

Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji cementu

Influence of methylcellulose on the hydration of cement

1. Wstęp

We wcześniejszych pracach autora (1-3) zostały przedstawione wyniki dotyczące wpływu eterów celulozy o różnej lepkości plastycznej na hydratację dwóch głównych faz cementowych – alitu i glinianu trójwapniowego oraz ich mieszaniny.

Badania nad wpływem metylocelulozy na proces hydratacji glinianu trójwapniowego (1) wykazały, że jej dodatek 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 brak było monosiarczanu. Zahamowanie reakcji jonów siarczanowych z C_3A było nieco większe w przypadku metylocelulozy o większej lepkości plastycznej.

Również w badaniach hydratacji krzemianu trójwapniowego* [alitu] (2) dodatek metylocelulozy powodował spadek szybkości reakcji tej fazy 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 stwierdzono wyraźnych różnic we wpływie metylocelulozy o różnej lepkości plastycznej.

Przeprowadzone wcześniej doświadczenia (3) wykazały również, iż dodatek metylocelulozy hamuje proces hydratacji mieszaniny alitu oraz glinianu trójwapniowego. Na dyfraktogramie w pierwszych godzinach hydratacji widoczne były jedynie refleksy alitu, belitu i glinianu trójwapniowego. Słabe refleksy portlandytu wystąpiły dopiero po około 24 godzinach hydratacji, a intensywność pików tej fazy wzrastała wraz z upływem czasu. Po 7 dniach od rozpoczęcia reakcji była jednak wyraźnie mniejsza niż w przypadku próbki nie zawierającej metylocelulozy.

Hydratacja cementu jest procesem bardzo złożonym, co jest zrozumiałe, jeżeli uwzględni się nakładanie się na siebie i wzajemny

*Autor stosuje przyjęty w chemii cementu uproszczony termin „hydratacja”, aczkolwiek krzemian trójwapniowy [a więc i alit] ulega w reakcji z wodą hydrolizie, dając dwa hydraty.

1. Introduction

Results concerning the influence of cellulose ethers of different plastic viscosity on the hydration of two main cement phases – alite and tricalcium aluminate, as well as their mixture, were presented in author's previous papers (1-3).

The study of methylcellulose influence on the hydration of tricalcium aluminate indicated that its addition inhibits C_3A reaction with water (1). Similar effect of that admixture was also observed in the case of C_3A reaction with SO_4^{2-} from gypsum. A lot of gypsum remained in cement paste after 48 hours of hydration. Little quantity of ettringite were formed, while monosulfate was absent. Retardation of reaction of sulfate ions with C_3A was slightly higher in the case of methylcellulose of higher plastic viscosity.

Also in the case of examinations of tricalcium silicate* hydration [alite] (2) the addition of methylcellulose caused retardation of alite reaction with water. In the first hours of alite hydration with MC addition there were no peaks of portlandite in the XRD pattern. In the case of simultaneous gypsum addition the influence of methylcellulose on the alite hydration was significantly weaker. Moreover, no significant differences related to the influence of different plastic viscosity of methylcellulose were observed.

The earlier experiments of the author (3) have also shown that the addition of methylcellulose inhibits the hydration process of alite and its mixture with tricalcium aluminate. In the first hydration hours there were only the peaks of anhydrous clinker phases on the XRD pattern. Weak peaks of portlandite appeared only after around 24 hours of hydration and its intensity was slowly increasing with time. After 7 days from the mixing water addition the rate of reaction was significantly lower than if methylcellulose was not added to the sample.

These experiments confirmed author's experience (4, 5) concerning hardened cement based adhesives, in which high content

*author uses simplified term “hydration” adopted in the chemistry of cement, however, tricalcium silicate [therefore alite] hydrolyzes into two hydrates

wpływ reagujących z wodą różnych faz klinkierowych. Dodatkowo komplikuje obraz poliminerálny skład ziarn cementu (6). Pomimo tego poszczególne fazy klinkierowe zachowują właściwe sobie szybkości reakcji z wodą, a mianowicie najszybciej reaguje glinian trójwapniowy, następnie alit i ferryty a najwolniej belit (7). Procesy hydratacji jednych faz oddziałują jednak na pozostałe, gdyż wiążą się one ze zmianami składu fazy ciekłej lub z adsorpcją produktów żelowych na powierzchni ziarn cementu (7, 8).

Badania te potwierdziły doświadczenia autora (4, 5) dotyczące stwardniałych cementowych zapraw klejowych, w których stwierdzono dużą zawartość nieprzereagowanego gipsu, na skutek powstawania na jego kryształach otoczki metylocelulozy. Przeprowadzone dotychczas badania prostszych układów alitu i C_3A z wodą oraz ocena właściwości stwardniałych zapraw cementowych z różnym dodatkiem metylocelulozy o zróżnicowanej lepkości, wykazały, że proces hydratacji faz cementowych ulega znacznym modyfikacjom. Pomimo bardzo małego dodatku metylocelulozy, wynoszącego około 0,3% masy cementu, zmiany te były bardzo duże. Polegały one przede wszystkim na utrzymywaniu się znacznej zawartości gipsu w zaczynie, praktycznie aż do zakończenia procesu hydratacji (4). Równocześnie mikroanalizy rentgenowskie fazy C-S-H nie wykazywały zawartości jonów siarczanowych i zmniejszoną ilość glinu (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.

Wyjaśnienie przyczyn zmian składu fazowego zaczynu cementowego z dodatkiem metylocelulozy, przede wszystkim zawartości fazy C-S-H ma duże znaczenie, dotyczy bowiem alitu, głównej fazy cementu, sześciokrotnie większej ilościowo od C_3A . Jak wiadomo, to przede wszystkim powstająca w wyniku hydrolizy alitu 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.

Celem prezentowanych w tej pracy badań jest wyjaśnienie wpływu dodatku metylocelulozy na szybkość reakcji cementu z wodą, co stanowi ważne uzupełnienie prac związanych z wpływem tej domieszki na reakcję z wodą glinianu trójwapniowego, alitu oraz mieszaniny tychże faz (1-3).

2. Materiały i metody

Doświadczenia mające na celu wyjaśnienie wpływu metylocelulozy na proces hydratacji cementu przeprowadzono przy zastosowaniu cementu o podwyższonej zawartości siarczanów. Użyto następujące materiały:

- cement portlandzki CEM I 52,5R [tablica 1 i 2]
- hydroksypropylometylocelulozę o lepkości plastycznej 70 Pa·s (MC-70).

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

of unreacted gypsum was found, due to the formation of methylcellulose layer on its crystals. Earlier model tests of one clinker phase hydration (1, 2) and verification of the hardened cement mortars properties (4), with addition of methylcellulose of different viscosity, have shown that the hydration process of cement phases is significantly modified. Despite very little addition of methylcellulose, equal to about 0.3% by mass of cement, the changes were significant. Primarily they concerned significant content of gypsum residue in the paste, practically till the end of the hydration process (4). Simultaneously EDS analyses of C-S-H phase was untypical, without sulfate ions content and very low content of aluminum (5). Probably that also indicates the retardation of monosulfate formation. The paste composition of binder with methylcellulose addition seems to confirm the inhibition of tricalcium aluminate reaction with water.

Explanation of the reason of the change of phase composition of cement paste with methylcellulose addition, and primarily of the content of C-S-H phase, is very important, because it concerns alite, the main phase of cement, which content is about six times higher than C_3A . As it is known, C-S-H phase, formed as a results of alite hydrolysis, has the main effect on the properties of the paste and concrete. Disturbances in the reaction of alite with water and formation of C-S-H are therefore of extreme importance.

The hydration of cement is a very complex process, which is understandable, if overlapping and mutual influence of different clinker phases reacting with water, are taken into consideration. Moreover, polymineral composition of cement grains makes the case even more difficult (6). Despite that individual clinker phases keep their own reaction rate with water, i.e. tricalcium aluminate reacts the fastest, then alite and ferrites while belite the slowest (7), their hydration process influence on the others. It is caused by the changes of the liquid phase composition and with adsorption of gel like products on the cement grains (7, 8).

The goal of the work presented in the paper is to explain the influence of methylcellulose addition on the rate of reaction of cement with water, what is an important completion of the studies concerning the influence of this admixture on the reaction with water of two important clinker phases, mentioned earlier (1-3).

2. Materials and methods

The experiments aiming to explain the influence of methylcellulose on the hydration of cement were performed with cement of slightly increased sulfate content. The following materials have been used:

- Portland cement CEM I 52,5 HSR [Table 1 and 2]
- hydroxypropyl methylcellulose of 70 Pa·s plastic viscosity (MC-70).

The methylcellulose, used in the quantity of 0.3% in the study, is a cellulose ethers without any admixtures. Preparation process of the tested samples is described in the papers 1-3.

Hydration of cement samples without and with MC addition was interrupted after 24 and 168 hours.

Proces przygotowania serii próbek poddanych badaniom był analogiczny jak w pracach 1-3.

Hydratację próbek cementu nie zawierającego dodatku MC jak i z jej dodatkiem przerywano odpowiednio po 24 i 168 godzinach.

Właściwości cementu zastosowanego do badań oznaczono według normy PN-EN 197-1:2012 „Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”. Do oceny wpływu metylowego eteru celulozy na proces hydratacji cementu wykorzystano metodę dyfraktometrii rentgenowskiej oraz elektronicznej mikroskopii skaningowej.

3. Wyniki badań

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono dyfraktogramy zaczynu cementowego bez oraz z dodatkiem metylocelulozy, odpowiednio po 24 i 168 godzinach hydratacji. Hydratacja cementu bez dodatku metylocelulozy przebiega modelowo – towarzyszy jej powstanie znacznych ilości portlandytu oraz, co ważniejsze i bardziej interesujące w kontekście wcześniejszych badań, ettringitu, czemu towarzyszy spadek zawartości gipsu. W przypadku próbki zawierającej dodatek metylocelulozy po 24 godzinach hydratacji nie tylko refleksy portlandytu mają znacznie mniejszą intensywność, lecz także ettringitu, natomiast większą intensywność zachowują piki gipsowe. Świadczy to o znacznie wolniejszym powstawaniu ettringitu w obecności metylocelulozy, w początkowym etapie hydratacji.

Po dłuższym czasie hydratacji różnice w intensywności refleksów portlandytu i ettringitu są znacznie mniejsze, co jest widoczne na rysunku 2. Jedynymi zauważalnymi różnicami są niewielkie zmniejszenia intensywności głównego piku portlandytu oraz ettringitu, w przypadku próbki zawierającej dodatek metylocelulozy, po 168 godzinach hydratacji. Oba świadczą o wolniejszym przebiegu hydratacji w zaczynie zawierającym dodatek metylocelulozy.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTU CEM I 52,5R
PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENT

Właściwość / Property		Wynik oznaczenia Result
Gęstość / Density, g/cm ³		3,14
Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm ² /g		4670
Wodożądność / Water demand, %		30,0
Czas wiązania Setting time, min	Początek Initial	175
	Koniec Final	200
Stąłość objętości / Soundness, mm		1,0
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	po 2 dniach after 2 days	36,3
	po 28 dniach after 28 days	65,1

Properties of cement used in the experiments were determined according to PN-EN 197-1:2012 standard “Cement. Part 1. Composition, specifications and conformity criteria for common cements”. For the examination of the methylcellulose influence on the hydration of cement X-ray diffraction and scanning electron microscopy were applied.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY WG BOGUE'A CEMENTU CEM I 52,5R
CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION [BOGUE] OF PORTLAND CEMENT

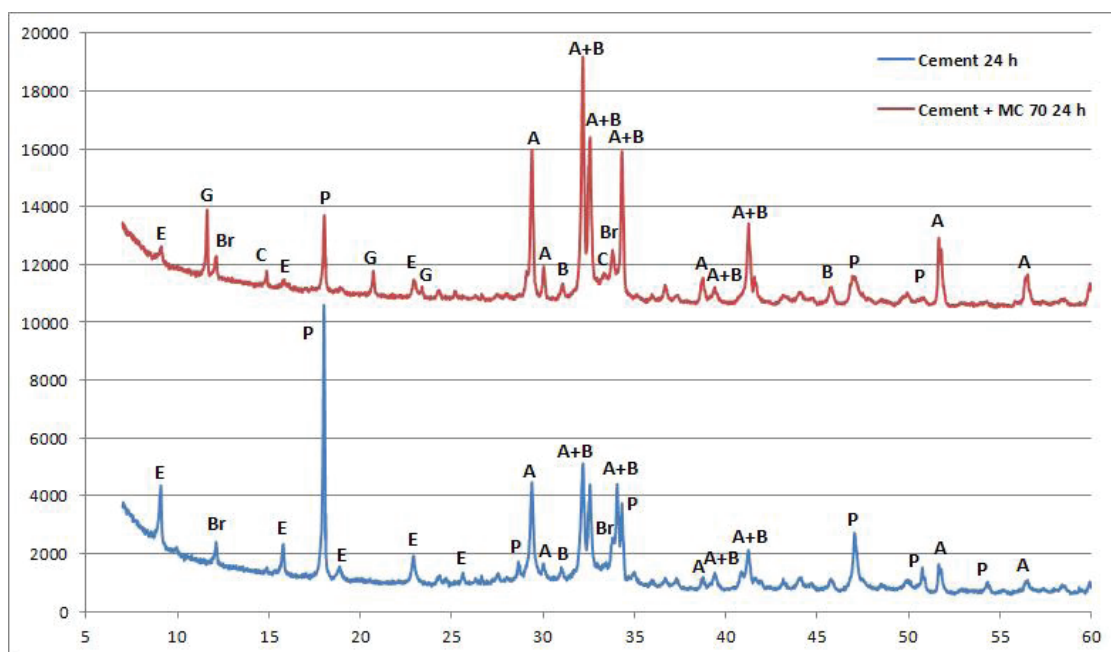
Składnik / Component	Content, %
Strata prażenia / Loss on ignition	1,58
SiO ₂	21,11
Al ₂ O ₃	3,46
Fe ₂ O ₃	4,21
CaO	63,98
MgO	0,78
SO ₃	3,30
Na ₂ O	0,22
K ₂ O	0,36
Na ₂ O _{eq}	0,46
Cl ⁻	0,072
Pozostałość nierozpuszczalna Insoluble residue	0,38
C ₃ S	55
C ₂ S	19
C ₃ A	2
C ₄ AF	13

3. Results

XRD patterns of cement paste without and with methylcellulose addition are presented in Figs. 1 and 2, after 24 and 168 hours, respectively. Hydration of cement without methylcellulose addition is normal with quick formation of high quantity of portlandite and, what is more important in the context of earlier works, of ettringite, that is followed by a decrease of gypsum content. In the case of sample with methylcellulose addition, after 24 hours of hydration not only peaks of portlandite are of significantly lower intensity but also the ettringite ones, however, gypsum peaks is of high intensity. It indicates on significantly slower formation of ettringite in the presence of methylcellulose, in the initial stage of hydration.

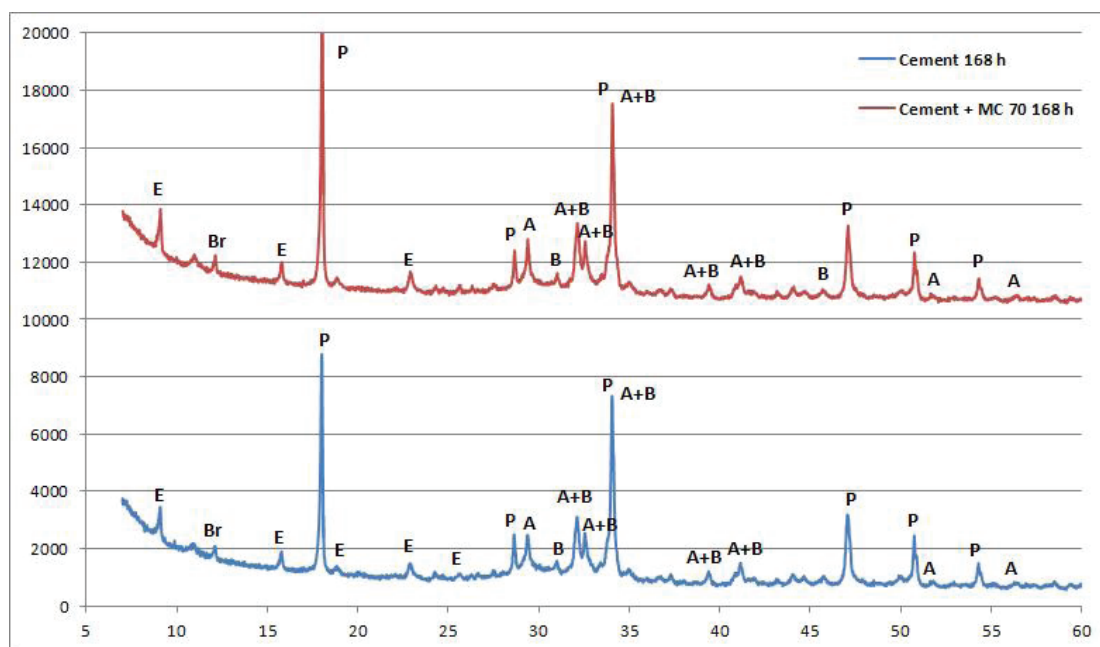
After longer hydration time differences in the intensity of portlandite and ettringite peaks are significantly lower, what is presented in Fig. 2. The only visible differences concern the limited decrease of the main peak intensity of portlandite and ettringite, in the case of sample with methylcellulose addition after 168 hours of hydration. Both indicate the slower hydration in the paste containing methylcellulose.

The examination of the pastes was complemented with microstructure observations under the SEM. Microstructures of pastes



Rys. 1. Rentgenogram zaczynu cementowego (kolor niebieski) oraz zaczynu z cementu z dodatkiem 0,3% MC-70 (kolor czerwony) po 24 godzinach hydratacji. A – alit, B – belit, Br – brownmilleryt, C – C_3A , E – ettringit, G – gips, P – portlandyt

Fig. 1. XRD pattern of cement paste (blue) and cement paste with 0.3% addition of MC-70 (red) after 24 hours of hydration. A – alite, B – belite, Br – brownmillerite, C – C_3A , E – ettringite, G – gypsum, P – portlandite

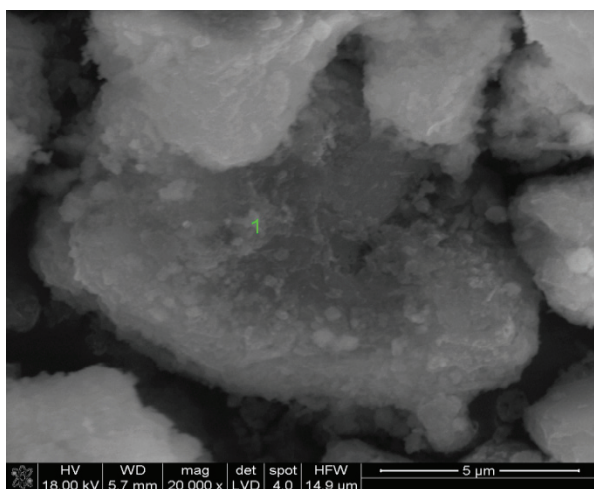


Rys. 2. Rentgenogram zaczynu cementowego (kolor niebieski) oraz zaczynu z dodatkiem 0,3% MC-70 (kolor czerwony) po 168 godzinach hydratacji. Oznaczenia jak na rysunku 1

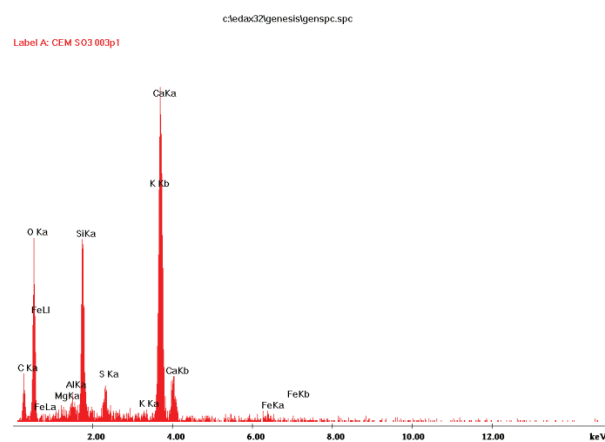
Fig. 2. XRD pattern of cement paste (blue) and cement paste with 0.3% addition of MC-70 (red) after 168 hours of hydration. Designations same as in Fig. 1

Badania rentgenograficzne uzupełniono obserwacjami mikrostruktury próbek zaczynów pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Mikrostruktury zaczynów przedstawiono na rysunkach 3-7. Mikrostruktura zaczynu z cementu z dodatkiem metylcelulozy wykazuje dużą zawartość kryształów gipsu, także o pokroju jaskółczych ogonów. Zawartość gipsu w próbkach zaczynu zgadza się

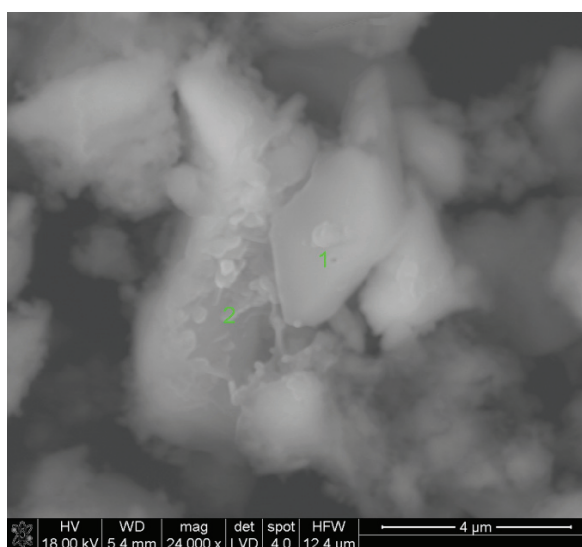
are presented in Figs. 3-7. The microstructure of paste of cement with methylcellulose addition has high content of gypsum crystals, also with the shape of swallowtail. The content of gypsum in the paste samples is consistent with XRD examination [Fig. 1], after 24 hours of hydration.



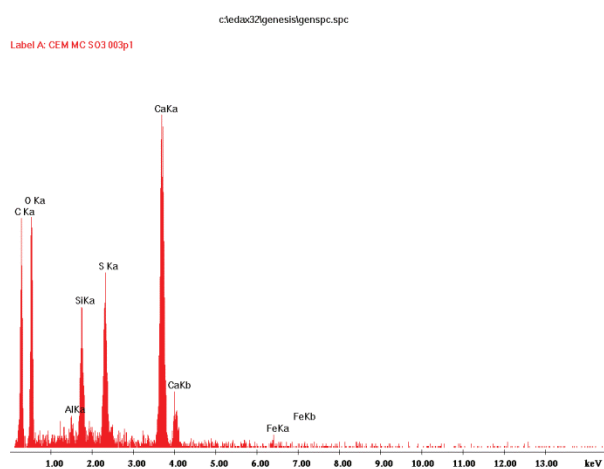
Rys. 3a. Mikrostruktura zaczynu z cementu po 24 godzinach hydratacji
 Fig. 3a. Microstructure of cement paste after 24 hours of hydration



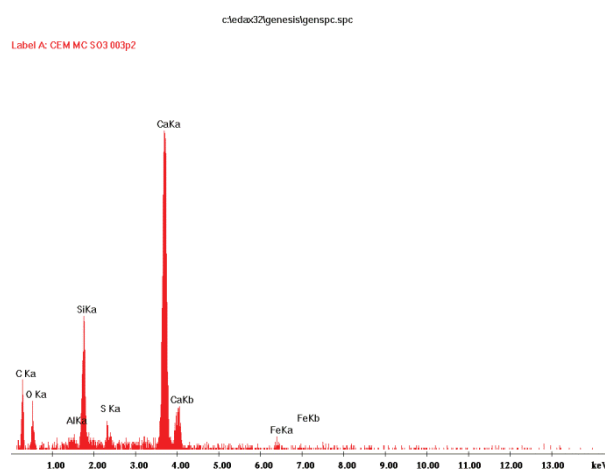
Rys. 3b. Mikroanaliza rentgenowska fazy C-S-H, punkt 1
 Fig. 3b. EDS analysis of C-S-H phase, point 1



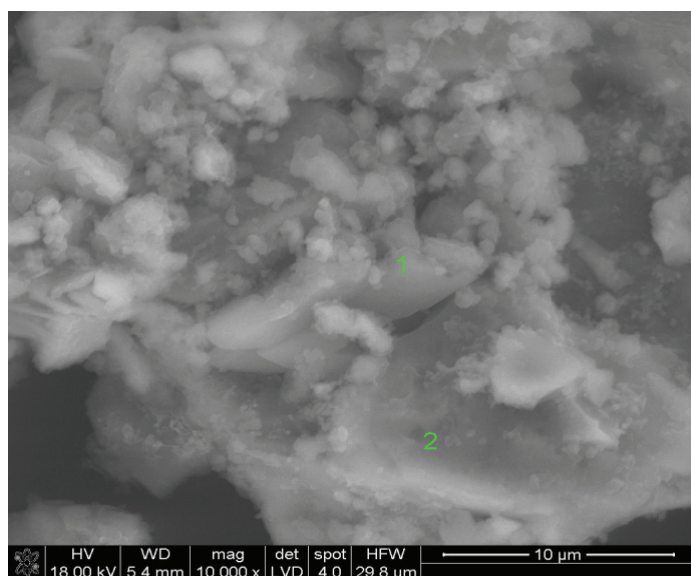
Rys. 4. Mikrostruktura zaczynu z cementu z dodatkiem 0,3 % MC-70 po 24 godzinach hydratacji; widoczny kryształ gipsu, punkt 1, w punkcie 2 faza C-S-H o nietypowo małej zawartości glinu i siarki rysunek 5b
 Fig. 4. Microstructure of cement paste with 0.3% addition of MC-70 after 24 hours of hydration; gypsum crystal marked 1, and C-S-H phase point 2, of unusual low content of aluminum and sulfur Fig. 5b



Rys. 5a. Mikroanaliza rentgenowska gipsu, pkt 1
 Fig. 5a. EDS analysis of gypsum, point 1



Rys. 5b. Mikroanaliza rentgenowska C-S-H, pkt 2
 Fig. 5b. EDS analysis of C-S-H, point 2



Rys. 6. Mikrostruktura zaczynu z cementu z dodatkiem 0,3 % MC-70 po 24 godzinach hydratacji, liczne kryształy gipsu

Fig. 6. Microstructure of cement paste with 0.3% addition of MC-70 after 24 hours of hydration, numerous gypsum crystals

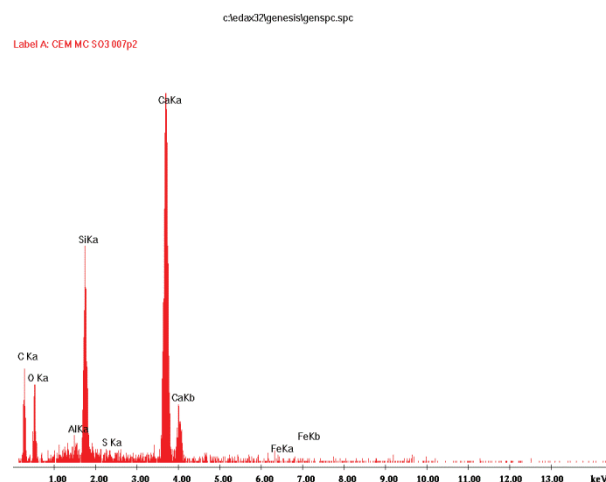
dobrze z badaniami rentgenograficznymi [rysunek 1], w których ustalono sporą zawartość tej fazy w zaczynie po 24 godzinach hydratacji.

Jak wykazały mikroanalizy fazy C-S-H w zaczynie z dodatkiem metylocelulozy zawiera ona bardzo małą zawartość glinu [szczególnie w próbce pokazanej na rysunku 5b w punkcie 2] i siarki [szczególnie w próbce pokazanej na rysunku 6 w punkcie 2, mikroanaliza na rysunku 7]. Świadczy to o braku monosiarczanu, który tworząc nanomieszaninę z fazą C-S-H, powoduje sporą zawartość glinu i siarki w klasycznej fazie C-S-H [rysunek 3b]. A więc dodatek metylocelulozy nie tylko hamuje reakcję fazy C_3A z jonami siarczanowymi z utworzeniem ettringitu, lecz także monosiarczanu (8). Przyczyną tego działania metylocelulozy jest prawdopodobnie, jak to wyjaśniono w poprzednich pracach, powstawanie otoczki tej domieszki na kryształach gipsu (1, 3). Świadczy o tym także opóźniające działanie metylocelulozy na wiązanie gipsu (5).

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. dodatek metylocelulozy ma duży wpływ na przebieg hydratacji cementu w początkowych godzinach hydratacji, natomiast po dłuższym okresie wpływ ten praktycznie zanika,
2. zarówno wyniki rentgenograficzne jak i obserwacje mikrostruktury pod mikroskopem elektronowym potwierdzają obecność gipsu po 24 godzinach hydratacji cementu z dodatkiem metylocelulozy,
3. dodatek metylocelulozy nie tylko hamuje powstawanie ettringitu lecz także monosiarczanu,



Rys. 7. Mikroanaliza rentgenowska C-S-H, punkt 2 z rys. 6

Fig. 7. EDS analysis of C-S-H, point 2 in Fig. 6

As the EDS analyses of C-S-H [Figs. 5b and 7] in the paste with methylcellulose addition is showing, this phase has very low aluminum content [especially in the phase presented in Fig. 5b, point 2] and sulfur [especially in the phase presented in Fig. 7]. It is the confirmation that there is no monosulphate in this sample, because C-S-H phase is forming the nano-mixture with monosulphate (8), which is increasing the content of aluminum and sulfur in classical C-S-H phase [Fig. 3b]. Thus methylcellulose addition inhibits not only the reaction of C_3A phase with sulfate ions with formation of ettringite but also monosulphate (8). Formation of a layer of that admixture on the gypsum crystals is probably a reason of such methylcellulose effect, as it was explained in previous investigations (1-3). It is also confirmed by a retardation effect of methylcellulose on the setting of gypsum (5).

4. Conclusions

On the basis of the experimental results the following conclusions can be drawn:

1. the addition of methylcellulose has a significant influence on the early hydration of cement, however, that effect practically disappears after longer period,
2. both the XRD results as well as microstructure observations under the SEM confirm the presence of gypsum after 24 hours of cement hydration, in the paste with methylcellulose addition,
3. the addition of methylcellulose inhibits not only the formation of ettringite but also the formation of monosulphate,
4. the results confirm author's earlier works concerning hydration of the main cement phases in the presence of methylcellulose.

4. powyższe obserwacje potwierdzają wcześniejsze badania autora dotyczące hydratacji podstawowych faz cementowych w obecności metylocelulozy.

Literatura / References

1. P. Pichniarczyk, Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji glinianu trójwapniowego, *Cement Wapno Beton*, **80**, 2, 65 (2013).
2. P. Pichniarczyk, Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji alitu, *Cement Wapno Beton*, **80**, 4, 245 (2013).
3. P. Pichniarczyk, Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji mieszaniny alitu i glinianu trójwapniowego, *Cement, Wapno, Beton*, **81**, 6, 405 (2014).
4. P. Pichniarczyk, M. Sobala, K. Nosal, Wpływ metylocelulozy na właściwości klejowych zapraw cementowych, *Cement Wapno Beton*, **77**, 6, 359 (2010).
5. P. Pichniarczyk, M. Niziurska, Properties of ceramic tile adhesives modified by different viscosity hydroxypropyl methylcellulose, *Constr. Build. Mat.*, **77**, 227 (2015).
6. I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, w *Structure and Performance of Cements* (red. P. Barnes), s. 237, Appl. Science Publ., London 1983.
7. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa 2000.
8. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London 1990.