

Wpływ wybranych domieszek na właściwości cementu portlandzkiego i portlandzkiego wieloskładnikowego

Effect of some admixtures on the properties of portland and blended portland cement

1. Wprowadzenie

Względy ekonomiczne, ekologiczne i rozwój technologii betonów zdecydowały o zastosowaniu kamienia wapiennego jako składnika spoiwa cementowego (1). Zainteresowanie tym materiałem w ostatnich latach wynika z konieczności poszukiwaniem substytutów klinkieru, w sytuacji gdy podaż „klasycznych” składników spoiwa (popioły lotne, żużle wielkopieczowe), nie wzrasta, a ich jakość coraz bardziej odbiega od wymagań zawartych w normach dla cementów. Ważną przesłanką określającą potrzebę badań nad cementami wieloskładnikowymi jest dążenie do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla towarzyszącej produkcji klinkieru cementowego.

Stwierdzono niejednokrotnie, że wprowadzenie kamienia wapiennego zastępującego klinkier na poziomie do około 5% nie powoduje wyraźnych różnic właściwości w porównaniu z materiałem kontrolnym (2). Prawidłowe narastanie wytrzymałości zaczynu można w tym przypadku przypisać nukleacyjnemu działaniu cząstek wapienia, obecnych w najdrobniejszej frakcji spoiwa (<10 μm) i działaniu tego materiału jako wypełniacza wzmacniającego mikrostrukturę (3, 4).

Przeprowadzono badania porównawcze dwóch przemysłowych cementów klasy 52,5: cementu CEM I 52,5 R (materiał kontrolny) oraz CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N wyprodukowanego w oparciu o ten sam klinkier. W badaniach zastosowano wybrane domieszki do betonu - znacznie zmniejszające dodatek wody, opóźniające wiązanie i napowietrzające mieszankę. W pierwszej kolejności określono wpływ tych domieszek na właściwości cementów, w oparciu o metody normowe. Następnie przeanalizowano wpływ domieszek chemicznych na szybkość hydratacji cementu w oparciu o metody pozwalające śledzić ten proces w sposób ciągły (kalorymetria, zmiany przewodnictwa hydratyzujących zawiesin, skurcz chemiczny, badania właściwości reologicznych zaczynów). Wyniki pozwoliły na przeprowadzenie oceny porównawczej działania badanych domieszek oraz próby wyjaśnienia mechanizmu ich wpływu na proces uwadniania cementów.

1. Introduction

Application of limestone as a component of cementitious binder results from the economical and ecological reasons, as well as from the development of concrete technology (1). Increasing interest in this material during recent years is bound up to the research of cement clinker substitution in the situation when the availability of classic supplementary cementing materials (fly ash, granulated blast furnace slag) cannot be enhanced and simultaneously their quality declines more and more from the standard requirements. Moreover, the reduction of carbon dioxide emission is another important argument contributing to extensive studies in the field of blended cements.

It has been found many times that the substitution of portland cement clinker up to about 5% by limestone additive does not imply any clear difference as compared to the properties of reference material (2). The normal strength development can be in this case attributed to the nucleating effect of limestone grains, constituting the finest fraction of the binder (<10 μm), as well as the role of this additive as a microstructure strengthening filler (3, 4).

The comparative studies were carried out on the two commercial class 52.5 cements: portland cement type CEM I 52.5 R (reference) and portland blended cement CEM II/A-M (S-LL) 52.5 N, produced from the same portland cement clinker. Some selected admixtures to concrete were used in the experiments – the high range water reducers, set retarders and air entraining agents. The effect of admixtures on the standard properties of cements was characterized as a first step. Subsequently, the role of admixtures as the rate of cement hydration modifying agents was studied. The following techniques, providing the continuous monitoring of hydration process were used: calorimetric measurements, electric conductivity measurements in the hydrating suspensions, shrinkage and rheological characteristics of hydrating cement pastes. The results thus obtained allow the assessment of the action of admixtures on both cements, as well as give the possibility to elucidate the mechanism of their impact on cement hydration.

2. Materiały

Badaniami objęto dwa cementy klasy 52,5 pochodzące od jednego producenta i otrzymane z jednego klinkieru: cement portlandzki CEM I 52,5 R i cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N. Skład chemiczny cementów przedstawiono w tablicy 1. Powierzchnia właściwa CEM I wynosiła 4500 cm²/g, a cementu wieloskładnikowego 4800 cm²/g.

W badaniach zastosowano cztery różne domieszki: dwa różne superplastyfikatory: polimer polikarboksyłanowy (SP1) i sulfonowany kondensat melaminowo - formaldehydowy (SP2), domieszkę opóźniającą zawierającą związki fosforu (DO) oraz domieszkę napowietrzającą (DN). Producenci zalecają, w przypadku trzech pierwszych domieszek, stosowanie od dziesiątych części procenta do kilku procent; domieszka napowietrzająca może być wprowadzana w ilości do 0,5%.

3. Właściwości cementów

3.1. Konsystencja normowa i czas wiązania

Badanie konsystencji i czasu wiązania (PN-EN 196-3) objęto zaczyny z obu cementów oraz zaczyny z domieszkami. Superplastyfikatory oraz domieszkę opóźniającą wiązanie dodawano w ilości 0,8% masy cementu, natomiast domieszkę napowietrzającą – w ilości 0,15% masy cementu. Wyniki oznaczenia konsystencji oraz czasu wiązania przedstawiono w tablicy 2.

3.2. Wytrzymałość

Badaniami wytrzymałości na ściskanie (PN-EN 196-1) objęto zaprawy normowe z cementów CEM I 52,5 R i CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N oraz zaprawy z domieszkami dodawanymi analogicznie jak w przypadku badań konsystencji i czasu wiązania.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie podano w tablicy 3.

2. Materials

The two commercial cements class 52.5, supplied by one producer, manufactured from the same portland cement clinker were used: portland cement CEM I 52.5 R and blended portland cement CEM II/A-M (S-LL) 52.5 N. The chemical composition of cements is given in Table 1. The specific surface of cements was 4500 cm²/g and 4800 cm²/g for CEM I and CEM II respectively. The four concrete admixtures were used: two different superplasticizers: polycarboxylate polymer (SP1) and sulfonated melamine – formaldehyde condensate (SP2), as well as the phosphorus compounds containing set retarder (DO) and air entraining agent (DN). The dosage of the first three ones, as it is recommended by the producer, is in the range from tenths part to a few percent; the air entraining admixture can be used in amount not exceeding 0.5% by mass of cement.

3. Properties of cements

3.1. Water demand and setting time

The determination of water demand and setting time (PN-EN 196-3) was performed on the pastes produced from cements without and with the admixtures mentioned above. The superplasticizers and set retarder were added as 0.8% by mass of cement; the air entraining agent was added as 0.15% by mass of cement respectively. The results are shown in Table 2.

3.2. Compressive strength

The compressive strength of cements was determined according to the PN-EN 196-1 standard on the standard mortars produced from portland cement CEM I 52.5 R and blended portland cement CEM II/A-M (S-LL) 52.5 N, as well as the mortars with admixtures added analogously as in the studies of consistency and setting time. The results are shown in Table 3.

4. Heat of hardening

The heat of hardening was measured in the non-isothermal – non-adiabatic micro-calorimeter on the pastes produced from 5 g cement samples at w/c = 0.4. The superplasticizing and set retarding admixtures were introduced with process water as 1% by mass of cement; the air entraining admixture was introduced as 0.1% by mass of cement respectively. The results are presented as dQ/dt = f(t) plots in Figs 1 and 2.

5. Conductometric studies of cement suspensions

The equipment composed of conductometer, sensor (two platinum electrodes), ther-

Tablica 1 / Table 1. SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW / CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Analizowany składnik cementu Component %	Zawartość w cemencie Content in cement	
	CEM I 52,5 R	CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N
SiO ₂	19,2	19,7
Al ₂ O ₃	5,1	5,2
Fe ₂ O ₃	2,9	2,5
CaO	61,8	59,3
MgO	1,5	1,9
SO ₃	3,52	3,32
Na ₂ O	0,18	0,19
K ₂ O	0,96	0,93
Chlorki Cl ⁻	0,042	0,052
Strata prażenia L.o.i.	2,8	5,18
Pozostałość nierozpuszczalna Unsoluble	0,5	0,6

Tablica 2 / Table 2. WODOŻĄDNOŚĆ I CZAS WIĄZANIA CEMENTÓW / WATER DEMAND AND SETTING TIME OF CEMENTS

Cement	CEM I 52,5 R			CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N		
	Wodożądność, Water demand, % m.c.	Początek wiązania: Initial setting time: h, min	Koniec wiązania: Final setting time: h, min	Wodożądność, Water demand, % m.c.	Początek wiązania: Initial setting time: h, min	Koniec wiązania: Final setting time: h, min
0	29,6	2h43'	3h28'	30,4	3h24'	3h49'
SP1	26,2	5h29'	8h44'	26,6	6h32'	8h27'
SP2	27,2	2h39'	3h34'	28,6	3h23'	3h48'
DN	29,2	2h40'	3h15'	30,2	3h22'	3h48'
DO	29,6	5h7'	5h52'	30,6	5h30'	6h35'

4. Ciepło twardnienia

Badanie ciepła twardnienia przeprowadzono w mikrokalorymetrze nieozotermicznie - nieadiabacyjnym na zaczynach cementowych (5 g cementu) o współczynniku $w/c = 0,4$. Domieszki superplastifikatorów i domieszkę opóźniającą wprowadzono do zaczynu wraz z wodą zarobową w ilości 1% masy cementu; domieszkę napowietrzającą - w ilości 0,1% masy cementu.

Wyniki badań kalorymetrycznych, w postaci serii wykresów $dQ/dt = f(t)$ przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

5. Badania konduktometryczne zawiesin cementowych

W badaniach konduktometrycznych posłużono się zestawem pomiarowym złożonym z konduktometru, czujnika (układ dwu elektrod platynowych), termometru i mieszadła magnetycznego. Pomiaru prowadzono na 10 gramowych próbkach cementów, z których sporządzano zawiesiny z dziesięciokrotnym nadmiarem wody. Domieszki wprowadzono do zawiesin wraz z wodą zarobową stosując superplastifikatory i domieszkę opóźniającą w ilości 1% masy cementu, natomiast domieszkę napowietrzającą w ilości 0,1% masy cementu. Wykresy zmian przewodnictwa właściwego w funkcji czasu przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

6. Skurcz chemiczny

Badanie skurczu chemicznego nie zostało, jak dotąd, objęte normą europejską. Pomiaru skurczu chemicznego dokonano więc zgodnie z zaleceniami normy amerykańskiej ASTM C 1608-07. Metoda ta opiera się na obserwacji zmian poziomu wody w kapilarze umieszczonej nad pojemnikiem z zaczynem. Miarą skurczu chemicznego jest stopniowe zmniejszanie wysokości słupa wody, spowodowane hydratacją cementu. Urządzenie pomiarowe nie-

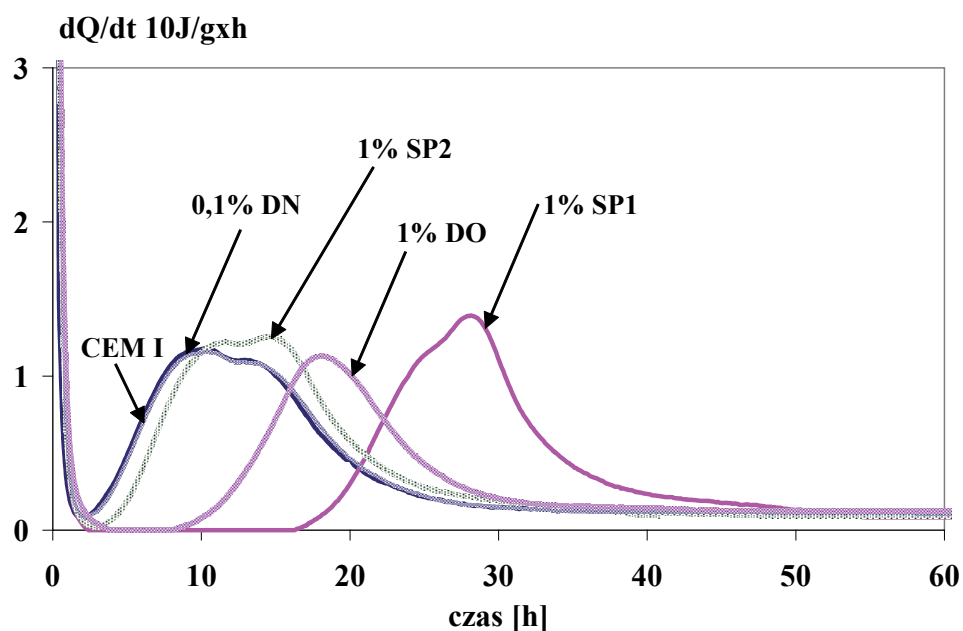
Tablica 3 / Table 3. WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW / COMPRESSIVE STRENGTH OF MORTARS

Cement	CEM I 52,5 R			CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N		
	Wytrzymałość na ściskanie, Compressive strength, MPa					
Domieszka Admixture	2 dni/days	7 dni/days	28 dni/days	2 dni/days	7 dni/days	28 dni/days
0	34,6	45,1	61,5	32,9	45,4	59,3
SP1	32,3	53,2	64,1	28,4	46,0	59,7
SP2	28,9	45,5	55,4	29,2	43,1	55,6
DN	19,5	29,5	36,2	19,4	27,6	35,7
DO	23,3	44,1	51,4	20,9	36,6	49,2

mometer and magnetic mixer was built to measure the conductivity. The suspensions were produced from the 10g cement samples at $w/s = 10$. The superplasticizing and set retarding admixtures were introduced with process water as 1% by mass of cement; the air entraining admixture was introduced as 0.1% by mass of cement respectively. The conductivity vs. time plots are shown as Figs 3 and 4.

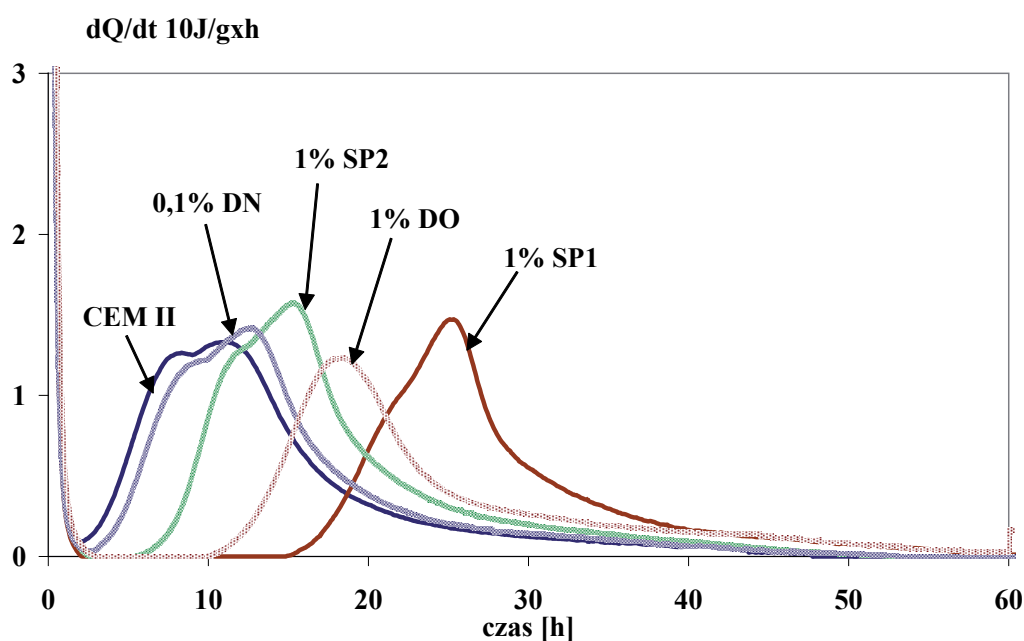
6. Chemical shrinkage

The determination of chemical shrinkage has not been standardized in Europe as yet. Therefore the shrinkage measurements were performed according to the ASTM C 1608-07 standard. This method is based on the observations of the changes of water level in the capillaries placed above the paste filled vessel. The lowering of water column in a capillary, due to the water consumption accompanying cement hydration is a measure of chemical shrinkage. The vessels used in the measurements differed slightly from those recommended by the ASTM C 1608-07 standard; instead of the glass cylindrical containers with 22 mm and 55 mm height the polystyrene cylinders of 28 mm diameter and 54 mm height were used. The composition of paste was exactly the same as in the calorimetric studies. The results for the series CEM I are presented in Fig. 5.



Rys. 1. Krzywe ciepła twardnienia zaczynów z cementu CEM I 52,5R ($w/c = 0,4$)

Fig. 1. Heat of hardening curves for the pastes produced from CEM I 52.5R ($w/c = 0.4$)



Rys. 2. Krzywe ciepła twardnienia zaczynów z cementu CEM II/A-M (S-LL) 52,5N ($w/c = 0,4$)

Fig. 2. Heat of hardening curves for the pastes produced from CEM II/A-M (S-LL) 52.5N ($w/c = 0.4$)

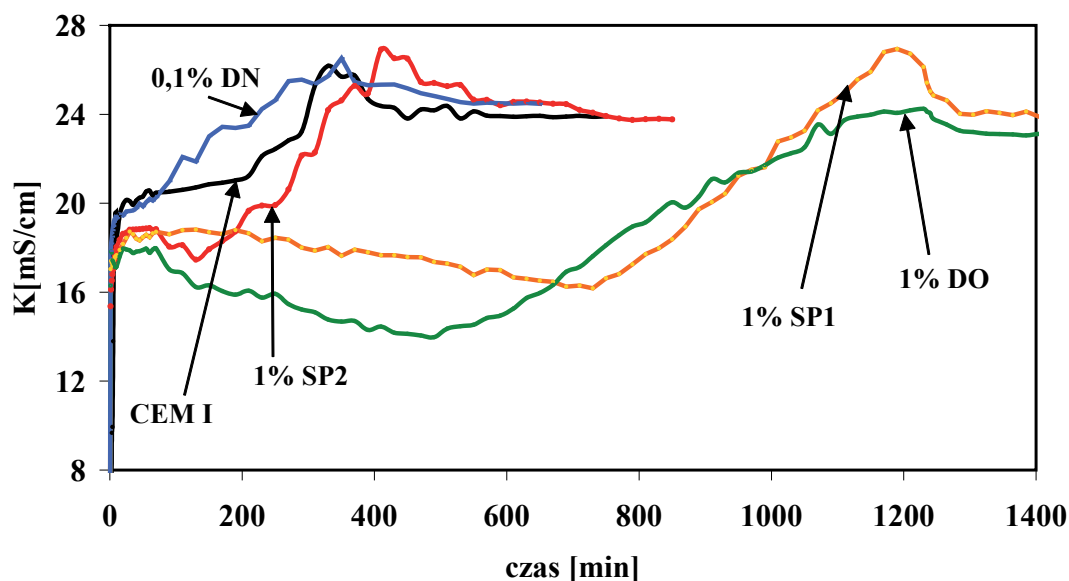
co zmieniono, zastępując normowe pojemniki szklane o średnicy 22 mm i wysokości 55 mm, na polistyrenowe o średnicy wewnętrznej 28 mm i wysokości 54 mm. Zaczyny miały identyczny skład jak stosowane do pomiaru ciepła twardnienia. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.

7. Badania cech reologicznych

Krzywe płynięcia zaczynów cementowych wyznaczono za pomocą urządzenia Reotest-2 przy wzrastających i malejących szyb-

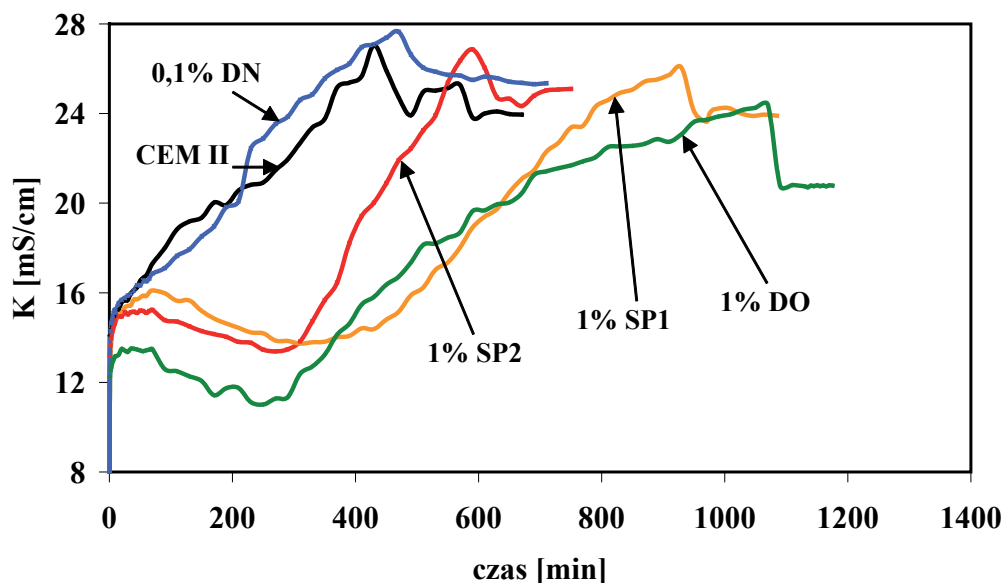
7. Rheological properties

The flow curves of cement pastes were plotted with help of Reotest-2 rheometer at increasing and decreasing shear rate. The yield values τ_y and parameters characterizing the rigidity of tixotropic structures τ_{max} were determined. The measurement of shear stress at constant shear rate $D_r = 4.5 \text{ s}^{-1}$ gives the possibility of plastic viscosity evaluation. The results are given in Table 4 and some selected flow curves are plotted in Fig. 6.



Rys. 3. Przewodnictwo właściwe zawiesin z cementu CEM I 52,5R w obecności domieszek (w/c = 10)

Fig. 3. The conductivity of cement suspensions produced from CEM I 52.5R with admixtures (w/c = 10)



Rys. 4. Przewodnictwo właściwe zawiesin z cementu CEM II/A-M (S-LL) 52,5N w obecności domieszek (w/c = 10)

Fig. 4. The conductivity of cement suspensions produced from CEM II/A-M (S-LL) 52.5N with admixtures (w/c = 10)

kościach ścinania. Posługując się krzywymi płynięcia wyznaczono granicę płynięcia i sztywność struktury tiksotropowej. Pomiar naprężenia stycznego przy stałej szybkości ścinania $D_s = 4,5 \text{ s}^{-1}$ umożliwia wyznaczenie lepkości plastycznej badanego zaczynu cementowego. Zestawienie wyników pokazano w tablicy 4, a wybrane krzywe wykreślono na rysunku 6.

8. Podsumowanie wyników

Cementy CEM I 52,5 R i CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N wykazują bardzo podobne właściwości techniczne i chociaż cement wieloskładnikowy nie jest spoiwem o dużej wytrzymałości wczesnej, to przebieg narastania wytrzymałości jest praktycznie taki sam jak

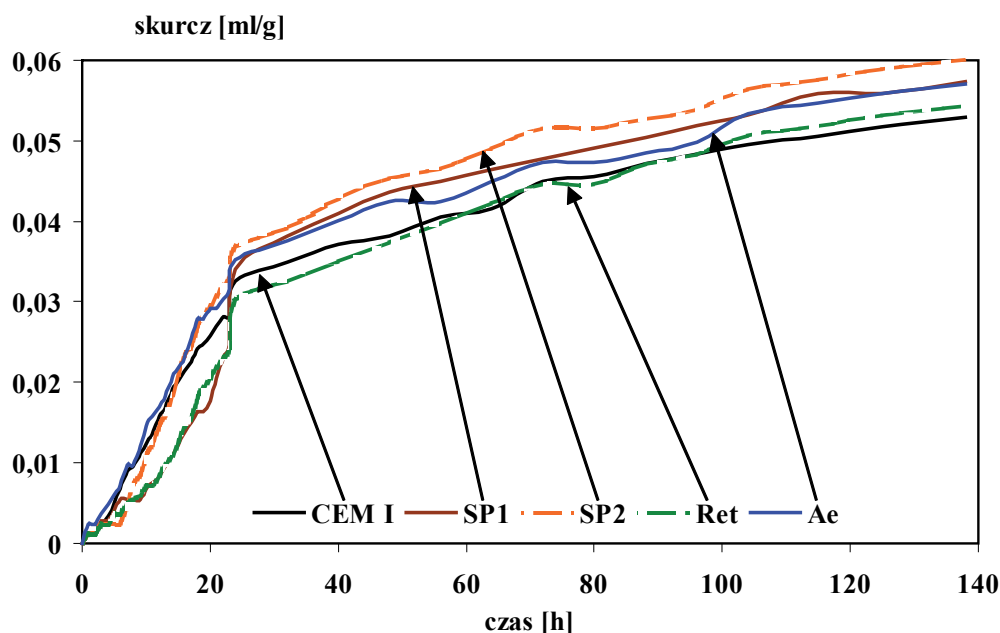
8. Summary

Cements CEM I 52.5 R i CEM II/A-M (S-LL) 52.5 N exhibit very similar properties. The strength development of blended cement is practically identical as for reference, though the former one is not assumed as a high early strength possessing one (see Table 1). A higher specific surface of blended cement brings about a higher water demand; the initial setting takes place about 40 minutes later than in case of reference.

As one can conclude from the strength results, the SP1 admixture has a great impact on the strength development of CEM I material. This can be presumably attributed to the dispersive action,

dla cementu CEM I (tablica 2). Większa powierzchnia właściwa cementu wieloskładnikowego powoduje wzrost wodożądności, ale czas początku wiązania jest dłuższy o około 40 minut.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek domieszki SP1 ma znaczny wpływ na wytrzymałość cementu CEM I. Prawdopodobnie jest to spowodowane dyspergującym działaniem, zapobiegającym flokulacji ziaren w zaczynie, co ułatwia dostęp wody i przyspiesza hydratację. Brak wpływu na wytrzymałość w przypadku domieszki SP2 może być przypuszczalnie skutkiem napowietrzenia zaczynu, co jest typowe dla kondensatu melaminowo - formaldehydowego (5).



Rys. 5. Skurcz chemiczny zaczynów z cementu CEM I 52,5R z dodatkiem domieszek (w/c = 0,4)

Fig. 5. Chemical shrinkage of pastes produced from CEM I 52,5R with admixtures (w/c = 0.4)

Tablica 4 / Table 4. PARAMETRY REOLOGICZNE ZACZYNÓW / RHEOLOGICAL PARAMETERS OF PASTES

Cement Domieszka	CEM I 52,5 R			CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N		
	τ_y , Pa	H, Pas	τ_{max} , Pa	τ_y , Pa	H, Pas	τ_{max} , Pa
0	5	6,5	8,1	4	5,2	8,0
SP1	1	1,8	1,2	2	1,2	1,8
SP2	2,5	3,3	5,6	3	2,5	5,6
DO	7	9,1	9,9	5	7,0	11,8
DN	4,5	6,2	7,5	3,5	5,2	7,5

gdzie: τ_y – granica płynięcia, η – lepkość pozorna, τ_{max} – sztywność struktury tiksotropowej

where: τ_y – yield value, η – plastic viscosity, τ_{max} – parameter characterizing the rigidity of tixotropic structure

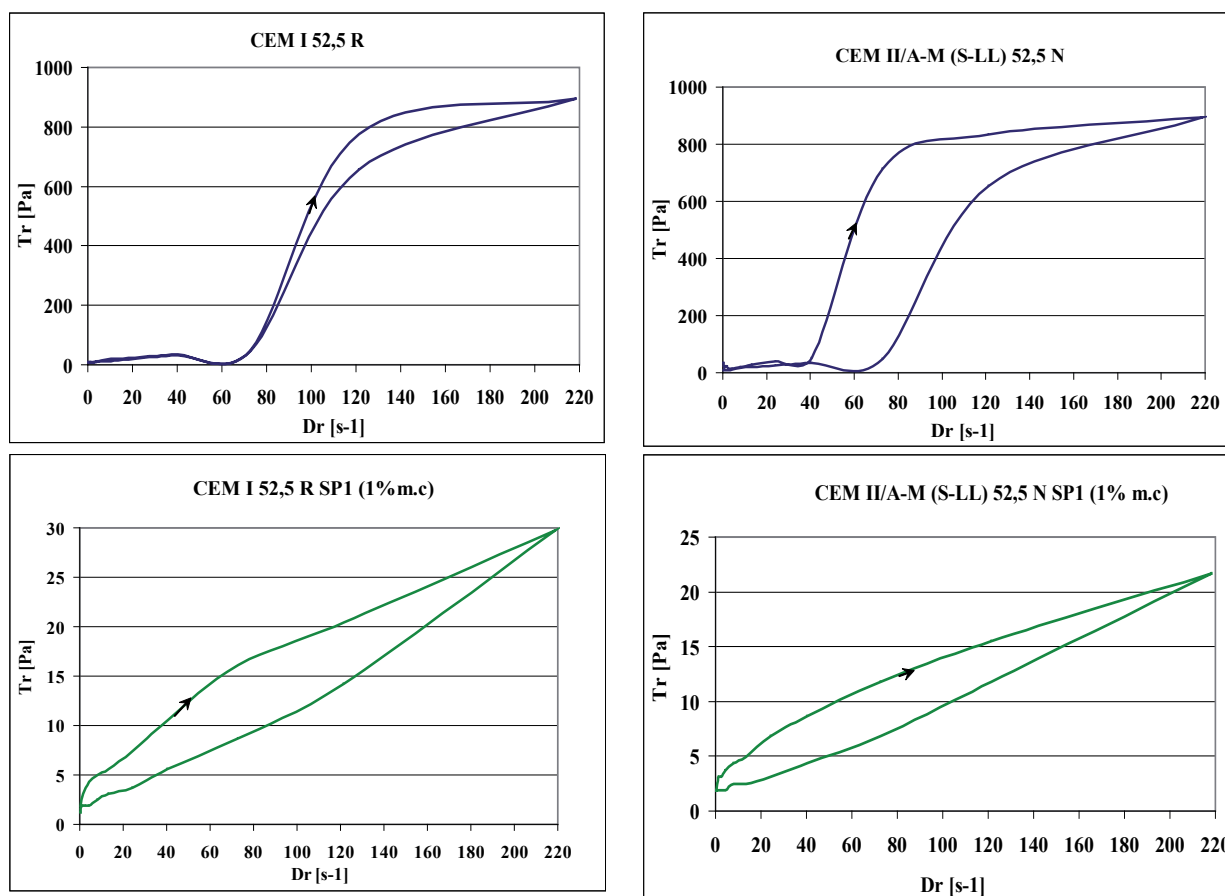
Wpływ domieszki opóźniającej wiązanie jest typowy, to znaczy domieszka ta zmniejsza wytrzymałość wczesną, a po 28 dniach następuje już niewielki jej przyrost. Spowodowane jest to prawdopodobnie strącaniem się trudno rozpuszczalnego fosforanu trójwapieniowego na powierzchni ziaren cementu, co w początkowym okresie hydratacji utrudnia dostęp wody do ziaren spoiwa. Natomiast bardzo znaczny spadek wytrzymałości powoduje domieszka napowietrzająca, co także jest typowe (6). Korzystnemu niewątpliwie efektowi poprawy odporności na mróz towarzyszy jednak zmniejszenie wytrzymałości.

Krzywe kalorymetryczne cementów mają typowy przebieg; różnią się natomiast długością okresu indukcji (rys. 1, 2). Efekt ten zaznacza się najwyraźniej przy dodatku superplastyfikatora SP1. Opóźniające działanie tej domieszki jest nawet większe niż efekt wywołany przez opóźniacz wiązania. Dotyczy to przede wszystkim superplastyfikatora polikarboksylianowego. Natomiast sulfonowany kondensat żywicy melaminowo-formaldehydowy (SP2) ma mniejsze działanie opóźniające. Wpływ ten na oba rodzaje cementu jest podobny. Zjawisko to jest zresztą dobrze znane (7). Niewielkie przegięcie na głównym maksimum, które przypisywane

preventing the flocculation of the grains in the paste and thus improving the access of water and accelerating the reaction. The negligible effect in the case of SP2 admixture can be related to the expected air entrainment; this effect is typical for the sulfonated melamine – formaldehyde condensate (5).

The effect of set retarding admixture is typical; it means that the early strength is reduced but after 28 - day hardening the strength becomes slightly higher. Presumably the precipitation of poorly soluble calcium phosphate on the surface of cement grains, hampering the access of water to the unhydrated material is involved in this retarding action. Obviously, the significant strength decrease was found in the case of air entraining agent. This effect is typical too (6); unfortunately, the beneficial improvement of the freeze - thaw resistance is accompanied by the strength lowering.

The calorimetric curves for hydrating pastes are typical; they differ only with the length of the induction period (Figs 1, 2). This effect is visible particularly for the samples with the polycarboxylate SP1 superplasticizer and the retardation in this case is stronger than for the set retarder. On the other side, the sulfonated melamine – for-



Rys. 6. Wybrane krzywe płynięcia zaczynów cementowych ($w/c=0,4$)

Fig. 6. Selected flow curves of cement pastes ($w/c=0.4$)

jest hydratacji fazy gliniankowej jest wyraźniej zaznaczone w przypadku cementu wieloskładnikowego.

Pomiary konduktometryczne pokazują w przypadku zawiesiny z obu cementów bez dodatku i z domieszką SP2 szybki wzrost przewodnictwa aż do osiągnięcia „progowej” wartości po około 400 minutach. Największy wpływ ma superplastyfikator polikarboksyłanowy oraz domieszka opóźniająca wiązanie, w przypadku CEM I wzrost przewodnictwa zaznacza się dopiero po około 600 minutach (początkowo obserwuje się spadek, rys. 3), a maksimum występuje po 1200 minutach. Nieco mniejsze opóźnienie występuje w przypadku cementu wieloskładnikowego: początek wzrostu przewodnictwa po około 300 minutach, a poziom maksymalny po 900 - 1000 minutach. W przypadku domieszki napowietrzającej nie obserwuje się zauważalnej zmiany krzywych konduktometrycznych obydwu cementów.

Domieszki nie powodują znacznych zmian skurczu chemicznego (rysunek 5) w przypadku obu cementów. W okresie początkowym do około 30 godzin obserwuje się znaczny wzrost skurczu. Po tym okresie wzrost skurczu zachodzi z mniejszą szybkością, a jego przebieg zbliża się do liniowego. W przypadku superplastyfikatora SP1 i domieszki opóźniającej wiązanie występują nieco mniejsze zmiany skurczowe w początkowym okresie hydratacji, co jest związane z jej spowolnieniem. Zmiany skurczowe w obecności pozostałych domieszek nie odbiegają od zmian dla próbek referencyjnych, co może świadczyć o zbliżonej szybkości wiąza-

maldehyde condensate (SP2) has minor retarding effect; the similar situation is observed for the portland and portland blended cement as well. This phenomenon is well known anyway (7). A small inflexion on the main peak, attributed to the hydration of aluminate phase, is more clearly visible in the case of blended cement.

In the case of hydrating cement suspensions produced from neat cements and cements with SP2 superplasticizer the conductometric measurements reveal a significant growth of conductivity during about 400 minutes up to the “threshold” value. On the other side, the polycarboxylate superplasticizer (SP1) and retarding admixture have a great retarding impact; in the case of CEM I the growth of conductivity is observed after about 600 minutes (there is a certain early decrease - see Fig. 3) and the maximum takes place after 1200 minutes respectively. A lower retardation is found for the blended cement pastes - the growth of conductivity commences after 300 minutes and the maximum - after 900 - 1000 minutes respectively. The air entraining admixture does not affect practically the conductivity of cement suspensions.

The admixtures do not bring about the considerable changes of chemical shrinkage (Fig. 5). At early age, up to 30h, a significant increase of chemical shrinkage is observed. In the case of SP1 superplasticizer and set retarder the shrinkage changes are lower at early age; it means that the hydration process is slowed down. The shrinkage changes for the other admixtures occur identically as for the reference samples; the similar rate of water consump-

nia wody w produktach hydratacji. Zaobserwowany skok i załamanie krzywych skurczu można prawdopodobnie wiązać ze zwiększeniem udziału mechanizmu dyfuzyjnego w procesie hydratacji.

Określające parametry reologiczne krzywe płynięcia mają zbliżony przebieg (rys. 6, tablica 4). Można jedynie zauważyć, że zaczyn z cementu CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N ma mniejszą lepkość plastyczną, co wiąże się z mniejszą zawartością klinkieru i zwiększonym udziałem frakcji drobnej, którą stanowi dodatek wapienia. Zwraca także uwagę duże zmniejszenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej w przypadku superplastyfikatora polikarboksyłanowego SP1. Superplastyfikator ten zmniejsza również sztywność struktury tiksotropowej. Inne działanie wykazuje domieszka opóźniająca wiązanie, która zwiększa granicę płynięcia i lepkość plastyczną. Domieszka napowietrzająca nie ma wpływu na reologię badanych zaczynów.

Praca wykonana w ramach działalności statutowej WIMiC AGH - nr 11.11.160.938.

Literatura / References

1. Z. Giergiczny, A. Garbacik, T. Pużak, M. Sokołowski, Cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M(V-LL) 32,5R i CEM II/B-M(S-V) 32,5R - właściwości i zastosowanie, Dni Betonu *Tradycja i Nowoczesność*, 155-164, 2010.
2. B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem. Concr. Res.*, **38**, 848-860 (2008).
3. H. Uchikawa, S. Hanehara, H. Hirao, Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate, *Cem. Concr. Res.*, **26**, 101-111 (1996).
4. T. Vuk, V. Tinta, R. Gabrovsek, V. Kaucic, The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 135-139 (2001).
5. J. Szwabowski, B. Łązniewska-Piekarczyk, Zwiększenie napowietrzenia mieszanki pod wpływem działania superplastyfikatorów karboksylanowych, *Cement Wapno Beton*, **75**, 205-209 (2008).
6. B. Łązniewska-Piekarczyk, Wpływ rodzaju domieszek stabilizujących lepkość na właściwości samozagęszczających się zapraw i betonów, *Cement Wapno Beton*, **78**, 44-51 (2011).
7. W. Nocuń-Wczelik, T. Wasąg, M. Styczyńska, G. Miklaszewski, Oddziaływanie wybranych domieszek do betonu na hydratację cementu portlandzkiego, *Cement Wapno Beton*, **76**, 223 - 231 (2009).

tion is thus proved. The break down of shrinkage curves after the initial growth can be attributed to the increasing role of diffusion mechanism in the hydration process.

The course of the flow curves, being the base for the determination of rheological parameters, is similar (Fig. 6, Table 4). One can notice that the paste produced from CEM II/A-M (S-LL) 52.5 N shows lower plastic viscosity and this should be related to the lower cement clinker ratio and the higher content of the finest fraction (limestone additive). A significant decrease of the yield stress and plastic viscosity, as a result of introducing the carboxylate superplasticizer SP1 is clearly visible. The rigidity of tixotropic structure is then reduced too. Quite another effect is observed when the set retarding admixture is used - the yield stress and plastic viscosity become higher. The air entraining admixture does not affect the rheological properties of cement paste.