

Analiza parametrów reologicznych zaczynów cementowych wykonanych z cementu portlandzkiego

Study of rheological parameters of cement pastes from Portland cement CEM I

Słowa kluczowe: reologia, parametry reologiczne, próg płynięcia, zaczyn cementowy, stosunek wodno-cementowy

Key words: rheology, rheological parameters, yield stress, cement paste, water-to-cement ratio

1. Wstęp

Cement jest obecnie najpowszechniejszym i niezastąpionym spoiwem, które ma bardzo szerokie zastosowania. Jest przede wszystkim podstawą produkcji betonu i żelbetu, z których wytwarza się konstrukcje i prefabrykaty budowlane oraz coraz częściej elementy architektoniczne. Wykorzystuje się go do produkcji zapraw murarskich oraz tynkarskich. Zaczyn cementowy służy do wzmacniania gruntów oraz naprawy starych konstrukcji murowych, przy zastosowaniu metod iniekcyjnych.

Wzrastające wymagania stawiane współczesnym materiałom budowlanym przyczyniają się do ich rozwoju oraz coraz dokładniejszego badania właściwości materiałów stosowanych do ich produkcji. Do coraz powszechniej stosowanych metod badawczych należy między innymi reologia betonu, bezpośrednio powiązana z reologią zaczynów cementowych.

Beton można rozpatrywać jako kompozyt, w którym fazą rozproszoną są ziarna kruszywa, a matrycą zaczyn cementowy, dlatego ich właściwości reologiczne są ze sobą mocno powiązane. Dostępność aparatury pomiarowej oraz wymagania stawiane wielkością próbek powodują, że badania reologiczne mieszanek betonowych w większości opierają się na pomiarach wykonanych na zaczynach cementowych [(Radomski 2011), (Szwabowski 1999)].

Zastosowania reologii zaczynów cementowych w budownictwie mają coraz szerszy zakres, obejmujący projektowanie mieszanek betonowych w oparciu o kryteria urabialności oraz dobór rodzaju i ilości superplastyfikatora, a także czasu jego dodawania. Parametry reologiczne mieszanki betonowej mają szczególne znaczenie w przypadku pompowania mieszanki betonowej, zwłaszcza w przypadku budowy wysokościowych [(Szwabowski 1999), (Aïtcin 2015)].

1. Introduction

Cement is currently the most commonly used, indispensable binder that has a wide variety of applications. Principally it is used to manufacture concrete and reinforced concrete for structural elements and constructions production and lastly more and more frequently architectural elements as well. It is used to produce precast structural elements, mortars and plaster mortars. Additionally cement paste is used for soils stabilisation and for repairation of old masonry structures with the usage of injection methods.

The increasing requirements for contemporary building materials are contributing to their rapid development and more precise testing of the properties of materials that are used for their production. Among the frequently used new experimental methods the rheology of concrete takes place, directly linked with the rheology of cement paste.

Concrete may be considered as a composite in which the matrix is cement paste and the dissipated constituent aggregate grains. This is why its rheological properties are strongly connected to that of cement paste. Due to the availability of measuring equipment and the requirements for specimens size, rheological properties measurements of concrete mixtures are in the most cases based on cement pastes examination [(Radomski (2011), Szwabowski (1999)].

The application of the knowledge of cement paste rheology in the construction industry is constantly increasing, including the designing of concrete mixtures basing on workability criteria and the kind of superplasticizer selection, dosage and the time of its addition as well. The rheological properties of concrete mix have significant importance in the case of its pumping, especially if it is the mater of multistoreyed buildings [(Szwabowski (1999), (Aïtcin 2015)].

Celem prezentowanej pracy jest zbadanie wpływu klasy cementu portlandzkiego CEM I na parametry reologiczne zaczynu cementowego, o różnym stosunku wodno-cementowym.

2. Materiały i metody

Zaczyn cementowy znajduje między innymi zastosowanie do iniekcyjnych napraw uszkodzonych murów, wypełnianiu przewodów z cięgnami w konstrukcjach struno- i kablobetonowych oraz do wzmocnienia i uszczelnienia słabego podłoża gruntowego. Jednak jego najważniejszą funkcją jest pełnienie roli spoiwa w mieszankach betonowych.

Dobranie odpowiednich właściwości zaczynu jest niezwykle ważne, gdyż ma on decydujący wpływ na właściwości otrzymanego betonu, a mianowicie wytrzymałość i szybkość jej wzrostu, skurcz wysychania i ciepło hydratacji. Konsystencja, urabialność oraz przebieg wiązania mieszanki betonowej zależą przede wszystkim od właściwości reologicznych zaczynu. W mieszance poddanej naprężeniom ziarna kruszywa przemieszczają się w środowisku złożonym z zaczynu cementowego. Reologiczne właściwości betonu zależą więc od reologicznych właściwości zaczynu i od oddziaływania pomiędzy zaczynem a kruszywem [Kurdowski 1991].

Badaniami objęto zaczyny cementowe z cementu portlandzkiego CEM I trzech klas: 32,5R, 42,5R, 52,5R, spełniających wymagania normy PN-EN 197-1:2002. W badanych zaczynach zmieniano stosunek wodno-cementowy w zakresie od 0,33 do 0,65.

Pomiary parametrów reologicznych wykonał Mączniewski (2014), stosując Viscotester VT550, typu Couetta-Searle'a, z systemem pomiarowym MV2 i karbowanymi cylindrami, w celu uniknięcia poślizgu [(Kembłowski 1973), (Schramm 1998)]. Warunki przygotowania zaczynu, a w szczególności czas i intensywność mieszania, powodują zmiany jego właściwości, a korzystny czas mieści się w przedziale 5-10 minut [(Kurdowski 1991)]. W tym czasie ziarna cementu pokrywają się warstewkami wody, a tiksotropowa struktura zostaje zniszczona. Zbyt krótkie mieszanie może wywołać zjawisko przedwczesnego tężenia zaczynu oraz wzrost lepkości. Dobrze zmieszany zaczyn cechuje się jak najmniejszą lepkością oraz zwężeniem pętli histerezy. Pomiary przeprowadzono zgodnie z metodą podaną w pracy Kempnińskiego i Świerzki (2010), uwzględniającą przytoczone zalecenia.

3. Wyniki doświadczeń i ich omówienie

W przeprowadzonych pomiarach wiskozymetrycznych uzyskano pseudokrzywe płynięcia, odpowiadające ciecziom nienewtonowskim. Występowanie wyraźnej granicy płynięcia τ_0 wraz z nieliniowym przebiegiem zależności naprężeń stycznych τ od pozornej prędkości deformacji $\dot{\gamma}$ kwalifikuje zaczyny cementowe jako mieszaniny lepko-plastyczne, o zmiennej lepkości plastycznej [(Kembłowski (1973)]. Pseudokrzywe płynięcia skorygowano do rzeczywistych krzywych płynięcia metodą Kriegera, Elroda i Marona, zgodnie z zasadami podanymi w pracy Czabana (1987).

The aim of the present study is to determine the influence of the strength class of Portland cement CEM I on the rheological parameters of cement pastes with various water-to-cement ratio.

2. Materials and methods

The cement paste is applied among others for repairing damaged masonry, filling ducts for tension bars in pre-stressed concrete structures by injection and for concrete reinforcing and weak soil stabilization, especially under foundations. However, its main function is the role of binder in concrete mixtures.

The selection of appropriate paste properties is essential because it has a decisive impact on the properties of produced concrete, chiefly on strength and its development, on drying shrinkage and hydration heat. The consistence, workability and setting of the concrete mixture depend first of all on the rheological properties of cement paste. The analysis of paste properties enables to select appropriate ingredients, proportions and concentration. In the concrete mixture subjected to stress, aggregate grains are displacing in the surrounding cement paste. Thus, rheological properties of concrete depend on the rheological properties of cement paste and on the interaction between this paste and aggregate [Kurdowski 1991].

Cement pastes of Portland cement CEM I, meeting three classes of normative strength: 32.5R, 42.5R, 52.5R, according to the requirements of PN-EN 197-1:2002 standard were tested. In these paste the water-to-cement ratio, within the range 0.33 to 0.65 was changed.

Tests were conducted by Mączniewski (2014), with VT550 Couett-Searle's Viscotester with an MV2 measurement system and corrugated cylinders that prevent the occurrence of the disadvantageous slide phenomenon [(Kembłowski 1973), (Schramm 1998)]. The conditions of cement pastes preparation, particularly the duration and intensity of mixing lead to changes of their properties and appropriate mixing time is in the range from 5 to 10 minutes Kurdowski [1991]. During this time cement grains are thoroughly covered with water layers and the thixotropic structure became destroyed. Too short mixing may lead to the pre-term stiffening of paste and increased viscosity. Well mixed paste has the lowest viscosity and a narrowed hysteresis loop. Measurements were conducted in compliance with the method presented in the work of Kempniński and Świerzko (2010) that summarizes the aforementioned recommendations referred.

3. Results and discussion

The flow pseudo-curves obtained in viscosimetric tests are typical for non-Newtonian fluids. The yield stress value τ_0 along with the non-linear dependence of the shear stress τ viz. apparent shear rate $\dot{\gamma}$ qualifies cement pastes as viscoplastic mixtures of a changeable plastic viscosity [(Kembłowski (1973)]. The flow pseudo-curves were approximated to real flow curves according

Tablica 1 / Table 1

PARAMETRY REOLOGICZNE I STATYSTYCZNE CEMENTU CEM I 32,5R

RHEOLOGICAL AND STATISTICAL PARAMETERS OF CEMENT CEM I 32.5R

W/C	τ_0	K_{HB}	N	R^2	RSS	RSE
[-]	[Pa]	[Pa·s ⁿ]	[-]	[-]	[Pa ²]	[Pa]
0,65	3,521	0,227	0,713	0,9986	0,288	0,103
0,60	4,572	0,362	0,677	0,9993	0,227	0,091
0,55	7,254	0,402	0,724	0,9997	0,159	0,076
0,50	9,499	0,539	0,718	0,9997	0,365	0,116
0,45	17,136	0,713	0,764	0,9997	0,884	0,181
0,40	32,397	1,069	0,784	0,9997	2,748	0,319
0,35	45,856	0,966	0,845	0,9994	8,922	0,575
0,33	61,522	0,638	0,947	0,9987	29,567	1,046

Do aproksymacji rzeczywistych krzywych płynięcia τ , w zakresie pełnego ścinania w szczelinie wiskozymetru, wykorzystano trójparametryczny, uogólniony model Herschela-Bulkleya [1].

$$\tau = \tau_0 + k_{HB} \cdot \dot{\gamma}^n = \text{dla } \tau > \tau_0 \quad [1]$$

$$\dot{\gamma}^n = 0 \text{ dla } \tau \leq \tau_0$$

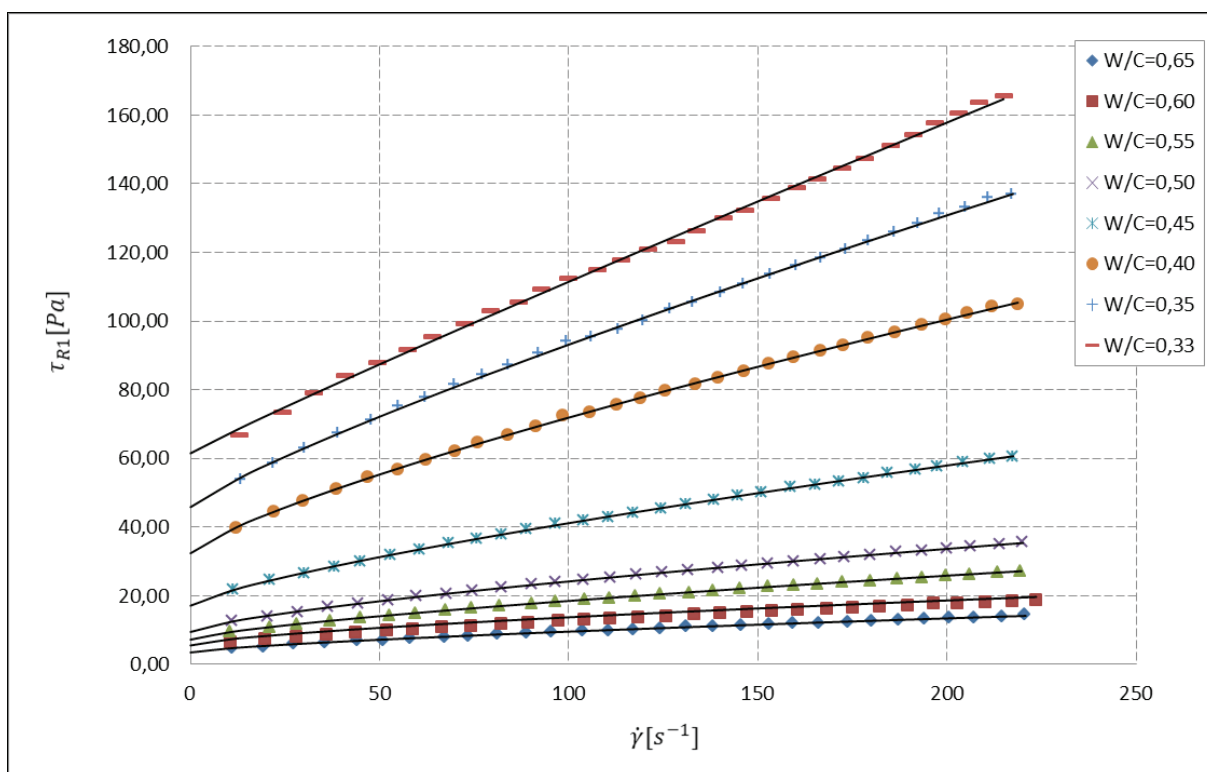
Aproksymację wykonano za pomocą programu statystycznego, metodą najmniejszych kwadratów, uzyskując wartości szukanych parametrów reologicznych (n , k_{HB} , τ_0). Podczas aproksymacji dodatkowo wyznaczono wartości: współczynnika determinacji R^2 , sumy kwadratów reszt RSS [Pa], błędów standardowych reszt RSE. Wykresy uzyskanych krzywych płynięcia pokazano na rysunkach

to Krieger, Elrod and Maron with the method given by Czaban (1987). The tri-parametric, generalised Herschel-Bulkley's model (1) was used for the approximation of real flow curves τ , within total shearing range in the viscometer gap.

$$\tau = \tau_0 + k_{HB} \cdot \dot{\gamma}^n = \text{dla } \tau > \tau_0 \quad [1]$$

$$\dot{\gamma}^n = 0 \text{ dla } \tau \leq \tau_0$$

For approximation the statistical software, the least square method were applied, and the values of the searched rheological parameters (n , k_{HB} , τ_0) were determined. During approximation, additionally, the following values were determined: determination coefficient R^2 , squares sum of rests RSS standard error of rests



Rys. 1. Rzeczywiste krzywe płynięcia zaczynów cementowych CEM I 32,5R uzyskane za pomocą modelu Herschela-Bulkleya

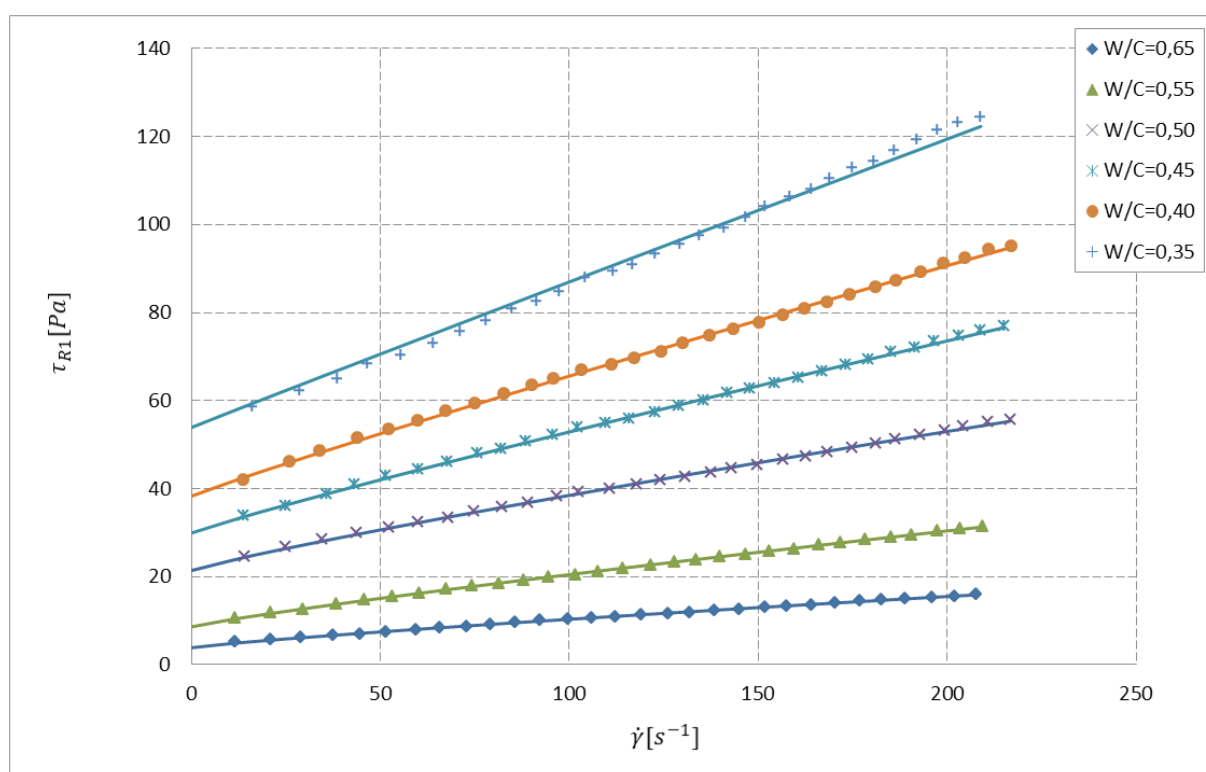
Fig. 1. Real flow curves of CEM I 32.5 R cement pastes approximated with the Herschel-Bulkley's model

Tablica 2 / Table 2

PARAMETRY REOLOGICZNE I STATYSTYCZNE CEMENTU CEM I 42,5 R

RHEOLOGICAL AND STATISTICAL PARAMETERS OF CEMENT CEM I 42.5 R

W/C	τ_0	K_{HB}	N	R^2	RSS	RSE
[-]	[Pa]	[Pa·s ⁿ]	[-]	[-]	[Pa ²]	[Pa]
0,65	4,174	0,101	0,981	0,9993	0,194	0,085
0,55	9,095	0,169	0,913	0,9997	0,26	0,098
0,50	22,666	0,192	0,957	0,9991	1,911	0,266
0,45	30,750	0,266	0,959	0,9994	2,526	0,308
0,40	38,790	0,325	0,957	0,9992	5,321	0,444
0,35	54,788	0,375	0,969	0,9996	4,271	0,397



Rys. 2. Rzeczywiste krzywe płynięcia zaczynów cementowych CEM I 42,5R, aproksymowane modelem Herschela-Bulkleya

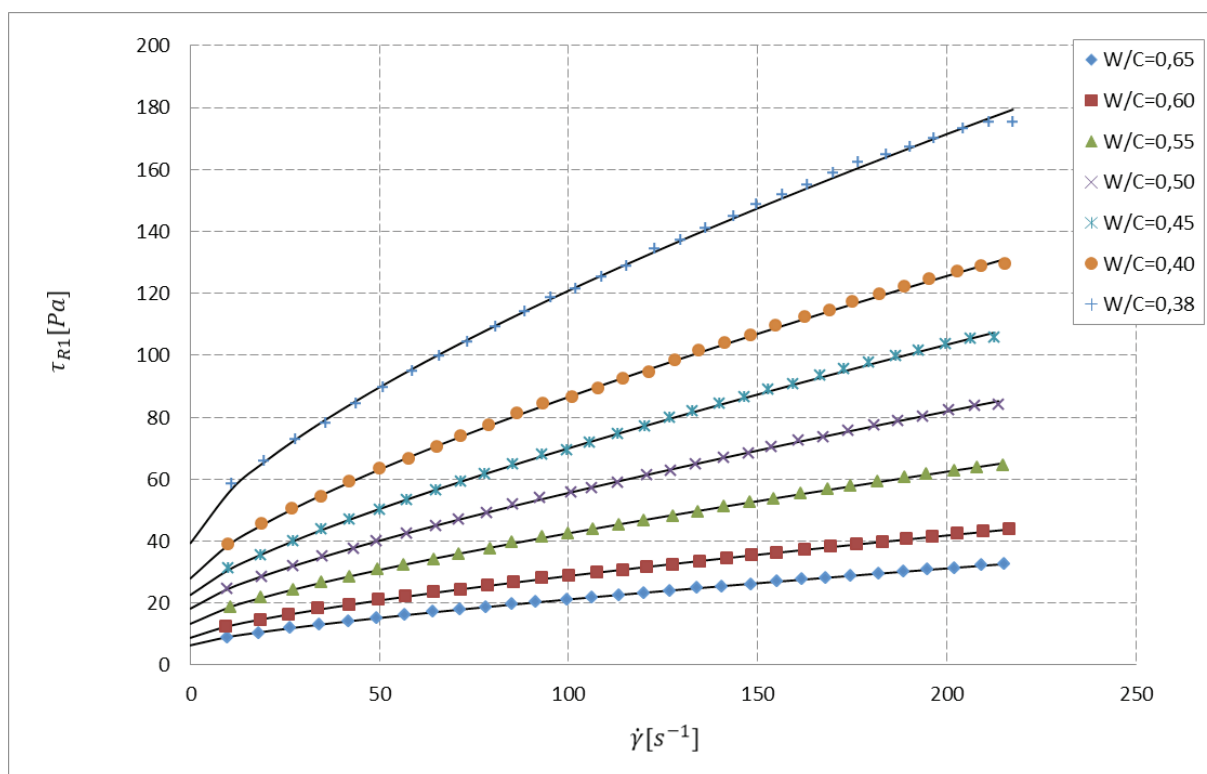
Fig. 2. Real flow curves of CEM I 42.5 R cement pastes, approximated with the Herschel-Bulkley's model

1-3. Parametry reologiczne oraz statystyczne dla poszczególnych klas cementu CEM I przedstawiono w tablicach 1-3.

Przyjęty do aproksymacji krzywych płynięcia uogólniony, trójparametryczny model Herschela-Bulkleya dobrze opisuje uzyskane wyniki pomiarów wiskozymetrycznych. Potwierdza to przeprowadzona ocena statystyczna, określająca współczynnik determinacji R^2 , sumę kwadratów reszt RSS oraz błąd standardowy reszt RSE [tablice 1 – 3]. Zaletą modelu uogólnionego jest możliwość łatwego zastosowania prostszych modeli dwu i jednoparametrycznych. Badane zaczyny cementowe zachowują się jak ciecze nienewtonowskie, o parametrach lepko-plastycznych. Wykazują próg płynięcia τ_0 oraz zmienną lepkość plastyczną η_{pl} . Ze wzrostem stosunku w/c reologiczne właściwości zaczynów cementowych można określić modelem Bingham'a (dla $n = 1$ $k = \eta_{pl}$).

RSE [Pa]. The obtained flow curves are shown in Figs. 1-3. The rheological and statistical parameters for individual CEM I classes are presented in Tables 1-3.

The generalised, tri-parametric Herschel-Bulkley's model, adopted for the approximation of flow curves, properly describes the obtained results of viscosimetric tests. This is confirmed by statistical evaluation, which was given the determination coefficient R^2 , the square sums of rests RSS and the standard error of rests RSE [Tables 1 – 3]. An advantage of the generalised model is the possibility of simpler, bi-parametric or single-parameter models application. The tested cement pastes behave like non-Newtonian fluids of viscoplastic properties. They are showing the τ_0 yield stress values and changeable plastic viscosity η_{pl} . With the water-cement ratio increase, the rheological properties of cement pastes can be defined by the Bingham's model (for $n = 1$, $k = \eta_{pl}$).



Rys. 3. Rzeczywiste krzywe płynięcia zaczynów cementowych CEM I 52,5R, aproksymowane modelem Herschela-Bulkleya

Fig. 3. Real flow curves of cement pastes from cement CEM I 52.5 R, approximated with Herschel-Bulkley's model

Tablica 3 / Table 3

PARAMETRY REOLOGICZNE I STATYSTYCZNE CEMENTU CEM I 52,5R

RHEOLOGICAL AND STATISTICAL PARAMETERS OF CEM I 52.5 R

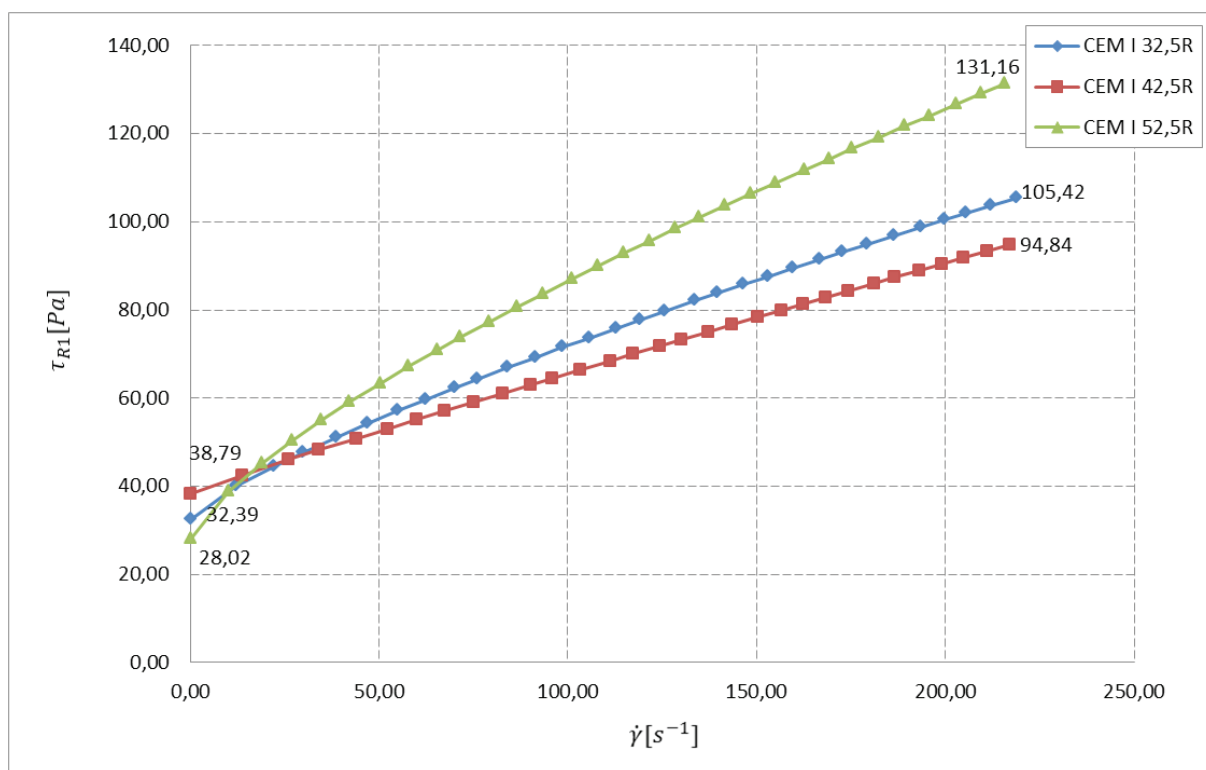
W/C	τ_0	K_{HB}	N	R^2	RSS	RSE
[-]	[Pa]	[Pa·s ⁿ]	[-]	[-]	[Pa ²]	[Pa]
0,65	6,421	0,479	0,745	0,9998	0,241	0,094
0,60	8,851	0,701	0,727	0,9997	0,639	0,154
0,55	13,364	0,928	0,749	0,9997	1,552	0,239
0,50	18,269	1,082	0,769	0,9996	3,379	0,354
0,45	22,675	1,359	0,771	0,9995	6,782	0,501
0,40	28,023	1,966	0,737	0,9995	9,317	0,587
0,38	39,396	3,305	0,696	0,9989	39,393	1,207

Na podstawie uzyskanych krzywych płynięcia zaczynów cementowych CEM I, dla poszczególnych klas wytrzymałości oraz różnych stosunków w/c, można stwierdzić, że wzrost stosunku w/c powoduje zmniejszenie naprężeń stycznych w całym zakresie prędkości ścinania [rysunki 1-3]. Podobne wyniki badań uzyskali Kilian (2008), Świerzko (2011) oraz Kempiański, Świerzko (2015).

Na rysunku 4 pokazano przykładowo przebieg krzywych płynięcia zaczynów o w/c = 0,40, dla wszystkich klas wytrzymałości cementów. Zaznacza się wyraźnie wzrost naprężeń stycznych ze wzrostem klasy wytrzymałości, szczególnie dla większych prędkości ścinania. Dla małych prędkości ścinania zależność jest odwrotna – zaczyn z cementu o najwyższej klasie wytrzymałości ma naj-

On the basis of presented flow curves of CEM I cement pastes, for individual strength classes and various w/c ratios, it can be concluded that the increase of the water/cement ratio causes a decrease in the shear stresses in the whole range of shear rate [Figs. 1-3]. Similar results were obtained by Kilian (2008), Świerzko (2011), Kempiański and Świerzko (2015).

On Fig. 4 the flow curves for all cement strength classes of the analysed pastes are presented. A noticeable increase in shear stress may be observed with the increase of the strength class, particularly for higher shear rate. For low shear rate the situation is reversed, i.e. cement paste of the highest strength class has the lowest yield stress value τ_0 . This tendency occurs for these pastes which have higher w/c than 0.45.



Rys. 4. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych o w/c = 0,40

Fig. 4. Flow curves of cement pastes for w/c = 0.40

mniejszy próg płynięcia τ_0 . Ta zależność występuje w przypadku zaczynów, których stosunek w/c był mniejszy od 0,45.

Wszystkie zaczyny wykazywały próg płynięcia τ_0 . Jest to bardzo ważny parametr, związany bezpośrednio ze strukturą tiksotropową zaczynu. W przeprowadzonych pomiarach próg płynięcia wyznaczano bezpośrednio na podstawie pomiaru [$\tau = \tau_0$ dla $\dot{\gamma} = 0$] oraz na podstawie aproksymacji krzywych płynięcia. Otrzymane wartości τ_0 są porównywalne, a maksymalna różnica między nimi, dla większości stosunków wodno-cementowych, nie przekracza 10% [rysunek 5].

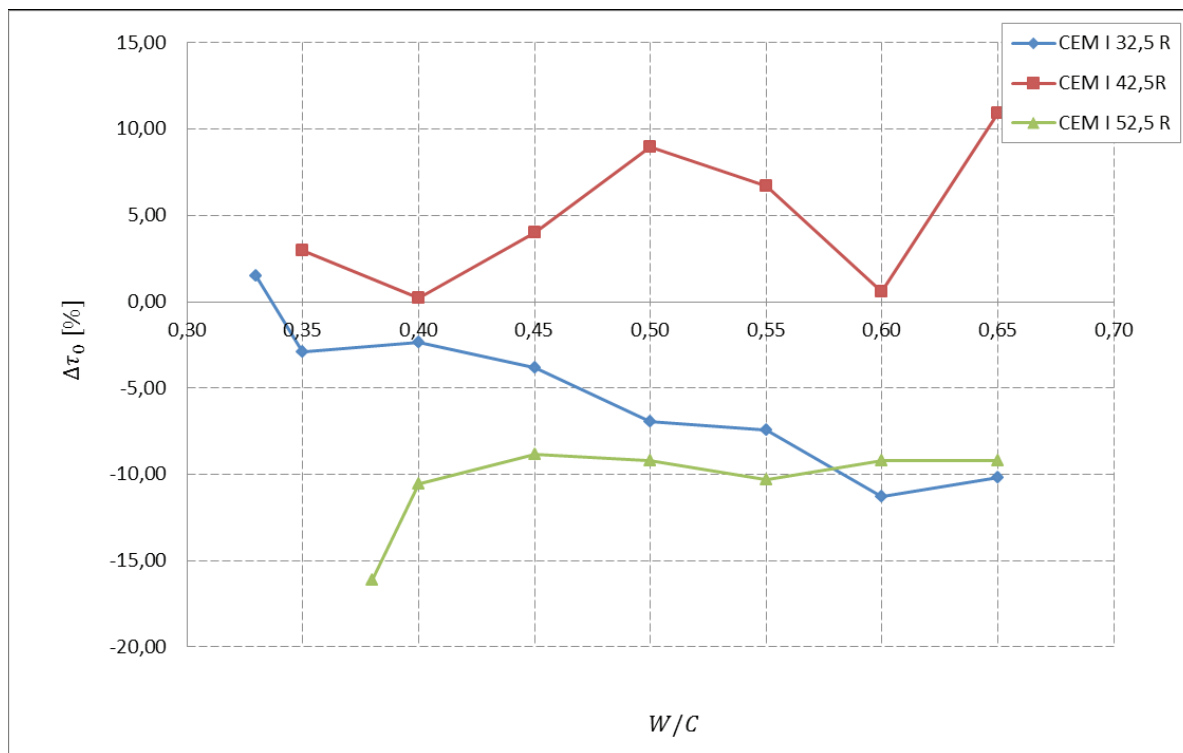
Próg płynięcia wyznaczony na podstawie aproksymacji krzywych tylko w przypadku zaczynu z cementu CEM I 42,5R ma w całym zakresie zmian w/c wartości większe niż określone bezpośrednio. Natomiast w przypadku pozostałych zaczynów z cementów CEM I 32,5R, CEM I 52,5R wykazuje odwrotną zależność – próg płynięcia zmierzony bezpośrednio z krzywej jest większy niż wyznaczony z aproksymacji. Przeprowadzone badania pozwoliły również na ocenę zmienności parametrów reologicznych w zależności od stosunku wodno-cementowego oraz klasy wytrzymałości cementu. Na rysunkach 6 - 8 pokazano zmiany $\tau_0(W/C)$, $k(W/C)$, $n(W/C)$, dla różnych klas wytrzymałości.

Szczegółowe wyniki umożliwiające sporządzenie wykresów $\tau_0(W/C)$, [rysunek 6], wraz z określeniem krzywych regresji oraz oceną statystyczną, podano tablicy 4. Zastosowane krzywe regresji dobrze opisują korelację progu płynięcia τ_0 ze stosunkiem w/c, co wykazuje współczynnik determinacji R^2 . Największe błędy przeprowadzonej aproksymacji występują generalnie w przypadku dużego

All pastes were characterised by yield stress value τ_0 . This is a very important parameter, as it is directly connected with the thixotropic structure of the paste. In the conducted tests, the yield stress value was determined directly from measurements ($\tau = \tau_0$ for $\dot{\gamma} = 0$) and from the approximation of flow curves. The obtained τ_0 values are comparable, and the maximum difference between them, for most of water/cement ratios, did not exceed 10% [Fig. 5].

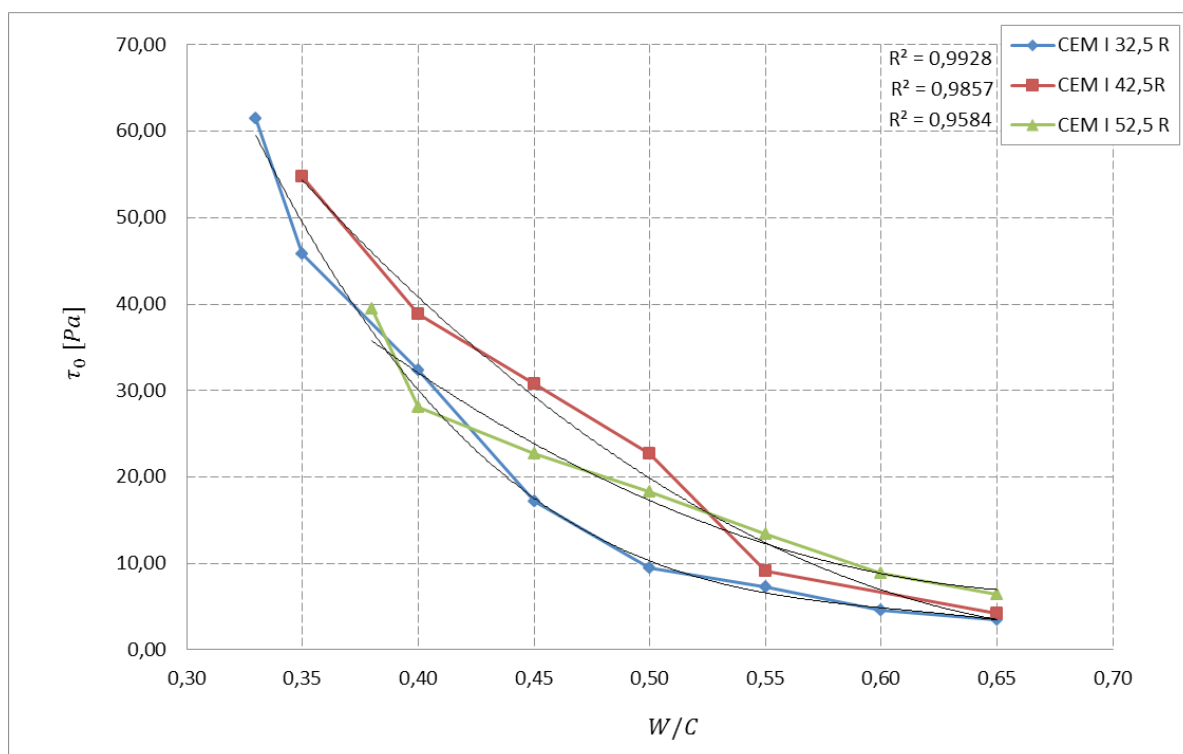
Only for the CEM I 42.5 R paste, the values of yield stress determined basing on the approximation of flow curves are higher than those measured directly, in the whole range of water/cement ratios. On the other hand, the remaining cement pastes CEM I 32.5 R, CEM I 52.5 R show an opposite tendency, i.e. the yield stress determined directly is higher than that determined basing on approximated curves. The research results allowed also for the determination of the relation of changeability of the rheological parameters as a function of the water/cement ratio and the strength class of cement. Figs. 6 - 8 show a the changeability of $\tau_0(W/C)$, $k(W/C)$, $n(W/C)$, for different cement strength classes.

Detailed values that allow the creation of diagrams $\tau_0(W/C)$, [Fig. 6], along with the determination of the approximation formula and statistic evaluation are presented in Table 4. It is noticeable that the applied polynomial formulae accurately describe the changeability of the yield stress value τ_0 correlation with w/c, which shows the determination coefficient R^2 . The highest errors of approximation are generally noticed for high values of water/cement ratio. For pastes of lower water content – w/c < 0.55, this error does not exceed 15%.



Rys. 5. Procentowe różnice τ_0 wyznaczone z aproksymacji w stosunku do pomiaru bezpośredniego

Fig. 5. Percentage difference in τ_0 values determined basing on approximation with respect to direct measurement



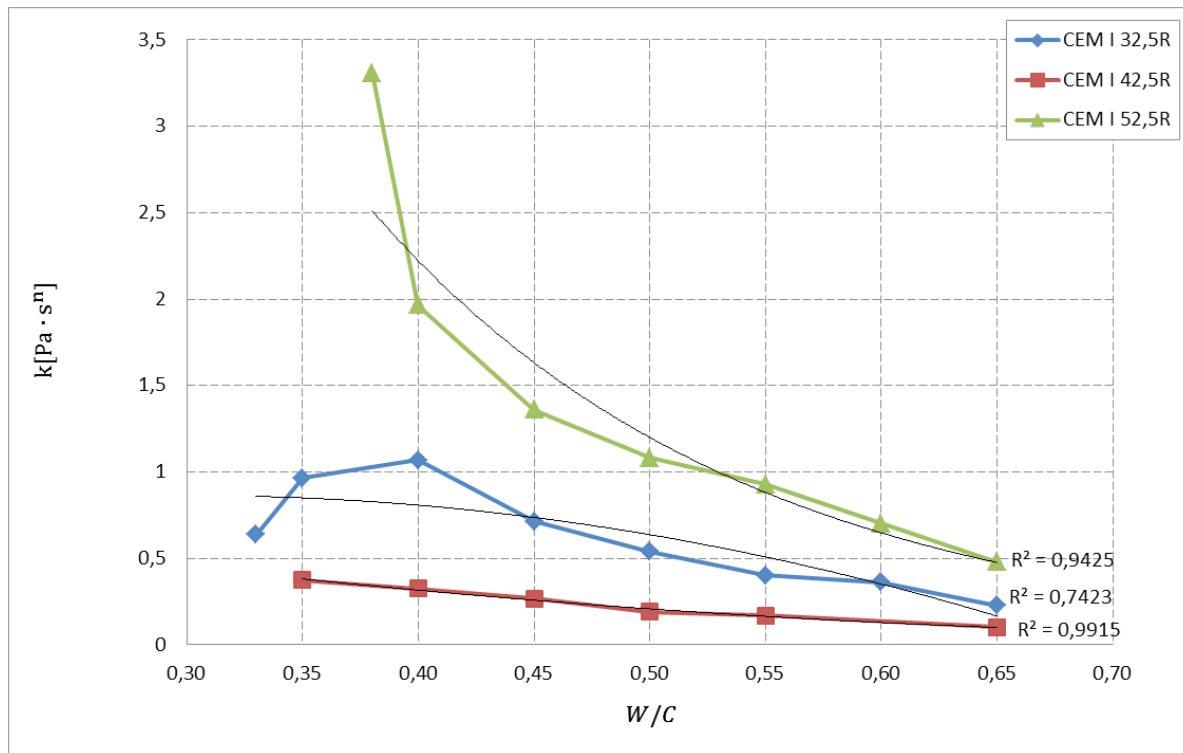
Rys. 6. Korelacja τ_0 – w/c zaczynów z cementów o różnych klasach wytrzymałości

Fig. 6. Correlation τ_0 – w/c for pastes, of different cements strength classes

stosunku wodno-cementowego. W przypadku zaczynów o większej zawartości cementu [w/c < 0,55], błąd ten nie przekracza 15%.

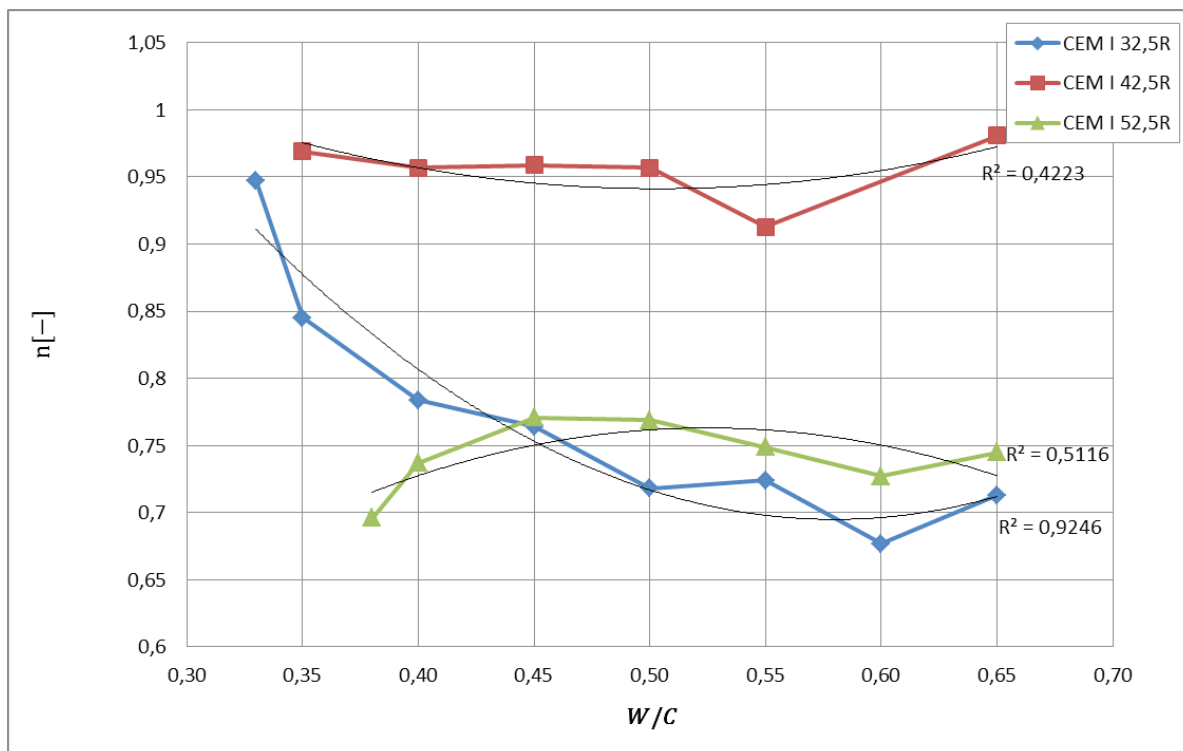
Krzywe na rysunku 6 pokazują w przypadku wszystkich zaczynów wzrost progu płynięcia τ_0 wraz ze zmniejszeniem stosunku

Curves on Fig. 6, generally for all cement pastes, are showing an increase of the yield stress value τ_0 with the decrease of the water/cement ratio. In the case of higher w/c range [0.50-0.65], higher τ_0 values correspond to higher cement strength classes. For w/c < 0.50 the highest τ_0 values shows the paste prepared of



Rys. 7. Korelacja $k - w/c$ zaczynów z cementów o różnych klasach wytrzymałości

Fig. 7. Correlation $k - w/c$ of the pastes from cements of different strength classes



Rys. 8. Korelacja $n - w/c$ zaczynów z cementów o różnych klasach wytrzymałości

Fig. 8. Correlation $n - w/c$ of pastes from cements of different strength classes

wodno-cementowego. W zakresie większych w/c [0,50-0,65] większym klasom wytrzymałości odpowiadają większe wartości τ_0 . W przypadku $w/c < 0,50$ największe wartości τ_0 wykazuje zaczyn z cementu CEM I 42,5 R, a próg płynięcia ulega zmniejszeniu dla

CEM I 42.5 R cement, and the yield stress value is decreasing for paste from CEM I 52.5 R cement, to reach the lowest value for all analysed pastes $\tau_0 = 28$ Pa, for $w/c = 0.40$.

zaczynu CEM I 52,5 R, a gdy w/c osiągnie 0,40 jest najmniejszy ze wszystkich zaczynów i wynosi 28 Pa.

Ma to duże znaczenie, szczególnie przy opracowywaniu składów betonów samozagęszczających się, wysokiej klasy wytrzymałości, o dobrej urabialności (Urban 2007). Generalnie stwierdzono dobrą korelację progę płynięcia τ_0 ze stosunkiem wodno-cementowym.

Na rysunku 7 pokazano korelację $k - w/c$ w przypadku zaczynów z cementów o różnych klasach wytrzymałości. Korelacja ta maleje ze wzrostem stosunku wodno-cementowego. Szczególnie słaba korelacja występuje w przypadku zaczynu z cementu 32,5R.

Natomiast zaczyn z cementu CEM I 42,4R praktycznie w całym stosowanym zakresie w/c wykazuje niewielką zmienność, mieszczącą się w wąskim przedziale $k = 0,101-0,375 \text{ Pas}^n$. Świadczy to o właściwościach reologicznych bliskich cieczy Bingham, o stałej lepkości plastycznej $\eta_{pl} = k$. Przypuszczenia te potwierdza pokazana na rysunku 8 krzywa zaczynu z cementu 42,5R, która wykazuje niewielką zmienność n w zakresie od 0,913 do 0,981, a więc o wartościach bliskich 1.

Z krzywych na rysunku 8 wynika, że ze zmniejszeniem stosunku wodno-cementowego parametr n ma tendencję wzrostową w przypadku zaczynu z cementu CEM I 32,5R, co wskazuje na zmianę właściwości reologicznych i ich zbliżaniu się do modelu Bingham. Z wyjątkiem tego zaczynu parametry reologiczne k , n pozostałych dwu z cementów CEM I 42,5R i CEM I 52,5R wykazują słabą korelację z krzywymi regresji, a więc ze stosunkiem wodno-cementowym. Dotyczy to w szczególności liczby strukturalnej n , co pokazują wyniki na rysunku 8.

4. Podsumowanie

Na właściwości reologiczne zaczynów cementowych wpływa wiele czynników, a szczególnie temperatura pomiarów, czas mieszania próbki oraz metoda przygotowania zaczynu i historia reologiczna próbki. Podczas wykonywania pomiarów wszystkie te czynniki utrzymywano w maksymalnym stopniu na stałym poziomie. Zmiennymi wpływającymi na parametry reologiczne zaczynów były: stosunek wodno-cementowy oraz klasa wytrzymałości cementu. Stosunek w/c zmieniano od 0,33 do 0,65 w przypadku cementu CEM I 32,5R, a od 0,35 dla cementu CEM I 42,5R oraz 0,38 w przypadku cementu CEM I 52,5 R. Różnice najmniejszego stosunku w/c wynikały z maksymalnych naprężeń ścinających, które można było zmierzyć wiskozymetrem, stosując wybrany program pomiarowy.

Otrzymane wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zaczyny cementowe wykazują właściwości reologiczne lepko-plastycznych cieczy nienewtonowskich, z progiem płynięcia τ_0 . Do aproksymacji krzywych płynięcia wykorzystano trójparametryczny, uogólniony model Herschela-Bulkleya, dobrany na podstawie analizy statystycznej, opartej na współczynniku determinacji liniowej, sumie kwadratów reszt RSS oraz

Tablica 4 / Table 4

PORÓWNANIE τ_0 WYZNACZONEGO Z APROKSYMACJI ORAZ OBLICZONEGO Z WZORÓW WIELOMIANOWYCH
COMPARISON OF τ_0 DETERMINED FROM APPROXIMATION AND CALCULATED FROM MULTINOMIAL FORMULAE

W/C	CEM I 32,5R			
			Błąd, %	
0,65	3,52	3,44	2	0,9928
0,60	4,57	4,85	6	
0,55	7,25	6,59	9	
0,50	9,50	10,27	8	
0,45	17,14	17,55	2	
0,40	32,40	30,07	7	
0,35	45,86	49,49	8	
0,33	61,52	59,50	3	
W/C	CEM I 42,5 R			
			Błąd, %	
0,65	4,17	3,50	16	0,9857
0,55	9,10	12,39	36	
0,50	22,67	19,86	12	
0,45	30,75	29,34	5	
0,40	38,79	40,83	5	
0,35	54,79	54,33	1	
W/C	CEM I 52,5R			
			Błąd, %	
0,65	6,42	6,97	9	0,9584
0,60	8,85	8,83	0	
0,55	13,36	12,27	8	
0,50	18,27	17,28	5	
0,45	22,68	23,88	5	
0,40	28,02	32,05	14	
0,38	39,40	35,76	9	

This is an important finding, in particular for the development of self-compacting concrete formulations that are characterised by a high strength class and good workability (Urban 2007). Generally, a good correlation was noted between yield stress value τ_0 and the water/cement ratio.

In Fig. 7. the correlation $k - w/c$ in the case of pastes from cements of various strength classes is presented. This correlation show the decreasing tendency with the increase of the water/cement ratio. Particularly weak correlation, in the case of the paste from cement 32.5 R is found.

The CEM I 42.4 R cement paste is characterised by low changeability, falling into the narrow range $k = 0.101 - 0.375 \text{ Pas}^n$ practically in the whole w/c range. Such behaviour is close to the Bingham's fluid with constant plastic viscosity $\eta_{pl} = k$. This assumption is confirmed by the curve for paste of cement 42.5 R presented on

błędnie standardowym reszt RSS. Model dobrze opisuje uzyskane wyniki pomiarowe.

2. Ze wzrostem stosunku wodno-cementowego, w przypadku wszystkich zaczynów, następuje zmniejszenie naprężeń stycznych τ w całym zakresie prędkości ścinania $\dot{\gamma}$. Uzyskane krzywe płynięcia przesuwają się w kierunku osi odciętych $\dot{\gamma}$, co wskazuje na zmniejszenie lepkości plastycznej, a więc oporów przepływu zaczynu ścinanego w szczelinie wiskozymetru rotacyjnego, potwierdzając jednocześnie wcześniejsze badania w tym zakresie.
3. Wyznaczono parametry reologiczne zastosowanego modelu reologicznego Herschela-Bulkleya, opisując jego korelację ze stosunkiem wodno-cementowym oraz z klasą wytrzymałości cementu. Próg płynięcia τ_0 w przypadku wszystkich zaczynów, a współczynnik sztywności k dla zaczynu z cementu 52,5R maleją wraz ze wzrostem stosunku wodno-cementowego. Natomiast w przypadku zaczynu z cementu 42,5R praktycznie nie ulega zmianie a zaczynu z cementu 32,5R wykazuje słabą korelację i ulega różnym zmianom. Liczba strukturalna n ulega zmniejszeniu dla cementu 32,5R wraz ze wzrostem w/c, w przypadku pozostałych zaczynów wykazuje różne zmiany z bardzo słabą korelacją.
4. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych wskazują na znaczne uzależnienie od klasy wytrzymałości, co prawdopodobnie jest związane ze zmianami stopnia rozdrobnienia cementu, rosnącego z tą klasą.

Literatura / References

1. Czaban S., Wyznaczanie parametrów hydrotransportu rurowego reostabilnych mieszanin dwufazowych. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Nr 60 Rozprawy, 1987.
2. Kembłowski Z., Reometria płynów nienewtonowskich. WTN. Warszawa 1973.
3. Kempniński J., Świerzko R., Rheological foundations of the hydraulic transport of cement pastes. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Współczesne problemy budownictwa. Monografie CVIII. Wrocław 2010.
4. Kempniński J., Świerzko R., Określenie parametrów przepływu laminarnego plastyczno-lepkich zaczynów cementowych aproksymowanych modelem Herschela-Bulkley'a. Cement Wapno Beton, **82**, 150-161 (2015).
5. Kilian W., Ocena wpływu temperatury, czasu i koncentracji na cechy reologiczne płynnych zaczynów cementowych. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu 2008.
6. Kurdowski W., Chemia cementu, PWN Warszawa 1991.
7. Mączniewski M., Ocena wpływu stosunku wodno-cementowego na parametry reologiczne zaczynów cementowych. Praca dyplomowa 2014. Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.
8. PN-90/B-30010. Cement portlandzki biały.
9. PN-EN 197-1:2002. Cement. Część1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
10. Radomski W., XXV Konferencja Naukowo-Techniczna, Awarie Budowlane. Międzyzdroje 2011.

Fig. 8, which shows low changeability of n in the range of 0.913 - 0.981, thus close to 1.

From the curves on Fig. 8 is shown that with the decrease of w/c parameter n has the increasing tendency for cement paste of CEM I 32.5 R, which shows the change of rheological properties towards the Bingham's model. With the exception of this paste the rheological parameters k and n for two pastes from cements CEM I 42.5R and CEM I 52.5R show weak correlation with regression curves, thus with the w/c ratio. Particularly it is concerning the structural number n , which show the results in Fig. 8.

4. Conclusions

The rheological properties of cement pastes are influenced by numerous factors, such as: measurement temperature, mixing time, method of paste preparation and rheological history of sample. During tests all these factors remained as constant as maximally possible. The only variables influencing the rheological parameters of cement pastes were the water/cement ratio and the strength class of cement. The w/c ratio was changed from 0.33 to 0.65 for CEM I 32.5R cement, but the lowest ratio was 0.35 for CEM I 42.5R cement and 0.38 for CEM I 52.5 R cement. The differences between the lowest w/c ratios resulted from the maximum shear stress that the viscometer was able to measure, for the given measurement programme.

The test results allowed to formulate the following conclusions:

1. Cement pastes behave like non-Newtonian viscoplastic fluids, with yield stress value τ_0 . Flow curves were approximated with use of the general, tri-parametric Herschel-Bulkley's model, selected by statistical analysis, based on the linear determination coefficient, square sum of rests RSS and the standard error of rests RSE. The model describes the obtained measurement data well.
2. With the increase of the w/c ratio, in the case of all pastes, the decrease of shear stress τ throughout the whole range of shear rate $\dot{\gamma}$ was found. The obtained flow curves move towards the X axis of $\dot{\gamma}$ which proves the lowering of plastic viscosity, thus of flow resistance of paste sheared in the gap of the rotational viscometer, at the same confirming previous research on this subject.
3. The rheological parameters of the adopted Herschel-Bulkley's rheological model were determined by describing its correlation with the water/cement ratio and the strength class of cement. The yield stress value τ_0 in the case of all pastes, and the consistency index k for paste of cement 52.5 R decrease with the increase of the water/cement ratio. However, in the case of cement 42.5 R practically shows no change and for paste of cement 32.5R shows weak correlation and changeable behaviour. The structural number n is decreasing for cement 32.5 R with the increase of w/c, in the case of remaining pastes is showing different changes, with weak correlation.

11. Schramm G., Reologia podstawy i zastosowania. Ośrodek Wydawnictw Naukowych. Poznań 1998.
 12. Szwabowski J., Reologia mieszanek na spoiwach cementowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice 1999.
 13. Świerzek R., Modele reologiczne zaczynów wapiennych oraz wpływ wapna na właściwości reologiczne hybrydowych zaczynów cementowo-wapiennych i gipsowo wapiennych. Rozprawa doktorska. UP we Wrocławiu 2011.
 14. Urban M., Reologia betonów samozagęszczalnych wysokiej wytrzymałości. IX sympozjum naukowo-techniczne. Górażdże Cement S.A. Reologia w technologii betonu. Gliwice 2007.
4. The flow curves of cement pastes are indicating strong correlation with cement class strength which probably is caused by the fineness changes of cement, with its increasing class.