

Dr inż. Paweł Pichniarczyk

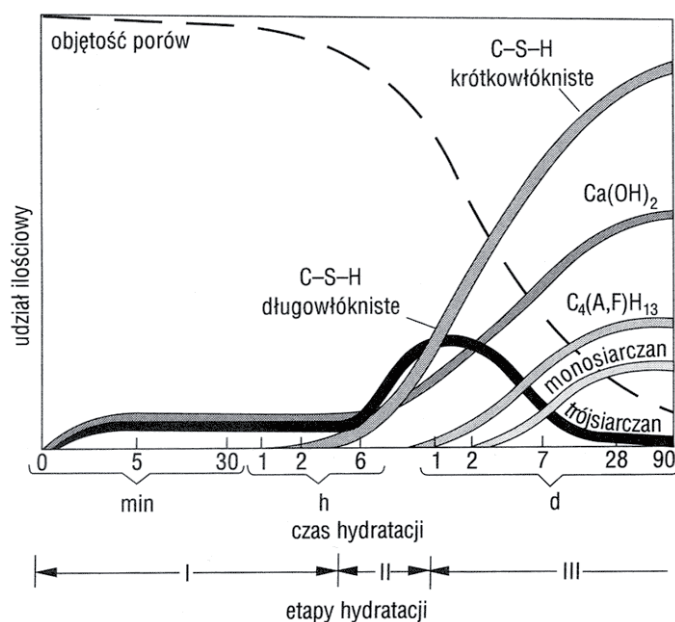
Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji glinianu trójwapniowego The influence of methylcellulose on hydration of tricalcium aluminate

1. Wstęp

Kolejność powstawania hydratów w trakcie reakcji cementu z wodą jest znana i wszyscy akceptują podany przez Lochera schemat tego procesu (rysunek 1) (1). Koreluje on dobrze ze zmianami fazy ciekłej w zaczynie cementowym (rysunek 2) (2).

Jak pokazano na rysunku 1 najszybciej powstającymi fazami są wodorotlenek wapnia i ettringit. Tworzą szybko wykrywane rent-

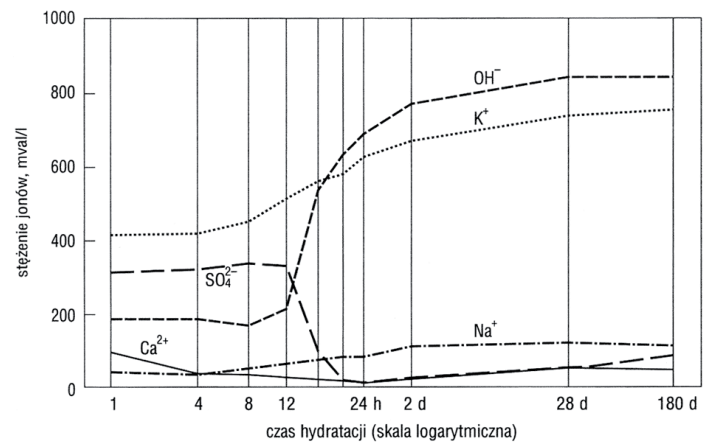


Rys. 1. Zmiany fazowego składu zaczynu cementowego w czasie (1)
Fig. 1. Quantitative changes of phase composition of cement paste (1)

1. Introduction

The formation sequence of hydration products during the reaction of cement with water is well known. The scheme of this process presented by Locher is also commonly accepted (Fig. 1) (1). It correlates also well with changes of liquid phase composition in the cement paste (Fig. 2) (2).

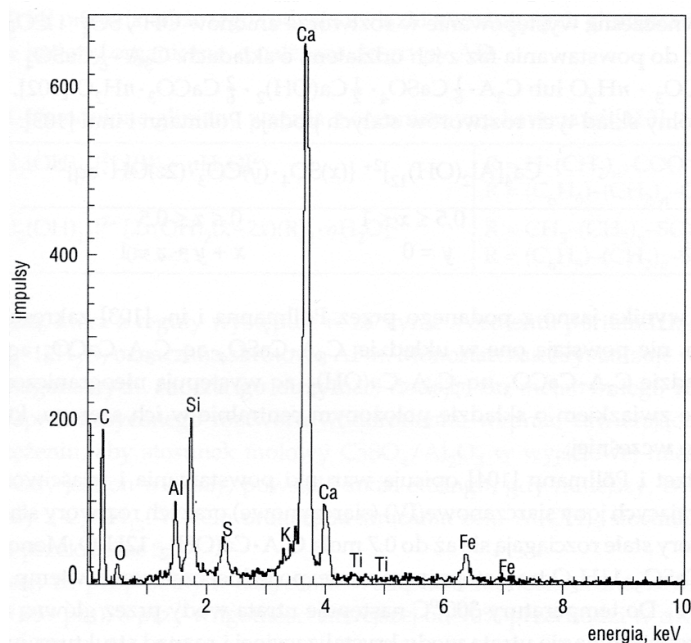
Calcium hydroxide and ettringite are the first hydration products (Fig. 1). They form crystals, which are identified by XRD, already after 2 hours. When ettringite is formed the reaction of tricalcium aluminate with water and SO_4^{2-} ions is very quickly hold up. The reaction is hampered after 5-10 minutes due to the formation of water impermeable ettringite layer on C_3A crystals. However, this



Rys. 2. Skład fazy ciekłej w zaczynie cementowym o $w/c = 0,65$ (2)
Fig. 2. Composition of liquid phase in cement paste ($w/c = 0,65$) (2)

genograficznie kryształy, już po 2 h. W przypadku powstawania ettringitu bardzo szybko następuje zahamowanie reakcji glinianu wapniowego z wodą i jonami SO_4^{2-} . Już po 5-10 minutach pokrycie kryształów C_3A warstewką ettringitu, która jest trudno przepuszczalna dla wody, powoduje zatrzymanie reakcji. Jednak po około 6 h warstewka ta traci te właściwości i reakcja postępuje szybko, aż do osiągnięcia maksymalnej ilości ettringitu w okresie przypadającym pomiędzy jednym a drugim dniem hydratacji. Łączy się to z wyczerpaniem jonów SO_4^{2-} w roztworze (rysunek 2). W związku ze spadkiem stężenia jonów siarczanowych jony glinianowe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ reagują z jonami wapniowymi z utworzeniem drugiej fazy glinianowej $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Najpóźniej zachodzi kolejna reakcja jonów $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, mianowicie reagują one z ettringitem tworząc fazę monosiarczanu. Monosiarczan najczęściej nie tworzy dużych kryształów widocznych pod mikroskopem elektronowym, lecz nanometryczną mieszaninę z fazą C-S-H (3). Potwierdza to typowa mikroanaliza rentgenowska fazy C-S-H (rysunek 3) (4).

W cementowych zaprawach budowlanych, stosowanych w budownictwie jako kleje, znajduje się bardzo często niewielki dodatek metylocelulozy. Przeprowadzone dotychczas modelowe badania składu fazowego matrycy cementowej i właściwości stwardniałych zapraw cementowych z różnym dodatkiem metylocelulozy o zróżnicowanej lepkości, wykazały, że proces hydratacji faz cementowych ulega znacznym modyfikacjom (5, 6). Pomimo bardzo małego dodatku metylocelulozy wynoszącego około 0,3% masy cementu zmiany te są bardzo duże. Polegają one przede wszystkim na utrzymywaniu się znacznej zawartości gipsu w zaczynie, praktycznie aż do zakończenia procesu hydratacji (5). Równocześnie mikroanalizy rentgenowskie fazy C-S-H nie wykazują obecności jonów siarki i zmniejszoną ilość glinu (rysunek 4) (5). Świadczy to prawdopodobnie także o zahamowaniu powstawania monosiarczanu. Skład zaczynu w spoiwie z dodatkiem metylocelulozy wydaje się wskazywać na zahamowanie reakcji glinianu trójwapniowego z wodą.



Rys. 3. Typowa mikroanaliza rentgenowska fazy C-S-H (4)

Fig. 3. Typical X-ray microanalysis of C-S-H phase (4)

layer loses this property after around 6 hours and the reaction proceeds fast to reach maximum ettringite content between first and second day of hydration. It is related to the depletion of SO_4^{2-} ions in the solution (fig. 2). Due to the decrease of sulfate ions concentration, aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ions react with calcium ions to form second aluminate phase, i.e. $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The latest reaction of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ions proceeds with ettringite with monosulfate formation. In most cases monosulfate does not form well developed crystals visible under SEM, but nanometric mixture with C-S-H phase (3). It is confirmed by typical X-ray microanalysis of C-S-H phase (Fig. 3) (4).

Methylcellulose is often present in small amounts in cement mortars used in construction as adhesives. The studies of cement matrix composition and properties of hardened cement mortars with different addition of methylcellulose have already indicated that hydration process of cement is significantly modified (5, 6).

Despite of very low addition of methylcellulose, equal to around 0.3% of cement mass, the changes are significant. The changes concern primarily the large content of gypsum in the paste, practically until the end of the hydration process (5). Simultaneously, the microanalysis of the C-S-H phase is different, the presence of sulfur ions is very low and aluminum ions are absent (Fig. 4) (5). It probably also indicates the inhibition of monosulfate formation. The composition of paste with binder containing methylcellulose proved also the inhibition of tricalcium aluminate reaction with water.

The investigation of tricalcium aluminate hydration process with addition of methylcellulose was performed to explain the causes of phase composition changes of cement paste with this admixture.

2. Materials and methods

Main goal of this study was to explain the influence of methylcellulose on C_3A hydration process. The following materials were used:

- tricalcium aluminate,
- gypsum,
- methylcellulose with plastic viscosity of 40 and 70 Pa·s (MC-40 and MC-70).

Tricalcium aluminate used in the study was synthesized in kanthal furnace at 1400°C. The mixture of calcium and aluminum hydroxides (pure p.a.) were used as raw materials. In the XRD pattern of obtained tricalcium aluminate no other phases were identified.

Gypsum was a by-product of the flue gases desulfurization and contained 99% of calcium sulfate dihydrate.

The methylcellulose used in the study did not contain any starch ethers, polyesters or acrylates.

From listed above materials the following 6 series of samples were prepared:

- tricalcium aluminate without additions,
- tricalcium aluminate + 10% of gypsum,

W celu wyjaśnienia przyczyn zmian w składzie fazowym zaczynu cementowego z dodatkiem metylocelulozy przeprowadzono badania procesu hydratacji glinianu trójwapiowego z tą domieszką.

2. Materiały i metody

Przeprowadzono doświadczenia mające na celu wyjaśnienie wpływu metylocelulozy na proces hydratacji fazy C_3A , w których zastosowano następujące materiały:

- glinian trójwapiowy,
- gips,
- metylocelulozę o lepkości plastycznej wynoszącej 40 i 70 Pa·s (MC-40 i MC-70).

Stosowany w badaniach glinian trójwapiowy syntetyzowano w piecu kanthalowym, w temperaturze 1400°C. Jako surowce wyjściowe zastosowano mieszaninę wodorotlenków wapnia i glinu o czystości cz.d.a. Na rentgenogramie uzyskanego glinianu trójwapiowego nie wykryto obecności innych faz.

Gips pochodził z odsiarczania spalin i zawierał 99 % dwuwodnego siarczanu wapnia.

Zastosowana w badaniach, w ilości 0,3% masy C_3A , metyloceluloza jest eterami celulozy nie zawierającymi żadnych domieszek w postaci eterów skrobiowych, poliestrów lub akrylanów.

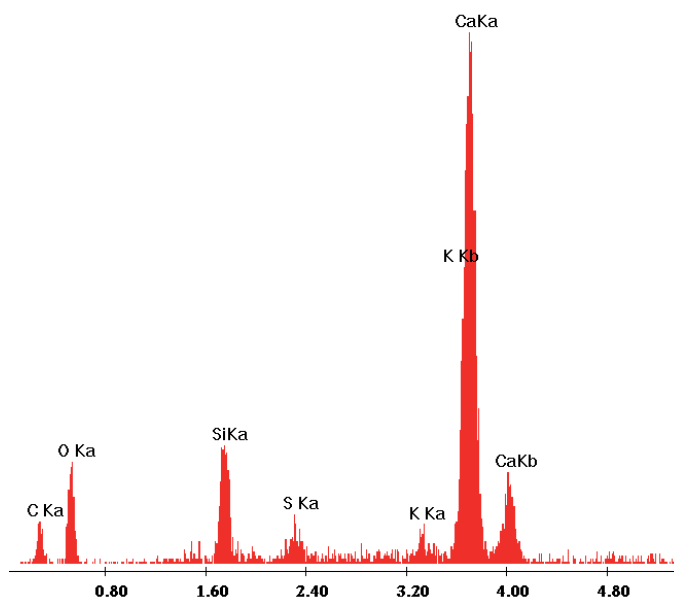
Z wymienionych wyżej materiałów przygotowano sześć serii próbek:

- glinian trójwapiowy bez dodatków,
- glinian trójwapiowy + 10% gipsu,
- glinian trójwapiowy + 0,3% MC-40,
- glinian trójwapiowy + 0,3% MC-70,
- glinian trójwapiowy + 0,3% MC-40 + 10% gipsu,
- glinian trójwapiowy + 0,3% MC-70 + 10% gipsu.

Zastosowano duży dodatek gipsu, wynoszący 10% masy C_3A , bowiem w zaczynie cementowym stosunek tego składnika do glinianu trójwapiowego jest także duży.

Próbki przygotowano mieszając najpierw suche składniki i mieszaninę przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Następnie dodawano wodę destylowaną utrzymując stały stosunek wody do C_3A wynoszący 0,5. Hydratację prowadzono w temperaturze pokojowej 22°C +/- 1°. Proces hydratacji przerywano po upływie 1, 3, 6, 24, 48 oraz 168 godzin przemywając próbki absolutnym alkoholem etylowym. Następnie próbki suszono w temperaturze 40°C przez 2 godziny, w celu dokładnego odparowania alkoholu.

Skład fazowy próbek oznaczono rentgenograficznie, natomiast za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego przeprowadzono obserwacje mikrostruktury próbek oraz zbadano jakościowy skład chemiczny wybranych mikroobszarów, wykorzystując mikroanalizę rentgenowską. Przebieg procesu hydratacji glinianu trój-



Rys. 4. Mikroanaliza rentgenowska fazy C-S-H w zaczynie cementowym z dodatkiem metylocelulozy (5)

Fig. 4. X-ray microanalysis of C-S-H phase in the cement paste with addition of methylcellulose (5)

- tricalcium aluminate + 0.3% of MC-40,
- tricalcium aluminate + 0.3% of MC-70,
- tricalcium aluminate + 0.3% of MC-40 + 10% of gypsum,
- tricalcium aluminate + 0.3% of MC-70 + 10% of gypsum.

Due to the high ratio of gypsum to tricalcium aluminate in the cement paste the high addition of gypsum, equal to 10% of C_3A mass, was used.

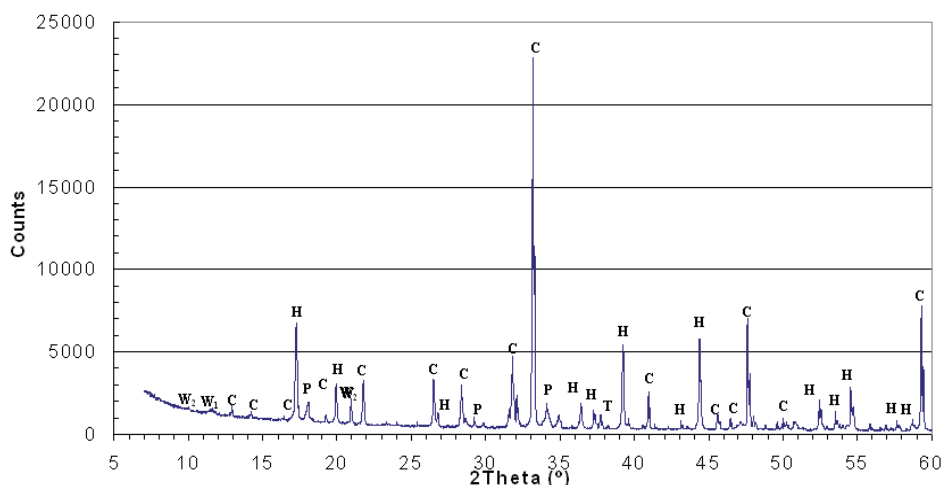
The samples were prepared by initial blending of dry constituents. The mixtures were stored in a sealed PE containers. Then the distilled water was added and constant 0.5 water to C_3A ratio was kept. The hydration was performed at room temperature 22°C +/- 1°. The hydration process was interrupted after 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 accurately evaporate the alcohol.

The phase composition of samples was determined by X-ray diffraction method. Scanning electron microscope SEM was used for microstructure observations and some X-ray microanalyses were applied. The hydration of tricalcium aluminate with addition of methylcellulose and gypsum was also examined by isothermal microcalorimetry.

4. Results

4.1. Hydration of C_3A

XRD pattern of C_3A sample after 1 hour of hydration in distilled water is presented in Fig. 5.



Rys. 5. Dyfraktogram C_3A po 1 godzinie hydratacji: C – C_3A , H – C_4AH_{13} , P – portlandyt, W_1 , W_2 – uwodnione węglanogliniany wapnia, odpowiednio $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ i $C_3A \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 12H_2O$

Fig. 5. XRD pattern of C_3A after 1 hour of hydration: C – C_3A , H – C_4AH_{13} , P – portlandite, W_1 , W_2 – hydrated calciumcarboaluminate, $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ and $C_3A \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 12H_2O$ respectively

wapniowego z dodatkiem metylcelulozy i gipsu zbadano również przy zastosowaniu mikrokalometrii.

3. Wyniki badań

4.1. Hydratacja C_3A

Na rysunku 5 przedstawiono dyfraktogram C_3A po jednej godzinie hydratacji w wodzie destylowanej.

Na dyfraktogramie glinianu trójwapniowego po jednej godzinie hydratacji, obok refleksów tej fazy, występują linie hydratu heksagonalnego C_4AH_{13} oraz słabe linie portlandytu. Zaskakujące jest pojawienie się niewielkiej ilości tej fazy, natomiast, brak refleksów AH_3 , który był prawdopodobnie amorficzny. Po dłuższym czasie hydratacji skład fazowy próbek jest podobny, z tym, że następuje stopniowy wzrost zawartości hydratu heksagonalnego, a zmniejszeniu ulega zawartość C_3A . Pojawiają się również niewielkie ilości faz węglanowych (rysunek 6), co jest związane z niedostatecznym zabezpieczeniem próbek przed dostępem powietrza. W dalszym ciągu utrzymują się nieznaczne ilości portlandytu.

Wyniki badań rentgenograficznych potwierdzono prowadząc obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym, sprzężonym ze spektrometrem dyspersji promieniowania rentgenowskiego.

Na rysunku 7 pokazano krzywą szybkości wydzielania ciepła hydratacji C_3A w wodzie.

Przebieg procesu hydratacji próbki C_3A w wodzie o temperaturze pokojowej jest typowy, zgodny z danymi literaturowymi i odpowiadający normalnemu wiązaniu (7). Po gwałtownej reakcji z wodą następuje słabo zaznaczony okres in-

Besides the peaks of tricalcium aluminate, the peaks of hexagonal hydrate C_4AH_{13} and weak peaks of portlandite are present in the XRD pattern after 1 hour of hydration. Little amounts of this phase are surprising; also peaks of AH_3 were not detected, which probably was amorphous. The phase composition of samples after longer period of hydration is similar, however, progressive increase of hexagonal hydrate content is observed, while C_3A content is decreasing. Low amounts of carbonate phases are also detected (Fig. 6). It is related to insufficient secure from air access to the samples. Moreover, portlandite is still present in low amounts.

The XRD results were confirmed by observations in SEM coupled with X-ray microanalysis.

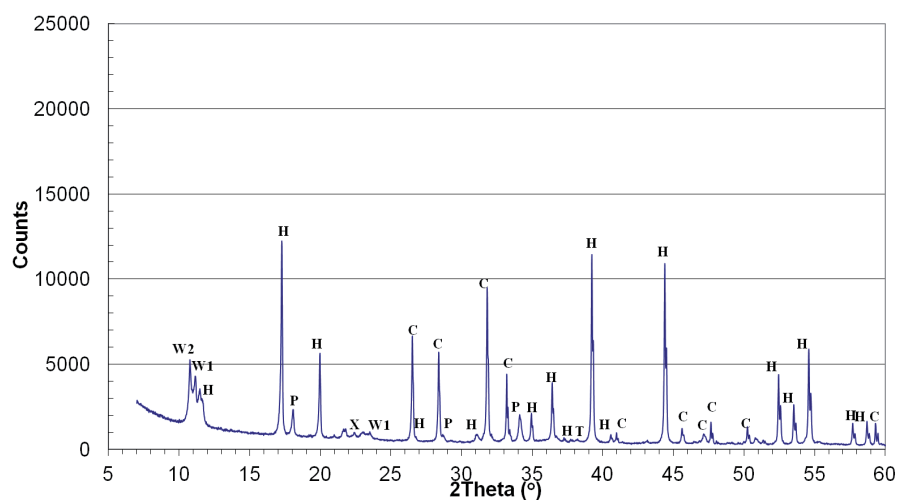
The curve of heat evolution of C_3A hydration in water is presented in Fig. 7.

The hydration of C_3A sample in water at room temperature is typical, consistent with literature and corresponding to the normal binding (7). Weak induction period can be observed and then a rapid reaction with water occurs. It is related to the formation of hexagonal hydrates layer, C_4AH_{13} in that case. The hydrates retard the hydration process due to the formation of a barrier for water.

4.2. Hydration of C_3A with addition of MC-40 and MC - 70

The XRD patterns of 40Pa·s plastic viscosity methylcellulose addition on the C_3A hydration process are presented in Figs. 8-9.

The pattern after 1 hour of hydration shows that this admixture practically does not change the C_3A hydration process. Comparing to XRD pattern of sample without MC addition (Fig. 5) in the XRD



Rys. 6. Dyfraktogram C_3A po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 5
Fig. 6. XRD pattern of C_3A after 168 hours of hydration. Designations same as in Fig. 5

dukcji, który przypisuje się utworzonej warstwie hydratów heksagonalnych, w tym przypadku C_4AH_{13} , który hamuje przebieg procesu hydratacji poprzez utworzenie warstewki zaporowej.

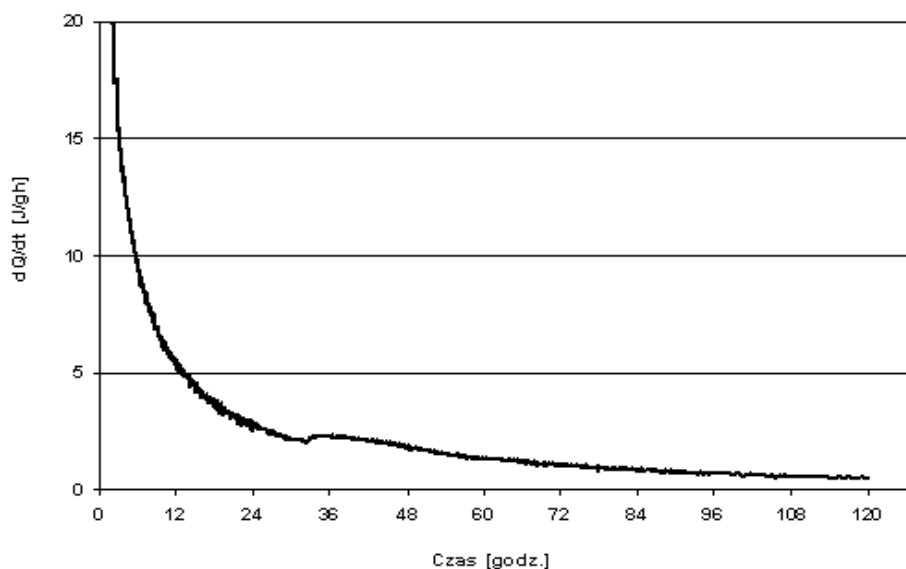
4.2. Hydratacja C_3A z dodatkiem MC-40 i MC - 70

Wyniki badań rentgenograficznych wpływu dodatku metylocelulozy o lepkości plastycznej 40 Pa·s na proces hydratacji C_3A przedstawiono na rysunkach 8 i 9.

Dyfraktogram glinianu trójwapiowego z dodatkiem MC-40 po jednej godzinie hydratacji, pokazuje, że dodatek ten praktycznie nie zmienia procesu hydratacji C_3A . Na rentgenogramie (rysunku 8) występuje nieco mniejsza zawartość hydratu heksagonalnego C_4AH_{13} , w porównaniu z dyfraktogramem próbki po analogicznym czasie hydratacji, bez dodatku MC (rysunek 5). Także po 168 godzinach nie ma różnic dyfraktogramów bez (rys. 6) i z dodatkiem metylocelulozy (rys. 9).

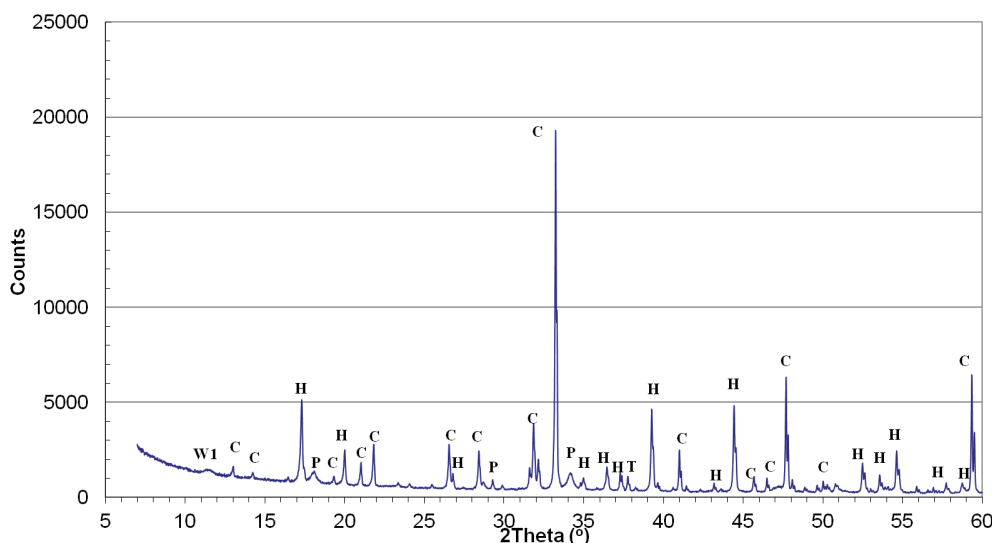
Taki sam jest obraz procesu hydratacji C_3A w przypadku dodatku metylocelulozy o większej lepkości plastycznej MC-70.

Natomiast znaczne opóźnienie procesu hydratacji C_3A wywołane dodatkiem MC-40 lub MC-70 jest widoczne na krzywej mikrokalorymetrycznej (rysunek 10). Okres indukcji ulega wydłu-



Rys. 7. Krzywa mikrokalorymetryczna hydratacji C_3A w wodzie

Fig. 7. Microcalorimetry curve of C_3A hydration in water



Rys. 8. Dyfraktogram C_3A z dodatkiem MC-40 po 1 godzinie hydratacji Oznaczenia jak na rysunku 5

Fig. 8. XRD pattern of C_3A with addition of MC-40 after 1 hour of hydration. Designations same as in Fig. 5

Tablica 1 / Table 1

ILOŚĆ CIEPŁA WYDZIELONEGO PODCZAS HYDRATACJI C_3A

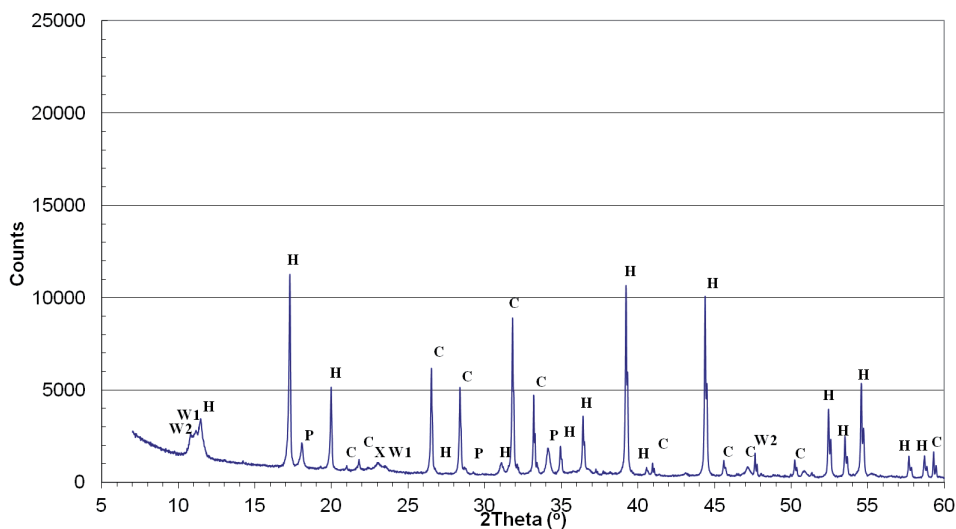
THE AMOUNT OF HEAT EVOLVED DURING C_3A HYDRATION IN EXAMINED SAMPLES

Czas Time h	Ilość ciepła wydzielona w czasie / Amount of heat evolved in time, J/h				
	C_3A	$C_3A + MC-40$	$C_3A + MC-40 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$C_3A + MC-70$	$C_3A + MC-70 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
0,5	346,8374	112,3728	23,31668	115,5843	15,11124
1	366,178	138,7501	34,22551	145,1837	18,43624
3	408,5537	184,0931	84,57557	196,537	34,03872
6	445,5343	215,0451	153,0393	231,603	71,65395
12	488,2223	257,5379	204,6458	279,9934	119,4477
24	534,1591	306,1286	250,3212	332,5344	148,9422
36	561,9797	337,3675	275,8579	364,8775	161,1339
48	586,9949	366,1019	294,0984	389,9619	167,6962

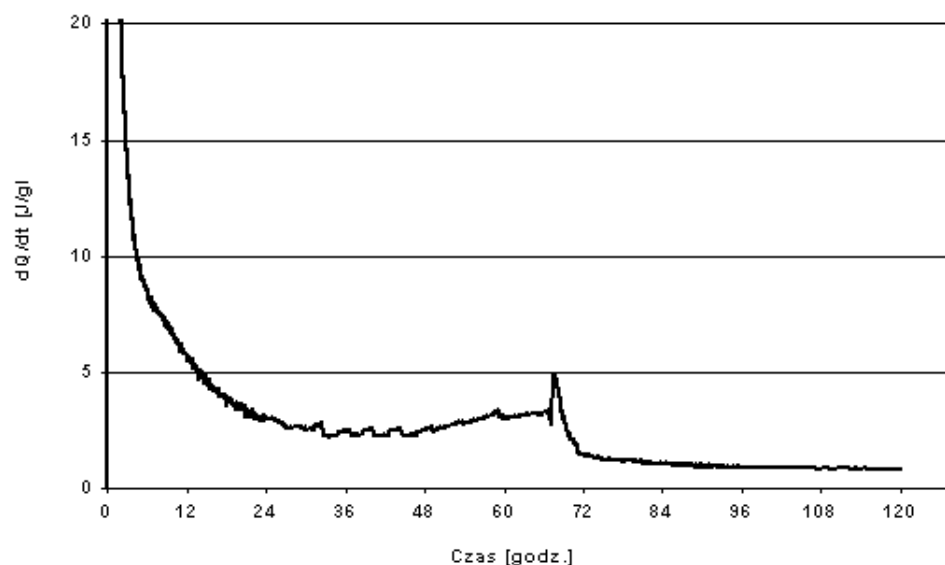
pattern (Fig. 8) slightly lower content of hexagonal hydrate C_4AH_{13} can be noticed, after analogical hydration period. Also after 168 hours of hydration there is no difference between XRD pattern of sample without (Fig. 6) and with methylcellulose addition (Fig. 9).

The same hydration process of C_3A is observed in the case of methylcellulose addition with higher plastic viscosity MC-70.

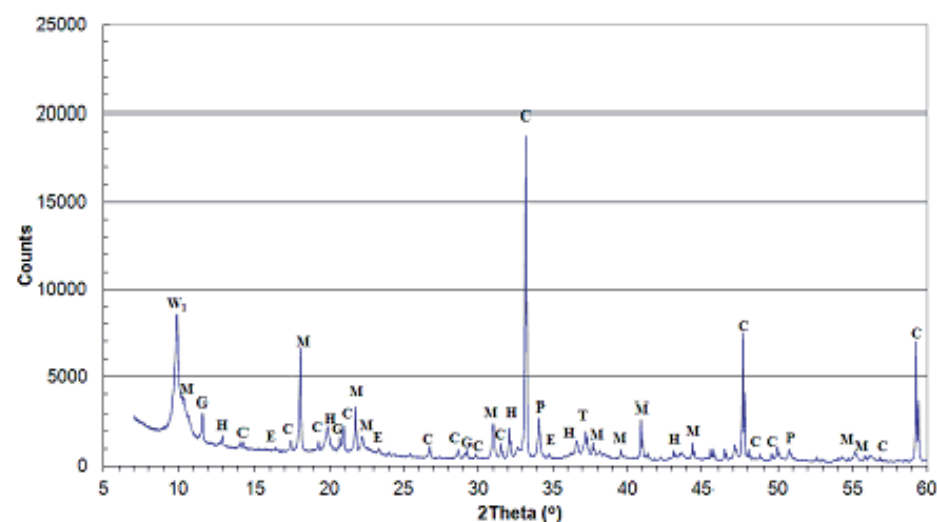
However, significant retardation of C_3A hydration process, caused by addition of MC-40 or MC-70, is observed in the microcalorimetry curve (Fig. 10). Induction period is extended up to around 48 hours of hydration and its final is faintly marked.



Rys. 9. Dyfraktogram C_3A z dodatkiem MC-40 po 168 godzinach hydratacji: Oznaczenia jak na rysunku 5
 Fig. 9. XRD pattern of C_3A with addition of MC-40 after 168 hours of hydration. Designations same as in Fig. 5



Rys. 10. Krzywa mikrokalorymetryczna hydratacji C_3A z dodatkiem MC-40 w wodzie
 Fig. 10. Microcalorimetry curve of C_3A hydration with addition of MC-40 in water



Rys. 11. Dyfraktogram C_3A z dodatkiem gipsu po jednej godzinie hydratacji. M – monosiarczan, G – gips; inne oznaczenia jak na rysunku 5
 Fig. 11. XRD pattern of C_3A with gypsum after 1 hour of hydration. M – monosulfate, G – gypsum, other designations same as in Fig. 5

However, the reaction is suddenly accelerated after around 70 hours, it lasts shortly but is coupled with significant increase of the speed of heat evolution. The retardation of C_3A reaction with water is very well noticeable in the total amount of heat evolved after different hydration time (Table 1). It is slightly higher in case of methylcellulose with lower plastic viscosity.

4.3. Hydration of C_3A in presence of gypsum

As it could be expected the addition of gypsum changes the hydration process of C_3A . However, these changes are significantly different from those presented in the literature (4, 5, 7), i.e. very little ettringite is formed, meanwhile monosulfate is crystallized (Fig. 11). Probably it is related to slow dissolution of gypsum, and thus very low amounts of sulfate ions in the solution. Some little amounts of hexagonal hydrates and hydrated carboaluminates are also formed. The C_3A reacts fast with water in longer period and its content is significantly lower, similar to the samples without gypsum.

4.4. Hydration of C_3A with gypsum and addition of methylcellulose

The addition of MC-40 changes hydration of C_3A in the mixture with gypsum. However, there are differences in the hydration degree of tricalcium aluminate related to the plastic viscosity of methylcellulose, but they are not observed in the XRD patterns (Fig. 13). The retardation of C_3A hydration is very clear. High content of gypsum is maintained in the reaction mixture. Ettringite is formed in low amounts, while no peaks of monosulfate are present. Retardation of gypsum participation in the reaction is slightly higher in case of methylcellulose with higher plastic viscosity (Table 1). Then, more C_4AH_{13} hydrate is formed. Formation of methylcellulose layer on the gypsum crystals, low permeable to water, could be probable cause. The significant de-

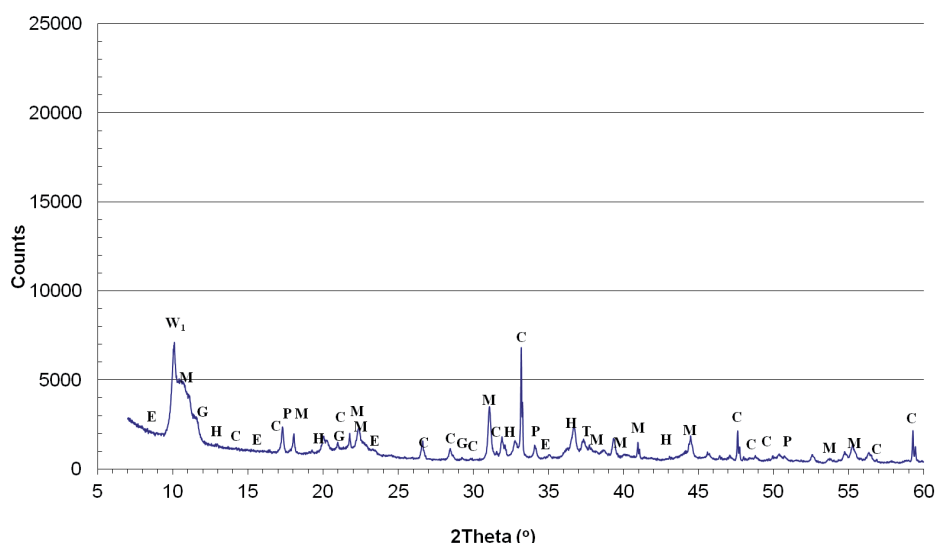
zeniu do około 48 h hydratacji i jego zakończenie jest słabo zaznaczone. Natomiast po około 70 godzinach występuje nagle przyspieszenie reakcji, trwające krótko, lecz połączone ze znacznym wzrostem szybkości wydzielania ciepła. Opóźnienie reakcji C_3A z wodą jest bardzo dobrze widoczne w sumarycznej ilości ciepła wydzielonego po różnym czasie hydratacji pokazane w tabelicy 1. Jest ono nieznacznie większe w przypadku metylocelulozy o większej lepkości.

4.3. Hydratacja C_3A w obecności gipsu

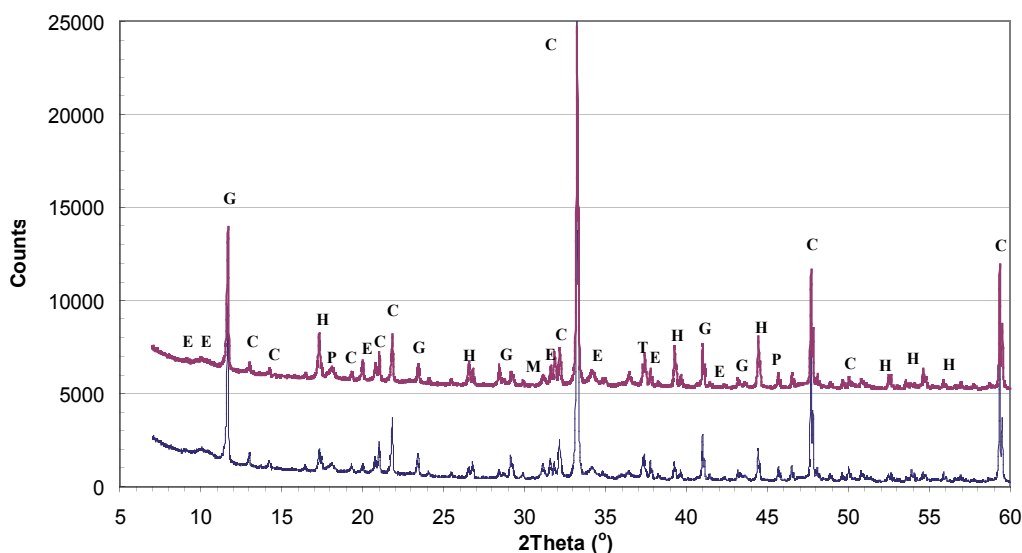
Dodatek gipsu zmienia przebieg procesu hydratacji C_3A , czego należało oczekiwać. Jednak zmiany te różnią się znacznie od podawanych w literaturze (4-6), a mianowicie powstaje bardzo niewiele ettringitu, natomiast krystalizuje znaczna ilość monosiarczanu (rysunek 11). Prawdopodobnie związane jest to z małą szybkością rozpuszczania gipsu, a tym samym niewielką ilością jonów siarczanowych w roztworze. Powstaje również pewna niewielka ilość hydratów heksagonalnych oraz uwodnione węglanogliniany. W kolejnych godzinach hydratacji C_3A szybko reaguje z wodą, a jego zawartość jest znacznie mniejsza, podobnie jak w przypadku próbek bez gipsu.

4.4. Hydratacja C_3A z gipsem i dodatkiem metylocelulozy

Dodatek MC-40 zmienia przebieg hydratacji C_3A w mieszaninie z gipsem, powstaje hydrat heksagonalny, a brak monosiarczanu. Występują także różnice w stopniu hydratacji glinianu w zależności od lepkości plastycznej metylocelulozy, jednak nie uwidaczniające się na dyfraktogramach (rysunek 13). Spowolnienie hydratacji C_3A jest bardzo wyraźne. W mieszaninie reakcyjnej pozostaje bardzo dużo gipsu. Powstają niewielkie ilości ettringitu, natomiast, a jak już zaznaczono brak refleksów monosiarczanu. Zahamowanie udziału gipsu w reakcji jest nieco większe w przypadku metylocelulozy o większej lepkości plastycznej (tablica 1). Powstaje wówczas więcej hydratu C_4AH_{13} . Prawdopodobnej przyczyny można upatrywać w powstawaniu na kryształach gipsu otoczki z metylocelulozy, słabo przepuszczalnej dla wody. Dopiero po 168 godzinach zauważyć można wyraźne zmniejszenie zawartości gipsu. Jednocześnie zwiększa się zawartość ettringitu i pojawia się mo-



Rys. 12. Dyfraktogram C_3A z dodatkiem gipsu po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 11
Fig. 12. XRD pattern of C_3A with gypsum after 168 hours of hydration. Designations same as in Fig. 11



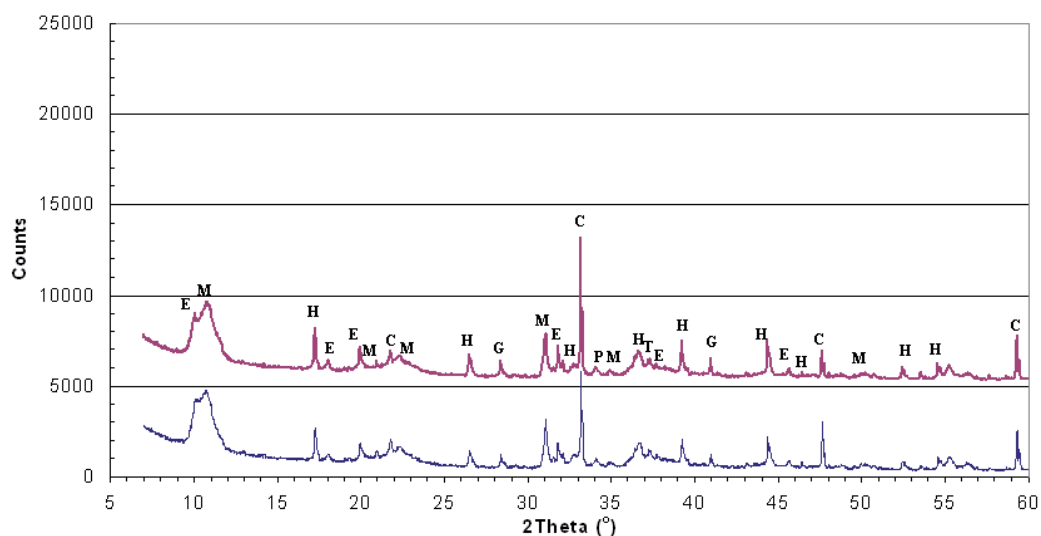
Rys. 13. Dyfraktogram C_3A z dodatkiem gipsu oraz MC-40 (kolor niebieski) i MC-70 (kolor czerwony) po 1 godzinie hydratacji. E – ettringit, reszta oznaczeń jak na rysunku 11

Fig. 13. XRD pattern of C_3A with addition of gypsum and MC-40 (blue) and MC-70 (red) after 1 hour of hydration. E – ettringite, other designations same as in Fig. 11

crease of gypsum content can be observed after 168 hours. At the same time the content of ettringite is increasing and monosulfate is formed. Hexagonal hydrate is still present in the samples (Fig. 14).

The microstructure observations (Fig. 15) indicated presence of large gypsum crystals, what confirms the retardation role of methylcellulose on its dissolution.

The microcalorimetry curves of C_3A hydration in a mixture containing gypsum and addition of MC-40 and MC-70 (Fig. 16) is analogous to curves obtained by Jawed et al. (7) for tricalcium aluminate without gypsum, but with delayed hydration. It is characterized by short induction period, followed by a second maximum coupled with crystallization of hexagonal hydrate. Higher retardation of reaction in the case of MC-70 is distinguished by significantly lower thermal effect of the main heat evolution maximum. Moreover, induction period is slightly extended.



Rys. 14. Dyfraktogram C_3A z dodatkiem gipsu oraz MC-40 (kolor niebieski) i MC-70 (kolor czerwony) po 168 godzinach hydratacji; oznaczenia jak na rysunku 11

Fig. 14. XRD pattern of C_3A with addition of gypsum and MC-40 (blue) and MC-70 (red) after 168 hours of hydration; designations same as in Fig. 11

nosiarczan. W dalszym ciągu w próbkach występuje hydrat heksagonalny (rysunek 14).

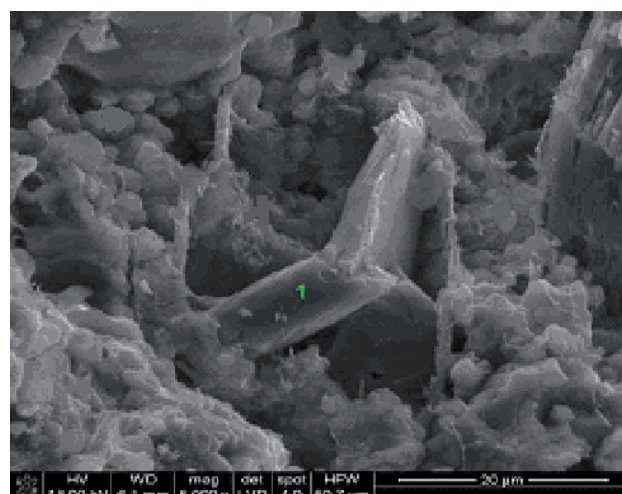
Obserwacje mikrostruktury próbek (rysunek 15) wykazały obecność dużych kryształów gipsu, co potwierdza hamującą rolę metylocelulozy

Krzywe mikrokalorymetryczne hydratacji C_3A w mieszaninie z gipsem i z dodatkiem MC-40 oraz MC-70 (rysunek 16) mają przebieg analogiczny do krzywych uzyskanych przez Jaweda i in. (7) dla przypadku glinianu trójwapieniowego bez gipsu, ale o opóźnionej hydratacji. Cechuje się on krótkim okresem indukcji, po którym następuje drugie maksimum połączone z krystalizacją hydratu heksagonalnego. Większe spowolnienie reakcji w przypadku MC-70 wyróżnia się znacznie mniejszym efektem cieplnym w obszarze głównego maksimum. Ponadto okres indukcji ulega niewielkiemu wydłużeniu.

5. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski końcowe:

- 1) hydratacja C_3A jest nietypowa, ponieważ obok hydratu heksagonalnego – C_4AH_{13} powstają niewielkie ilości portlandytu, natomiast brak innych faz, a mianowicie C_2AH_8 i AH_3 . Prawdopodobnie były one amorficzne,
- 2) dodatek MC-40 i MC-70 hamuje proces hydratacji C_3A z wodą, która przebiega jednak podobnie jak bez tych domieszek i powstają te same fazy: C_4AH_{13} i portlandyt,
- 3) dodatek gipsu zmienia przebieg hydratacji C_3A , przy czym z faz siarczanowych powstaje głównie monosiarczan, a w znacznie mniejszej ilości ettringit,
- 4) dodatek MC-40 i MC-70 znacznie hamuje reakcję C_3A z gipsem, przy czym efekt jest mocniejszy w przypadku metylocelulozy o większej lepkości. W pierwszych godzinach hydra-



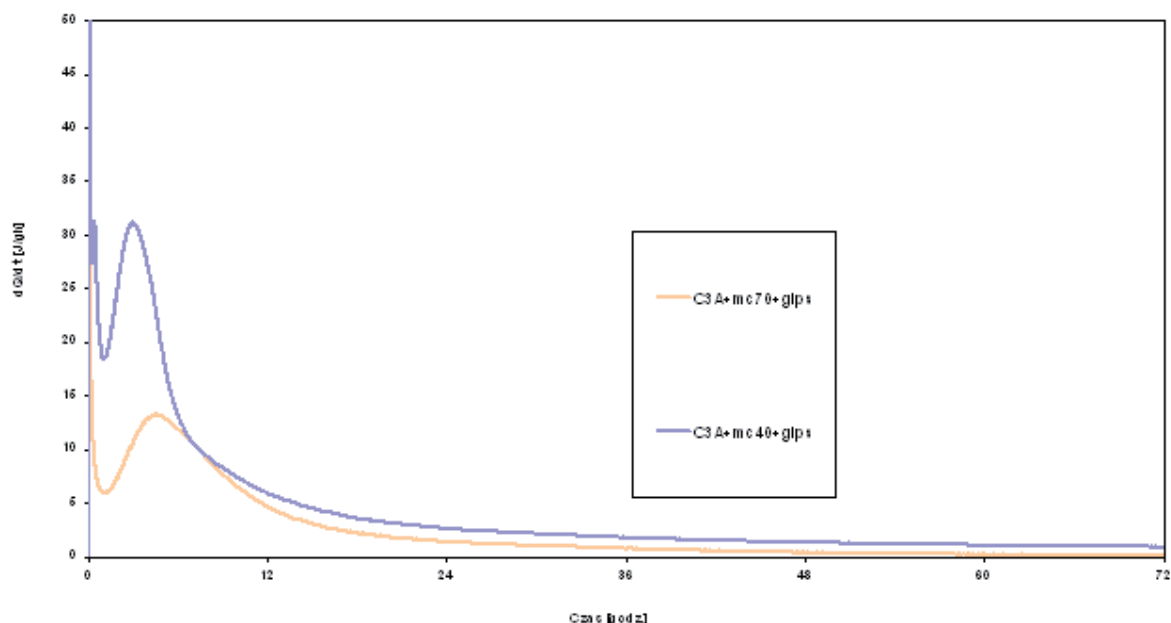
Rys. 15. Mikrostruktura C_3A z dodatkiem MC-40 po 6 h hydratacji, duże kryształy gipsu

Fig. 15. Microstructure of C_3A with addition of MC-40 after 6 hours of hydration, large gypsum crystals

5. Conclusions

Based on the results of this study the following conclusions can be drawn:

- 1) the hydration of C_3A is not typical, because next to hexagonal hydrate – C_4AH_{13} little amounts of portlandite are formed, while there are no other phases, i.e. C_2AH_8 and AH_3 . Probably they were amorphous,
- 2) the addition of MC-40 and MC-70 retards the C_3A hydration process with water, which proceeds similarly to the case without these admixtures, the same phases are formed: C_4AH_{13} and portlandite,
- 3) the addition of gypsum changes the C_3A hydration, however, from sulfate phases mainly monosulfate is formed and significantly lower amounts of ettringite,



Rys. 16. Krzywe mikrokalorymetryczne hydratacji C_3A w mieszaninie z gipsem z dodatkiem MC-40 i MC-70

Fig. 16. Microcalorimetry curves of C_3A hydration in mixture containing gypsum and addition of MC-40 and MC-70

tacji powstają znikome ilości ettringitu i monosiarczanu, natomiast w przypadku MC-40 trochę więcej C_4AH_{13} . Utrzymuje się duża zawartość gipsu. Jego refleksy nie występują na dyfraktogramie dopiero po 168 h hydratacji, jednak pozostaje znaczna zawartość C_3A i brak ettringitu,

5) dodatek metylocelulozy w przypadku próbek z gipsem modyfikuje krzywe mikrokalorymetrycznych. Okres indukcji jest krótki i następuje już w pierwszych godzinach hydratacji.

4) the addition of MC-40 and MC-70 significantly retards reaction of C_3A with gypsum, however, the effect is stronger in case of methylcellulose with higher plastic viscosity. Little amounts of ettringite and monosulfate are formed in the first hydration hours, however, slightly more C_4AH_{13} is crystallized in case of MC-40. High content of gypsum is maintained. The peaks of gypsum disappear in the XRD pattern after 168 hours of hydration, however, significant amounts of C_3A are observed while ettringite is absent,

5) the addition of methylcellulose in case of samples with gypsum modifies the microcalorimetry curves. The induction period is short and is observed in first hydration hours.

Literatura / References

1. F. W. Locher, W. Richartz, 6th ICCM Moskwa, t. II/1, 122, Moskwa 1974.
2. F. W. Locher, „Cement, principles of production and use”, Verlag Bau+Technik GmbH, Dusseldorf 2006.
3. H. F. W. Taylor, „Cement Chemistry”, Academic Press, London 1990
4. W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu”, PWN, Warszawa 2000.
5. P. Pichniarczyk, M. Sobala, K. Nosal, „Wpływ lepkości metylocelulozy na własności wybranych materiałów”, „Cement Wapno Beton”, **77**, 359 (2010).
6. P. Pichniarczyk, M. Niziurska, K. Nosal, M. Wieczorek, „Wpływ metylocelulozy na mikrostrukturę zapraw gipsowych i cementowych”, Szkoła i Ceramika, **3**, 12 (2012).
7. I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s. 237, Appl. Science Publ., London 1983.