

## **Reologia modelowych zaczynów cementowych z dodatkiem melaminy**

## **The rheology of cement paste model with melamine superplasticizer**

### **1. Wprowadzenie**

Rozwój technologii betonu w ostatnim okresie opiera się głównie na zmniejszaniu stosunku w/c wyniku stosowania superplastyfikatorów oraz zwiększenia stopnia upakowania stosu okruchowego dzięki stosowaniu proszków reaktywnych. Niedostatkiem w stosowaniu superplastyfikatorów jest niepełne rozeznanie warunków dobrego współdziałania superplastyfikatora z cementem. To dobre współdziałanie określa się wyrażeniem wziętym z języka angielskiego jako „kompatybilność – compatibility”.

Dobre współdziałanie superplastyfikatora z cementem bardzo ładnie i prosto przedstawił Aitcin (1) na ostatnim Kongresie Chemii Cementu w Montrealu jako utrzymywanie się niezmiennej rozpluwu mieszanki betonowej, co najmniej przez dwie godziny i to przy małym stosunku w/c, uzyskanym niewielkim dodatkiem domieszki. Jest bowiem zjawiskiem dobrze znany, że jakaś domieszka spełnia te warunki bardzo dobrze z jednym cementem, a nie daje tych korzystnych właściwości mieszanki betonowej z drugim.

Zagadnieniu dobrego współdziałania domieszki z cementem poświęcono wiele prac, w których wykazano, że zależy to przede wszystkim od trzech czynników: zawartości C<sub>3</sub>A i alkaliów w cementie oraz rodzaju siarczanu wapniowego (2-9). Nie jest to jednak opinia powszechnie akceptowana. Bardzo dobry przegląd prac badawczych związanych z rozwojem plastyfikatorów oraz czynników wpływających na ich działanie przedstawiła Kucharska (10).

Duży wpływ C<sub>3</sub>A wiązano z największą adsorcją superplastyfikatorów na tej fazie (3). Z drugiej strony niektórzy wysuwają przypuszczenie, że adsopkcja zachodzi raczej na produktach hydratacji niż na fazach cementowych (8). Znaczną część autorów wyraża przekonanie, że jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konkurują z grupami SO<sub>3</sub><sup>-</sup> sulfonowanych plastyfikatorów, ulegając adsorpcji na aktywnych centrach fazy C<sub>3</sub>A (4, 5, 12). Trzeba także zwrócić uwagę na prace podkreślające duże znaczenie dobrze rozpuszczalnych siarczanów sodu i potasu, szybko przechodzących do roztworu (4, 13). Szczególnie praca Jiang et al. (12) wykazała, że decydujący wpływ na dobre współdziałanie plastyfikatorów sulfonowanych mają siarczany

### **1. Introduction**

The development of concrete technology in the recent years is based upon the decreasing of w/c ratio with superplasticizers application and the increase of grain close packing due to reactive powder utilisation. The insufficient knowledge of the factors influencing the compatibility of the system cement-superplasticizers represents the great limitation in correct utilisation of these admixtures.

Good compatibility of superplasticizers with cement has shown professor Aitcin (1) in a beautiful and simple manner during last Congress on Cement Chemistry in Montreal, as a constant slump retention during at least two hours with low w/c ratio, obtained with small admixture addition. It is a well known phenomenon that the admixture has a good compatibility with one cement, but does not give good rheological properties of concrete mix made from another cement.

Many papers were devoted to this problem, in which it was shown that three factors have the main influence, namely C<sub>3</sub>A and alkalis content in cement as well as kind of calcium sulphate added (2-9). However, this point of view is not generally accepted. Very good review of the papers discussing the development of superplasticizers and conditions influencing their action was presented by Kucharska (10).

Great influence of C<sub>3</sub>A was connected with great adsorption of superplasticizers on this phase (3). From the other side the assumption is advanced that the adsorption is concerning rather the hydration products than cement phases (8). Many authors present the opinion that the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions are competing with SO<sub>3</sub><sup>-</sup> groups of sulphonated superplasticizers being adsorbed on the active sites of C<sub>3</sub>A phase (4, 5, 12). The attention must be also paid for works underlining the great importance of well soluble sodium and potassium sulphates, quickly passing to solution (4, 13). Particularly the work of Jiang et al. (12) has shown the decisive influence of sodium and potassium sulphates on a good compatibility of sulphonated superplasticizers with cement. It explains also the great influence of clinker phase composition, in which the sulphates

sodu i potasu. Wyjaśnia to także duży wpływ składu fazowego klinkieru, w którym mogą występować te siarczany w ilościach przekraczających 1%, lub może ich być bardzo mało. Ta korzystna zawartość siarczanów sodu i potasu, decydująca o dobrej urabialności mieszanki betonowej i długim czasie jej utrzymywania wynosi 0,4 – 0,5% Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub> (13). W tych warunkach C<sub>3</sub>A nie ma praktycznie wpływu na utratę urabialności mieszanki betonowej. Chodzi więc o zatrzymanie szybkiej hydratacji bardzo reaktywnego C<sub>3</sub>A, na co zwracali uwagę Locher et al. (14). Kim et al. (15) łączącą znajdowaną często w praktyce mały wpływ sulfonowanych naftalenowych formaldehydów SNF z ich większą adsorcją, co wiąże się z małą zawartością siarczanów sodu i potasu w cementie. Ten plastyfikator występujący w roztworze tworzy otoczki adsocyjne i zwiększa elektrostatyczne siły odpychające. Natomiast cząsteczki plastyfikatora, które już uległy adsorpcji na fazach cementowych wchodzą w skład hydratów i nie mają już wpływu na reologię zaczynu.

Zupełnie inne podejście reprezentują Prince et al. (16), którzy uważają, że ettringit ma, w przypadku plastyfikatora SNF ma decydujący wpływ na reologię zaczynu cementowego. Domieszka ta opóźnia powstawanie kryształów ettringitu i ich krystalizację w formie długich igieł co wpływa na właściwości reologiczne zaczynu.

Aby wyjaśnić jaki czynnik ma decydujący wpływ na reologię zaczynu C<sub>3</sub>A lub ettringit Bundyra (17) przeprowadziła badania zaczynów sporządzonych z cementów, które zawierały C<sub>3</sub>A lub były ich pozbawione, albo miały dodatek C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>. Okazało się, że ettringit ma decydujący wpływ na reologię zaczynu niezależnie od pochodzenia jonów glinianowych, w przypadku plastyfikatora karboksylanowego.

Autorzy tego artykułu przeprowadzili badania wpływu superplastyfikatora karboksylanowego na właściwości trzech rodzajów mieszańek modelowych, z których sporządzono zaczyny (18). Także badanie tych zaczynów wykazały, że powstawanie ettringitu ma decydujący wpływ na reologię zaczynów modelowych, lecz równocześnie szybkie powstawanie fazy C-S-H także modyfikuje właściwości reologiczne badanych zaczynów. Niniejszy artykuł omawia wyniki badań analogicznych mieszańek modelowych, jednak z dodatkiem sulfonianu melamino-formaldehydowego SMF.

## 2. Materiały i metody

W tablicy 1. podano skład zaczynów modelowych. Alit i glinian trójwapniowy zostały sporządzone w piecu laboratoryjnym, w którym prażono w 1500°C mieszańiny o odpowiednim składzie, zestawione z odczynników chemicznych. Alit zawierał 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% MgO i 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kompleks Kleina C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>, który nazywać dalej będziemy kleinitem, prażono w 1300°C. Alit zawierał 0,3% wolnego wapna, a glinian 0,4%. Gips pochodził z odsiarczania spalin i na rentgenogramie nie występowały refleksy innych faz.

Wybór alitu i glinianu trójwapniowego jako modelu cementu portlandzkiego ma przede wszystkim uzasadnienie w szybkiej reakcji tych faz z wodą co powoduje, że mają one decydujący wpływ na reologię zaczynów.

can be included in quantities over passing 1% or their content can be very low, under 0.4%. This advisable content of sodium and potassium sulphates, assuring good workability of concrete mix with long retention time, is equal 0.4-0.5% Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub> (13). In this condition C<sub>3</sub>A has practically no influence on workability of concrete mix. Thus the matter is to hinder the quick hydration of reactive C<sub>3</sub>A, which was presented by Locher et al. (14). Kim et al. (15) ascribe the small influence of sulphonated naphthalene formaldehyde, frequently occurred in practice, to greater adsorption of this admixture, which can be connected with small content of sodium and potassium content in cement. This superplasticizers when dissolved in the liquid phase the adsorption membranes are forming, which increase the electrostatic repulsive forces between cement particles. However, the superplasticizers molecules which were already adsorbed on cement phases are included in hydrates composition and have no effect on paste rheology.

Completely another approach was presented in the paper of Prince et al. (16), which express the opinion that ettringite, in case of SNF superplasticizer, has predominant influence on the rheological behaviour of cement paste. This admixture hinders the formation of ettringite crystals and their crystallization in the form of long needles, which influence the rheology of the paste.

In the aim to explain which factor has the decisive influence on paste rheology, namely: C<sub>3</sub>A or ettringite, Bundyra (17) examined the pastes made from cements which contained tricalcium aluminate or were deprived of this phase, but to which C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub> was added. It was found that ettringite has a dominating effect on rheology of these pastes independently of the source of aluminates ions, in case of polycarboxylate admixture.

The author of this paper were examining the influence of carboxylic superplasticizers onto the rheological properties of three model mixtures, from which pastes were prepared (18). Also the examination of these pastes has shown that ettringite has the predominant influence on rheological behaviour of model pastes, but simultaneously also quick formation of C-S-H gel also influence the rheological properties of pastes under examination. This paper presents the results of the same model mixture, but with the addition of sulphonated melamine formaldehyde SMF.

## 2. Materials and methods

In table 1 the composition of model pastes is given. Alite and tricalcium aluminate were produced by burning the mixes of chemical reagents with adequate composition in a laboratory furnace, at 1500°C. Alite contained 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% MgO and 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chemical analysis by Franke method has shown that free lime in alite was 0.3% and in aluminate 0.4%. Gypsum, a byproduct of flue gas desulphurisation, was X-ray pure component. All components used for paste preparation were ground to 300 m<sup>2</sup>/kg. In all experiments sulphonated melamine formaldehyde was applied, as 40% water solution.

The choice of alite and tricalcium aluminate as Portland cement model is justified by the fact that these phases react quickly with

Były stosowane klasyczne metody badawcze. Krzywe płynięcia zdejmowano za pomocą wiązkozometry o cylindrach współosiowych Visco-tester VT 550, a uzyskane wyniki przeliczano z wykorzystaniem modelu Binghama. Skład zaczynów sprawdzano rentgenograficznie. Ponadto przeprowadzono pomiary ciepła twardnienia za pomocą mikrokalorymetru izotermicznego wybranych zaczynów (19).

### 3. Wyniki doświadczeń

Na rysunku 1 pokazano krzywe płynięcia zaczynów po 10 minutach, a na rysunku 2 po jednej godzinie. Większość zaczynów ze stosunkowo dużym dodatkiem pistyfikatora wykazuje po 10 minutach właściwości cieczy newtonowskich, a tylko dwa mają granicę płynięcia, znacznie wyższą w przypadku mieszaniny alitu z glinianem trójwapniowym i z gipsem. Zaczyn z tej mieszaniny ma także największą lepkość plastyczną.

Po jednej godzinie hydratacji zaczyn zawierający glinian trójwapniowy w dalszym ciągu wykazuje dużą granicę płynięcia, a także ma największą lepkość plastyczną. Równocześnie także w przypadku próbki z większą ilością kleinitu zanotowano znaczną granicę płynięcia (tablica 3).

Wszystkie zaczyny wykazują po 10 minutach hydratacji bardzo słabo zaznaczone zjawisko tiksotropii. Jest to zjawisko bardzo często występujące w zaczynach cementowych i spowodowane według Bombleda (20) flokulacją cząstek cementu w zaczynie, z utworzeniem konglomeratów, znacznie większych od ziarenek cementu i związanych z postępującą hydratacją faz cementowych. Po jednej godzinie hydratacji tiksotropia zaczynów ulega znaczemu powiększeniu. Jak wynika z przebiegu krzywych na rysunku 2 stopień tiksotropii jest największy w mieszaninach z kleinitem, przy czym rośnie z jego zawartością.

Zaczyn z mieszaniny alitu z gipsem i dodatkiem 0,5 mola KOH miał po 10 minutach małą granicę płynięcia, a po jednej godziniehydratacji osiągnął tak dużą lepkość plastyczną, że uniemożliwiła ona zdjęcie krzywych płynięcia.

Jak już wspomniano, zjawisko tiksotropii, zaznacza się również w mieszaninie alitu z gipsem, a więc może być także spowodowane powstawaniem załączków fazy C-S-H. Dodatkowym potwierdzeniem tego przypuszczenia jest brak możliwości pomiaru krzywej płynięcia zaczynu z alitem i gipsu z dodatkiem 0,5 mola KOH, po jednej godziniehydratacji. Związane to jest ze znacznym zwiększeniem stopnia hydrolizy alitu. Znajduje to także swoje odbicie w zmierzonych cieplach twardnienia zaczynów, pokazanych w tablicy 4.

### 4. Dyskusja

Wyniki przeprowadzonych pomiarów reologicznych wykazują, że największy wpływ na parametry reologiczne zaczynów ma rozpoczęcie procesu powstawania ettringitu, niezależnie od źródła jonów

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD ZACZYNÓW ZAWIERAJĄCYCH 3% MSF, w/c 0,35

COMPOSITION OF THE PASTES WHICH CONTAINED 3% OF MSF, w/c 0.35

Składnik, % masowe Component, mass%	Składnik, % masowe Component, mass%
Alit 92,6% + gips 7,4%	Alit 78% + C <sub>3</sub> A 13,3% + gips 8,7%
Alit 85,9% + kleinit 4,3%+ gips 9,8%	Alit 92,6% + gips 7,4% + 0,5 m KOH*
Alit 78,7% + Kleinit (h) 6,5% + gips 14,8%	

Uwaga: \* 0,5 mola KOH w wodzie zarobowej

Remark: \* 0.5 mole KOH In mixing water

water and thus have decisive influence on paste rheology. It is also worth to remind that their content in cement is equal to about 70%.

In experiments classical methods were applied, namely rotation viscometer Viscotester V T 550 for rheological measurements, X-ray for phase analysis and isothermal calorimeter for heat of hydration measurements of chosen samples. The rheology parameters were calculated using Bingham model.

### 3. Experimental results

On figure 1 flow curves of the pastes after 10 minutes and on figure 2 after 1 hour of hydration are depicted. The majority of the pastes, with relatively high addition of superplasticizers, show, after ten minutes of hydration, Newtonian fluid properties and only for two of them yield stress was found. Is was high for the paste from alite + C<sub>3</sub>A + gypsum and very low for the sample alite + gypsum with 0.5 mole of KOH in mixing water. However, the first paste had also the highest plastic viscosity.

After 1 hour the situation was more complicated. Once more the paste of alite + C<sub>3</sub>A + gypsum had the highest yield stress, but on the second place was the mixture alite + kleinite (h) + gypsum with the yield value a little lower. Simultaneously the paste of alite + gypsum + KOH had such high plastic viscosity that the rheological measurements were no longer possible.

All paste showed a weekly marked thixotropy after 10 minutes of hydration. This phenomenon is much higher after 1 hour of hydration.

The thixotropy is a phenomenon frequently found in cement pastes and according to Bomble (20) is caused by paste flocculation with the formation of aggregates, much larger than cement particles. It is increased with progress of cement hydration.

As it is evident from the flow curves shown on figure 2 the degree of thixotropy is the highest in the pastes made from mixtures with kleinite and is increasing with its content. The thixotropy phenomenon is also marked in the paste made from alite with gypsum, thus it is also caused by the beginning of C-S-H gel formation. Additional confirmation is the lack of the possibility of flow curve measurements for the sample composed of alite and gypsum with KOH addition to mixing water. It can be connected with great

Tablica 2 / Table 2

## PARAMETRY REOLOGICZNE ZACZYNÓW PO 10 MINUTACH

## RHEOLOGICAL PARAMETERS OF THE PASTE AFTER 10 MINUTES

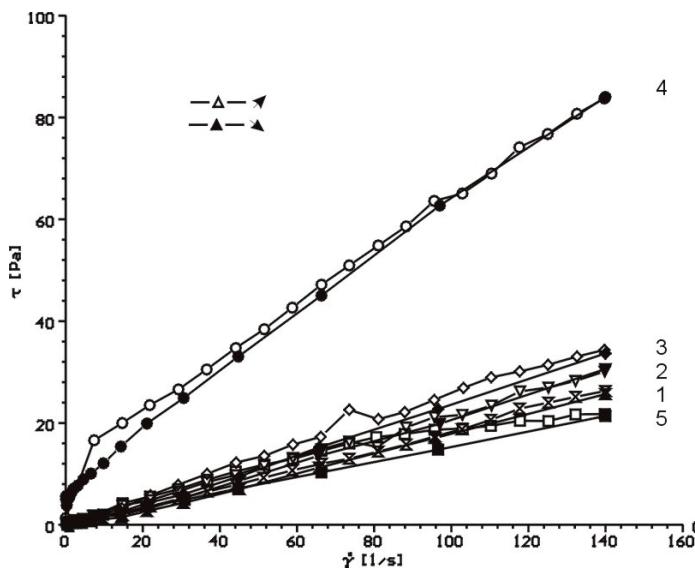
Zaczyn $\eta_p$ Pas $\tau_0$ Pa Paste	Zaczyn $\eta_p$ Pas $\tau_0$ Pa Paste
1. alit + gips 0,19 0,0 1. alite + gypsum	4. alit + $C_3A$ + gips 0,53 10,5 4. Alite + $C_3A$ + gypsum
2. alit + kleinit + gips 0,23 0,0 alite + kleinit + gypsum	5. alit + gips + KOH* 0,15 0,28 5. alite + gypsum + KOH*
3. alit + kleinit (h) + gips 0,25 0,0 3. Alite + Kleinie (h) + gypsum	

Uwaga : 0,5 mola KOH w wodzie zarobowej

Remark: 0.5 mole of KOH in mixing water

glinianowych. Czy jest to glinian trójwapniowy czy kleinit wpływ na reologię zaczynu jest bardzo podobny. Zaczyny te mają największą lepkość plastyczną oraz wykazują granicę płynięcia (próbki 3 i 4). Jak można było się spodziewać znaczenie ma również ilość powstającego ettringitu co wykazuje porównanie właściwości reologicznych zaczynów z większą zawartością kompleksu Kleina, a więc porównanie próbek 2 i 3. Jak wykazały badania rentgenograficzne zaczynów więcej ettringitu powstaje w zaczynie 3, a mniej w zaczynie 2. Zaczynach 3 i 4 po jednej godzinie hydratacji wykazały granicę płynięcia co wskazuje także na wpływ znacznej ilości ettringite na ten parametr, który tworzy z reguły kryształy o pokroju igieł. Ułatwia to powstawanie trójwymiarowej struktury w zaczynie, w stanie spoczynku, co stanowi podstawę hipotezy wyjaśniającej właściwości cieczy binghamowskich. Analogiczne właściwości zaczynów stwierdzono w przypadku stosowania upłynniacza karboksylanowego (18).

Duży wpływ na reologię zaczynów ma także szybkie powstawanie żelowej fazy C-S-H co ujwadza się szczególnie w przypadku zaczynu 5, złożonego z mieszaniny alitu z gipsem, w którym do



Rys. 1. Krzywe płynięcia zaczynów po 10 minutach hydratacji, 3% SMF, w/c=0,35

Fig. 1. Flow curves of the pastes after 10 minutes of hydration, 3% MSF, w/c = 0.35

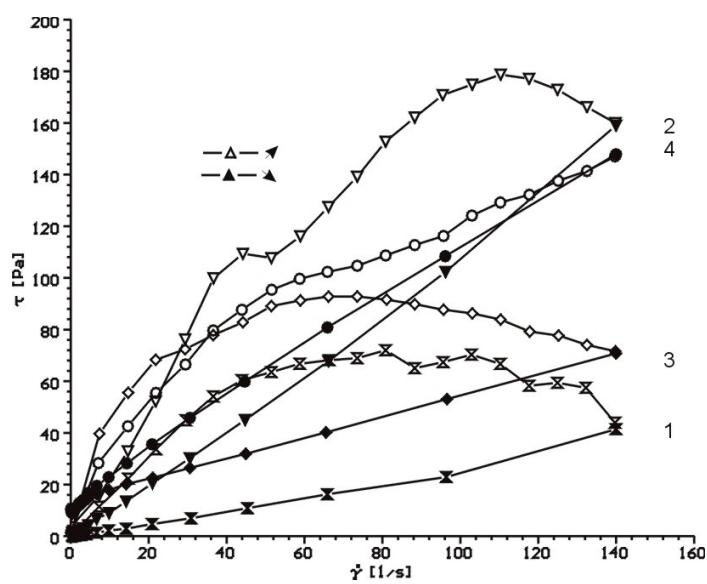
1.  $C_3S + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
2.  $C_3S + C_4A_3S + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3.  $C_3S + C_4A_3S (h) + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
4.  $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
5.  $C_3S + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 0,5$  mola KOH

increase of alite hydrolysis which is also confirmed by great heat of hydration shown in Table 4.

## 4. Discussion

The results of rheological parameters measurements have shown that the decisive influence on these properties has the formation of ettringite, independently of the source of aluminate ions. It can be tricalcium aluminate or kleinite, but the influence characteristic is similar. Pastes containing these phases show high plastic viscosity and yield stress. Important is also the quantity of ettringite formed, which became evident when comparing the rheology of the pastes with different kleinite content, thus the comparison of samples 2 and 3. As the X-ray examination has shown ettringite content in paste 3 was higher than in paste 2 and the same was with rheology of these pastes; yield stress being measurable in the first.

In the pastes 3 and 4 after one hour of hydration the measurements have shown yield stress, which probably is caused also by ettringite



Rys. 2. Krzywe płynięcia zaczynów po 1 godzinie hydratacji, 3% SMF, w/c=0,35

Fig. 2. Flow curves of the pastes after 1 hour of hydration, 3% MSF, w/c = 0.35

1.  $C_3S + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
2.  $C_3S + C_4A_3S + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3.  $C_3S + C_4A_3S (h) + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
4.  $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
5.  $C_3S + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 0,5$  mola KOH

wody zarobowej dodano 0,5 mola KOH. Zaczyn ten wykazał po jednej godzinie hydratacji tak dużą lepkość plastyczną, że pomiar właściwości reologicznych był niemożliwy. O dużej szybkości reakcji alitu z wodą w tym zaczynie świadczy dobrze znacznie większe ciepło twardnienia niż próbki nie zawierające KOH (tablica 4). Potwierdziły się więc spostrzeżenia poczynione we wcześniejszych pracach wykazujące, że nie tylko ettringit lecz także inne hydraty, powstające w początkowym okresie reakcji cementu z wodą, będą miały duży wpływ na reologię zaczynów (17,18).

Porównanie właściwości reologicznych zaczynów zawierających dodatek trzech plastifykatorów różnych rodzajów pokazują, że nie ma różnic w ich wpływie na mieszaniny modelowe. Tak szybkie powstawanie ettringitu jak i żelu C-S-H wywołuje duże zmiany we właściwościach reologicznych zaczynów niezależnie od tego jaką zawierają domieszkę. Różnica zaznacza się tylko w ilości domieszki. W celu utrzymania w/c w zaczynach na poziomie 0,35 trzeba dodać 3% sulfonianu melamino-formaldehydowego SMF, 1% sulfonianu naftalenowo-formaldehydowego SNF, a tylko 0,5% etery polikarboksylowego PAE.

## 5. Wnioski

Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- bardzo duży wpływ na reologię zaczynów wykazuje ettringit, a wpływ ten rośnie z jego zawartością w zaczynie,
- szybko powstający w zaczynie żel C-S-H ma także duży wpływ na jego reologię,
- nie ma różnic we właściwościach reologicznych zaczynów w zależności od rodzaju fazy wprowadzającej jony gliniano-we do fazy ciekłej, w przypadku zbadanych związków, to jest glinianu trójwapniowego i kleinitu,
- czynniki podane w punktach a-c mają analogiczny charakter wpływu w przypadku trzech rodzajów badanych dmieszek: SMF, SNF i PAE.

## Literatura / References

- Aitcin P.C. Prezentacja nie zawarta w materiałach konferencyjnych
- Costa U, Corrazza F, Colombert P, Fernon V, Vichot A. 10th ICCC, Goeteborg 1997, str. 3iii003
- Ramachandran V.S., Malhotra V.M., Jolicoeur C. and Spiratos N., Superplasticizers: Properties and applications in concrete, CANMET, Ottawa, 1998.
- Nawa T. and Eguchi H. 9th ICCC, New Delhi, vol. IV, str. 603, 1992.
- Andersen P. J., Roy D.M. and Gaidis J.M., Cem. Contr. Res., 17, str. 805, 1987
- Bonen D. and Sarkar S.L., Cem. Contr. Res. 25str. 1423, 1995.

Tablica 3 / Table 3

PARAMETRY REOLOGICZNE ZACZYNÓW PO 1 GODZINIE HYDRATACJI  
RHEOLOGICAL PARAMETERS OF THE PASTES AFTER 1 HOUR OF HYDRATION

Zaczyn Paste	$\eta_p$ Pas	$\tau_0$ Pa	Zaczyn	$\eta_p$ Pas	$\tau_0$ Pa
1. alit + gips	0,35	0,0	4. alit + $C_3A$ + gips	0,90	21,3
2. alit + kleinit + gips	1,23	0,0	5. alit + gips + KOH	pomiar niemożliwy (measure impossible)	
3. alit + kleinit(h) + gips	0,41	13,3			

Tablica 4 / Table 4

CIEPŁA TWARDNIENIA ZACZYNÓW Z ALITU, J/g  
PASTE HEAT OF HYDRATION WITH ALITE, J/g

Czas, time	Alit	Alit + gips	Alit + gips + KOH
10 minut	0,41	1,76	1,86
20 minut	0,49	2,02	2,21
30 minut	0,56	2,11	2,58
1 h	0,72	2,25	2,87
2 h	1,01	2,43	3,29
6 h	6,24	4,72	12,61

formation. As it is known ettringite crystallizes with relatively long needles formation, which facilitates the tridimensional structure building in reposing paste, as it is in hypothesis explaining the properties of Bingham body. The same paste properties were found in the case of paste with carboxylic admixture (18).

Great influence on paste rheology has also quick formation of C-S-H gel, and the example of this behaviour is particularly marked in the case of paste 5, composed of alite and gypsum with addition of KOH. This paste shows after one hour of hydration so great plastic viscosity that the rheological measurement was impossible. The additional proof for great rate of alite reaction with water in this paste is its high heat of hydration (Table 4). It is in good agreement with conclusions taken in earlier works indicating that not only ettringite, but also other hydrates, formed in early period of cement hydration will have great influence on paste rheology (17,18).

The comparison of rheological properties of pastes with addition of three kinds of superplasticizers has shown that there are no differences in the characteristic of their influence on model pastes (17,18). Quick formation of ettringite as well as of C-S-H gel has caused great changes in rheological properties of the pastes, independently of used admixture. The difference is only in quantity of admixture added. In order to keep the pastes w/c ratio on the same level of 0.35 it is necessary to add 3% of sulphonated melamine formaldehyde, but 1% of sulphonated naphthalene formaldehyde and only 0.3% of ether carboxylate PAE.

## 5. Conclusions

The results of experiments with model pastes give the possibility to get out the following conclusions:

7. Aitcin P.C., Cement Wapno Beton, 73, str. 217, 2006.
  8. Szwabowski J. Reologia mieszanek na spoiwach cementowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
  9. Gołaszewski J., Szwabowski J. Cem. Contr. Res. 34, str. 235, 2003.
  10. Kucharska L. Cement Wapno Beton, 67, str. 46, 2000.
  11. Ramachandran V. S., II Cemento, 83, str. 13, 1986.
  12. Young J. F., Cem. Contr. Res. 2, str. 415, 1972.
  13. Jiang S., Kim B-G and Aitcin P.C. , Cem. Contr. Res. 29, str. 71, 1999.
  14. Locher F. W., Richartz W., Spring S., Zement-Kalk-Gips, 33, str. 271, 1980.
  15. Kim G.B., Jiang S., Jolicoeur C. and Aitcin P.C. , Cem. Concr. Res. 30, str. 887, 2000.
  16. Prince W., Espagne M. and Aitcin P.C., Cem. Concr. Res., 33 str. 635, 2003.
  17. Bundyra-Oracz G. Praca doktorska, ITB, 2006.
  18. Kurdowski W., Garbacik A., Grzeszczyk S., Silicat Industr., w druku.
  19. Zielenkiewicz W., Utzig E., Cement Wapno Beton, str. 202, 2006.
  20. Bomblé J.P., Rev. Mat. Contr., 1974 (688), str. 137.
- a/ great influence on paste rheology has ettringite and this influence became higher with its increasing content in the paste,
- b/ C-S-H gel quickly formed in the paste has also great influence on paste rheology,
- c/ dependence of the rheology of model pastes shows no influence of the kind of phase being the source of aluminate ions, in case of examined compounds ( $C_3A$ ,  $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ ),
- d/ the factors given in the points a – c have the same character of influence in the case of three of examined admixtures: SMF, SNF, PAE.