

## **Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji alitu**

### **The influence of methylcellulose on alite hydration process**

#### **1. Wstęp**

W cementowych zaprawach budowlanych, znajduje się zazwyczaj bardzo niewielki dodatek metylocelulozy. Przeprowadzone dotychczas modelowe badania składu fazowego matrycy cementowej i właściwości stwardniających zapraw cementowych z różnym dodatkiem metylocelulozy o zróżnicowanej lepkości, wykazały, że proces hydratacji faz cementowych ulega znacznym modyfikacjom (1,2). 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 (1). Równocześnie mikroanalizy rentgenowskie fazy C-S-H nie wykazują obecności jonów siarki i zmniejszoną ilość glinu (1). Przeprowadzone badania wpływu metylocelulozy na hydratację glinianu trójwapniowego wykazały zahamowanie tej reakcji (3). W pierwszych godzinach hydratacji powstają znikome ilości ettringitu i monosiarczanu. Utrzymuje się duża zawartość gipsu. Jego refleksy nie występują na dyfraktogramie dopiero po 168 h hydratacji, jednak pozostaje jeszcze znaczna zawartość C<sub>3</sub>A (3).

Wyjaśnienie przyczyn zmian w składzie fazowym zaczynu cementowego z dodatkiem metylocelulozy, przede wszystkim fazy C-S-H ma duże znaczenie, dotyczy bowiem alitu, którego zawartość w cementie jest około sześć razy większa od C<sub>3</sub>A. Jak wiadomo, to przede wszystkim alit oraz powstająca w wyniku jego hydrolizy żelowa faza C-S-H decyduje o właściwościach zaczynu i betonu. Zaburzenia w przebiegu reakcji alitu z wodą i w powstawaniu C-S-H mają więc niezwykle ważne znaczenie.

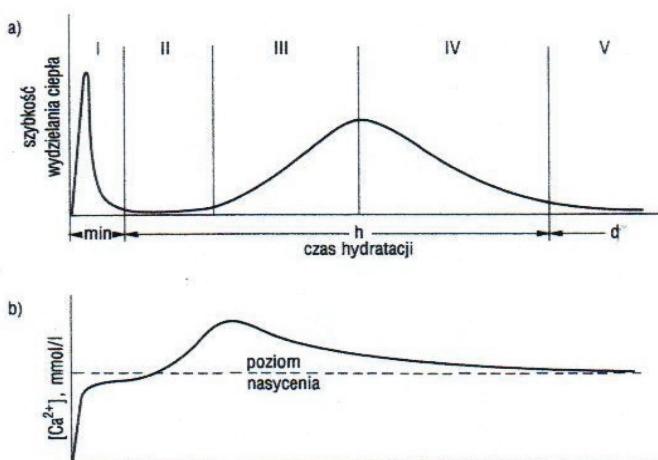
Przebieg reakcji krzemianu trójwapniowego z wodą dobrze przedstawia krzywa mikrokalorymetryczna, uzyskana w warunkach izotermicznych (rysunek 1). Krzywą tę porównuje się często ze zmianami stężenia jonów wapnia w fazie ciekłej oraz powstającymi fazami hydratów w mieszaninie reakcyjnej. Zmiany szybkości i ilości wydzielanego ciepła wykazują, że proces rozpoczyna się bardzo szybko i można w nim wyróżnić pięć okresów reakcji o róż-

#### **1. Introduction**

In cement mortars for tile adhesive there is usually little addition of methylcellulose. The studies of cement matrix phase composition and properties of hardened cement mortars with addition of methylcellulose with different viscosity have already indicated that hydration process of cement is significantly modified (1, 2). Despite of very low addition of methylcellulose, equal to around 0.3% by mass of cement, the changes are significant. They are primarily connected with large content of gypsum in the paste, which is maintained practically until the end of the hydration process (1). Simultaneously, the microanalyses of the C-S-H phase do not show of the presence of sulphate and aluminum ions (1). Performed examinations of methylcellulose influence on tricalcium aluminate hydration indicated inhibition of this reaction (3). In the first hours of hydration little amounts of ettringite and monosulphate were formed. Large gypsum content was maintained. Its peaks disappear in the XRD pattern after 168 hours of hydration, however, significant C<sub>3</sub>A content was still kept (3).

Explanation of the change causes in the cement paste phase composition with methylcellulose addition, especially C-S-H phase, is very important, because it concerns alite, which content is around six times higher than C<sub>3</sub>A in cement. As it is known, first of all alite and the C-S-H gel-like phase, formed due to alite hydrolysis, have the main effect on properties of the paste and concrete. Thus any disturbances in the reaction of alite with water and in the formation of the C-S-H phase are extremely important.

The reaction of tricalcium silicate with water is frequently presented as the microcalorimetric curve, obtained in isothermal conditions (Fig. 1). This curve is often compared with the changes of calcium ions concentration in the liquid phase and with the formation of hydrate phases in the reaction mixture. Changes of the rate and the amount of evolved heat indicate that process is rapidly started and five reaction periods of different rate can be distinguished. Total amount of evolved heat in the first period is low, however,



Rys. 1. Krzywa mikrokalorymetryczna hydratacji C<sub>3</sub>S (a) oraz zmiana stężenia jonów Ca<sup>2+</sup> w fazie ciekłej (b)

Fig. 1. Microcalorimetric curve of C<sub>3</sub>S hydration (a) and concentration change of Ca<sup>2+</sup> ions in the liquid phase

nej szybkości. Sumaryczna ilość wydzielanego ciepła w pierwszym okresie jest niewielka, jednak intensywność strumienia cieplnego jest duża. Zjawisku temu towarzyszy gwałtowny wzrost stężenia jonów wapnia w roztworze oraz powstanie dwóch hydratów: C-S-H i CH (5-10).

Wpływ domieszek na reakcję krzemianu trójwapniowego z wodą wygodnie jest badać za pomocą pomiarów kalorymetrycznych, gdyż pozwalają one na ocenę zmian okresu indukcji oraz przebiegu głównego maksimum, wskazującego na szybkość tego procesu (11). W związku z tym również w tej pracy wykorzystano tę metodę.

Celem prezentowanych w tej pracy badań jest wyjaśnienie wpływu niewielkich dodatków metylocelulozy na szybkość reakcji alitu z wodą, co stanowi ważne uzupełnienie pracy związanej z wpływem tej domieszki na reakcję z wodą glinianu trójwapniowego (3).

## 2. Materiały i metody

W doświadczeniach, mających na celu wyjaśnienie wpływu metylocelulozy na hydratację alitu, zastosowano następujące materiały:

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

Stosowany w badaniach alit syntetyzowany w piecu kanthalowym, w temperaturze 1400°C. Jako surowce wyjściowe zastosowano mieszaninę wodorotlenku wapnia (cz.d.a) oraz krzemionki, Aerosil firmy Degussa. Ponadto dodano niewielkie ilości wodorotlenków glinu i magnezu, zapewniające ich udział w formie tlenków, na poziomie po około 1%. Rentgenogram alitu wykazał, że ma on symetrię jednoskośną T<sub>2</sub> (12, 13) oraz zawiera nieznaczną zawartość belitu. Zdecydowano się na stosowanie w badaniach próbki alitu

intensyfikacji strumienia cieplnego jest wysoka. Ten zjawisko jest związane z szybką zmianą stężenia jonów wapnia w roztworze, co prowadzi do gwałtownego wzrostu stężenia jonów wapnia w fazie ciekłej. Wraz z tym powstają dwa hydraty: C-S-H i CH (5-10).

The influence of admixtures on the reaction of tricalcium silicate with water can be easily examined by calorimetry measurements, because they allow to estimate changes in the induction period and the time and intensity of the main maximum peak, indicating the rate of this process (11). Therefore in the research this method was also applied.

The aim of the investigations presented in this paper was to explain the influence of low addition of methylcellulose on the reaction rate of alite with water, what is an important supplement to the research connected with the influence of this admixture on the reaction of tricalcium aluminate with water (3).

## 2. Materials and methods

In the experiments, aiming to explain the influence of methylcellulose on alite hydration, the following materials were used:

- synthetic alite,
- gypsum,
- methylcellulose with plastic viscosity equal to 40 and 70 Pa·s (MC-40 and MC-70).

Alite used in these experiments was synthesized in the laboratory furnace at 1400°C. The mixture of calcium hydroxide (analytical purity) and silica (Aerosil, Degussa) were used as raw materials. Moreover, little amounts of aluminum and magnesium hydroxides were added, which ensured their share in the form of oxides at the level of around 1% in alite. Alite XRD pattern indicated, that it has monoclinic symmetry T<sub>2</sub> (12, 13) and contains little belite content. It was decided to use this alite sample in these studies, because little belite content would not influence on the alite reaction with water.

Gypsum was the byproduct of the flue gases desulfurization and did not contain any impurities detectable by XRD.

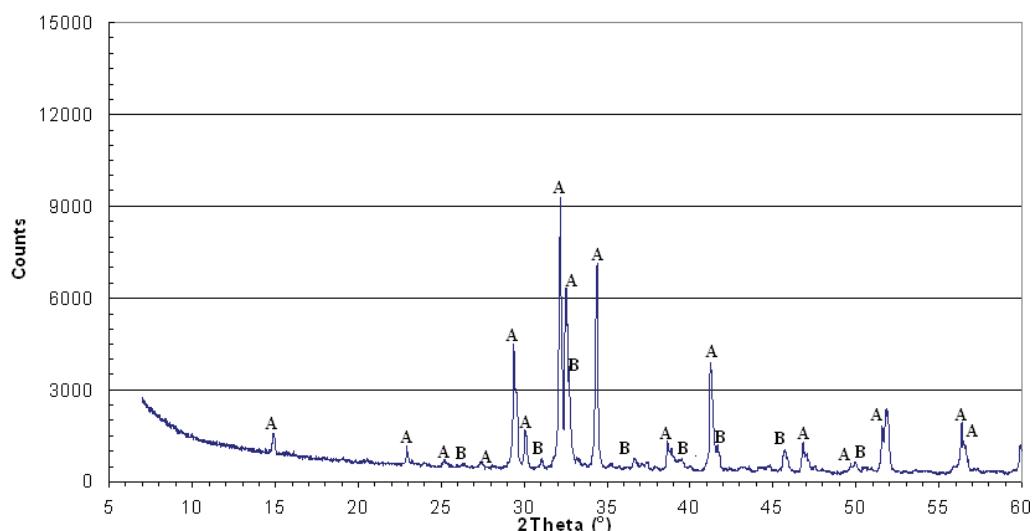
The methylcellulose used in the study was a cellulose ethers and did not contain any admixtures like starch ethers, polyesters or acrylates.

Distilled water was used in the experiments.

From listed above materials six series of samples were prepared:

- alite without additions,
- alite + 9% of gypsum,
- alite + 0.3% of MC-40,
- alite + 0.3% of MC-70,
- alite + 0.3% of MC-40 + 9% of gypsum,
- alite + 0.3% of MC-70 + 9% of gypsum.

High addition of gypsum, equal to 9% by mass of alite, was used because the ratio of this constituent to alite in the cement paste is also high.



Rys. 2. Dyfraktogram alitu: A –  $\text{C}_3\text{S}$ , B – belite

Fig. 2. XRD pattern of alite: A –  $\text{C}_3\text{S}$ , B – belite

o takim składzie, bowiem nieznaczna zawartość belitu nie będzie miała wpływu na reakcję alitu z wodą.

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

Zastosowana w badaniach metyloceluloza była eterami celulozy nie zawierającymi żadnych domieszek w postaci eterów skrobiowych, poliestrów lub akrylanów.

W badaniach stosowano wodę destylowaną.

Z wymienionych wyżej materiałów przygotowano sześć serii próbek:

- alit bez dodatków,
- alit + 9% gipsu,
- alit + 0,3% MC-40,
- alit + 0,3% MC-70,
- alit + 0,3% MC-40 + 9% gipsu,
- alit + 0,3% MC-70 + 9% gipsu.

Zastosowano duży dodatek gipsu, wynoszący 9% masy alitu, bowiem w zaczynie cementowym stosunek tego składnika do krzemianu trójwapniowego jest także duży.

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

Jakościowy skład fazowy próbek oznaczano rentgenograficznie, natomiast za pomocą elektronowego mikroskopu skaningo-

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

The qualitative phase composition of samples was determined by X-ray diffraction method, while microstructure observations of the pastes, as well as qualitative

examination of chosen micro-areas chemical composition were performed using scanning electron microscope coupled with EDS microanalysis. The hydration of alite with addition of methylcellulose and gypsum was also examined by microcalorimetry.

### 3. Results

#### 4.1. Hydration of alite

XRD pattern of alite sample after one hour of reaction with water is presented in Fig. 3. In the XRD pattern of alite after one hour of hydrolysis, next to peaks of this phase and belite, there are portlandite peaks with significant intensity, as it should be expected. After longer hydration time the portlandite content is increasing, while some unchanged amount of belite is maintained (Fig. 4). It is a confirmation of assumption that this phase would not influence on the alite reaction with water.

Performed observations under scanning electron microscope indicated that C-S-H gel content is increasing with the time of alite reaction with water.

#### 4.2. Hydration of alite with addition of MC-40 and MC-70

XRD pattern of alite with addition of MC-40 after one hour of hydration shows that this admixture inhibits the  $\text{C}_3\text{S}$  hydration process. In the XRD pattern (fig. 5) only alite phase and little amounts of belite are identified. Portlandite is not observed comparing to XRD pattern of alite after analogical hydration time without addition of MC-40 (fig. 3).  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  appears in the XRD pattern after 3 hours of hydration, however, the peaks have very low intensity, which was increasing only after 24 hours.

The hydration process of alite in the case of methylcellulose with higher plastic viscosity MC-70 is the same, but the amount of formed portlandite after 168 hours is around four times higher than that in case of MC-40 addition (Fig. 5).

wego przeprowadzono obserwacje mikrostruktury zaczynów oraz zbadano jakościowy skład chemiczny wybranych mikroobszarów, wykorzystując mikroanalizę rentgenowską. Przebieg procesu hydrolizy alitu z dodatkiem metylocelulozy i gipsu zbadano również przy zastosowaniu mikrokalorymetrii.

### 3. Wyniki badań

#### 4.1. Hydratacja alitu

Na rysunku 3 przedstawiono dyfraktogram próbki alitu po jednej godzinie reakcji z wodą.

Na dyfraktogramie alitu po jednej godzinie hydrolizy, obok refleksów tej fazy i belitu, występują linie portlandytu o znacznej intensywności, jak należało tego oczekiwano. Po dłuższym czasie hydratacji wzrasta zawartość portlandytu, a utrzymuje się pewna, niezmieniona ilość belitu (rysunek 4). Stanowi to potwierdzenie założenia, że faza ta nie będzie miała wpływu na reakcję alitu z wodą.

Przeprowadzone obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały rosnącą, z czasem reakcji alitu z wodą, zawartość żelu C-S-H.

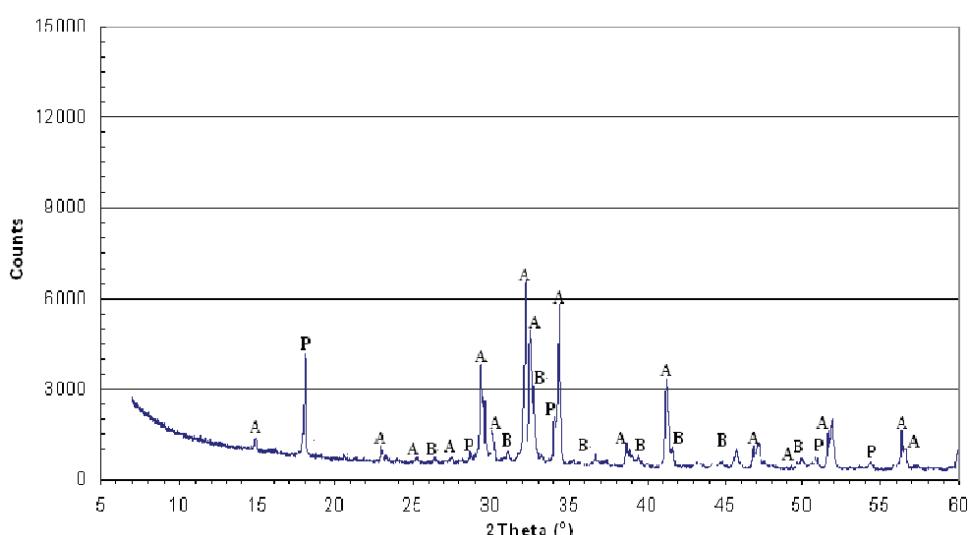
#### 4.2. Hydratacja alitu z dodatkiem MC-40 i MC-70

Dyfraktogram alitu z dodatkiem MC-40 po jednej godzinie hydratacji, pokazuje że domieszka ta hamuje proces hydratacji  $C_3S$ . Na rentgenogramie (rysunek 5) występuje tylko faza alitu i niewielkie ilości belitu. Brak jest portlandytu w porównaniu z dyfraktogramem próbki alitu po analogicznym czasiehydratacji, bez dodatku MC-40 (rysunek 3).  $Ca(OH)_2$  pojawia się na rentgenogramie dopiero po 3 godzinach hydratacji, jednakże refleksy mają bardzo małą intensywność, która ulega zwiększeniu dopiero po upływie 24 godzin.

Taki sam jest obraz procesu hydratacji alitu w przypadku dodatku metylocelulozy o większej lepkości plastycznej MC-70, z tym że ilość powstającego portlandytu po 168 h jest około czterokrotnie większa niż w przypadku dodatku MC-40 (rysunek 5).

#### 4.3. Hydratacja alitu w obecności gipsu

Dodatek gipsu spowalnia przebieg procesu hydratacji  $C_3S$ , co jest niezgodne z danymi literackimi (14). W pierw-



Rys. 3. Dyfraktogram alitu po 1 godzinie hydrolizy: P – portlandyt, reszta oznaczeń jak na rysunku 2

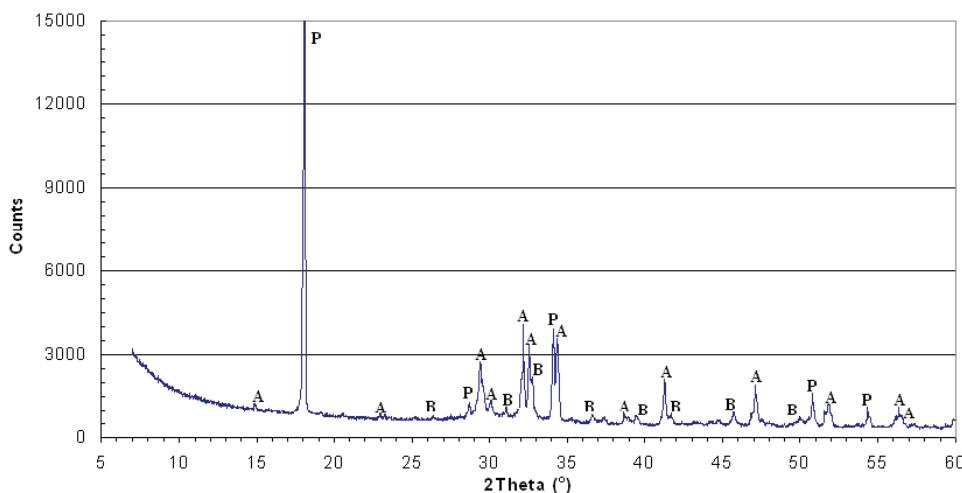
Fig. 3. XRD pattern of alite after one hour of hydrolysis: P – portlandite, other designations as in Fig. 2

#### 4.3. Hydration of alite in the presence of gypsum

Gypsum addition slows down the reaction of  $C_3S$  with water, what is inconsistent with the literature data (14). In the first hydration hours there was no portlandite (Fig. 6). After around 24 hydration hours (Fig. 7) the alite reaction with water indicates significant progress and alite content decreases comparing to first hydration hours. Portlandite content was increased significantly (Fig. 8).

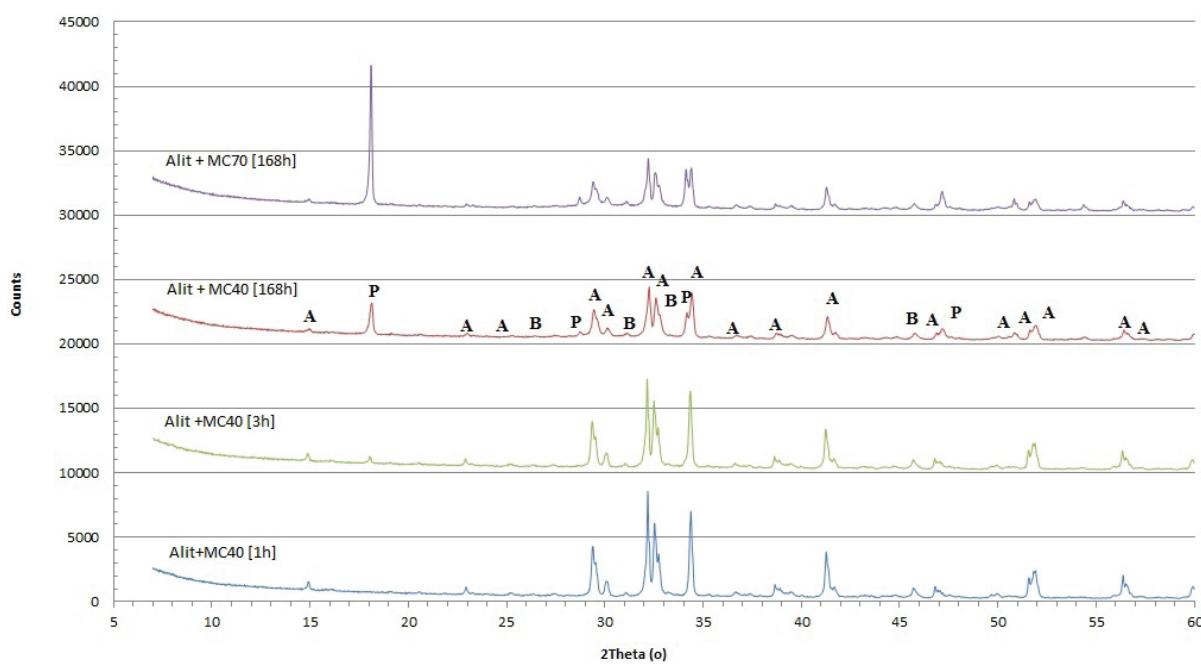
#### 4.4. Hydration of alite with addition of gypsum and methylcellulose

The addition of MC-40 and MC-70 does not influence the  $C_3S$  hydration in the mixture with gypsum, which course is analogical to the samples without MC. In the first hydration hours the portlandite peaks are absent in the XRD patterns of alite with MC. The slowdown of  $C_3S$  hydration is very clear. After 168 hours of hydration the portlandite content was significantly increased (Fig. 7).



Rys. 4. Dyfraktogram alitu po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 2

Fig. 4. XRD pattern of alite after 168 hours of hydration. Designations as in Fig. 2



Rys. 5. Zestawienie dyfraktogramów alitu z MC-40 po 1, 3 i 168 oraz alitu z MC-70 po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 2

Fig. 5. XRD patterns of alite with MC-40 after 1, 3 and 168 and alite with MC-70 after 168 hours of hydration. Designations as in Fig. 2

Tablica 1 / Table 1

#### CAŁKOWITA ILOŚĆ CIEPŁA HYDRATACJI ALITU

#### TOTAL AMOUNT OF ALITE HEAT OF HYDRATION

Czas Time [h]	Ilość ciepła wydzielona w czasie / Amount of heat evolved in time [J/h]					
	alit / alite	alit / alite + MC-40	alit / alite + MC-70	alit / alite + CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	alit / alite + MC-40 + CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	alit / alite + MC-70 + CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0,5	1,43	1,24	1,14	0,54	0,91	0,65
1	1,87	1,61	1,40	0,83	1,21	0,92
3	2,72	2,19	2,13	1,25	2,08	1,31
6	3,61	2,59	3,45	1,68	3,60	1,41
12	22,83	6,02	8,04	4,55	12,79	4,36
24	126,09	31,08	33,36	47,95	63,57	37,77
36	157,25	72,84	67,34	128,02	110,01	98,06
48	173,03	107,73	90,63	168,84	138,01	135,27
168	223,97	189,86	132,37	249,63	204,29	204,29

anych godzinach hydratacji brak jest portlandytu (rysunek 6). Po około 24 godzinach hydratacji (rysunek 7) reakcja alitu z wodą, wykazuje znaczne zaawansowanie, a jego zawartość ulega zmniejszeniu w porównaniu z pierwszymi godzinami hydratacji. Natomiast zawartość portlandytu ulega znaczнемu zwiększeniu (rysunek 7).

#### 4.4. Hydratacja alitu z dodatkiem gipsu i metylocelulozy

Dodatek MC-40 i MC-70 nie wpływa na hydratację C<sub>3</sub>S w mieszaninie z gipsem, która ma analogiczny przebieg jak w próbkach bez MC. W pierwszych godzinach hydratacji na rentgenogramach alitu z MC brak refleksów portlandytu. Spowolnienie hydratacji C<sub>3</sub>S jest bardzo wyraźne. Dopiero po 168 godzinach zauważać można, iż zwiększa się wyraźnie zawartość portlandytu (rysunek 10).

Microstructure observations of alite samples indicated increasing content of the C-S-H gel and constant amount of gypsum. Gypsum is generally in the form of large crystals (Fig. 11).

#### 4.5. Microcalorimetry examinations of alite with addition of gypsum and methylcellulose

The slowdown of C<sub>3</sub>S hydration caused by addition of gypsum and MC-40 or MC-70 is well visible on the microcalorimetric curves (Fig. 12). Induction period is somewhat extended and a main maximum peak become lower and delayed. This decrease is the highest in the samples with the addition of methylcellulose, while in the case of simultaneous gypsum addition it significantly less marked.

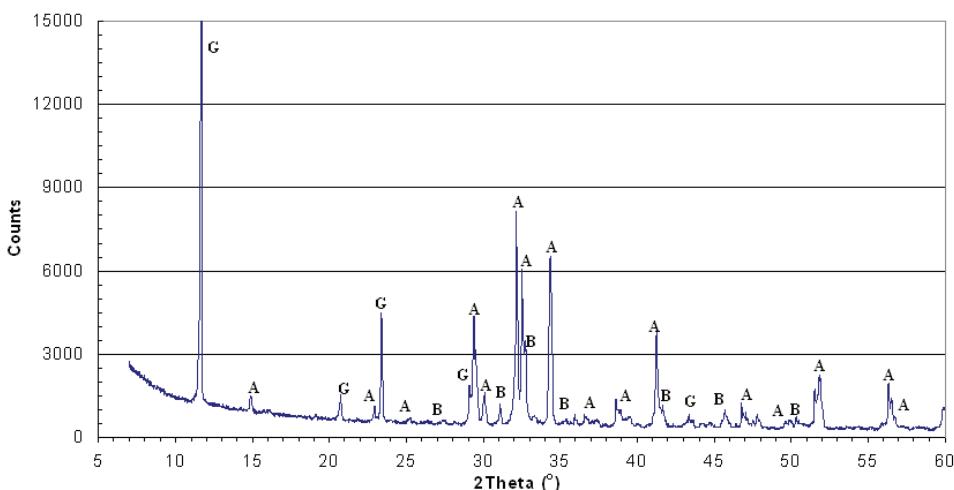
Obserwacje mikrostruktury próbek alitu wykazały rosnącą zawartość żelu C-S-H i nie ulegającej zmianie ilość gipsu. Gips występuje na ogół w formie dużych kryształów (rysunek 11).

#### **4.5. Badania mikrokalorymetryczne alitu z dodatkiem gipsu i metylocelulozy**

Opóźnienie procesu hydratacji  $C_3S$  wywołane dodatkiem gipsu i MC-40 lub MC-70 jest widoczne na krzywych mikrokalorymetrycznych (rysunek 12). Okres indukcji ulega pewnemu wydłużeniu, a główne maksimum znacznie zmniejszeniu i opóźnieniu. To zmniejszenie jest największe w próbkach z dodatkiem samej metylocelulozy, natomiast w przypadku równoczesnego dodatku gipsu ulega znacznie mniejszemu spadkowi.

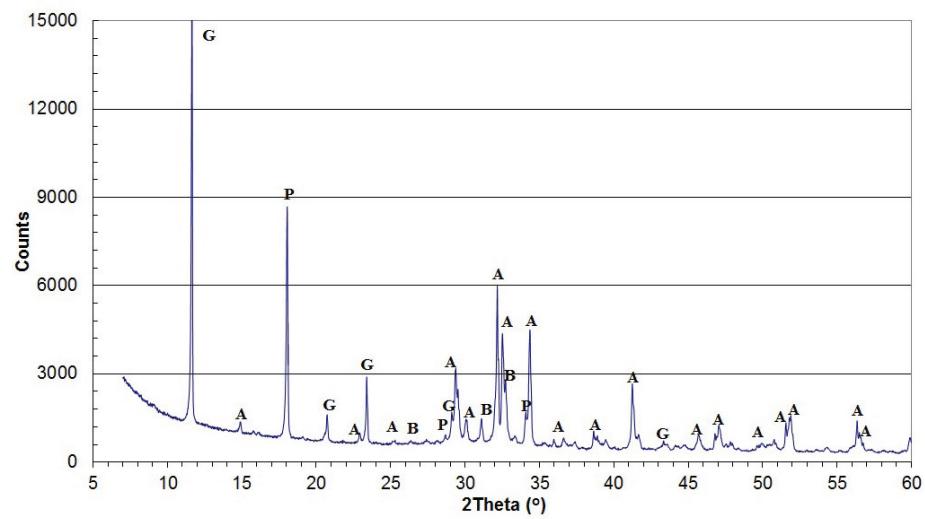
Jak wykazują dane zawarte w tablicy 1 opóźnienie reakcji alitu z wodą jest największe w przypadku dodatku samej metylocelulozy. Różnice w lepkości występujące między dwoma rodzajami metylocelulozy – 40 i 70 Pa·s, nie mają praktycznie wpływu. Opóźnienie wywołane dodatkiem metylocelulozy w próbkach zawierających gips jest znacznie słabsze, przy czym w okresie do 24 godzin jest znacznie większe w przypadku metylocelulozy o większej lepkości plastycznej. Po 48 godzinach nie ma już różnic między dwoma rodzajami metylocelulozy. Nie można wykluczyć, że tak jak to stwierdzono w badaniach  $C_3A$ , cząsteczki metylocelulozy ulegają adsorpcji na kryształach gipsu (3).

Opóźnienie wywołane dodatkiem gipsu sięga do 24 godzin, a po 36 godzinach jest już słabiej zaznaczone. Po 168 godzinach ciepło hydratacji jest już większe w przypadku próbki z gipsem. Ten niespodziewany wpływ gipsu wymaga dla wyjaśnienia dalszych badań. Wstępnie można wysunąć hipotezę, że w związku z zawartymi w alicie jonami glinu powstaje na jego powierzchni warstewka ettringitu, która hamuje dostęp wody do  $C_3S$ . Podane w literaturze dane dotyczą korzystnego wpływu gipsu, i w ogóle jonów siarczanowych, na hydrację alitu w przypadku cementu, w którym wystę-



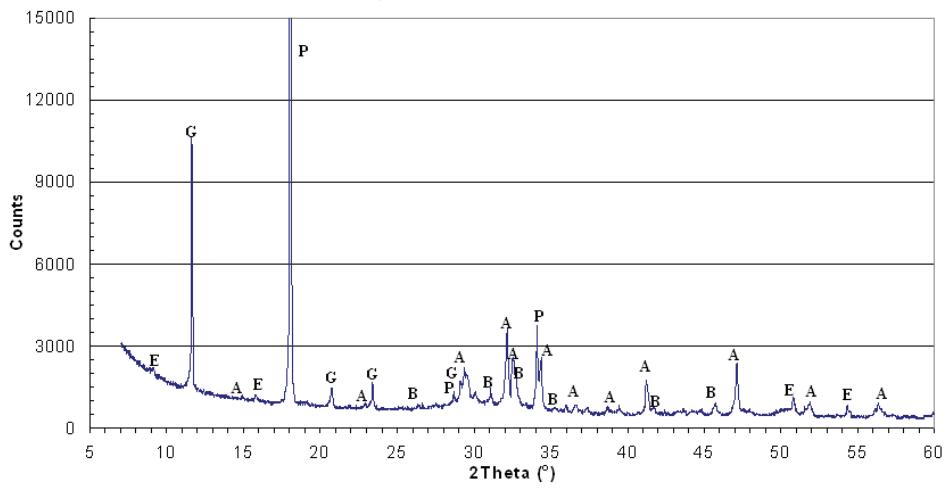
Rys. 6. Dyfraktogram alitu z dodatkiem gipsu po jednej godzinie hydratacji. G - gips; A - alit, B- belite

Fig. 6. XRD pattern of alite with gypsum addition after one hour of hydration. G – gypsum, A – alite, B – belite



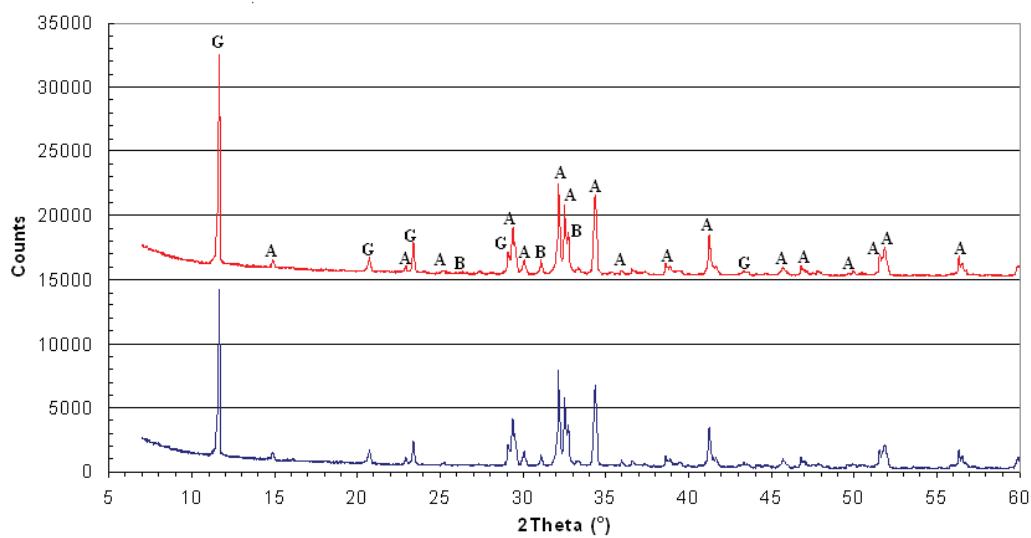
Rys. 7. Dyfraktogram alitu z dodatkiem gipsu po 24 godzinach hydratacji. P – portlandyt. Oznaczenia jak na rysunku 6

Fig. 7. XRD pattern of alite with gypsum addition after 24 hours of hydration. P – portlandite. Other designations as in Fig. 6



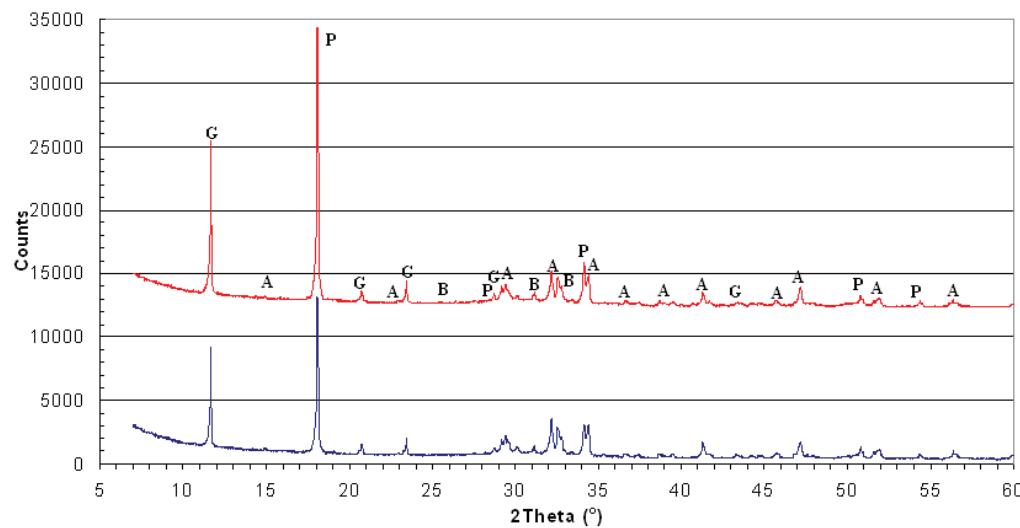
Rys. 8. Dyfraktogram alitu z dodatkiem gipsu po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 6

Fig. 8. XRD pattern of alite with gypsum addition after 168 hours of hydration. Designations as in Fig. 6



Rys. 9. Dyfraktogram  $C_3S$  z dodatkiem gipsu oraz MC-40 (kolor niebieski) i MC-70 (kolor czerwony) po 1 godzinie hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 7

Fig. 9. XRD pattern of  $C_3S$  with addition of gypsum and MC-40 (blue) and MC-70 (red) after 1 hour of hydration. Designations as in Fig. 7



Rys. 10. Dyfraktogram alitu z dodatkiem gipsu oraz MC-40 (kolor niebieski) i MC-70 (kolor czerwony) po 168 godzinach hydratacji; oznaczenia jak na rysunku 7

Fig. 10. XRD pattern of alite with addition of gypsum and MC-40 (blue) and MC-70 (red) after 168 hours of hydration, designations as in Fig. 7

puje  $C_3A$ , obok alitu (14). Zmienia to całkowicie warunki wpływu jonów siarczanowych na reakcję alitu z wodą.

alite  $C_3A$  is present (14). This completely changes the conditions of sulphate ions influence on the alite reaction with water.

#### 4. Wnioski

Uzyskane wyniki doświadczalne pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. dodatek metylocelulozy zmniejsza szybkość reakcji alitu z wodą,
2. nie ma wyraźnych różnic we wpływie metylocelulozy o różnej lepkości plastycznej,
3. wpływ metylocelulozy jest wyraźnie mniejszy w przypadku

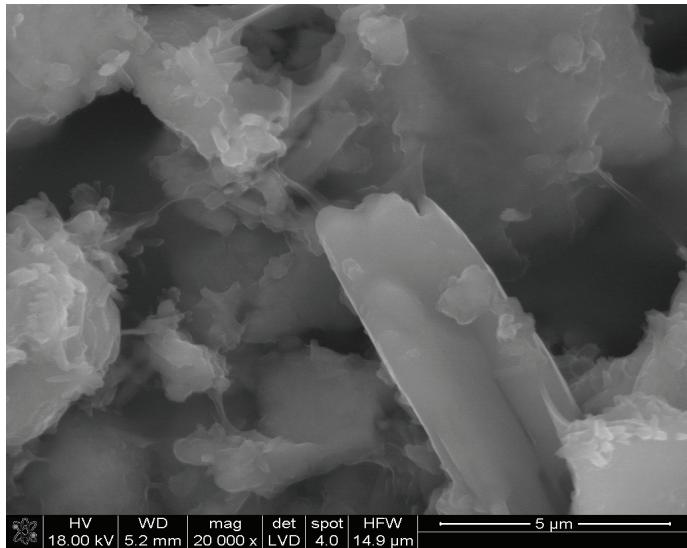
#### 4. Conclusions

Obtained experimental results allow to draw the following conclusions:

1. methylcellulose addition decreases the reaction rate of alite with water,
2. there are no significant differences in the influence of methylcellulose with different plastic viscosity,

According to the results presented in table 1 the highest delay of alite reaction with water is in the case of the addition of methylcellulose, without gypsum. The viscosity differences between two methylcellulose types – 40 and 70 Pa·s practically do not have any influence. The delay caused by methylcellulose addition in samples containing gypsum is significantly weaker, however, in the 24 hours period it is significantly higher in the case of methylcellulose with higher plastic viscosity. After 48 hours there is no difference between two types of methylcellulose. It cannot be excluded that, as it was found in the case of  $C_3A$ , the particles of methylcellulose are adsorbing on the surfaces of gypsum crystals (3).

The delay caused by gypsum addition lasts up to 24 hours and after 36 hours is less marked. However, after 168 hours the heat of hydration is higher in the case of sample with gypsum. This unexpected influence of gypsum requires explanation and should be further investigated. Initial hypothesis may assume that due to aluminium ions present in alite, the ettringite layer is formed on its surface, which inhibits the water access to  $C_3S$ . The information given in the literature concern positive influence of gypsum, and sulphate ions in general, on alite hydration in the case of cement, in which next to



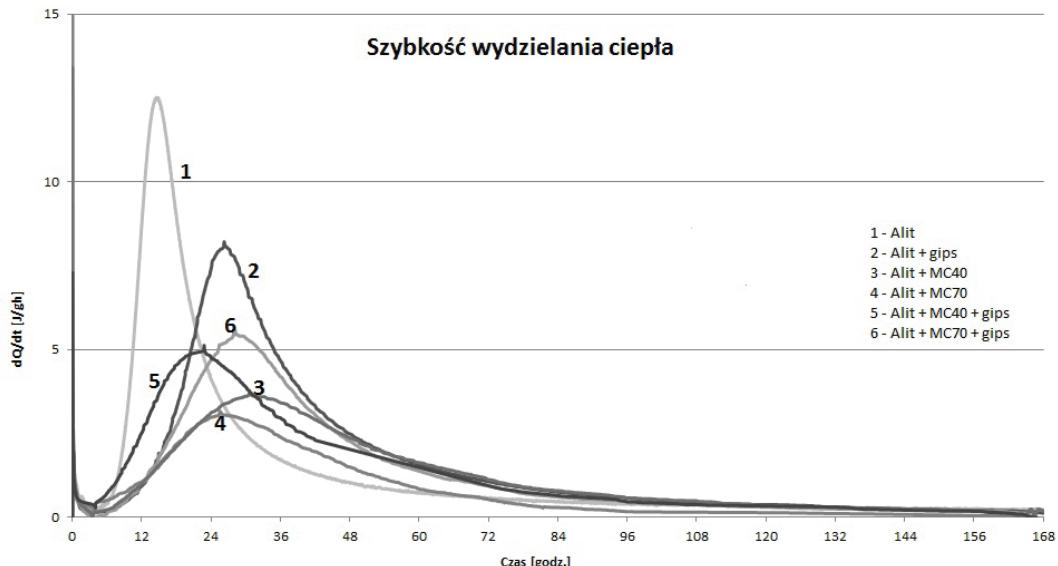
Rys. 11. Mikrostruktura alitu z dodatkiem MC-70 po 168 h hydratacji, duży kryształ gipsu i żel C-S-H

Fig. 11. Microstructure of alite with MC-70 addition after 168 hours of hydration, large gypsum crystal and the C-S-H gel

3. methylcellulose influence is distinctly lower in the case of samples containing gypsum addition,
4. gypsum addition causes the decrease of reaction rate of alite with water.

## Literatura / References

1. Pichniarczyk P., Sobala M., Nosal K., „Wpływ lepkości metylocelulozy na właściwości wybranych materiałów”, „Cement Wapno Beton”, **77**, 359, 2010.
2. Pichniarczyk P., Niziurska M., Nosal K., Wieczorek M., „Wpływ metylocelulozy na mikrostrukturę zapraw gipsowych i cementowych”, Szkło i Ceramika, **3**, 12, 2012.
3. Pichniarczyk P., „Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji glinianu trójwapiennego”, „Cement Wapno Beton”, **80**, 359, 2013.
4. Barret P., Bertrandie D., Menetrier D., 7<sup>th</sup> ICCC Paris t. II, s.261, Paryż 1980
5. Kurdowski W., „Chemia cementu i betonu”, PWN, Warszawa 2000.
6. Jawed I., Skalny J., Young J. F., w „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s. 237, Appl. Science Publ., London 1983.
7. de Jong J. G. M., Stein H. N., Stevels J. M., Journal of Applied Chemistry, **17**, 246, 1967
8. Tadros M. E., Skalny J., Kalyouc R. S., Journal of American Ceramic Society, **59**, 344, 1796
9. Chen J. J., Thomas J. J., Taylor H. F. W., Jennings H. M., Cem. Concr. Res., **34**, 1499, 2004
10. Kondo R., Ueda S., 5<sup>th</sup> ICCC Tokyo, t. II, s. 203 , Tokyo 1968.
11. Nocuń-Wczelik W., Wasąg T., Styczyńska M., Miklaszewski G., Cement Wapno Beton, **76**, 223, 2009.
12. Maki J. 8<sup>th</sup> ICCC Rio de Janeiro, t. I, s. 34, Rio de Janeiro 1986.
13. Guinier A., Regourd M., 5<sup>th</sup> ICCC Tokyo, t. I, s. 1, Tokyo 1968.
14. Menetrier D., Jawed L., Skalny J., Cem. Concr. Res., **10**, 697, 1980.



Rys. 12. Krzywe mikrokalorymetryczna hydratacji alitu z dodatkiem gipsu, MC-40 i MC-70

Fig. 12. Microcalorimetric curves of alite hydration with addition of gypsum, MC-40 and MC-70

- próbek zawierających dodatek gipsu,
4. dodatek gipsu powoduje zmniejszenie szybkości reakcji alitu z wodą.