

Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji mieszaniny alitu i glinianu trójwapieniowego

The influence of methylcellulose on the hydration of alite and tricalcium aluminate mixture

1. Wstęp

We wcześniejszych pracach autora (1,2) zostały przedstawione wyniki dotyczące wpływu eterów celulozy o różnej lepkości plastycznej na hydratację dwóch głównych faz cementowych – alitu i glinianu trójwapieniowego.

Badania wpływu tej domieszki na proces hydratacji glinianu trójwapieniowego (1) wykazały, iż dodatek metylocelulozy hamuje proces reakcji C_3A z wodą. Podobny wpływ tej domieszki stwierdzono w przypadku hydratacji C_3A z dodatkiem gipsu. W mieszaninie reakcyjnej pozostawało bardzo dużo gipsu. Powstawały niewielkie ilości ettringitu, natomiast było więcej monosiarczanu. Zahamowanie reakcji jonów siarczanowych z C_3A było nieco większe w przypadku metylocelulozy [MC] o większej lepkości plastycznej.

Również w badaniach hydratacji* krzemianu trójwapieniowego (2) dodatek metylocelulozy powodował spadek szybkości reakcji alitu z wodą. W pierwszych godzinach hydratacji alitu z dodatkiem MC brak było refleksów portlandytu na rentgenogramie. W przypadku równoczesnego dodatku gipsu metyloceluloza miała wyraźnie mniejszy wpływ na przebieg hydratacji. Jednocześnie nie obserwowano wyraźnych różnic we wpływie metylocelulozy o różnej lepkości plastycznej.

Badania te potwierdziły doświadczenia autora (3, 4) dotyczące stwardniałych cementowych zapraw klejowych, w których stwierdzono dużą ilość nieprzereagowanego gipsu, prawdopodobnie w wyniku powstawania na jego kryształach otoczki metylocelulozy. Także dodatek MC do zaczynu z gipsu półwodnego powoduje znaczne zwiększenie czasu wiązania, z 7,2 do 9,5 minut.

Jak wiadomo gips odgrywa ważną rolę w procesie hydratacji cementu, jak i poszczególnych jego faz. Ten wpływ został dokładnie poznany (5-7). Również wpływ polimerowych domieszek był przedmiotem wielu opracowań (1-4, 8).

* autor stosuje ten przyjęty w chemii cementu uproszczony termin, aczkolwiek krzemian trójwapieniowy ulega w reakcji z wodą hydrolizie

1. Introduction

Results concerning the influence of two cellulose ethers of different plastic viscosity on the hydration of two main cement phases: alite and tricalcium aluminate were presented in previous author's papers (1, 2). The research of the influence of this admixture on the hydration of tricalcium aluminate (1) has shown that methylcellulose addition inhibits the reaction of C_3A with water. Similar effect of methylcellulose was found in the case of the mixture of C_3A with gypsum hydration. High gypsum quantity was remaining in the reaction mixture. Little amounts of ettringite were formed, while more content of monosulfate was found. Retardation of reaction of sulfate ions with C_3A is slightly higher in the case of methylcellulose of higher plastic viscosity.

Also the alite hydration* examination (2) the methylcellulose caused retardation of this phase reaction with water. In the first hydration hours of alite with MC addition there were no peaks of portlandite in the XRD pattern. The influence of methylcellulose addition on the hydration was significantly weaker in the case of simultaneous gypsum addition. Moreover, no significant differences related to the influence of different plastic viscosity of methylcellulose were observed. These investigations confirmed author's experience (3, 4) concerning hardened cement mortars (adhesives), in which high amounts of unreacted gypsum, probably due to the adhesion of methylcellulose on its crystals, were found. Also the MC addition to the semihydrate paste causes the high increase of setting time from 7.2 to 9.5 min.

Gypsum itself plays a very important role in the hydration both of cement as well as its individual phases. The gypsum influence on the hydration process has been known and in details (5-7). The influence of the polymer admixtures was also a subject of many investigations (1-4, 8).

* the author uses the simplified terms adopted in the chemistry of cement, hydration as the reaction of alite with water, but in the matter of fact it is the hydrolyze

Zmiany szybkości i ilości wydzielanego ciepła w trakcie hydratacji alitu wykazują, że reakcja rozpoczyna się bardzo szybko i można w niej wyróżnić pięć okresów, o różnej szybkości. Sumaryczna ilość wydzielanego ciepła w pierwszym okresie jest niewielka, jednak intensywność strumienia ciepłego jest duża. Zjawisku temu towarzyszy gwałtowny wzrost stężenia jonów wapnia w roztworze oraz powstanie dwóch hydratów: C-S-H i CH (9-11).

Wpływ hydratacji glinianu trójwapniowego na równoczesną reakcję alitu z wodą był również szeroko dyskutowany. Regourd (12) stwierdziła, że szybsza reakcja C₃A z jonami siarczanowymi powoduje przyspieszenie hydratacji C₃S. Problem ten badał Cottin (13), który wykazał, że brak jonów SO₄²⁻ w fazie ciekłej, równoznaczny z obecnością jonów glinianowych, prowadzi do ich adsorpcji na powierzchni kryształów alitu, zmniejszając szybkość jego hydratacji. W efekcie alit ulega hydratacji z opóźnieniem, co przejawia się w modyfikacji szybkości ciepła twardnienia oraz w małym stężeniu jonów Ca²⁺ w fazie ciekłej. Wykrywalny rentgenograficznie portlandyt pojawia się dopiero po 5 h twardnienia.

Z kolei hydratacja C₃S, dająca duże stężenie jonów wapnia w fazie ciekłej, będzie przyczyniała się, w obecności jonów SO₄²⁻, do radykalnego zmniejszenia szybkości uwadniania C₃A. W tych warunkach warstewka słabo wykrystalizowanego żelu ettringitu na powierzchni kryształów C₃A będzie wykazywała silne oddziaływanie hamujące dalszą reakcję glinianu trójwapniowego z wodą.

Zagadnienie wpływu metylocelulozy na równoczesną reakcję z wodą dwóch głównych faz: alitu i C₃A ma w świetle opisanych opinii duże znaczenie. W związku z tym, że dodatek MC zmniejsza szybkość rozpuszczania się gipsu zdecydowano objąć doświadczeniami hydratację mieszaniny alitu i glinianu trójwapniowego, z tym regulatorem wiązania, w celu lepszego rozpoznania wpływu metylocelulozy na ten proces.

2. Materiały i metody badań

Doświadczenie mające na celu zbadanie wpływu dodatku metylocelulozy na równoczesną reakcję alitu i C₃A z wodą przeprowadzono w trzech seriach: te dwie fazy bez dodatków, dwie fazy z dodatkiem gipsu oraz obie te mieszaniny z dodatkiem metylocelulozy. Stosowano metylocelulozę o lepkościach plastycznych wynoszących 40 i 70 Pa·s (oznaczanych dalej MC-40 i MC-70). Metody syntezy alitu i glinianu trójwapniowego opisano we wcześniejszych pracach (1, 2). Proces hydratacji prowadzono w wodzie destylowanej.

Gips pochodził z odsiarczania spalin i nie zawierał innych, wykrywalnych rentgenograficznie, domieszek.

Zastosowana w badaniach metyloceluloza była eterami celulozy niezawierającymi żadnych domieszek w postaci eterów skrobiowych, poliesterów lub akrylanów.

Z tych materiałów przygotowano sześć zestawów, w proporcjach 86% alit i 14% C₃A. Udziały tych faz w mieszaninie dobrano w opar-

Changes in the rate and the amount of evolved heat of alite hydration indicate that it starts very quickly and five periods of different rate can be distinguished in this process. The total amount of evolved heat in the first period is low, however, the intensity of heat flux is high. This phenomenon is accompanied by rapid increase of calcium ions concentration in the solution and by formation of two hydrates: C-S-H and CH (9-11).

The relationships and the simultaneous hydration of these two cement phases was also discussed by numerous authors (12-15). Regourd (12) for instance, is stating that the faster reaction of C₃A with sulfate ions leads to the acceleration of C₃S hydration. On the other hand, Cottin (13) showed that absence of SO₄²⁻ ions in the solution, meaning the presence of aluminate ions, causes their adsorption on the surface of alite crystals, therefore hampers its hydration. As a result alite hydrates with delay, which is reflected in modification of the evolution of heat of hardening, as well as in the low Ca²⁺ ions concentration in the solution. XRD detectable portlandite appears only after five hours of hardening.

The hydration of C₃S, which leads to high calcium ions concentration in the solution, in the presence of SO₄²⁻ ions will significantly retard the hydration of C₃A. In this conditions the layer of ettringite gel on the C₃A crystals will indicate strong inhibitory influence on further reaction of tricalcium aluminate with water.

Taking the above reasons into consideration the investigation of the influence of methylcellulose on the simultaneous hydration of alite and tricalcium aluminate, the main cement phases, is very important. Because the addition of MC decreases the rate of gypsum dissolution it was decided to examine the hydration of the mixture of alite and C₃A with this phase addition in order to examine the influence of MC on this process.

2. Materials and methods

The experiment, which goal was to investigate the influence of methylcellulose addition on simultaneous reaction of alite and C₃A with water, was performed in three series: these two phases without additions, two phases with gypsum addition and both these mixtures with addition of methylcellulose. Methylcellulose with plastic viscosity equal to 40 and 70 Pas was used (further designated as MC-40 and MC-70). The methods of synthesis of alite and tricalcium aluminate were described in previous papers (1, 2). For hydration the distilled water was used.

Gypsum was the product of the flue gases desulfurization and did not contain any impurities, detectable with XRD.

The methylcellulose used in the study was a cellulose ethers and did not contain any admixtures as starch ethers, polyesters or acrylates.

From these materials the six mixtures were prepared with the following proportions: 86% of alite and 14% of C₃A. Such proportions in the mixtures were established based on their average content

ci o ich przeciętną zawartość w cementach przemysłowych, która jest zwykle bliska następującym zawartościom: alit około 60%, C_3A około 9%. Stały był także dodatek gipsu wynoszący 9% masy alitu oraz 0,3% masowych metylocelulozy, w odniesieniu do całej masy próbki. Skład zestawów był zatem następujący:

- alit + glinian trójwapiowy bez dodatków,
- alit + glinian trójwapiowy + gips,
- alit + glinian trójwapiowy + MC-40,
- alit + glinian trójwapiowy + MC-70,
- alit + glinian trójwapiowy + gips + MC-40,
- alit + glinian trójwapiowy + gips + MC-70.

Próbki przygotowano mieszając najpierw suche składniki i mieszaninę przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Następnie dodawano wodę destylowaną utrzymując stały stosunek wody do mieszaniny, wynoszący 0,5. Hydratację prowadzono w temperaturze pokojowej $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ$. Proces hydratacji przerywano po upływie 1, 3, 6, 12, 24, 36, 48 oraz 168 godzin, przemywając próbki absolutnym alkoholem etylowym. Następnie próbki suszono w temperaturze 40°C przez 2 godziny, w celu odparowania alkoholu.

Skład fazowy próbek oznaczano rentgenograficznie. Przebieg procesu hydratacji zestawów zbadano również przy zastosowaniu mikrokalorimetrii.

3. Wyniki badań

3.1. Hydratacja mieszaniny alitu i glinianu trójwapiowego

Po trzech godzinach po dodaniu do mieszaniny alitu i C_3A wody przerwano hydratację i wykonano dyfraktogram tej próbki (rys-

in the industrial cements, which is usually close to 60% of alite and 10% of C_3A . Addition of gypsum – 9% by mass of alite and 0.3% of methylcellulose by mass of the total mixture mass, was also constant in all mixtures. The mixtures compositions were therefore as follows:

- alite + tricalcium aluminate without additions,
- alite + tricalcium aluminate + gypsum,
- alite + tricalcium aluminate + MC-40,
- alite + tricalcium aluminate + MC-70,
- alite + tricalcium aluminate + gypsum + MC-40,
- alite + tricalcium aluminate + gypsum + MC-70.

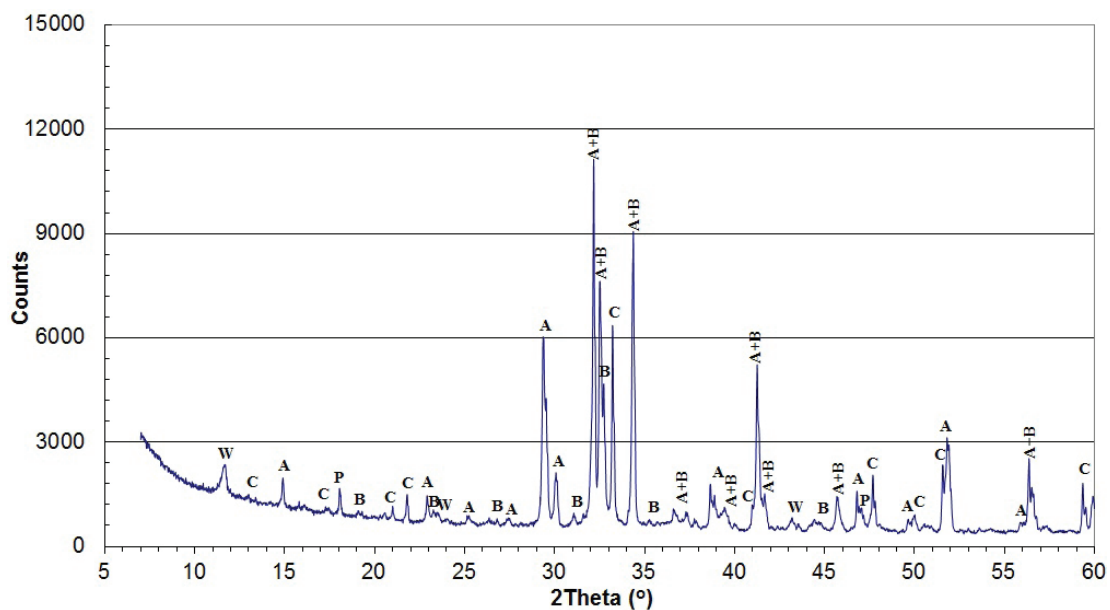
Samples were prepared by initial blending of dry constituents and the mixtures were stored in a sealed PE containers. Then the distilled water was added and constant ratio of 0.5 water to binder was kept. The hydration was performed at room temperature equal to $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ$. The hydration process was stopped after 1, 3, 6, 24, 48 and 168 hours by washing the samples with absolute ethyl alcohol. Afterwards, the samples were dried at 40°C for 2 hours, to evaporate the alcohol.

The phase composition of samples was determined by X-ray diffraction method. The hydration of mixtures was also examined, using the microcalorimetry.

3. Results

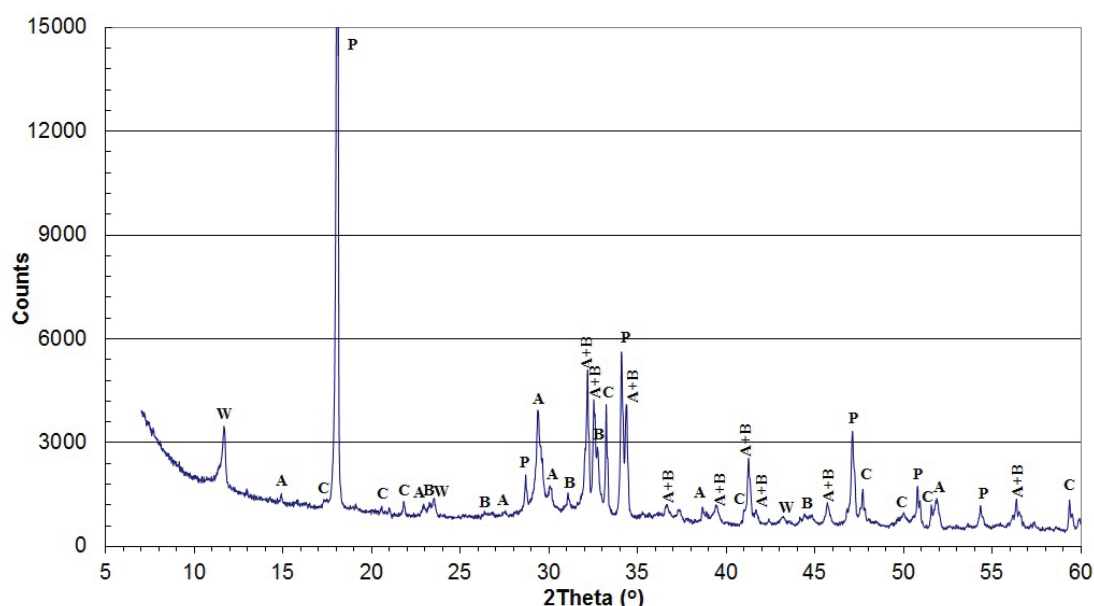
3.1. Hydration of alite and tricalcium aluminate mixture

After three hours of hydration (Fig. 1) alite and tricalcium aluminate were the dominating phases and the main peak of portlandite has the low intensity and of calcium aluminate hydrates only carboaluminate hydrate was formed. It should be remained that after



Rys. 1. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A$ po 3 godzinach hydratacji: A – alit, B – belit, C – glinian trójwapiowy, P – portlandyt, W – węglanoglinian wapnia $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$

Fig. 1. XRD pattern of the mixture $C_3S + C_3A$ after 3 h of hydration: A – alite, B – belite, C – C_3A , P – portlandite, W – calcium carboaluminate hydrate



Rys. 2. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A$ po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 1

Fig. 2. XRD pattern of the mixture $C_3S + C_3A$ after 168 hours of hydration. Designation as in Fig. 1

nek 1). Fazami dominującymi były alit oraz glinian trójwapiowy, a główny pik portlandytu miał niewielką intensywność, a z hydratów glinianowych występował karboglinian. Dla porównania można przypomnieć, że w przypadku samego alitu po trzech godzinach hydratacji na dyfraktogramie występował refleks portlandytu o znacznej intensywności (2).

Wraz z upływem czasu postęp hydratacji alitu i glinianu trójwapiowego przejawiał się przede wszystkim we wzroście zawartości portlandytu. Na rysunku 2 pokazano dyfraktogram próbki po 168 h hydratacji, obok refleksów alitu i C_3A , występują piki portlandytu o dużej intensywności. Nie stwierdzono innych faz glinianowych poza węglanoglinianem, a intensywność jego refleksu wzrosła znacznie. Było to spowodowane niedostatecznym uszczelnieniem pojemnika, w którym przebiegała hydratacja. Wiadomo, że faza $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ ulega szybko reakcji z CO_2 , a pierwszą powstającą fazą jest $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

3.2. Hydratacja mieszaniny alitu i glinianu trójwapiowego z dodatkiem MC-40 i MC-70

Przeprowadzone wcześniej doświadczenia (1, 2) wykazały, iż dodatek metylocelulozy hamuje proces hydratacji alitu oraz glinianu trójwapiowego, w zaczynach jednofazowych. W przypadku mieszaniny tych dwóch faz wpływ metylocelulozy był bardzo podobny, jednak w tym przypadku to znaczne opóźnienie hydratacji utrzymywało się głównie do 60 godzin. Na dyfraktogramie po 3 godzinach hydratacji (rysunek 3, kolor niebieski) widoczne są jedynie refleksy alitu, belitu i glinianu trójwapiowego. Słabe refleksy portlandytu wystąpiły dopiero po około 24 godzinach hydratacji (rysunek 3, kolor czerwony), a intensywność jego pików wzrastała wraz z czasem hydratacji. Po 168 godzinach hydratacji (rysunek 4) była jednak nieco mniejsza niż w przypadku próbki nie zawierającej metylocelulozy. Odnosi się to również do glinianu trójwapiowego.

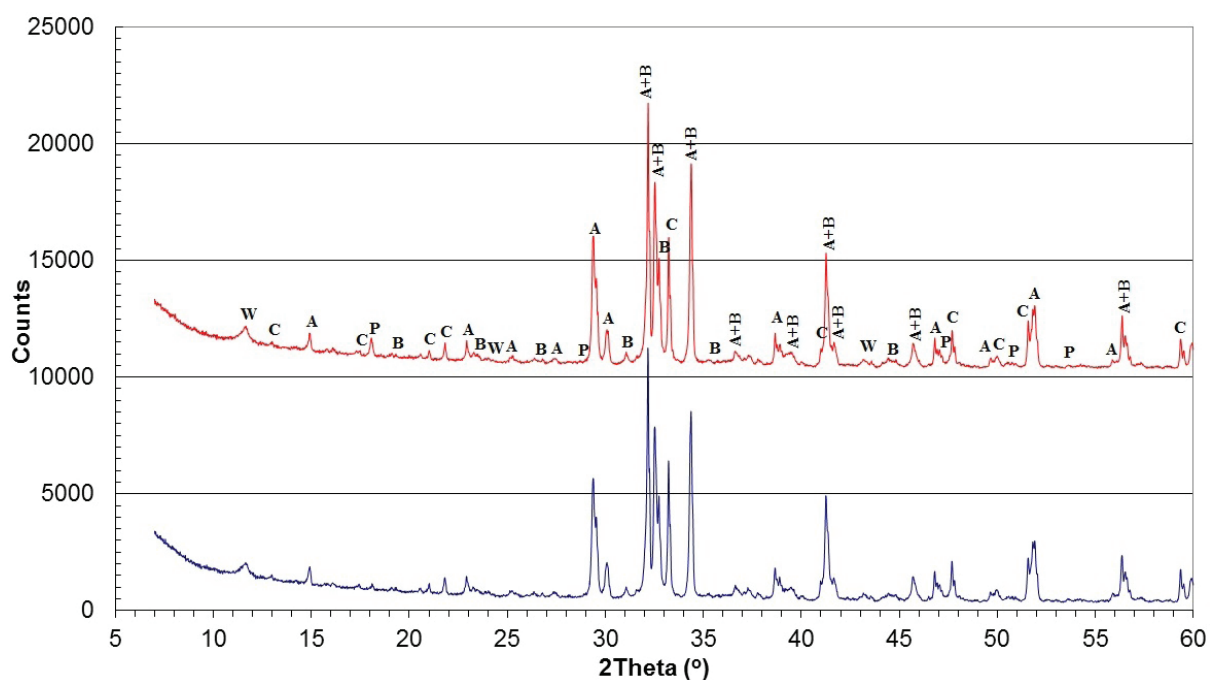
three hours of the hydration of alite the peak intensity of portlandite was much higher (2).

The hydration degree of alite and tricalcium aluminate is increasing with time, which caused the increase of portlandite content. In Fig. 2 the XRD pattern of the sample after 168 hours of hydration, apart to the peaks of alite and C_3A , the high peaks of portlandite are present. No other aluminate phases, apart from carboaluminate hydrate, were found, but the intensity of this phase peaks were increasing significantly. It was caused by insufficient sealing of the sample container, in which the hydration was occurring and it is known that the $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ reacts quickly with CO_2 and the first phase formed is $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

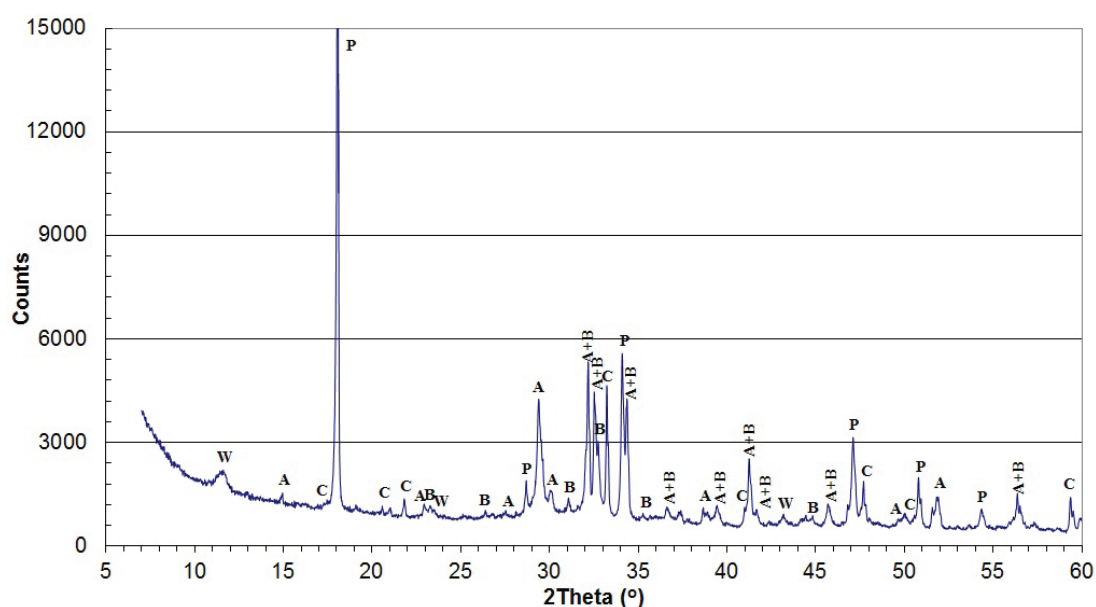
3.2. Hydration of alite and tricalcium aluminate mixture with MC-40 and MC-70 addition

Investigations performed earlier (1, 2) indicated that addition of methylcellulose hampers the hydration process of alite and tricalcium aluminate. In the case of the hydration of the mixture of these two phases the influence of methylcellulose was very similar and the slowing of the process lasted to 60 hours. After three hours of hydration only the peaks of alite, belite and tricalcium aluminate were present in the XRD pattern (Fig. 3, in blue). Small peaks of portlandite can be found only after around 24 hours of hydration (Fig. 3, in red) and the intensity of its peaks was increasing with hydration time. However, after 168 hours of hydration [Fig. 4] was of the lower intensity than in the case of mixture without methylcellulose. It relates also to the tricalcium aluminate.

The addition of methylcellulose of lower plastic viscosity did not change significantly the picture of hydration, comparing to the MC-70.



Rys. 3. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + MC70$ po 3 (kolor niebieski) i po 24 (kolor czerwony) godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 1
 Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the mixture $C_3S + C_3A + MC70$ after 3 [blue] and after 24 [red] hours of hydration. Designation as in Fig. 1



Rys. 4. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + MC70$ po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 1
 Fig. 4. XRD pattern of the mixture $C_3S + C_3A + MC70$ after 168 hours of hydration. Designation as in Fig. 1

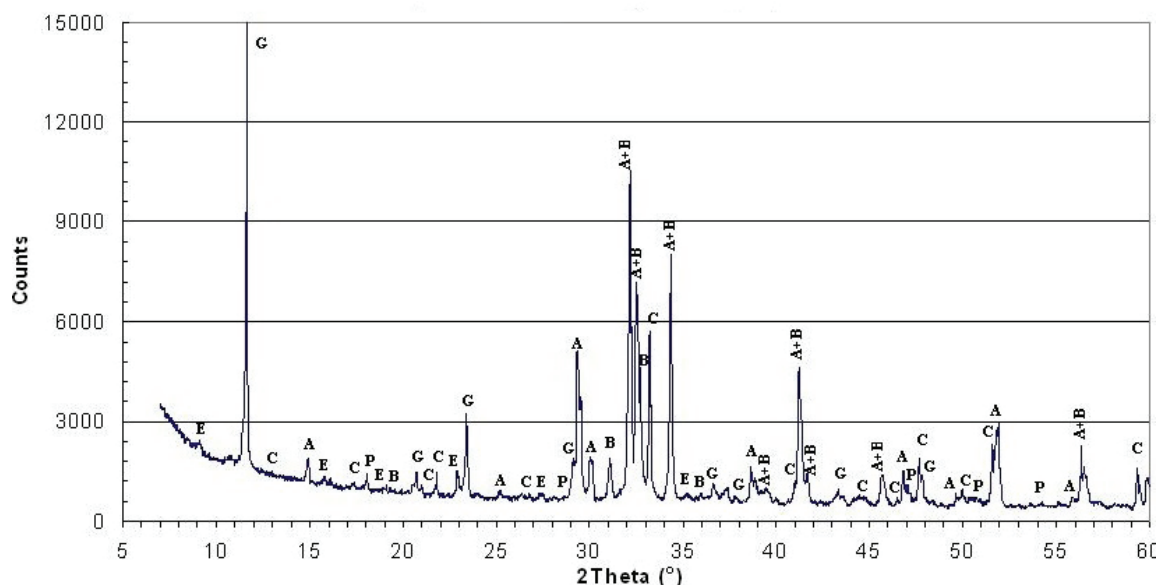
Dodatek metylocelulozy o mniejszej lepkości plastycznej nie spowodował wykrywalnych zmian w przebiegu hydratacji w porównaniu do MC-70.

3.3. Hydratacja mieszaniny alitu i glinianu trójwapiowego z dodatkiem gipsu

Po 3 godzinach hydratacji mieszaniny alitu i glinianu trójwapiowego z dodatkiem gipsu na dyfraktogramach występują jedynie słabe refleksy portlandytu i ettringitu o bardzo małej intensywności (rysunek 5). Refleksy portlandytu mają większą intensywność dopiero po około 6 godzinach hydratacji, co jest

3.3. Hydration of alite and tricalcium aluminate mixture in the presence of gypsum

After three hours of hydration of alite and tricalcium aluminate with addition of gypsum there are only small peaks of portlandite and ettringite on the XRD pattern (Fig. 6). The peaks of portlandite have a relatively higher intensity only after around 6 hours of hydration, what is consistent with the literature data (6). However, the intensity of ettringite peaks is increasing after 24 and even more after 168 hours of hydration (Figs. 8 and 9). Also gypsum content is higher after 168 hours, which is not consistent with cement hydration and in this case the maximum content of ettringite, in the



Rys. 5. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ po 3 godzinach hydratacji: E – ettringit, G – gips dwuwodny. Reszta oznaczeń jak na rysunku 1
 Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the mixture $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ after 3 hours of hydration: E – ettringite, G – gypsum. Remaining designation as in Fig. 1

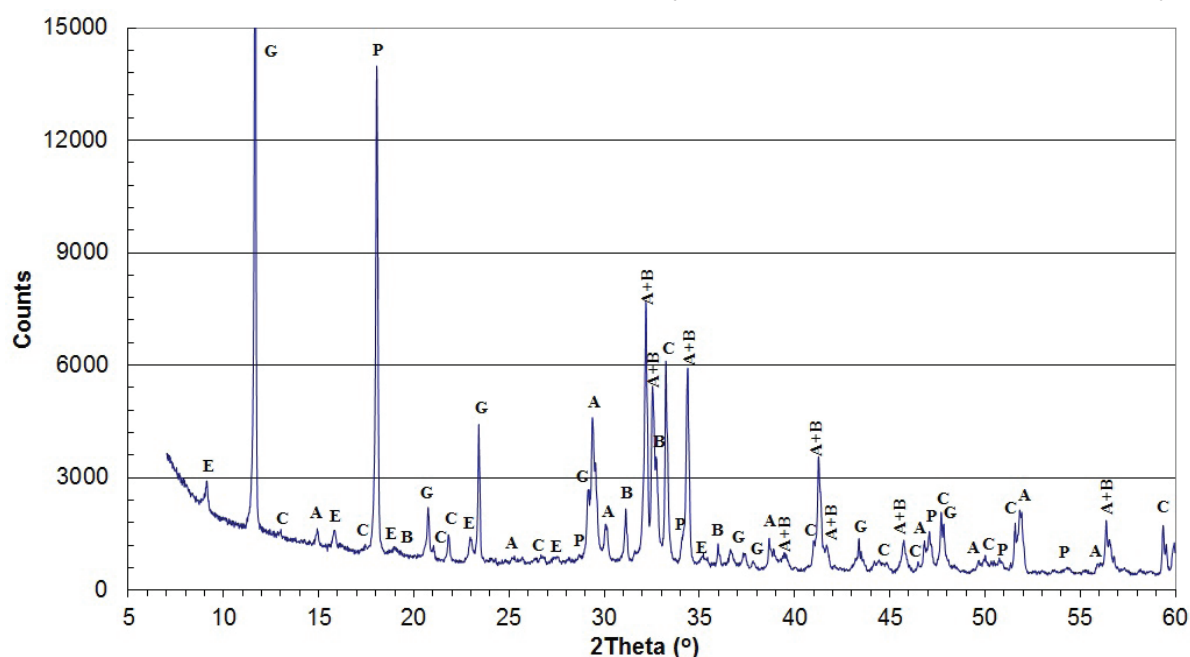
zgodne z danymi literaturowymi (6). Natomiast intensywność refleksów ettringitu wzrasta po 24 godzinach oraz znacznie po 168 godzinach. Także zawartość gipsu jest jeszcze bardzo znaczna po 168 godzinach, co nie jest zgodne z przebiegiem hydratacji cementu, w której maksymalna zawartość ettringitu, a więc minimalna zawartość gipsu przypada na okres 24 do 48 godzin.

Dyfraktogramy mieszanin po 24 oraz nawet po 168 godzinach hydratacji (rysunki 9 i 10) wykazały, że w próbkach pozostają duże ilości nieprzereagowanego glinianu trójwapieniowego, co potwierdza dane literaturowe dotyczące opóźniającego wpływu alitu na hydratację C_3A , w roztworze zawierającym jony siarczanowe (13).

period from 24 to 48 hours (x). The X-ray diffraction patterns after 24 and even after 168 hours of hydration were shown that in the samples remains high quantity of unreacted tricalcium aluminate in the samples, that confirms the literature data concerning the delaying hydration of C_3A influenced by alite in the presence of sulfate ions (13).

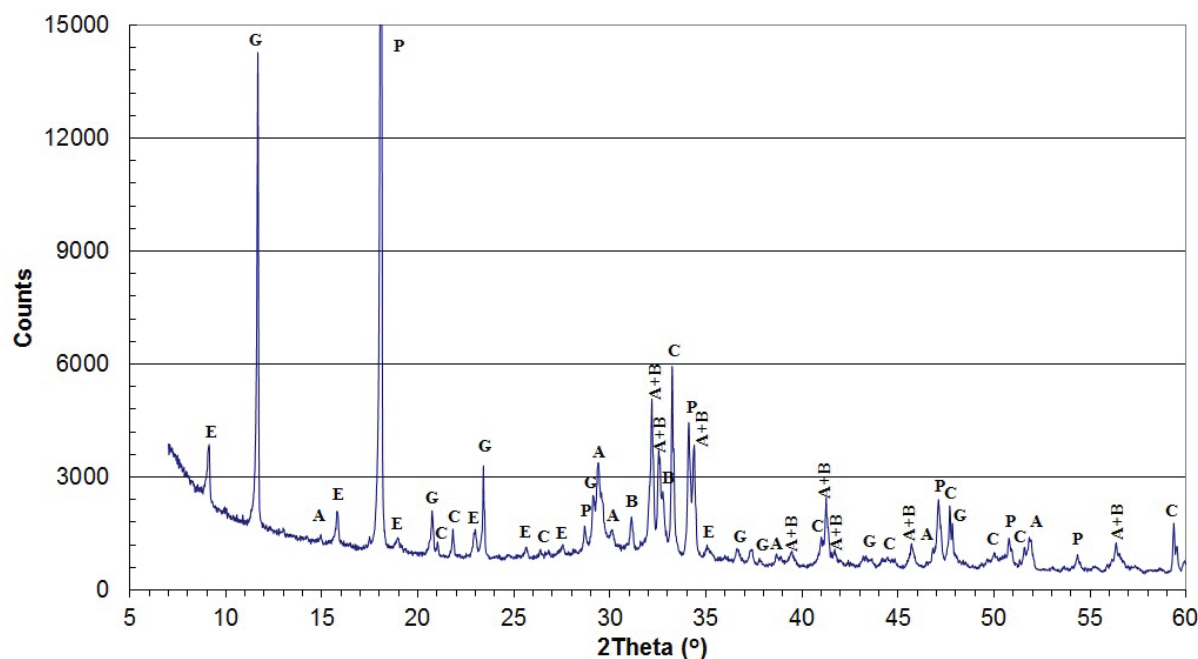
3.4. Hydration of alite and tricalcium aluminate mixture with addition of gypsum and methylcellulose

In the early hours of hydration there is the evident influence of methylcellulose on the reaction rate of alite and C_3A with water.



Rys.6. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ po 24 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunkach 1 i 5

Fig. 6. XRD pattern of the mixture $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ after 24 hours of hydration. Designation as in Figs. 1 and 5



Rys. 7. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunkach 1 i 5

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the mixture $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ after 168 hours of hydration. Designations as in Figs. 1 and 5

3.4. Hydratacja mieszaniny alitu i glinianu trójwapiowego z dodatkiem gipsu i metylocelulozy

W początkowych godzinach hydratacji zaznacza się bardzo duży wpływ metylocelulozy na szybkość reakcji mieszaniny C_3S i C_3A z wodą. Także w składzie fazowym próbki po 3 godzinach hydratacji (rysunek 8) występuje znacznie mniejsza zawartość portlandytu w porównaniu z próbką bez dodatku MC (rysunek 5). Natomiast zawartość ettringitu jest praktycznie taka sama. Ten spowalniający wpływ MC-70 utrzymuje się także po 24 godzinach hydratacji (rysunki 6 i 9) co przejawia się znacznie mniejszą ilością powstającego portlandytu w porównaniu z układem nie zawierającym domieszki MC-70. Opóźniające działanie metylocelulozy zmniejsza się znacznie po dłuższym czasie hydratacji (rysunki 7 i 10).

Porównanie dyfraktogramów próbek po 3 godzinach hydratacji [rysunki 1 i 5] pokazuje opóźniające działanie gipsu na hydrolizę alitu. Natomiast wpływ metylocelulozy na hydrolizę alitu jest znacznie mniejszy w badanych układach i jest związany z dodatkiem gipsu. Dyfraktogram próbki nie zawierającej gipsu (rysunek 3, kolor czerwony) wskazuje na zahamowanie hydratacji alitu i C_3A w pierwszych 24 godzinach od rozpoczęcia procesu, natomiast w układzie $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ hydroliza alitu jest znacznie zaawansowana (rysunek 9), a także wyraźnie wzrosła intensywność refleksu ettringitu. Natomiast zawartość gipsu utrzymuje się na mniej więcej takim samym poziomie.

Po 168 godzinach hydratacji w próbkach zaznacza się tak zwiększenie stopnia przereagowania alitu jak i glinianu trójwapiowego. Natomiast utrzymuje się w dalszym ciągu duża ilość gipsu, co dobrze zgadza się z nieznacznym wzrostem udziału ettringitu [rysunek 10].

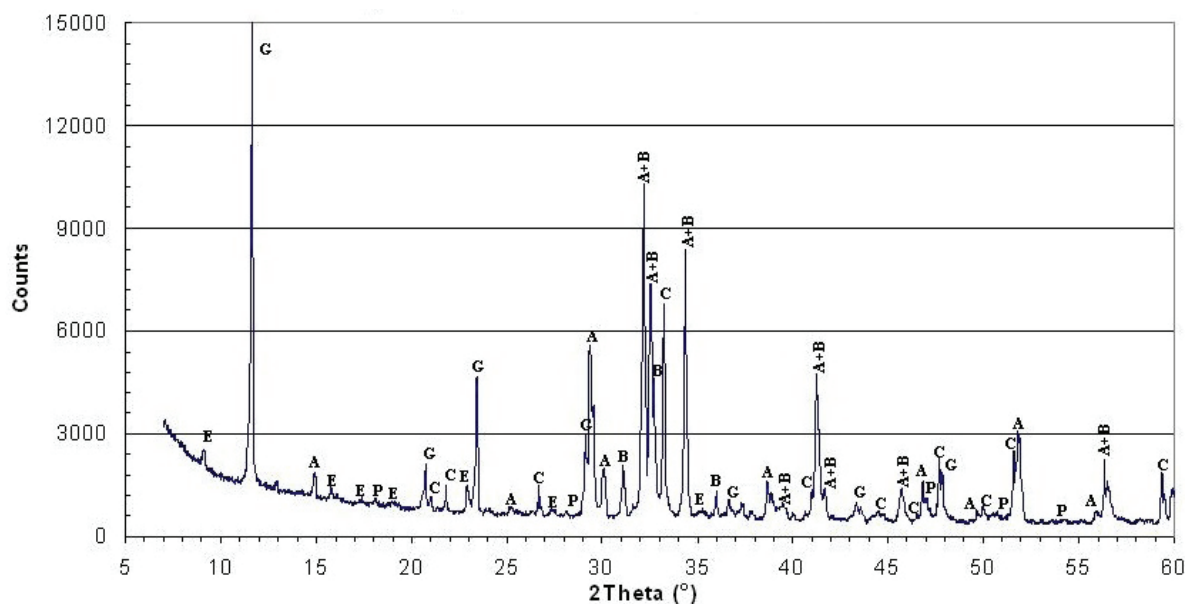
Also in the phase composition of sample after 3 hours of hydration [Fig. 8] the content of portlandite is much lower than in the sample without MC addition [Fig. 5]. However the ettringite content is practically the same. This delaying effect of MC70 is marked also after 24 hours of hydration [Figs. 6 and 9], that is expressed in the lower content of portlandite in comparison to the sample without MC-70. The retardation effect of methylcellulose is decreasing with the longer hydration time (Figs. 7 and 10). However, the high gypsum content is remaining, that is in good relation with low, but farther increase of ettringite share [Fig. 10].

The comparison of XRD patterns after 3 hours of hydration [Figs. 1 and 5] is showing the retardation effect of gypsum on alite hydrolysis. However, the methylcellulose effect on alite hydration is much lower in the investigated systems and is linked with gypsum addition. The XRD pattern of sample without gypsum (Fig. 3, in red) is showing the retardation of alite and C_3A hydration in the first 24 hours, however, in the $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ system (Fig. 9), the degree of alite hydration is high and also the peaks of ettringite intensity is increasing. However, the gypsum content remains almost on the same level.

After 168 hours of hydration in the samples starts, the increase of the degree of alite as well as of C_3A hydration is occurring. However, the gypsum content remains on the high level which correlates well with low increase of ettringite amount [Fig. 10].

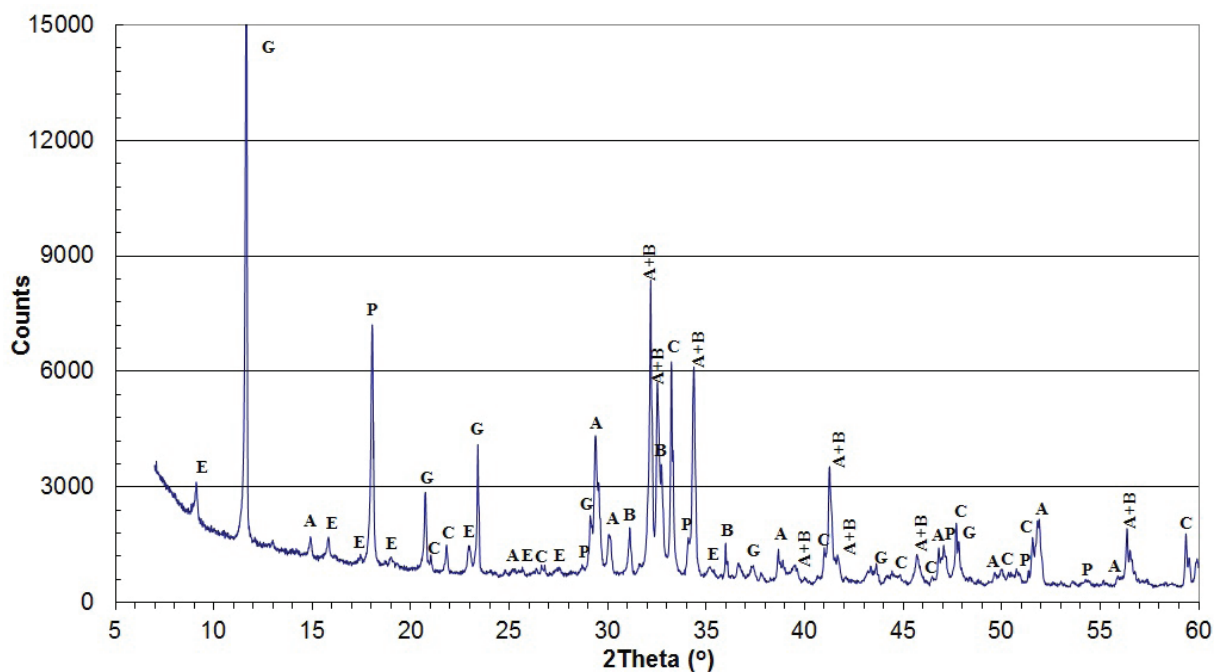
3.5. Microcalorimetric examinations of alite and C_3A mixture with addition of gypsum and methylcellulose

The microcalorimetric curves, representing the rate of heat evolution, are very interesting [Fig. 11]. The curve 1 of alite and tricalcium



Rys. 8. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ po 3 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunkach 1 i 5

Fig. 8. XRD pattern of the mixture $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ after 3 hours of hydration. Designations as in Figs. 1 and 5



Rys. 9. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ po 24 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunkach 1 i 5

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the mixture $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ after 24 hours of hydration. Designation as in Figs. 1 and 5

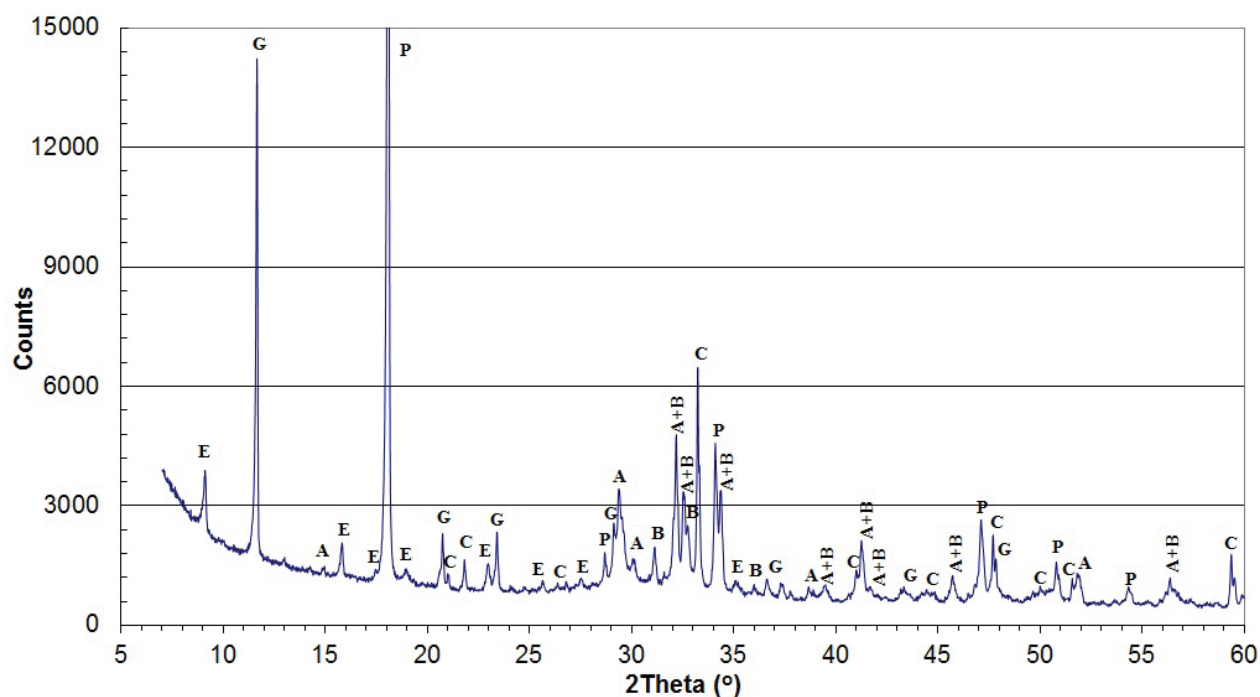
3.5. *Badania mikrokalorymetryczne mieszaniny alitu i C_3A z dodatkiem gipsu i metylocelulozy*

Przebieg krzywych kalorymetrycznych przedstawiających szybkość wydzielania ciepła daje bardzo ciekawe wyniki [rysunek 11].

Krzywa 1 mieszaniny alitu z glinianem trójwapniowym posiada dwa maksima. Po bardzo krótkim okresie indukcji następuje gwałtowny wzrost szybkości reakcji, po czym nie wiadomo dlaczego po pierwszym pikie pojawił się po 6 godzinach okres spadającej szybkości reakcji. Zakończył on się po około 16 godzinach i ponownie zaczęła szybko wzrastać ilość wydzielanego ciepła, osiągając drugie

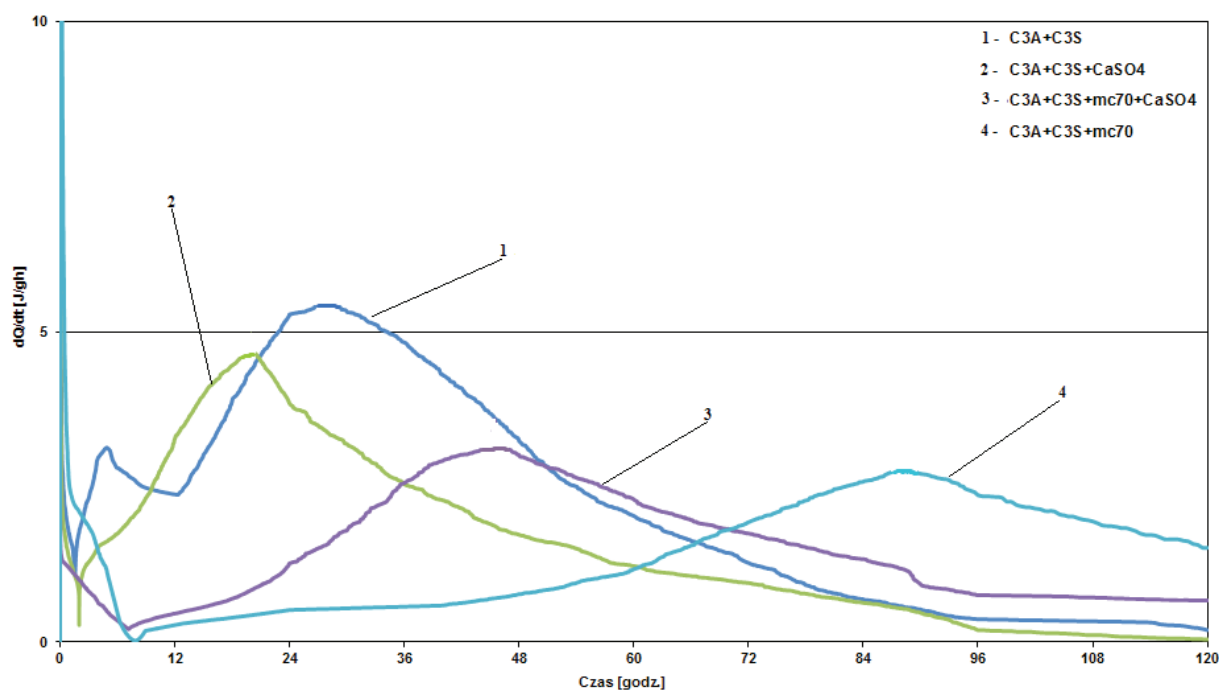
aluminat mixture has two maximums. After a very short induction period the rapid increase of reaction rate took place and after the first peak, i.e. after 6 hours, there is a decrease of heat evolution rate. It is ended after 16 hours and the heat evolution was increasing once more, reaching second, higher maximum after about 30 hours. The decrease of heat evolution has a classic slow rate.

The addition of gypsum to the mixture of tricalcium silicate and aluminat, according to literature, accelerates the reaction with water, principally of alite. Thus the induction period is very short and the main maximum is achieved after about 19 hours [curve



Rys. 10. Dyfraktogram mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunkach 1 i 5

Fig. 10. XRD pattern of the mixture $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$ after 168 hours of hydration. Designations as in Figs. 1 and 5



Rys. 11. Szybkość wydzielania ciepła przez badane mieszaniny

Fig. 11. Curves of heat evolution of examined mixture

maksimum po około 30 godzinach. Spadek szybkości reakcji ma już klasyczny przebieg.

Dodatek gipsu do mieszaniny krzemianu i glinianu trójwapieniowego, zgodnie z danymi literaturowymi, przyspiesza reakcję z wodą, głównie alitu [krzywa 2]. W związku z tym okres indukcji jest bardzo krótki i główne maksimum występuje po 19 godzinach. Ilość wydzielonego ciepła jest jednak mniejsza niż w przypadku układu bez dodatku gipsu.

2]. However, the quantity of evolved heat is lower than in the case of the mixture without gypsum.

The addition of MC-70 to the mixture of $C_3S + C_3A$ caused the high decrease of the reaction rate [curve 4]. The long induction period was appearing and only after 40 hours the increase of the heat evolution was occurring, it was, however, much lower than in two preceding mixtures, and the main maximum was lower as well as the decrease of hydration rate was much slower. The main maximum of heat evolution was observed only after about 88 hours.

Dodatek MC-70 do mieszaniny C_3S+C_3A spowodował bardzo znaczne zmniejszenie szybkości hydratacji [krzywa 4]. Wystąpił długi okres indukcji, po czym dopiero po około 40 godzinach nastąpił wzrost ilości wydzielanego ciepła był on jednak znacznie wolniejszy niż w dwóch poprzednich przypadkach, a wielkość głównego maksimum mała, lecz także spadek szybkości hydratacji bardzo powolny. Główne maksimum szybkości wydzielania ciepła nastąpiło dopiero po około 88 godzinach.

W mieszaninie alitu z C_3A z dodatkiem gipsu oraz z domieszką MC-70 również występuje wydłużenie okresu indukcji jest ono jednak znacznie mniejsze niż w przypadku dodatku metylocelulozy do mieszaniny bez gipsu [krzywa 3]. Wzrost szybkości hydratacji jest wolniejszy niż bez MC, jednak znacznie większy niż w próbce bez gipsu. Także główne maksimum pojawia się znacznie szybciej, po 45 godzinach, a więc w czasie niemalże dwukrotnie krótszym niż w przypadku mieszaniny z samą metylocelulozą, bez gipsu. Natomiast malejąca gałąź pokazuje bardzo powolny spadek wydzielania ciepła i zaznacza się na niej przegięcie po około 90 godzinach. Kilku autorów łączy je z hydratacją C_3A , związaną z powstawaniem monosiarczanu (18).

Analogicznie jak w przypadku badań rentgenowskich nie występują praktycznie żadne różnice w przebiegu krzywych kalorymetrycznych po dodaniu metylocelulozy o mniejszej lepkości plastycznej.

Porównanie wyników badań rentgenowskich z kalorymetrią wskazuje na dobrą zgodność, przede wszystkim w zakresie wpływu metylocelulozy, który jest znacznie mniejszy w mieszaninach z gipsem. Wystarczy porównać krzywe kalorymetryczne 3 i 4 oraz rysunki 3 i 9. Natomiast badania rentgenowskie nie uchwyciły zmian szybkości hydratacji, a więc szybkości wydzielania ciepła w mieszaninie alitu z glinainem trójwapiowym, bez dodatku gipsu [krzywa 1].

3.6. Badania mikrostruktury mieszaniny alitu i C_3A

Na rysunkach 12 i 13 przedstawiono mikrostruktury wybranych zestawów po 168 godzinach hydratacji.

Mikrostruktura mieszaniny $C_3S + C_3A$ z dodatkiem gipsu dwuwodnego [rysunek 12] zawiera dużą ilość kryształów gipsu, o pokroju jaskółczych ogonów. Ta mikrostruktura wykazuje dobrą zgodność z dyfraktogramem mieszaniny tych trzech faz z wodą [rysunek 8], z którego wynika, iż po 168 godzinach hydratacji w próbce pozostaje dużo gipsu. Widoczne są również heksagonalne kryształy portlandytu, których refleksy na wspomnianym rentgenogramie mają bardzo dużą intensywność.

Dodatek metylocelulozy [rysunek 13] zmienia morfologię dużych kryształów gipsu, które przyjmują formy o pokroju pręcików.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki doświadczalne pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) dodatek metylocelulozy zmniejsza szybkość reakcji mieszaniny alitu z C_3A ,

In the mixture of alite with C_3A and with gypsum and MC70 addition the induction period is also long, however, is much shorter than in the case of sample with MC, but without gypsum [curve 3]. Also the main maximum is appearing much earlier after 45 hours, thus in the period almost two times shorter than in the case of the methylcellulose addition to the mixture without gypsum. Moreover, the part of curve with decreasing reaction rate shows a very slow diminishing of heat evolution, with a bend after about 90 hours. Some authors explain this bend with the further reaction of C_3A , with the AFm phase formation (18).

Similarly as in the case of XRD examination there are no differences of calorimetric curves in the case of MC-40 addition.

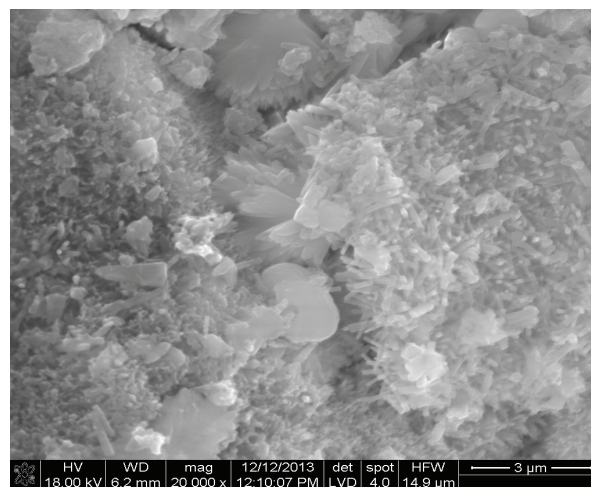
The comparison of the results of XRD examination with calorimetry shows their good correlation, principally as the methylcellulose influence is regarded, which is much lower in the mixture with gypsum. It is clearly seen if we compare the calorimetric curves 3 and 4 and the Figs. 3 and 9. However, the XRD examination did not show the change of reaction rate, thus the rate of heat evolution of the mixture of alite with tricalcium aluminate, without gypsum addition [curve 1].

3.6. Microstructure examinations of alite and C_3A mixture

The microstructure of the chosen mixtures after 168 hours of hydration are presented in Fig. 12 and 13.

The microstructure of $C_3S + C_3A$ mixture with gypsum addition (Fig. 12) is showing the high content of the swallow-tail gypsum crystals. This microstructure is correlating well with the XRD pattern (Fig. 8), which was showing the high content of gypsum in the sample after 168 hours of hydration. There are also the hexagonal crystals of portlandite, which peaks in the mentioned XRD pattern have very high intensity.

The addition of methylcellulose (Fig. 13) caused that gypsum is in the shape of big, needle-like crystals.



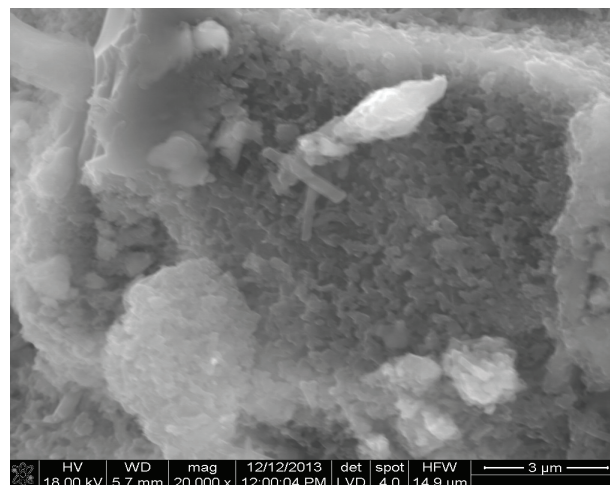
Rys. 12. Mikrostruktura mieszaniny alitu z C_3A i z gipsem

Fig. 12. The microstructure of the mixture: alite, C_3A and gypsum

- 2) dodatek gipsu przyspiesza hydratację alitu, zarówno w próbce bez metylocelulozy jak i z jej domieszką,
- 3) w przypadku próbek zawierających dodatek gipsu wpływ metylocelulozy na proces hydratacji mieszaniny alitu i glinianu trójwapiowego jest znacznie mniejszy,
- 4) dodatek metylocelulozy modyfikuje pokrój kryształów gipsu, co może być związane z jego adsorpcją na tych kryształach,
- 5) brak dostrzegalnych różnic we wpływie metylocelulozy o różnej lepkości.

Literatura / References

1. P. Pichniarczyk, Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji glinianu trójwapiowego, *Cement Wapno Beton*, **80**, 65 (2013).
2. P. Pichniarczyk, Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji alitu, *Cement Wapno Beton*, **80**, 245 (2013).
3. P. Pichniarczyk, M. Sobala, K. Nosal, Wpływ lepkości metylocelulozy na własności wybranych materiałów, *Cement Wapno Beton*, **77**, 359 (2010).
4. P. Pichniarczyk, M. Niziurska, K. Nosal, M. Wieczorek, Wpływ metylocelulozy na mikrostrukturę zapraw gipsowych i cementowych, *Szkło i Ceramika*, **3**, 12 (2012).
5. A. Grodzicka, W. Nocuń-Wczeliek, J. Małolepszy, Effect of the Portland Cement Composition on the Properties of Portland Cement – Silica Fume Pastes, p. 141-157, Fifth International Conference CANMET/ACI Milwaukee, USA, 1995, Supplement.
6. A. Łagosz, J. Małolepszy, Wpływ półwodnego siarczynu wapnia na proces hydratacji i właściwości cementu, III Konferencja Naukowo-Techniczna: Zagadnienia materiałowe w inżynierii lądowej, s. 240-247, MATBUD'2000, Kraków-Mogilany.
7. A. Łagosz, J. Małolepszy, W. Nocuń-Wczeliek, Effect of Calcium Sulphite-Hemihydrate or its Mixture with Calcium Sulphate Dihydrate on the Properties of Cement, 11th ICCO., Vol. 3. pp. 1656-1665, Durban 2003.
8. Ł. Kotwica, J. Małolepszy, Wpływ redyspergowalnych proszków kopolimeru octan winylu – etylen na hydratację cementu, *Cement Wapno Beton*, **76**, 6 (2009).
9. I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, w *Structure and Performance of Cements* (red. P. Barnes), 237, Appl. Science Publ., London 1983.
10. R. Kondo, S. Ueda, 5th ICCO Tokyo, t. II, p. 203, Tokyo 1968.
11. K. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa 2000.
12. B. Mortureux, H. Hornain, M. Regourd, 7th ICCO Paris, t. IV, s. 570, Paris 1980.
13. B. Cottin, C. Vibert, *Cement Wapno Gips*, **43**, 193 (1976).
14. E. J. Al-Wakee, J. M. El-Deen, L. A. El-Zayat, Polimers Modifiers in Portland Cement Hydration, *Egypt J. Chem.*, **45**, 3, 463-482 (2002).
15. A. Peschard, A. Govin, E. Fredon, P. Grosseau, G. Fantozzi, Influence of Polysaccharides on Cement Hydration, *Key Engineering Materials*, Vol. 364-268, pp. 2141-2144 (2004).
16. J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, F. Vallee, Cellulose ethers influence on cement hydration, *CEReM Jour.* 2004.
17. I. Muller, Influence of Cellulose Ethers on the Kinetics of Early Portland Cement Hydration, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2006.
18. J. Skalny, M. E. Tardos, *J. Am. Ceram.Soc.*, **60**, 174 (1977).



Rys. 13. Mikrostruktura mieszaniny $C_3S + C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + MC70$; warstewka zewnętrznej C-S-H

Fig. 13. Microstructure of the mixture: alite, C_3A , gypsum and MC70; the layer of external C-S-H

4. Conclusions

The experimental results allow to draw the following conclusions:

- 1) the addition of methylcellulose is decreasing the reaction rate of alite and C_3A mixture with water,
- 2) gypsum addition is accelerating the hydration of alite, both in sample with and without admixture of cellulose ether,
- 3) in the case of the samples with gypsum the influence of methylcellulose on the hydration of alite and tricalcium aluminate mixture is significantly lower,
- 4) the addition of methylcellulose modifies the morphology of gypsum crystals, that can be linked with its adsorption on the surface of these crystals,
- 5) there are no evident differences in the influence of methylcellulose of 40 and 70 Pas plastic viscosities.