Fig. 36. Relation k , $n = f(T)$, $t = 15'$, C-2 cement paste



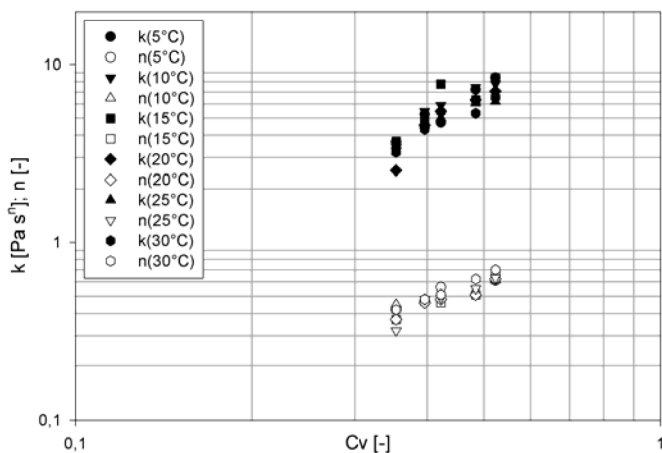
Rys. 37. Zależność k , $n = f(T)$ dla $t = 30'$, zaczyn z cementu C-2
 Fig. 37. Relation k , $n = f(T)$, $t = 30'$, C-2 cement paste



Rys. 38. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 45'$, zaczyn z cementu C-2
 Fig. 38. Relation $k, n = f(T), t = 45', C-2$ cement paste



Rys. 39. Zależność $k, n = f(T)$ dla $t = 60'$, zaczyn z cementu C-2
 Fig. 39. Relation $k, n = f(T), t = 60', C-2$ cement paste



Rys. 40. Zależność k , $n = f(T)$ dla $t = 90'$, zaczyn z cementu C-2
 Fig. 40. Relation k , $n = f(T)$, $t = 90'$, C-2 cement paste

5.7. Wstępna ocena strat energii podczas transportu pompowo-rurowego zaczynu cementowego o cechach ciała DeWaele'a-Ostwalda

Ocenę wpływu temperatury na wielkość strat energii podczas transportu pompowo-rurowego zaczynu cementowego przeprowadzono w oparciu o wartości parametrów k i n modelu (1). Obliczono straty energii w rurociągu dla zakresów temperatur T , czasów t i koncentracji C_v , dla których zaczyny cementowe zachowują się jak ciało DeWaele'a-Ostwalda. W obliczeniach przyjęto, że transport zaczynów odbywa się w rurociągu o średnicy $D = 100$ mm i o długości $L = 50,0$ m, a średnia prędkość przepływu v wynosi $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Obliczenia wykonano na podstawie bezwymiarowego kryterium $\lambda(Re_o)$, łączącego współczynnik oporu rur λ z wzoru Darcy-Weisbacha (4) z uogólnioną liczbą Reynoldsa Re_o (8) dla modelu (1).

Wyniki obliczeń dla zaczynów z cementu C-1 przedstawiono w tabeli 9, a dla zaczynów z cementu C-2 w tabeli 10. Straty energii rosną wyraźnie z koncentracją C_v zaczynu. Wartość h_{str} dla koncentracji $C_v = 0,354$ jest rzędu 1,4 do 3,7 m dla zaczynów z cementu C-1 oraz rzędu 1,7 do 4 m dla zaczynów z cementu C-2.

Przy wzroście koncentracji C_v do 0,484 wartości h_{str} wynoszą od 8 do 13,9 m dla zaczynów z cementu C-1 oraz od 10,5 do 23,6 m dla zaczynów z cementu C-2. Generalnie straty energii są wyższe w przypadku zaczynów z cementu C-2 dla tych samych parametrów transportowanego zaczynu i rurociągu. Jest to prawdopodobnie efekt większego rozdrobnienia tego cementu (tab. 3). Straty energii rosną znacznie przy wzroście koncentracji C_v do wartości 0,523 i wynoszą od 15,5 do 54,6 m.

Tabela 9

Table 9

Teoretyczne wartości strat energii h_{str} [m] dla zaczynu z cementu C-1 transportowanego w rurociągu;

$$D = 100 \text{ mm}, L = 50 \text{ m}, v = 1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Theoretical values of energy loss h_{str} [m] for C-1 cement paste flowing in pipeline;

$$D = 100 \text{ mm}, L = 50 \text{ m}, v = 1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

	C_v	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	$t = 90'$
1	2	3	4	5	6	7
$T = 5^\circ\text{C}$	0,484	13,64	9,04	10,84	10,65	10,20
	0,451	9,24	7,76	6,45	5,10	3,75
	0,422	5,64	5,70	7,94	6,70	7,92
	0,396	5,01	6,71	7,24	6,07	4,61
	0,354	2,50	3,73	3,12	2,93	3,23
$T = 10^\circ\text{C}$	0,523	23,84	21,03	24,54	22,91	23,19
	0,484	13,20	11,33	10,48	10,00	10,64
	0,451	6,14	7,12	7,19	6,43	6,53
	0,422	5,87	5,79	6,12	5,97	6,10
	0,396	5,02	6,03	5,20	4,18	4,29
	0,354	2,53	3,42	3,10	3,42	3,42
$T = 15^\circ\text{C}$	0,523	17,19	21,89	18,62	22,02	22,16
	0,484	10,35	11,36	13,87	12,77	12,15
	0,451	6,64	6,33	6,00	6,29	6,72
	0,422	5,48	5,56	5,57	5,52	5,43
	0,396	5,03	5,63	5,63	4,55	4,15
	0,354	3,04	3,18	2,56	2,12	1,90
$T = 20^\circ\text{C}$	0,523	23,37	23,74	39,68	16,93	21,49
	0,484	9,04	11,63	10,88	10,73	10,19
	0,451	7,38	6,27	6,00	6,80	6,90
	0,422	5,27	4,64	5,08	4,92	4,93
	0,396	4,65	4,58	4,35	3,99	3,46
	0,354	2,86	2,07	2,10	1,69	1,44
$T = 25^\circ\text{C}$	0,523	17,36	15,46	20,98	17,36	16,42
	0,484	7,86	10,01	10,25	8,25	8,43
	0,451	6,05	5,79	5,79	6,33	6,16
	0,422	4,57	4,02	4,12	4,01	4,30
	0,396	4,59	4,09	4,29	4,05	3,72
	0,354	2,45	2,10	2,02	1,94	1,85
$T = 30^\circ\text{C}$	0,523	23,47	41,56	38,27	41,56	54,57
	0,484	10,41	11,08	9,53	9,88	11,19
	0,451	5,90	6,72	6,30	7,30	7,23
	0,422	3,75	4,33	4,27	4,61	4,86
	0,396	3,71	3,57	3,40	2,99	3,88
	0,354	1,97	2,26	2,41	2,26	2,43

Tabela 10

Table 10

Teoretyczne wartości strat energii h_{str} [m] dla zaczynu z cementu C-2 transportowanego w rurociągu,
 $D = 100$ mm, $L = 50$ m, $v = 1,0$ m·s⁻¹

Theoretical values of energy loss h_{str} [m] for C-2 cement paste flowing in pipeline;
 $D = 100$ mm, $L = 50$ m, $v = 1,0$ m·s⁻¹

	C_v	$t = 15'$	$t = 30'$	$t = 45'$	$t = 60'$	$t = 90'$
1	2	3	4	5	6	7
$T = 5^\circ\text{C}$	0,484	23,563	16,233	15,593	15,507	13,704
	0,451	9,37	10,84	7,93	7,00	8,00
	0,422	6,18	6,72	8,20	6,71	6,62
	0,396	7,501	6,888	7,487	6,909	5,197
	0,354	3,638	4,105	3,878	3,395	3,102
$T = 10^\circ\text{C}$	0,484	22,40	15,44	16,07	15,51	12,62
	0,451	10,183	10,090	8,333	7,004	8,594
	0,422	7,86	7,57	8,00	7,23	6,45
	0,396	6,123	6,888	5,865	5,874	5,646
	0,354	3,793	3,421	3,942	3,723	3,285
$T = 15^\circ\text{C}$	0,484	18,312	17,264	18,484	15,232	15,444
	0,451	7,931	7,591	7,004	7,292	7,004
	0,422	7,273	7,272	7,437	7,547	7,171
	0,396	5,804	6,547	6,235	5,865	4,745
	0,354	3,214	3,087	2,944	2,573	2,528
$T = 20^\circ\text{C}$	0,484	11,089	11,986	10,936	10,508	12,010
	0,451	6,004	6,462	6,462	6,250	7,004
	0,422	5,182	4,596	5,314	5,373	5,488
	0,396	5,179	5,179	5,100	4,409	4,340
	0,354	2,737	2,190	2,234	1,861	1,738
$T = 25^\circ\text{C}$	0,484	12,107	14,425	15,851	11,717	10,936
	0,451	7,050	7,050	6,250	7,292	7,931
	0,422	5,034	4,710	4,903	4,710	5,238
	0,396	5,179	4,513	5,044	4,845	4,705
	0,354	2,375	2,234	2,305	2,037	1,928
$T = 30^\circ\text{C}$	0,484	14,582	15,788	13,321	14,308	16,025
	0,451	6,624	6,895	7,949	8,549	9,326
	0,422	4,710	5,105	4,710	5,678	6,194
	0,396	4,028	4,080	3,825	3,429	4,470
	0,354	2,103	2,423	2,520	2,625	2,714

Ta najwyższa obliczona wartość $h_{str} = 54,6$ m odpowiada temperaturze $T = 30^{\circ}\text{C}$ i czasowi $t = 90'$. Rozpoczynające się wiązanie cementu może już mieć znaczny wpływ na wielkość teoretycznych strat ciśnienia w tym przypadku. Znajomość podanych wyżej wartości strat energii h_{str} umożliwi dobór pompy do transportu zaczynu.

Przedstawiona ocena wpływu temperatury na straty ciśnienia podczas transportu zaczynu w rurociągu ma charakter przybliżony. Obliczenia przeprowadzono przy założeniu braku poślizgu na ścianie wiskozymetru i rurociągu, co pozwala na przenoszenie badań z wiskozymetru rotacyjnego na rurociąg. To założenie będzie wymagało w przyszłości weryfikacji w oparciu o badania przepływowe na rurociągach o kilku różnych średnicach, umożliwiające ewentualne stwierdzenie występowania efektu skalowego.

6. WNIOSKI

1. Badane zaczyny cementowe zachowują się w przedziale temperatury $T = 5 \div 30^\circ\text{C}$ i w przedziale czasu liczonego od zarobienia cementu wodą $t = 15 \div 90'$ jak ciecze nienewtonowskie przy koncentracjach wyższych od koncentracji granicznej $C_{v,lim}$, przyjmującej wartości od $0,13 \div 0,25$.

2. Dla zaczynów w temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$ przeprowadzono badanie zmienności cech reologicznych w funkcji koncentracji C_v w szerszym zakresie, w celu określenia wartości koncentracji granicznej $C_{v,lim}$. Wyznaczono ją dwiema metodami: w strefie newtonowskiego zachowania się zaczynu, w oparciu o pomiar czasu wypływu z kubka Forda w funkcji koncentracji C_v oraz w strefie nienewtonowskiego zachowania się zaczynu, na podstawie badań zmienności współczynnika reologicznego n z modelu DeWaele'a-Ostwalda (1) z koncentracją C_v . Stwierdzono, że koncentracja graniczna $C_{v,lim}$ wyznaczona za pomocą wymienionych powyżej dwóch metod była zbliżona i wynosiła według pomiarów w strefie zachowania newtonowskiego $C_{v,lim} = 0,225 \div 0,25$ dla zaczynów z cementu C-1 i $C_{v,lim} = 0,24 \div 0,25$ dla zaczynów z cementu C-2. Natomiast w pomiarach w strefie nienewtonowskiej określono wartości koncentracji granicznej równe $C_{v,lim} = 0,12 \div 0,21$ dla zaczynów z cementu C-1 i $C_{v,lim} = 0,12 \div 0,215$ dla zaczynów z cementu C-2.

3. Stwierdzono, że zaczyny z cementu C-1 zachowywały się jak ciecze nienewtonowskie typu DeWaele'a-Ostwalda dla wszystkich badanych koncentracji C_v w przedziale $0,354 \div 0,523$ i dla wszystkich badanych temperatur $T = 5 \div 30^\circ\text{C}$, z wyjątkiem zaczynu o koncentracji $C_v = 0,523$ w temperaturze $T = 5^\circ\text{C}$. Zaczyny z cementu C-2 zachowywały się jak ciecze DeWaele'a-Ostwalda dla wszystkich badanych temperatur w przedziale koncentracji $C_v = 0,354 \div 0,484$. Zaczyny o koncentracji $C_v = 0,523$ dla wszystkich badanych temperatur posiadały cechy charakterystyczne dla ciała opisywanego np. przez model Vočadli lub Herschela-Bulkleya, to jest przez modele trzyparametrowe.

4. Występuje wyraźna zmienność parametrów reologicznych k i n modelu (1) ze wzrostem koncentracji C_v , dla tej samej temperatury T i czasu t . Zarówno współczynnik sztywności k , jak i liczba strukturalna n zmieniły się wyraźnie ze wzrostem C_v . Wartości k dla wszystkich badanych koncentracji rosły ze wzrostem C_v , osiągając od 0 do $16,51 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ dla zaczynów z cementu C-1 oraz od 0 do $15,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ dla zaczynów z cementu C-2. Przy ocenie zmienności liczby strukturalnej n z koncentracją stwierdzono występowanie dwóch odrębnych zakresów zależności $n = f(C_v)$. W przedziale koncentracji od $C_{v,lim}$ do $C_v = 0,35$ wartości n malały ze wzrostem C_v , od wartości 1 do 0,45 dla zaczynów z cementu C-1 oraz od wartości 1 do 0,4 dla zaczynów z cementu C-2. W zaczynach o koncentracjach C_v wyższych od około 0,35 wartości n rosły ze wzrostem C_v i przyjmowały wartości od 0,46 do 0,79 dla zaczynów z cementu C-1 oraz od 0,32 do 0,70 dla zaczynów z cementu C-2.

5. Stwierdzono wyraźny wpływ temperatury T na wartości naprężeń τ_{R1} oraz na wartości parametrów reologicznych k i n dla tego samego czasu t i danej koncentracji C_v . Dla zacinów z obu badanych cementów zaobserwowano podobny charakter relacji $\tau_{R1} = f(T)$. Zmienność wartości naprężeń τ_{R1} w funkcji temperatury T jest zróżnicowana dla poszczególnych koncentracji zacinu. Największą zmienność wartości τ_{R1} w funkcji temperatury T wykazują zaciny o koncentracji $C_v = 0,523$ oraz zaciny o koncentracji $C_v = 0,354$. Zmienność τ_{R1} dla zacinów o koncentracjach pośrednich $C_v = 0,396 \pm 0,484$ jest mniejsza, a przebieg funkcji $\tau_{R1} = f(T)$ jest bardziej stabilny. Zależności te są jednak trudne do interpretacji. Wartości τ_{R1} w pewnych przedziałach temperatury T maleją, z kolei w innych rosną. Współczynnik k osiąga najwyższe wartości dla prawie wszystkich badanych zacinów w najniższej temperaturze $T = 5^\circ\text{C}$.

6. Stwierdzono istotny wpływ czasu t na wartości naprężeń τ_{R1} dla zacinów z cementu C-1 i C-2. Wartości naprężeń τ_{R1} dla tych zacinów rosną wyraźnie ze wzrostem koncentracji C_v . Generalnie dla tych samych warunków czasu t , koncentracji C_v i temperatury T naprężenia τ_{R1} są większe w przypadku zacinów z cementu C-2. Zmienność naprężeń $\tau_{R1} = f(t)$ dla koncentracji $C_v = 0,354 \pm 0,451$ jest niewielka. Większą zmienność wartości τ_{R1} w funkcji czasu dla zacinów z obu cementów stwierdzono dla najmniejszych wartości czasu t oraz dla zacinów o koncentracji równej $C_v = 0,354$ i $C_v = 0,523$.

7. Obliczono wstępnie straty energii podczas transportu pompowo-rurowego badanych zacinów o koncentracjach C_v od 0,354 do 0,523 dla tych wartości czasu t i temperatury T , dla których zaciny te zachowują się jak ciało DeWaele'a-Ostwalda. Stwierdzono, że teoretyczne wartości strat energii wykazują duże zróżnicowanie w zależności od koncentracji i temperatury transportowanego zacinu.

7. PIŚMIENNICTWO

- [1] Banfill P. F. G., Carter R. E., Weaver P. J.: 1991. Simultaneous rheological and kinetic measurements on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 21.
- [2] Banfill P. F. G., S. M. Gill S. M.: 1993. Superplasticizers for Ciment Fondu. Part I: Effects on rheological properties of fresh paste and mortar, *Advances in Cement Research*, vol. 5, no. 20.
- [3] Bastian S. i in.: 1991. Stan krajowych prac badawczych z zakresu technologii betonu, Polska Akademia Nauk, Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej, Warszawa.
- [4] Bogusławska-Kozłowska J.: 1989. Wpływ aktywacji ultradźwiękowej na wybrane właściwości stwardniałego zaczynu cementowego, *Cement Wapno Gips* nr 11-12.
- [5] Bołtryk M.: 1989. Rewibracja zaczynu cementowego, *Cement Wapno Gips* 6.
- [6] Clark P. E.: 1988. The rheological behavior of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 18.
- [7] Clark S. M., Barnes P.: 1995. A comparison of laboratory, synchrotron and neutron diffraction for the real time study of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 3.
- [8] Coveney P., Highfield R.: 1997. Granice złożoności. Prószyński i S-ka. Warszawa.
- [9] Curcio F., de Angelis B. A.: 1998. Dilatant behavior of superplasticized cement pastes containing metakaolin. *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 5.
- [10] Czaban S.: 1987. Wyznaczanie parametrów hydrotransportu rurowego reostabilnych mieszanin dwufazowych. Instytut Budownictwa Wodnego i Ziemi AR we Wrocławiu, Wrocław.
- [11] Escalante-Garcia J. I., Sharp J. H.: 1998. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I. Blended cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 9.
- [12] Escalante-Garcia J. I., Sharp J. H.: 1998. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I. Neat cements, *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 9.
- [13] Fernandez-Altable V., Casanova I.: 2006. Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, vol. 36.
- [14] Fu Ch., de Larrard F.: 1996. The rheology of fresh high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 2.
- [15] Gartner E. M.: 1997. A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research* vol. 27, no. 5.
- [16] Gawlik St.: 1988. Badanie procesu hydratacji cementu za pomocą kalorymetrycznej analizy różnicowej. *Cement Wapno Gips*, nr 11.

- [17] Grzeszczyk S.: 1990. Hydrative reactivity of cement and rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 20.
- [18] Grzeszczyk S.: 1990. Konsystencja zaczynów cementowych jako kryterium doboru regulatora wiązania. *Cement Wapno Gips*, nr 6.
- [19] Grzeszczyk S., Lipowski G.: 1997. Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no 6.
- [20] Grzeszczyk S.: 1988. The influence of alkalis on rheological properties of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 18.
- [21] Grzeszczyk S.: 1991. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych a skład chemiczny klinkierów. *Cement Wapno Gips* nr 8, 9.
- [22] Grzeszczyk S.: 1988. Wpływ alkaliów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. *Cement Wapno Gips* nr 8.
- [23] Grzeszczyk S.: 1999. Wpływ wczesnych reakcji hydratacji na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. *Cement Wapno Beton* nr 5.
- [24] Hanehara S., Yamada K.: 1999. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*, vol. 29.
- [25] Hanehara S., Tomosawa F., Kobayakawa M., Hwang K.: 2001. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 31.
- [26] Jiang S. P., Mutin J. C., Nonat A.: 1995. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 4.
- [27] Jiang S. P., Mutin J. C., Nonat A.: 1996. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. II Physico-chemical parameters determining the coagulation process. *Cement and Concrete Research* vol. 26, no. 3.
- [28] Kempniński J.: 1986. Określanie cech reologicznych gnojowicy dla potrzeb hydrotransportu rurowego. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Melioracja XXIX*, Nr 159.
- [29] Klin S., Kilian W., Świerzko R.: 1998. Badania wpływu temperatur i warunków pielęgnacji na kinetykę wiązania cementów hutniczych. Instytut Inżynierii Środowiska Akademii Rolniczej we Wrocławiu, praca badawcza, maszynopis, Wrocław.
- [30] Klin S.: 1996. Porównanie efektywności działania różnych typów plastyfikatorów i upłynniaczy na zaczyn cementowy. *Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „MATBUD '96”*. Kraków-Mogilany.
- [31] Kopyciński B., Florek A., Jamróży Z.: 1978. *Beton zwykły*. Arkady. Warszawa.
- [32] Król M., Szaferin J.: 1997. Kształtowanie własności reologicznych materiałów do bezinwazyjnych napraw konstrukcji budowlanych. *Cement Wapno Beton*, nr 5.
- [33] Kurdowski W.: 1991. *Chemia cementu*. PWN, Warszawa.
- [34] Lilkov V., Dimitrova E., Gaidardzhiev S.: 1999. Microscopic and laser granulometric analyses of hydrating cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, vol. 29.
- [35] Lothenbach B., Winnefeld F., Alder C., Wieland E., Lunk P.: 2007. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 37.

- [36] Mierzwa J.: 1991. Plastyczne tiksotropowe właściwości reologiczne płynnych zaczynów cementowych w ujęciu modelowym. *Cement Wapno Gips*, nr 6.
- [37] Mierzwa J., Urban M.: 1999. Reologia kompozytów cementowych zwykłych i z domieszkami. *Cement Wapno Beton*, nr 6.
- [38] Mierzwa J.: 1997. Zagadnienie standaryzacji badań reologicznych zaczynów cementowych. *Cement Wapno Beton*, nr 4.
- [39] Mierzwa J.: 1988. Właściwości reologiczne zaczynów cementowych stosowanych w wybranych procesach technologicznych budownictwa. Politechnika Krakowska. Monografie 69. Kraków.
- [40] Munua T., Roy D. M.: 1987. An investigation of the effect of organic solvent on the rheological properties and hydration of cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 17.
- [41] Nehdi M., Rahman M.: 2004. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. *Cement and Concrete Research*, vol. 34.
- [42] Ostrowski Cz., Czamarska D.: 1981. Badanie kinetyki wydzielania ciepła w procesach hydratacji gipsu półwodnego i minerałów klinkierowych z dodatkami gipsu półwodnego i dwuwodnego. *Cement Wapno Gips*, nr 8.
- [43] Papo A.: 1988. The thixotropic behavior of white portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 18.
- [44] Parzonka W.: 1977. Hydrauliczne podstawy transportu rurowego mieszanin dwufazowych. Skrypt nr 159. AR we Wrocławiu. Wrocław.
- [45] Parzonka W., Kempński J.: 1983. Badanie transportu rurowego materiałów organicznych. *Archiwum Hydrotechniki*. tom XXX, zeszyt 4.
- [46] Parzonka W.: 1968. Reologiczne zachowanie się jednorodnych mieszanin grunto-wodnych. Rozprawa habilitacyjna. Katedra Budownictwa Wodnego. Wyższa Szkoła Rolnicza. Wrocław.
- [47] Parzonka W., Banyś K., Sobolewska M.: 1980. Straty hydrauliczne przy transporcie pompowo-rurowym mieszanek betonowych. Materiały IV Konferencji „Transport & Sedimentation of Solid Particles”. Wrocław – Trzebieszowice.
- [48] Petit J., Wirquin E., Duthoit B.: 2005. Influence of temperature on yield value of highly flowable micromortars made with sulfonate-based plasticisers. *Cement and Concrete Research*, vol. 35.
- [49] PN-80/B/04300 Cement. Metody badań, oznaczanie cech fizycznych.
- [50] PN-88/B-06250 Beton zwykły.
- [51] Saad Morsy M.: 1999. Effect of temperature on electrical conductivity of blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 29.
- [52] Sharma R. L., Pandey S. P.: 1999. Influence of mineral additives on the hydration characteristics of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 29.
- [53] Shi C., Day R. L.: 1995. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 6.
- [54] Shi C., Day R. L.: 1996. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 3.

- [55] Sobolewska M.: 1988. Mieszanka betonowa jako mieszanina jednorodna w transporcie pompowo-rurowym. *Cement Wapno Gips*, nr 7.
- [56] Struble L., Sun G.: 1995. Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 2.
- [57] Szwabowski J.: 1991. O konsystencji i urabialności w technologii betonu. *Cement Wapno Gips*, nr 4-5.
- [58] Szwabowski J.: 1999. Reologia mieszanek na spoiwach cementowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice.
- [59] Tattersall G. H., Baker P. H.: 1988. The effect of vibration on the rheological properties of fresh concrete. *Magazine of Concrete Research*, vol. 40, no. 143.
- [60] Thomas J., Rothstein D., Jennings H., Christensen B.: 2003. 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*, vol. 33.
- [61] Uszerow-Marszak A. W., Sopow W.: 1998. Badanie struktury twardniejącego zaczynu cementowego za pomocą kalorymetrii. *Cement Wapno Beton*, nr 1.
- [62] Vydra V., Kapičková O., Demo P., Semerák P.: 2007. Influence of temperature on induction period and on ultimate porosity of hardening cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 21.
- [63] Williams D. A., Saak A. W., Jennings H. M.: 1999. The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 29.
- [64] Zeng S., Short N. R., Page C. L.: 1996. Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement. *Advances in Cement Research*, vol. 8, no. 29.

ESTIMATION OF THE TEMPERATURE, TIME AND CONCENTRATION EFFECT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LIQUID CEMENT PASTE

S u m m a r y

The effect of temperature, time and concentration on rheological properties of liquid cement paste was determined. The tests were performed on cement paste prepared of two different portland cements, in wide range of concentration, temperature and time. Estimation of concentration of transition between the Newtonian and non-Newtonian flow of the paste was done. The settling time for paste of various concentration was evaluated. Rheological parameters of the DeWaele-Ostwald model were computed and their changeability within the time, temperature and concentration was analyzed. The theoretical values of energy loss during pump transport in pipe of the tested paste were computed.

KEY WORDS: cement, cement paste, cementitious mixtures, non-Newtonian fluid, temperature effect, pump transport in pipelines

OCENA WPŁYWU TEMPERATURY, CZASU I KONCENTRACJI NA CECHY REOLOGICZNE PŁYNNYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

S t r e s z c z e n i e

Celem pracy było określenie wpływu temperatury, czasu i koncentracji na cechy reologiczne płynnych zaczynów cementowych. Badania przeprowadzono na zaczynach wykonanych z dwóch różnych cementów portlandzkich w szerokim zakresie koncentracji, temperatury i czasu. Określono koncentrację graniczną badanych zaczynów, odpowiadającą przejściu od zachowania newtonowskiego do zachowania nienewtonowskiego. Dokonano oceny prędkości sedymentacji zaczynów o różnej koncentracji. Określono parametry reologiczne modelu DeWaele'a-Ostwalda dla poszczególnych zaczynów. Przeprowadzono analizę zmienności tych parametrów w funkcji czasu i temperatury. Obliczono teoretyczne wartości strat energii podczas transportu pompowo-rurowego badanych zaczynów cementowych.

SŁOWA KLUCZOWE: cement, zaczyny cementowe, mieszaniny na bazie cementu, mieszaniny nienewtonowskie, wpływ temperatury, transport pompowo-rurowy