

Wpływ hydroksyetylometylocelulozy (HEMC) na przebieg procesu krystalizacji gipsu

Influence of hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC) on the gypsum crystallization process

mgr inż. Małgorzata Brych-Dobrowolska (ORCID: 0000-0002-7291-5299), dr hab. inż. Karol Prałat (ORCID: 0000-0001-5116-0379), dr inż. Justyna Ciemnicka (ORCID: 0000-0002-9022-7545), dr inż. Artur Koper (ORCID: 0000-0003-4922-0816), Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska w Płocku

DOI 10.5604/01.3001.0053.8505

Streszczenie: Wykazano, iż dodatek polimeru wpływa na właściwości gipsu. Jego dodatek wydłuża proces krystalizacji. Na podstawie równania Avramiego zaobserwowano dwa obszary wczesnego i późnego stadium krystalizacji gipsu. Uzyskane różne wartości parametru kinetycznego n -tego równania, wskazują na różny mechanizm wzrostu kryształów. Wraz ze wzrostem zawartości polimeru zauważono obniżenie wartości parametru K , co potwierdza, że HEMC zaburza nukleację i krystalizację gipsu.

Słowa kluczowe: modyfikacja gipsu, hydratacja, równanie Avramiego, krystalizacja gipsu.

Abstract: It was shown that the addition of polymer affects the properties of gypsum. Its addition prolongs the crystallization process. Based on the Avrami equation, two areas of early and late gypsum crystallization were observed. The obtained different values of the kinetic parameter n of this equation indicate a different crystal growth mechanism. With the increase in the polymer content, a decrease in the value of the K parameter was observed, which confirms that HEMC interferes with the nucleation and crystallization of gypsum.

Keywords: gypsum modification, hydration, Avrami equation, gypsum crystallization.

1. Wprowadzenie

Gips jest dwuwodzianem siarczanu wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), który występuje w wielu regionach świata. Ma on bardzo szerokie zastosowanie, a dodatkowo ma cechę pożądaną w dzisiejszych czasach. Jest bezpiecznym, użytecznym i przyjaznym dla środowiska materiałem [1, 2].

Gips jest materiałem szeroko stosowanym w budownictwie i innych gałęziach przemysłu. Dzięki jego specyficznym właściwościom poddawany jest licznym modyfikacjom, które mają na celu dostosowanie jego parametrów do oczekiwań.

2. Zastosowanie gipsu

Zastosowane modyfikacje gipsów zmieniają właściwości cieplne kompozytów. Wszelkie zmiany wpływają na jego użyteczne właściwości i zastosowanie. Wpływ różnych mikro- i nanododatków na właściwości cieplne gipsów, takich jak przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe, ciepło hydratacji nie jest obecnie dobrze poznany. Znajomość tych parametrów w wielu materiałach budowlanych jest bardzo ważna w praktyce inżynierskiej i badaniach eksperymentalnych. Gips modyfikowany jest różnymi dodatkami chemicznymi, które mogą powodować różnice we właściwościach

kompozytów. Najczęściej są to: włókna celulozowe i włókna szklane, wermikulit, aerozele, środki redukujące wodę, polimery i kopolimery, mikrosfery, które mogą działać jak przyspieszacze lub opóźniacze [3–7].

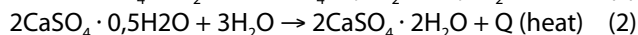
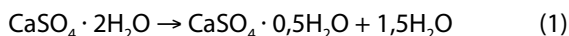
Działanie takie ma podwójne zalety, gdyż oprócz poprawy izolacyjności kompozytu budowlanego umożliwi również bardzo często wbudowanie w strukturę materiału odpadów przemysłowych takich jak: popiół lotny, mikrosfery, stłuczkę ceramiczną, gips sztuczny otrzymany w procesie odsiarczania spalin [8–14].

W dzisiejszych czasach bardzo szybkie tempo wykonywania prac budowlanych związanych z zastosowaniem betonów i gipsów pokazało bardzo duże problemy praktyczne. Proces dojrzewania tych materiałów jest wynikiem egzotermicznego procesu hydratacji. Wydzielające się ciepło podczas hydratacji podnosi temperaturę mieszanki, tym bardziej im trudniejsze jest odprowadzanie tego ciepła na zewnątrz. W skrajnych przypadkach może to doprowadzić do bardzo dużego podgrzania dojrzewających mas budowlanych. Naprężenia termiczne mogą być przyczyną pęknięć lub rys. Odprowadzanie ciepła hydratacji jest tym trudniejsze, im większe są rozmiary elementów budowlanych. Niebezpieczeństwo uszkodzeń na skutek naprężeń termicznych jest ważną tematyką, która jest często podejmowana [15, 16]. Niezbędne jest zatem określenie ciepła hydratacji materiałów

budowlanych, szczególnie innowacyjnych kompozytów budowlanych, bazujących na domieszce do ich składu mikro- i nanododatków w tym polimerów.

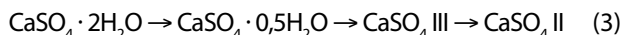
3. Proces hydratacji gipsu

Dwuwodny siarczan wapnia wykazuje szczególną zdolność do utraty i odzyskiwania wody w wyniku krystalizacji. Podczas procesu kalcynacji pod wpływem podwyższonej temperatury traci 3/4 wody z powodu dehydratacji i zmienia się w półwodny siarczan wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), jak pokazano w reakcji (1). Jednak w kontakcie z wodą półwodny substrat nawadnia się z powrotem do postaci dihydratu, wydzielając znaczące ilości ciepła, jak pokazano w reakcji (2):



Możliwe procesy dehydratacji oraz hydratacji gipsów, wraz z wykazanymi temperaturami przemian i wartościami wydzielającego się ciepła przedstawiono na rysunku 1. Hydratacja faz siarczanów gipsu jest procesem odwrotnym w stosunku do dehydratacji. Ilość wydzielającego się ciepła oraz mechanizm wiązania zależy między innymi od odmiany α lub β stosowanego gipsu. Uchwycenie efektów cieplnych w układzie $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ oraz opis modelu procesu jest bardzo trudnym zadaniem. Wpływ metody prażenia (kalcynacji) dwuwodnego siarczanu wapnia oraz wartość temperatury tego procesu, na późniejszy etap hydratacji spoiwa gipsowego, nie pozostaje również bez znaczenia. Udokumentowano, że procesowi dehydratacji, od fazy dihydratu do fazy anhydrytu II, towarzyszą istotne zmiany

struktury krystalicznej (reakcja 3) oraz duże zmiany gęstości odpowiednio od $2,31 \text{ g/cm}^3$ do $2,98 \text{ g/cm}^3$ [17]:



struktura: jednoskośna jednoskośna pseudoheksagonalna ortorombowa

Autorzy prac [18, 19] dokonali zestawienia, w których opisane zostały pierwsze badania związane z uwodnieniem gipsu. Już na przełomie osiemnastego i dziewiętnastego wieku Lavoisier oraz Le Chatelier próbowali wyjaśnić mechanizm hydratacji gipsu, tłumacząc go teorią krystalizacji, która jest aktualna do dzisiaj. Zakłada ona trzy podstawowe etapy. Pierwszym z nich jest zjawisko rozpuszczania, kiedy kryształy półwodzianu, po wymieszaniu z wodą rozpuszczają się uzyskując nasycony roztwór jonów Ca^{2+} oraz SO_4^{2-} . W drugim etapie z nasyconego roztworu krystalizują kryształy dihydratu w postaci igieł. Podczas ostatniego etapu zauważyć można zjawisko utwardzania mechanicznego, spowodowane zwiększonymi stężeniami kryształów. Pojawiają się pierwsze punkty zarodkowania, tworząc drobne kryształy dihydratu. Kryształy dwuwodzianu są mniej rozpuszczalne niż półwodzian. Gromadzą się one w próbce aż do osiągnięcia krytycznej ich liczby, rozpoczynając wówczas proces wiązania. Środowisko reakcji nasycy się kryształami, stając się twardym materiałem o dużej odporności mechanicznej. Teoria krystalizacji akceptowana jest przez wielu autorów do wyjaśnienia mechanizmu hydratacji gipsu [19–22]. Można wyróżnić etapy hydratacji w czasie, wykazując trzy zasadnicze okresy tego procesu: czas indukcji, okres przyspieszania i okres zwalniania.

Warunki wzrostu kryształów bezpośrednio wpływają na właściwości fizyczne i mechaniczne produktów gipsowych, które muszą spełniać standardowe wymagania rynkowe pod względem wielu właściwości. Ilość wody w zaczynie, obecność zanieczyszczeń oraz stosowanie dodatków w tym polimerów, może zakłócać wzrost kryształów i modyfikować właściwości mechaniczne produktów. Urabialność produktu zwiększa się poprzez zwiększenie stosunku wody do gipsu, co z kolei skutkuje zmniejszoną wytrzymałością mechaniczną. Stosowane mikrododatki (polimery, aerozele, mikrosfery) powodują zmniejszenie przewodnictwa cieplnego otrzymanych kompozytów [23], powodując pogorszenie urabialności i konsystencji. W obecnych czasach dużym wyzwaniem dla budowlanej technologii materiałowej jest bardzo często uzyskanie zaczynów gipsowych o przeciwstawnych właściwościach: odpowiednia konsystencja, odpowiedni czas wiązania, niska przewodność cieplna i dobra wytrzymałość mechaniczna utwardzonego elementu. Często nie mogąc otrzymać produktu o wszystkich optymalnych właściwościach, dokonuje się w budownictwie kompromisu pomiędzy pożądanymi cechami, otrzymując ulepszoną jedną z nich kosztem innej. Dlatego też autorzy zajmują się modyfikacją właściwości gipsu z różnego rodzaju dodatkami. W prezentowanych badaniach zastosowano polimer hydroksyetylometylocelulozę (HEMC) w różnych ilościach,

Dehydratacja	Dehydration	Hydratacja	Hydratation
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
97°C	45°C		
-99,65 J/g	-111,79 J/g	118,07 J/g (126,40 J/g)	75,15 J/g (141,51 J/g)
α	β	α	β
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
100°C	107°C		
-53,03 J/g (-49,82 J/g)	-75,15 J/g (-63,60 J/g)	63,18 J/g	80,39 J/g
α	β	α	β
$\text{CaSO}_4 \text{ III}$	$\text{CaSO}_4 \text{ III}$	$\text{CaSO}_4 \text{ III}$	$\text{CaSO}_4 \text{ III}$
177°C	400°C		
+65,10 J/g (+54,01 J/g)	+97,97 J/g (77,46 J/g)	123,93 J/g	
α	β		
$\text{CaSO}_4 \text{ II}$	$\text{CaSO}_4 \text{ II}$	$\text{CaSO}_4 \text{ II}$	$\text{CaSO}_4 \text{ II}$
1180°C			
$\text{CaSO}_4 \text{ I} + \text{CaO}$		przy chłodz. poniżej 1150°C with cooling below 1150°C	CaSO_4

Rys. 1. Możliwe przemiany dehydratacji oraz hydratacji gipsu [17]

w zakresie od 1% do 3% w stosunku do gipsu, otrzymując innowacyjny materiał o nieznanymi właściwościami. Do wykonania próbek wykorzystano wodę destylowaną, którą dodawano do przygotowanej wcześniej mieszaniny suchych składników gipsu oraz polimeru, zawsze utrzymując stały stosunek wody do gipsu wynoszący 0,75.

4. Proces krystalizacji gipsu

Podczas procesu krystalizacji gipsu wyróżniamy trzy jego etapy: zarodkowanie, przyspieszanie i zwalnianie. W tym czasie można zauważyć szerokie zmiany właściwości próbek, które są związane z postępującym procesem hydratacji w tym zmieniającym się ciepłem hydratacji, czasem wiązania oraz udziałem objętościowym fazy. Obserwacje doświadczeń sugerują, że tworzenie uwodnionego produktu gipsowego jest procesem kontrolującym szybkość na wczesnych etapach [24]. Na tej podstawie Avrami i inni [25, 26] opracowali model kinetyki hydratacji w oparciu o zjawiska zarodkowania i wzrostu. Oprócz wspomnianych prac Avramiego, również Johnos i Mehl [27] oraz Kołomogorow [28] pracowali nad zjawiskiem wiązania gipsów. Wszyscy zaproponowali proste, ale szeroko stosowane równanie, które wyprowadza się przy założeniu, że zmienia się objętość zmieniającej się cieczy na kryształ. Opis matematycznego prawa Avramiego jest następujący (4):

$$X(t) = 1 - e^{(-Kt^n)} \quad (4)$$

gdzie:

$X(t)$ – ułamek objętościowy fazy krystalicznej, która ulega przemianom w czasie t ,

K – połączona stała szybkości, która obejmuje tempo wzrostu i zarodkowania,

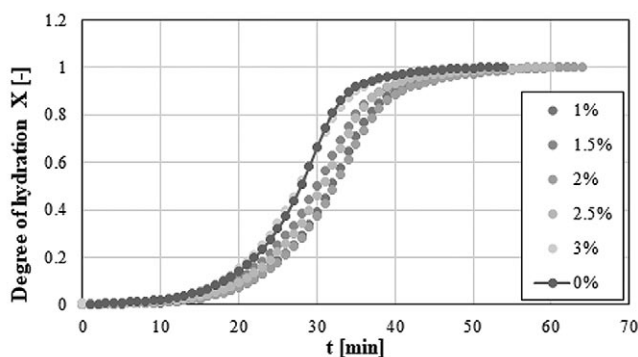
n – parametr zależny od mechanizmu i wymiarowości wzrostu. Powszechnie przyjmuje się, że uwodnienie jest dyfuzją kontrolowaną przez szybkość, z jaką reagenty mogą dyfundować przez nanoporowatą warstwę produktu hydratacji wokół pozostałych niewodnionych cząstek gipsu. Punkt, w którym proces hydratacji odchodzi od zarodkowania i wzrostu, nie jest dobrze ustalony, ale jest ważnym aspektem procesu hydratacji. Coraz częstsze stosowanie domieszek mineralnych lub polimerowych w materiałach gipsowych prowadzi do pytania, w jaki sposób domieszki te mogą wpływać na szybkość hydratacji, zwłaszcza we wczesnych stadiach [29].

Wykresy stopnia hydratacji/krystalizacji X w funkcji czasu przedstawia rysunek 2. Wyniki związane z obserwacją stopnia hydratacji potwierdzają fakt, że dodatek polimeru powoduje spowolnienie procesu krystalizacji gipsu. Na rysunku połączone punkty przedstawiają wykres zmieniającego się stopnia hydratacji próbki wzorcowej. Wyraźnie widoczny jest efekt spowolnienia procesu wydzielania ciepła modyfikowanych gipsów z domieszką HEMC, w wyniku czego następuje przesunięcie w czasie. Ten ważny i korzystny efekt oddziaływania dodatku polimeru może ograniczać znaczenie oddziaływania twardniejącego gipsu w większych

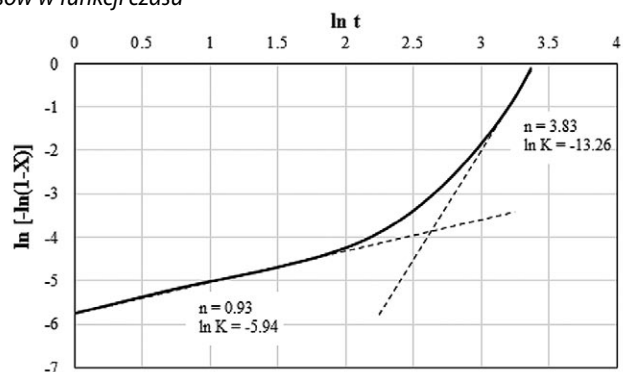
konstrukcjach budowlanych. Takie działanie polimeru powinno zahamować zarysowania i pęknięcia materiałów gipsowych w praktyce budowlanej. Odprowadzanie ciepła hydratacji jest tym trudniejsze, im większe są rozmiary gipsowych elementów, a więc niebezpieczeństwo uszkodzeń na skutek naprężeń termicznych jest tym większe, im bardziej masywna jest konstrukcja budowlana. Wykres $\ln[-\ln(1-X)]$ w funkcji $\ln t$, otrzymany zgodnie z równaniem Avramiego pokazuje natomiast rysunek 3.

Przedstawiony wykres na rysunku 3 nie jest funkcją liniową, zatem parametry kinetyczne K oraz n są zależne od czasu. Podczas procesu wyróżniamy dwa okresy: wczesnego i późnego stadium krystalizacji. W obu zakresach mamy do czynienia z różnym tempem wzrostu kryształów w czasie i zmianami zarodkowania. Wykorzystując aproksymację liniową obliczono wartości $\ln K$ oraz n dla dwóch zakresów krystalizacji (rys. 3). Zauważono wzrost wykładnika Avramiego n od wartości 0,93 do 3,83 wraz ze wzrostem udziału objętościowego fazy krystalicznej. Wartości stałej kinetycznej zmieniają się w odwrotnym kierunku od $K = 2,62 \cdot 10^{-3} s^{-n}$ ($\ln K = -5,94$) do $K = 1,74 \cdot 10^{-7} s^{-n}$ ($\ln K = -13,26$). Wartości parametrów kinetycznych gipsów modyfikowanych różnymi ilościami polimeru zamieszczono w tabeli 5.

Jak wspomniano, współczynnik n opisuje mechanizm wzrostu kryształów. We wczesnym okresie krystalizacji przyjmuje on wartości od 0,93 (dla próby wzorcowej) do 1,51 (dla próby z dodatkiem 3% polimeru). Wartości z takiego zakresu



Rys. 2. Wykres zależności stopnia hydratacji modyfikowanych gipsów w funkcji czasu



Rys. 3. Wykres Avramiego próbki wzorcowej, z przedstawionymi wartościami n oraz $\ln K$ dla dwóch obszarów: wczesnego i późnego stadium krystalizacji

Tabela 1. Wartości parametrów n oraz K równania Avramiego, gipsów modyfikowanych różną ilością polimeru HEMC

Ilość polimeru [%]	Wczesny zakres krystalizacji			Późny okres krystalizacji		
	n [-]	$\ln K$	$K [s^{-n}]$	n	$\ln K$	$K [s^{-n}]$
0	0,93	-5,94	$2,62 \cdot 10^{-3}$	3,83	-13,26	$1,74 \cdot 10^{-6}$
1	1,48	-7,83	$3,99 \cdot 10^{-4}$	4,12	-14,77	$3,85 \cdot 10^{-7}$
1,5	1,22	-6,86	$1,05 \cdot 10^{-3}$	3,91	-13,70	$1,12 \cdot 10^{-6}$
2	1,01	-6,66	$1,28 \cdot 10^{-3}$	4,01	-14,43	$5,41 \cdot 10^{-7}$
2,5	0,97	-6,32	$1,80 \cdot 10^{-3}$	4,10	-14,42	$5,46 \cdot 10^{-7}$
3	1,51	-7,20	$7,46 \cdot 10^{-4}$	4,11	-13,95	$8,74 \cdot 10^{-7}$

(bliskie jedności) oznaczają jednowymiarowy wzrost kryształów gipsu. Dodatek polimeru spowodował wzrost parametru n we wszystkich przypadkach. Nie ma jednakże jednoznacznej korelacji pomiędzy ilością zastosowanego polimeru a wartością parametru n . Rozbieżności mogą wynikać ze spontanicznego i chaotycznego charakteru procesu w początkowej jego fazie. W późnym okresie krystalizacji parametr n uzyskuje wartości bliskie 4. Taka wysoka wartość wykładnika Avramiego na tym etapie może powodować trójwymiarowy wzrost kryształów, niejednorodny rozkład zarodków oraz wielokrotne ich powstawanie w określonych jądrach krystalizacji gipsu, co również zauważają autorzy publikacji [29]. W tym okresie krystalizacji zawartość polimeru nie wpłynęła znacząco na wartość parametru n . Zauważono również, że zwiększająca się zawartość domieszki polimerowej powoduje zmniejszenie wartości stałej K . Uzyskane wyniki potwierdzają, że HEMC jest skutecznym środkiem zaburzającym nukleację i krystalizację gipsu. Efekt opóźnienia maksymalnego uwodnienia i krystalizacji gipsu jest pożądany w niektórych konkretnych zastosowaniach budowlanych jak tynkowanie z wykorzystaniem zapraw gipsowych.

5. Podsumowanie

Na podstawie równania Avramiego (rys. 3) zaobserwowano dwa obszary wczesnego i późnego stadium krystalizacji. Uzyskane różne wartości parametru kinetycznego n równania Avramiego wskazują na różny mechanizm wzrostu kryształów. Wraz ze wzrostem zawartości polimeru zauważono obniżenie wartości parametru K co potwierdza, że HEMC zaburza krystalizację gipsu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Prałat K. i inni., Influence of selected micro additives on thermal conductivity and surface microstructure of modified gypsum, *Acta Scientiarum Polonorum. Architectura* 18(1)2019, str. 69–75
- [2] Ciemnicka J., Jaskulski R., Kubissa W., Prałat K., Influence of selected micro additives content on thermal properties of gypsum, *Architecture Civil Engineering Environment* 12/2019, str. 69–79
- [3] Arikan M., Sobolev K., The optimization of a gypsum-based composite material, *Cement and Concrete Research* 32(11)2002, str. 1725–1728
- [4] Khali A. A., Tawfik A., Hegazy A. A., El-Shahat M. F., Effect of different modes of silica on the physical and mechanical properties of plaster composites, *Journal of Materials in Civil Engineering* 63(2013), str. 529–537

- [5] Garbalińska H., Strzałkowski J., Thermal and strength properties of lightweight concretes with the addition of aerogel particles, *Adv. Cem. Res.* 28(9)2016, str. 567–575, <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00032>
- [6] Maghsoudi K., Motahari S., Mechanical, thermal, and hydrophobic properties of silica aerogel epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science* 135(3) 2018, str. 45706–45714
- [7] Chen J. J., Ng P. L., Li L. G., Kwan A. K. H., Production of high-performance concrete by addition of fly ash microsphere and condensed silica fume, *Procedia Eng.* 172 (2017), str. 165–171
- [8] Sikora K. S., Klemm A. J., Effect of Superabsorbent Polymers on Workability and Hydration Process in Fly Ash Cementitious Composites, *Journal of Materials in Civil Engineering* 27(2015), 4014170
- [9] Schiavoni S., D'Alessandro F., Bianchi F., Asdrubali F., Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62(2016)
- [10] Tounchuen K., Umponpanarat P., Buggakupta W., Panpa W., Effects of Diatomite and Glass Cullet in the Waste-based Gypsum Building Materials, *Key Engineering Materials* 545, March 2013, str. 122–128
- [11] Ayala Valderrama D. M., Gomez Cuaspuud J. A., Roether J. A., Boccaccini A. R., Development and characterization of glass-ceramics from combinations of slag, fly ash, and glass cullet without adding nucleating agents, *Materials* 12(12)2019, str. 2032
- [12] Walczak P., Małolepszy, Reben M., Rzepa K., Mechanical properties of concrete mortar based on mixture of CRT glass cullet and fluidized fly ash, *Procedia Engineering* 108(2015), str. 453–458
- [13] Galos K. A., Smakowski T. S., Szluga J., Flue-gas desulphurisation products from Polish coal-fired power-plants, *Appl. Energy* 75, 3–4/2003, str. 257–265
- [14] Guo X. L., Shi H. S., Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete, *Construction and Building Materials* 22(7)2008, str. 1471–1476
- [15] Monzón M. D. et al., Process and material behavior modeling for a new design of micro-additive fused deposition, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 67, 9–12/2013, str. 2717–2726
- [16] Shui Z. H., Zhang R., Chen W., Xuan D. X., Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste, *Construction and Building Materials* 24(9)2010, str. 1761–1767
- [17] Kurdowski W., *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Science & Business, 2014
- [18] Karni J., Karni E., Gypsum in construction: Origin and properties, *Materials and Structures* 28(2)1995, str. 92–100
- [19] Baltar L. M., Baltar C.A. M., Benachour M., Effect of carboxymethylcellulose on gypsum re-hydration process, *International Journal of Mineral Processing* 125(2013), str. 5–9
- [20] Antunes R. P., Estudo da influência da cal hidratada nas pastas de gesso. 145 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo 1999
- [21] Hincapie A. M., Cincotto M. A., Efeito de retardadores de pega no mecanismo de hidratação e na microestrutura do gesso de construção, *Ambiente Construído* 1.2 (1997), str. 7–16
- [22] Singh N. B., Middendorf B., Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53, 1/2007, str. 57–77
- [23] Heim D., Mrowiec A., Prałat K., Mucha M., Influence of Tylose MH1000 Content on Gypsum Thermal Conductivity, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(3)2018, str. 4018002
- [24] Lewry A. J., Williamson J., The setting of gypsum plaster part 1: the hydration of sulphate hemihydrate, *Journal of Materials Science* 29(20)1994, str. 5279–5284
- [25] Avrami M., Kinetics of phase change, *Journal of Chemical Physics*, 7/1939, str. 1103–1112
- [26] Avrami M., Kinetics of phase change, *Journal of Chemical Physics*, 7/1940, 1212–1224
- [27] Johnson W. A., Mehl R. F., Reaction kinetics in process of nucleation and growth, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 135, 1939, str. 416
- [28] Kolmogorov A. N., A statistical theory of the recrystallization of metals, *Applied Mathematics* 1/1937, str. 255
- [29] Mróz P., Mucha M., Hydroxyethyl methyl cellulose as a modifier of gypsum properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 134(2018), str. 1083–1089