

Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement – Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

erstellt von

Christiane Rößler

am F.A. Finger Institut für Baustoffkunde
(Fakultät Bauingenieurwesen, Bauhaus-Universität Weimar)

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark (Weimar)

Prof. Dr. rer. nat. J. Plank (Garching)

Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter (Clausthal-Zellerfeld)

Die öffentliche Disputation der Arbeit fand am 23. 11. 2006 in Weimar statt.

Dank

Herzlich bedanken möchte mich bei Prof. Dr. Ing.-habil. J. Stark und Dr. B. Möser für die Möglichkeit der Durchführung und die Unterstützung bei der Zusammenstellung der vorliegenden Dissertation.

Für die freundliche Hilfe bei den Untersuchungen sowie die vielfältigen, interessanten fachlichen Diskussionen möchte ich allen Mitarbeitern am F. A. Finger Institut für Baustoffkunde danken.

Besonders gefreut und ermuntert hat mich auch die rege Anteilnahme meiner Familie und Freunde an dieser Arbeit.

Weimar, April 2006

Christiane Rößler

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	3
Zusammenfassung	5
Einleitung	9
1 Der Einfluss verschiedener Hydratationsprodukte auf die Fließfähigkeit von Zementleim und Beton	11
1.1 Einleitung	11
1.2 Materialien	13
1.3 Methoden	13
1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	13
1.3.2 Röntgenphasenanalyse	14
1.3.3 Bestimmung der Fließfähigkeit	15
1.3.4 Spezifische Zementoberfläche	16
1.3.5 Analyse der Zementleimporenlösung	16
1.4 Ergebnisse	17
1.4.1 Der Einfluss von Kaliumsulfat auf die Fließfähigkeit und Mikrostruktur von Zementleimen	17
1.4.2 Der Einfluss des Kaliumsulfatgehaltes auf die Fließfähigkeit von Beton	19
1.4.3 Der Einfluss von Natriumsulfat auf die Fließfähigkeit von Zementleim	20
1.4.4 Vergleichende Betrachtung zum Einfluss von Natrium- und Kaliumsulfat auf die Fließfähigkeit von Zementleimen	21
1.4.5 Einfluss des Abbindereglers auf die Fließfähigkeit von Zementleim	23
1.4.6 Veränderung der spezifischen Oberfläche der Zemente während der Hydratation	27
1.5 Diskussion	29
1.6 Zusammenfassung	33
1.7 Referenzen	35
2 Der Einfluss von Fließmitteln auf die C₃A-Hydratation und Ettringitbildung - Auswirkungen auf die Fließfähigkeit von Zementleimen	37
2.1 Einleitung	37
2.2 Materialien	38
2.2.1 Zemente	38
2.2.2 Fließmittel	39
2.3 Methoden	39
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	39
2.3.2 Röntgenphasenanalyse	39
2.3.3 Analyse der Zementleimporenlösung	39
2.3.4 Bestimmung der Fließfähigkeit	40
2.3.5 Isotherme Wärmeleitungs kalorimetrie	40
2.4 Ergebnisse	41
2.4.1 Wärmefreisetzung der Zementhydratation während der Induktionsperiode in Abhängigkeit vom Abbinderegler	41
2.4.2 Hydratationsgrad von C ₃ A in Zementleimen mit und ohne Fließmittelzugabe (XRD-Rietveld Analyse)	42
2.4.3 Wärmefreisetzung der Laborzemente und Hydratation von Bassanit in Gegenwart von Fließmitteln	43

2.4.4 Mikrostruktur und Hydratation der Zementleime (mit und ohne Fließmittelzugabe)	44
2.4.5 Fließfähigkeit der Zementleime	46
2.5 Diskussion	49
2.6 Zusammenfassung	51
2.7 Referenzen	53
3 Hydratation von C₃S und Portlandzement in Gegenwart von Fließmitteln	55
3.1 Einleitung	55
3.2 Materialien	59
3.2.1 C ₃ S und Zement	59
3.2.2 Fließmittel	60
3.3 Methoden	60
3.3.1 Fließfähigkeit	60
3.3.2 Sättigungspunkt der Fließmittelzugabemenge	60
3.3.3 Fließmitteladsorption	61
3.3.4 Festigkeitsprüfung	61
3.3.5 Sedimentationstest	61
3.3.6 ²⁹ Si MAS NMR Spektroskopie	61
3.3.7 Isotherme Wärmeleitungs kalorimetrie	62
3.3.8 Erstarrungszeiten	62
3.3.9 Elektronenmikroskopie	62
3.4 Ergebnisse	65
3.4.1 Charakteristika, Adsorptionsverhalten und verflüssigende Wirkung der Fließmittel	65
3.4.2 Fließmittel - Dispergierfähigkeit und Festigkeitsentwicklung	69
3.4.3 Einfluss der Fließmittel auf die Hydratation von Zement und C ₃ S	71
3.4.4 Mikrostruktur und Porosität von C ₃ S-Pasten in Gegenwart verschiedener Fließmittel	74
3.5 Diskussion	81
3.6 Zusammenfassung	85
3.7 Referenzen	87
Anhang	91

Verwendete Abkürzungen

AFm	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -mono; Gruppe von Kalzium – Aluminat - Hydraten mit der generellen Formel: [Ca ₂ (Al,Fe)(OH) ₆].X.nH ₂ O, X steht für ein Anion wie z.B. SO ₄ ²⁻ , OH ⁻ oder CO ₃ ²⁻ .
AR1	Abbinderegler 1 (2 M.-% Bassanit, 1 M.-% Anhydrit)
AR2	Abbinderegler 2 (3 M.-% Anhydrit)
AR3	Abbinderegler 3 (3 M.-% Bassanit, 1 M.-% Anhydrit)
AR4	Abbinderegler 4 (4 M.-% Bassanit)
aq	wasserlöslich
BET	Brunauer Emmett Teller
BSE	Rückstreuelektronen
CaO _{frei}	Freikalk
C ₃ A	Trikalziumaluminat
C ₄ AF	Tetrakalziumaluminatferrat
CEM I	Portlandzement
CH	Portlandit
C ₂ S	Dikalziumsilikat
C ₃ S	Trikalziumsilikat
C-S-H	Kalziumsilikathydrat
EDX	energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalytik
ESEM-FEG	Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode, das Untersuchungen bei geringem Unterdruck und in Wasserdampfatosphäre ermöglicht
FM	Fließmittel
M.-%	Masseprozent
IAP _{Ettringit}	Ionenaktivitätsprodukt für Ettringit
Ip-C-S-H	innere Kalziumsilikathydrate
K3	Klinker mit spezifischer Oberfläche von 300 m ² /kg (Blaine)
K4	Klinker mit spezifischer Oberfläche von 400 m ² /kg (Blaine)
MAS NMR	Kernresonanzspektroskopie, bei der die Probe in bestimmten Winkel zum Magnetfeld rotiert
M	Molarität, molare (mol/l)
MPEG	Methoxypolyethylenglykol
MW	Molekulargewicht
Na ₂ O _{Aq}	Natriumäquivalent (= Na ₂ O + 0.658 * K ₂ O)
SNF	sulfoniertes Naphthalin-formaldehydpolykondensat
Op-C-S-H	äußere Kalziumsilikathydrate
PC	Polycarboxylat
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TOC	Gehalt an organischem Kohlenstoff
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRD-Rietveld	Röntgendiffraktometrie und quantitative Röntgenphasenanalyse mittels Rietveld-Methode

Zusammenfassung

Eine zielführende Anwendung von Zusatzmitteln bei der Ausführung anspruchsvoller Betonbauten setzt einen hohen Kenntnisstand bezüglich der Wirkungsmechanismen und Interaktionen der einzelnen Betonkomponenten voraus. In der vorliegenden Arbeit wurden einige Aspekte der Wechselwirkung von Zement und Fließmitteln diskutiert.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die Tatsache, dass die verflüssigende Wirkung der Fließmittel stark abhängig ist von der Zementzusammensetzung. Ein grundlegendes Verständnis der verflüssigenden Wirkung der Fließmittel kann dabei nur erzielt werden, wenn folgende Faktoren bekannt sind: Aufbau und Wirkungsweise der Fließmittel sowie die Hydratation des verwendeten Zementes. Um den Einfluss der Zementhydratation bzw. –Mikrostruktur auf die Fließfähigkeit fließmittelhaltiger Zementsuspensionen zu evaluieren, erwies es sich als erforderlich zuerst einige grundlegende Untersuchungen (ohne Fließmittelzugabe) zur Wechselwirkung Zementhydratation und Fließfähigkeit durchzuführen. Im Ergebnis liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag dazu, Veränderungen der Fließfähigkeit von Zementleim in Abhängigkeit der Zementhydratation und der Fließmittelzugabe besser zu verstehen.

Fließmittel verändern nicht nur die Verarbeitungseigenschaften sondern auch die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Zementleim und Beton. Im letzten Abschnitt der vorliegenden Untersuchungen wird daher der Einfluss der Fließmittel und deren verflüssigender Wirkung auf die Festigkeitsentwicklung von Zementstein und C_3S untersucht.

Zur Charakterisierung der Veränderungen der Zementhydratation bzw. des Mikrogefüges wurden folgende **Methoden** eingesetzt: Rasterelektronenmikroskopie (SEM) teilweise in Kombination mit digitaler Bildauswertung, quantitative Röntgenphasenanalyse (Rietveld-Methode), ^{29}Si MAS NMR Spektroskopie, Stickstoff-Adsorption (BET-Methode), isotherme Wärmeleitungskalorimetrie, induktive gekoppelte Plasma-Emissionsspektrometrie, Berechnung der Ionenstärke, -aktivitäten sowie Übersättigung der Zementleimporenlösung, Sedimentationstest. Um die praxisrelevanten Eigenschaften von Zementleimen und Beton zu bestimmen, wurden folgende Prüfmethode angewandt: viskosimetrische Bestimmung der Fließfähigkeit, Druckfestigkeitsprüfungen und Messung der Erstarrungszeit sowie Bestimmung des Setzfließmaßes. Der Einfluss einzelner Zementbestandteile (Alkali- bzw. Kalziumsulfate) auf die Verarbeitungseigenschaften und die Hydratation wurde evaluiert indem die Zugabemengen dieser Sulfate kontrolliert variiert wurden.

Im **ersten Kapitel** der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass die Hydratationsprodukte der frühen Zementhydratation die Fließfähigkeit von Zementleim und Beton beeinflussen. Ein grundlegendes Verständnis dieser Wechselwirkung ist nötig, um die Verarbeitbarkeit von Beton gewährleisten zu können.

Die gegenwärtigen Modelle beschreiben, dass die Fließfähigkeit von Zementleim durch den Zustand der Suspension (koaguliert, flockuliert oder dispergiert) bestimmt wird. Faktoren die den Suspensionszustand bestimmen sind: spezifische Oberfläche sowie Reaktivität des Zementes, die Ionenkonzentration der Zementleimporenlösung, die Anwesenheit von Zementzusatzmitteln und die einwirkende Scherkraft. Es wird angenommen, dass Veränderungen des Suspensionszustandes die Fließfähigkeit von Zementleim maßgeblich beeinflussen. Dieses Modell wird durch die vorliegende Arbeit für den Fall erweitert, dass z.B. langprismatische Hydratphasen wie Syngenit und Gips während der Zementhydratation gebildet werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass in Zementen mit mittleren bis hohen Alkaligehalten die Fließfähigkeit von Zementleim und Beton durch die Bildung von Syngenitkristallen vermindert wird. Für den untersuchten CEM I 52.5 R wurde belegt, dass bei einem Wasserzementwert von 0.39 die Bildung von 1 M.- % Syngenit (quantitative Röntgenphasenanalyse) einen signifikanten Fließverlust zur Folge hat.

Ein häufig aus der Baupraxis berichteter Effekt ist, dass die Fließfähigkeit von Betonen durch intensives Mischen verbessert wird. Ergebnisse rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen dokumentieren, dass die Erhöhung der anfänglich geringen Fließfähigkeit durch die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der langprismatischen Syngenitkristalle hervorgerufen wird. Der gleiche Effekt tritt bei sekundärer Gipsbildung ein. Im Unterschied zu Syngenit ist die Bildung von sekundärem Gips zeitlich verzögert (um ca. 15-20 min). Eine mögliche Ursache für den unerwünschten Fließverlust (oder auch Rücksteifen genannt) von Beton nach 15-20 Minuten Hydratation kann also die Bildung von sekundärem Gips sein.

Ein weiterer Grund für eine Verminderung der Fließfähigkeit von Zementleim oder Beton ist die Bildung von AFm Phasen. Diese werden am Anfang der Zementhydratation gebildet, wenn das Verhältnis von zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A und der Menge / Löslichkeit des Abbindeglers zu hoch ist. Es ist bekannt, dass das Lösungsverhalten des Abbindeglers durch die Löslichkeit und Lösungskinetik des jeweiligen Kalziumsulfatminerals bestimmt wird. Bei der Zementhydratation ist es von großer Bedeutung, dass am Anfang (erste 15-20 Minuten) eine ausreichende Menge an Kalzium- und Sulfationen in die Porenlösung gelangt und dort mit Aluminium- und Kalziumionen (Lösung der aluminatischen Klinkerphase) zu Ettringit reagiert (Locher¹ et al.). Die Lösungskinetik des Abbindeglers ist deswegen von großer Bedeutung. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass aufgrund des langsamen Inlösungsgehens von natürlichem Anhydrit am Anfang der Zementhydratation (15-20 min) so wenig Kalzium- und Sulfationen freigesetzt werden, dass vornehmlich AFm Phasen und nur wenig Ettringit gebildet werden. Damit einhergehend wurde eine sehr geringe Fließfähigkeit dieser Zementleime bestimmt. Es wurde auch gezeigt, dass eine anfängliche, durch AFm Phasen hervorgerufene, geringe Fließfähigkeit von Zementleim im Laufe der Hydratation erhöht werden kann. Dies ist möglich, weil der Abbinde regler (z. B. natürlicher Anhydrit) nach einer bestimmten Zeit die maximale Sättigung erreicht (Bomble^{II}) und dadurch der Eintrag an Kalzium- und Sulfationen in die Porenlösung erhöht wird. Mikrostrukturelle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass dadurch die anfänglich hohe Menge an AFm Phasen reduziert und Ettringit gebildet wird. Dieser Umbau verändert die Mikrostruktur der Zementleime signifikant: die anfängliche Vernetzung der Zementpartikel wird aufgehoben. Die Folge ist eine Erhöhung der Fließfähigkeit innerhalb der ersten zwei Stunden der Hydratation.

Im **zweiten Kapitel** der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die spezifische Wechselwirkung zwischen Fließmittel, Abbinde regler und den aluminatischen Klinkerphasen die Zementhydratation am Beginn nachhaltig verändern kann. Die Folge dieser veränderten Zementhydratation, ist ein unerwünschter Fließverlust der Zementleime mit Polycarboxylat-Fließmitteln. Der Mechanismus dieser so genannten Zement-Fließmittel-Inkompatibilität wurde aufgezeigt. Nur ein grundlegendes Verständnis dieser Wechselwirkungen macht es möglich, Vorkehrungen zu treffen, um bei der Anwendung moderner Fließmittel unerwünschten Fließverlust von Zementleim und Beton zu vermeiden.

Im konkreten Fall wurde eine Zement-Fließmittel-Inkompatibilität untersucht, die sich in der Praxis dadurch auszeichnet, dass eine anfänglich gute Verflüssigung innerhalb weniger Minuten der Hydratation plötzlich nachlässt. Dieser Effekt wird oft bei der Verwendung von Fließmitteln auf Polycarboxylat-Basis beschrieben.

Ergebnisse der Wärmeleitungs kalorimetrie und Analyse der Zementleimporenlösung zeigen, dass die Löslichkeit des Abbindeglers in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln vermindert wird, und dass infolgedessen die C_3A -Hydratation nicht mehr ausreichend reguliert ist. Im Ergebnis sind im Zementleimmikrogefüge langprismatischer Ettringit und ein erhöhter Hydratationsgrad des C_3A beobachtet worden. Langprismatischer Ettringit koexistiert bei geringem Angebot an

¹ Locher F.W. et al. (1980) ZKG Intern, Vol 33, Nr.3 S 271-277.

^{II} Bomble J.P. (1980) Proc. of the 7th ICCI, Paris Vol III, S 164-169.

Kalzium- und Sulfationen mit AFm-Phasen. Das Auftreten von langprismatischem Ettringit allein ist daher ein erstes Indiz für einen zu geringen Gehalt an Abbinderegler im Zement. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass langprismatischer Ettringit auch in fließmittelfreien Zementen gebildet wird, wenn zu wenig Kalzium- und Sulfationen in der Porenlösung vorliegen, um mit dem hydratisierenden C_3A zu reagieren. Berechnungen der Ionenaktivitäten und des Übersättigungsgrades der Zementleimporenlösung für Ettringit belegen, dass der langprismatische Ettringithabitus mit einem verminderten Übersättigungsgrad korreliert. Langprismatischer Ettringit bzw. ein verminderter Übersättigungsgrad der Zementleimporenlösung weisen daher darauf hin, dass der Abbinderegler des Zementes nicht ausreicht, um die C_3A -Hydratation optimal zu verzögern.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ursache für eine unzureichend verzögerte C_3A -Hydratation in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln, das verzögerte Inlösunggehen des Abbindereglers ist. Durch diese Erweiterung des Kenntnisstandes zum Einfluss von Fließmitteln auf die Zementhydratation ist es möglich, einer Zement-Fließmittel-Inkompatibilität durch gezielte Auswahl des Zementes vorzubeugen.

Um zu demonstrieren, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln eine maximale Fließfähigkeit erreicht werden kann, wenn die Menge bzw. Löslichkeit des Abbindereglers gegenüber der Referenzprobe ohne Fließmittel erhöht ist, wurde die Fließfähigkeit von Laborzementen mit variablen Bassanitgehalt bestimmt. Dabei wurde deutlich, dass im Gegensatz zur Referenzmischung ohne Fließmittel, in den polycarboxylathaltigen Zementleimen ein Zuwachs an Fließfähigkeit auch bei einem hohen Bassanitgehalt von 4 M.-% erzielt wurde. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass in den polycarboxylathaltigen Zementleimen ein höherer Bedarf an Abbinderegler vorhanden ist, als in der Referenzprobe ohne Fließmittel.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein ausgewogenes Verhältnis von an zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A zu Menge / Löslichkeit des Abbindereglers essentiell ist, um diesen Zement in Kombination mit Polycarboxylat-Fließmitteln einzusetzen. Dies bedeutet, für eine erfolgreiche Anwendung von Polycarboxylat-Fließmitteln ist es nötig, die mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Zementes (v. a. Abbinderegler- und C_3A -Gehalt sowie –Zusammensetzung) bzw. dessen Hydratationsreaktionen möglichst präzise zu charakterisieren.

Durch die Anwendung von Fließmitteln wird nicht nur die Verarbeitbarkeit sondern auch die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton verbessert. Ergebnisse im **dritten Kapitel** der vorliegenden Arbeit dokumentieren, dass die durch Fließmittel hervorgerufene Dispergierung der Zementleimstruktur auch das Mikrogefüge des erhärteten Zementsteins und damit die Festigkeitsentwicklung beeinflusst.

Durch Beobachtung des Sedimentationsverhaltens der Zementleime in Wasser konnte die Dispergierfähigkeit der Fließmittel evaluiert werden. In Zusammenhang mit viskosimetrischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass eine hohe Dispergierfähigkeit mit hoher verflüssigender Wirkung korreliert.

Der Sedimentationstest zur Bestimmung der dispergierenden Wirkung hat auch gezeigt, dass die Kompaktion des Zementleimes in Gegenwart von Fließmitteln und damit dessen Partikelpackungsdichte erhöht wird. Besonders hohe Verdichtung wurde mit den Polycarboxylat-Fließmitteln erzielt. Die Ursache hierfür ist die dispergierende Wirkung der Fließmittel. Das Wasserangebot bei diesem Sedimentationstest war für alle Zementleime gleich. Daraus kann gefolgert werden, dass auch bei hohem Wasserangebot in Gegenwart von Fließmitteln eine Gefügeverdichtung erzielt werden kann. Diese Verdichtung wird in erster Linie durch die Verdrängung von Luftporen erzielt. Dies setzt voraus, dass die Fließmittel eine entschäumende Wirkung besitzen. Ist der Wasserzementwert hoch, wird auch überschüssiges Porenwasser an der Probenoberfläche freigesetzt. Tritt dieser Effekt ein, wird der effektive Wasserzementwert vermindert.

Druckfestigkeitsmessungen an Zementleimprismen haben die These belegt, dass durch die dispergierende Wirkung der Fließmittel auch bei konstantem Wasserzementwert die Festigkeit erhöht werden kann. Vergleichende Bestimmung des Hydratationsgrades (mittels ^{29}Si MAS NMR Spektroskopie) und der Druckfestigkeit der Zementleime zeigen, dass bei der Verwendung moderner Fließmittel auch ohne Reduktion des Wasserzementwertes und bei geringem Hydratationsgrad eine Festigkeitssteigerung erzielt werden kann. Grund hierfür ist die oben genannte Erhöhung der Partikelpackung im Suspensionszustand.

Mikrostrukturelle (SEM) Untersuchungen dokumentieren, dass die Verzögerung der Haupthydratation der C_3S -Pasten mit einem zeitlich verzögerten Auftreten der spitznadeligen C-S-H Phasen (Outer product = Op-C-S-H) korreliert. Weiterhin konnte belegt werden, dass das Erstarren der Zementleime (Vicat-Nadel-Test) auch in Gegenwart von Fließmitteln mit dem Beginn der Haupthydratation (Hauptwärmefreisetzung) einsetzt. Diese Erkenntnisse verifizieren die Feststellung von Stark ^{III} et al., dass das Verzahnen der spitznadeligen C-S-H Phasen Voraussetzung für das normgerechte Erstarren von Portlandzement ist.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ausbildung der festigkeitsbildenden Hydratphasen (C-S-H Phasen) durch Fließmittel spezifisch beeinflusst wird. In Anwesenheit von Polycarboxylat-Fließmitteln wird dabei ein höherer Anteil an dichten inneren (Ip-) C-S-H Phasen gebildet. Wogegen ohne Fließmittelzugabe und in Gegenwart des Polykondensat-Fließmittels der Anteil an spitznadeligen Op-C-S-H Phasen höher ist. Die Dominanz der Ip-C-S-H Phasen verändert die mechanischen Eigenschaften des Zementsteins: es wird eine deutliche Festigkeitssteigerung erzielt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass für diese Festigkeitssteigerung kein erhöhter Hydratationsgrad nötig ist. Bestimmung des mittleren Abstandes der unhydratisierten Partikel (digitale Bildauswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen) in 28 Tage hydratisierten C_3S belegt, dass in Gegenwart von Fließmitteln der Partikelabstand vermindert ist. Diese Tatsache und der höhere Elastizitätsmodul der Ip-C-S-H Phasen (Constantinides & Ulm ^{IV}) sind der Grund für die Festigkeitssteigerung in Gegenwart von Fließmitteln. Weiterhin haben rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen gezeigt, dass eine weitere Folge des verminderten Verhältnisses von Op- zu Ip-C-S-H eine erhöhte Mikrorissbildung in Zementsteinen ist.

^{III} Stark J. et al. (2003) Proc of the 11th ICCI, Durban, Techbook International, New Delhi, India, S 261–278.

^{IV} Constantinides G., Ulm F.-J. (2004) Cem Concr Res, Vol 34, Issue 1, S 67-80.

Einleitung

Die Verarbeitungseigenschaften von Beton sind von großer Bedeutung bei der Realisierung moderner Bauprojekte. Optimale Fließfähigkeit ist gefordert, sowohl bei spektakulär filigranen Stahlbetonbauten als auch bei der Herstellung von Estrichmassen und Fertigteilbeton. Nur durch den Einsatz moderner Fließmittel ist es möglich, diese geforderten Verarbeitungseigenschaften zu gewährleisten. Einige Fließmittelarten werden seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit von Beton zu verbessern. Ein weiterer positiver Effekt beim Einsatz von Fließmitteln besteht in der Möglichkeit den Wasserzementwert den Betons zu reduzieren. Schon Powers^V (1968) hat erkannt, dass eine Verminderung des Wasserzementwertes eine Erhöhung der Betonfestigkeit zur Folge hat. Der Einsatz von Fließmitteln weist daher den Weg für die Herstellung moderner Hochleistungsbetone, die sich durch sehr gute Fließeigenschaften und hohe Festigkeit auszeichnen. Einen vorläufigen Gipfel dieser Entwicklung stellt der Ultrahochfeste Beton dar, dessen gute Fließfähigkeit bei extrem geringem Wasserzementwert die Herstellung filigranter Bauteile mit bisher nie erzielten Druckfestigkeiten ermöglicht.

Die Entwicklung von Spezialzementen und Zusatzstoffen hat durch die genannten Anforderungen an moderne Betone eine sprunghafte Entwicklung genommen. Das grundlegende Verständnis der Wirkungsmechanismen dieser neuen Bindemittel ist oft unvollständig. Die „Entwicklung“ neuer Produkte erfolgt daher zum Teil nach dem Prinzip von Versuch und Irrtum. Dieses Vorgehen ist meist sehr kostenintensiv und führt nicht immer zu zufrieden stellenden Ergebnissen.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandzement zu gewinnen. Speziell wurde der Frage nachgegangen, wie verschiedene Produkte der frühen Portlandzementhydratation durch die Anwesenheit von Fließmitteln verändert werden und ob bzw. wie dies die Fließfähigkeit von Zementleim beeinflusst. Nur durch grundlegende Erweiterung des Kenntnisstandes bezüglich der Wechselwirkung zwischen Fließmitteln und Portlandzementhydratation wird es möglich sein, Zement-Fließmittel-Inkompatibilitäten vorherzusagen und Möglichkeiten zur Vermeidung dieser anzugeben. Um diesen Ansatz zu verfolgen, erwies es sich als notwendig, in einem ersten Schritt das grundlegende Verständnis zum Einfluss der Hydratation auf die Fließeigenschaften von Portlandzement zu erweitern. In einem zweiten Schritt konnte gezeigt werden, wie Fließmittel die frühe Portlandzementhydratation beeinflussen.

Neben dem positiven Effekt der verflüssigenden Wirkung und der Verminderung des Wasserzementwertes hat die Anwendung von Fließmitteln oftmals zur Folge, dass die Hauptphase der Hydratation zeitlich verzögert beginnt. Anwendungstechnisch führt dieser Effekt zu verlangsamtem Erstarren des Zementleimes, was beispielsweise für Fertigteilbeton zur Folge hat, dass sich die Schalungszyklen verlängern. Dabei ist die Verzögerung des Erstarrens sehr stark fließmittelspezifisch. Systematische Untersuchungen mit strukturell verschiedenen Fließmitteln an der reinen Klinkerphase Trikalziumsilikat (engl.: tricalciumsilicate – C_3S) und an Zementleimen wurden durchgeführt, um Fließmitteleigenschaften zu bestimmen, die eine starke Verzögerung des Erstarrens hervorrufen. Weiterhin wurde untersucht, ob und wie die Morphologie der festigkeitsbestimmenden Hydratphasen sowie die Mikrostruktur (Packungsdichte der Zementpartikel), der Hydratationsgrad und die Druckfestigkeit von Zementstein durch Fließmittel verändert werden.

^V Powers T. C. (1968) The Properties of fresh concrete, J. Wiley & Sons, New York, S 393-436.

1 Der Einfluss verschiedener Hydratationsprodukte auf die Fließfähigkeit von Zementleim und Beton

1.1 Einleitung

Die Verarbeitung von Beton findet im Zeitraum vor dem Erstarrungsbeginn des Zementes statt. In dieser Zeit laufen im Zementleim physikalische und chemische Prozesse ab, welche die Fließfähigkeit vermindern. Dieser Vorgang wird als das Ansteifen von Zementleim bezeichnet. Die Begriffe Ansteifen und Erstarren sind klar gegeneinander abzugrenzen: Ansteifen ist der Prozess in dem die Fluideigenschaften dominieren. Das Erstarren von Zementleim wird mit Hilfe des Vicat-Nadel Tests bestimmt (DIN EN 196-3) und markiert den Übergang vom mehrheitlich plastischen zum mehrheitlich spröden Deformationsverhalten von Zementleim. Dabei wird kein Wert angegeben, um welchen die Plastizität vermindert wird.

Ergebnisse aus mikrostrukturellen und phasenanalytischen Untersuchungen haben gezeigt, dass Normales Erstarren mit dem Beginn der Aldehydratation (Gebauer 1978, Benstedt 1980, Gartner et al. 2000) bzw. mit dem Beginn der Beschleunigungsperiode der Zementhydratation einsetzt (Skalny & Young 1980). Mikrostrukturelle Untersuchungen deuten darauf hin, dass das Verzahnen nano-strukturierter Kalzium-Silikat-Hydrat (engl.: Calcium-Silicate-Hydrate - C-S-H) Phasen das Erstarren von Zementleim hervorruft (Stark et al. 2001). Anhand theoretischer Überlegungen kommen Nonat & Mutin (1991) zu dem Schluss, dass die Bildung von Hydratationsprodukten allein nicht die Ursache des Erstarrens sein kann, sondern dass die Agglomeration der Partikel auf Kohäsionskräfte zurückgeführt werden muss.

Im Gegensatz zum Normalen Erstarren gibt es verschiedene Formen des unerwünschten bzw. frühzeitigen Erstarrens. In diesen Fällen wird das Erstarren klar mit der Bildung von Hydratationsprodukten verknüpft; Schnelles Erstarren (engl.: flash set) wird dabei hervorgerufen durch die Bildung von AFm^{VI} Phasen und Falsches Erstarren (engl.: false set) durch die Bildung von sekundärem Gips- oder Syngenit (Locher et. al 1976, 1980, Gartner et al. 2000, Gebauer 1978, Hansen 1961, Jugovic 1968). Gegenüber dem Falschen Erstarren ist das Schnelle Erstarren durch eine hohe Freisetzung an Hydratationswärme charakterisiert.

Es stehen verschiedene rheologische Meßmethoden zur Verfügung, um das Ansteifen von Zementleim bzw. dessen Fließfähigkeit zu messen. Einfache Methoden, die auch auf der Baustelle genutzt werden können, sind unter anderen das Ausbreit- und das Setzfließmaß. Dabei fließt der Zementleim bzw. Mörtel / Beton aus einer definierten Form aus und es werden dessen geometrische Größen (Durchmesser, Höhe) bestimmt, die mit der Fließfähigkeit korrelieren. Alternativ kann auch die Zeit gemessen werden, die das Material benötigt, um eine gewisse Strecke zu fließen. Im Labor stehen neben diesen genormten Prüfmethoden verschiedene Rheometer oder Viskometer zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Zementleim, Mörtel oder auch Betonen zur Verfügung. Theoretisch können mit diesen Messgeräten physikalische Größen wie die Viskosität bzw. die Fließgrenze des jeweiligen Materials bestimmt werden. Praktisch sind Messungen mit zementären Systemen in herkömmlichen Rheometern nur schwer möglich, da Binde-mittelsuspensionen sehr heterogen zusammengesetzt sind, leicht entmischen und sedimentieren. Im Rheometer führt dies dazu, dass sich kein ideales Schergefälle und keine ideale Strömung des Fluids einstellen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Fließgrenze und Viskosität geräteunabhängig zu bestimmen. Ausweichend werden zur Messung der Fließfähigkeit von Zementleim, Mörtel und Beton Viskometer genutzt, die dem Fluid eine Scherbelastung durch Rühren aufgeben. So wird verhindert, dass die Suspension sedimentiert, entmischt etc. Außerdem bieten diese Viskometer den Vorteil, dass praxisrelevante Scherregimes eingestellt werden können. Der

^{VI} Steht für: Al₂O₃-Fe₂O₃-mono; Gruppe von Kalzium-Aluminium-Hydraten mit der generellen Formel: Ca₂(Al,Fe)(OH)₆·X·nH₂O, X steht für ein Anion wie z.B. SO₄²⁻, OH⁻ oder CO₃²⁻.

Nachteil besteht darin, dass absolute rheologische Größen durch diese Messungen nicht bestimmbar sind. In der vorliegenden Arbeit wurde ein solches Viskometer genutzt, um die Entwicklung der Fließfähigkeit der Zementleime während der ersten zwei Hydrationsstunden in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Abbinderegler-, Alkali-, Fließmittelgehalt etc.) zu bestimmen. Details zum Aufbau und den Anwendungsmöglichkeiten dieses Viskometers sind z. B. bei Keck (1999) angegeben.

Das Fließverhalten von Portlandzement ist von großem Interesse und es liegen zahlreiche Arbeiten vor, die versuchen, das rheologische Verhalten zu beschreiben sowie zu modellieren und so vorhersagbar zu machen. Powers (1968) hat als erster das Modell der Koagulation / Flockenbildung von Zementleim vorgestellt. Er beschreibt die Beobachtung, dass Zementleim angemischt mit Wasser ein höheres Sedimentationsvolumen aufweist, als eine Mischung aus Zement und Alkohol (oberflächenaktive Substanz). Weiterhin wird im Alkohol das Sedimentieren des Feinanteils verhindert, wogegen im Wasser alle Partikel mit etwa gleicher Geschwindigkeit sedimentieren. Daraus schließt Powers (1968), dass Zementpartikel im Wasser dazu neigen zu großen Agglomeraten zu koagulieren bzw. zu flockulieren, in reinem Alkohol dagegen liegen sie dispergiert vor. Einen ähnlichen Einfluss haben Fließmittel auf die Zementsuspension (Uchikawa 1987, Aitcin 1998); durch deren Zugabe wird auch die Flockenbildung / Koagulation verhindert und die Zementpartikel liegen dispergiert vor. Auch durch Scherbelastung (Rühren) kann die Koagulation / Flockenstruktur gestört und eine partielle Dispergierung erzielt werden (Powers 1968). Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass eine partielle oder vollständige Zerstörung der Flockenstruktur / Koagulation (=Dispergierung) die Fließfähigkeit von Zementleim erhöht.

Die Flockenbildung / Koagulation der Zementsuspension wird bestimmt durch Van der Waals-, elektrostatische und Hydrationskräfte (Powers 1968, McGuigan, & Israelachvili 1992, Haidara 1997, Yang et al. 1997). Seit einiger Zeit wird versucht, diese Kräfte zu berechnen und zu messen, um die plastische Viskosität und die Fließgrenze von Zementleimen vorhersagen zu können (Flatt 2004 A & B, Kauppi et al. 2003).

Dass die Fließeigenschaften nicht nur von den interpartikulären Kräften beeinflusst werden, sondern auch durch die Hydratation bzw. die ersten Reaktionsprodukte, wurde von Bomble (1980) gezeigt. Weitere Untersuchungen von Vom Berg (1979), Uchikawa et al. (1985), Tang & Gartner (1988), Grzeszczyk (1992), Kurdowski & Grzeszczyk (1997) zeigen, dass die Fließeigenschaften am Beginn der Hydratation (<2 h) durch die spezifische Oberfläche, die Reaktivität sowie den Alkalisulfatgehalt des Zementes beeinflusst werden. Uchikawa (1985) und Banfill (1992) weisen darauf hin, dass die Menge an kurzprismatischem Ettringit die interpartikulären Anziehungskräfte und damit die Viskosität und Fließgrenze von Zementleim erhöhen. Tang und Gartner (1988) konnten zeigen, dass in einigen Fällen der Hydrationsgrad des Trikalziumaluminats (engl.: Tricalciumaluminate - C₃A im Folgenden) durch den Abbinderegler bestimmt wird, und dass der C₃A-Abbau in etwa umgekehrt proportional zur Fließfähigkeit des Zementleimes ist. Diese Arbeiten weisen darauf hin, dass weitere Effekte (z. B. Syngenitbildung) die Fließfähigkeit der untersuchten Zementleime beeinflussen könnten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es den Einfluss verschiedener Hydrationsprodukte auf die Fließfähigkeit von Zementleim zu evaluieren. Dazu wurden einerseits die Zementzusammensetzung systematisch variiert (kontrollierte Zugabe von Abbinderegler und Alkalisulfat) und andererseits neueste Analysemethoden eingesetzt, um auch kleinste Veränderungen der Mikrostruktur des Zementleimes zu detektieren und deren Auswirkungen auf die Fließfähigkeit zu dokumentieren. Auf dieser Grundlage wurde es möglich, den Einfluss von während der Hydratation gebildetem Syngenit und Gips auf die Fließfähigkeit von Zementleim zu bewerten. Exemplarisch wurde auch die Fließfähigkeit von Beton bestimmt, um zu belegen, dass die bestimmte Syngenitmenge im Zementleim auch die Betoneigenschaften beeinflusst.

1.2 Materialien

Zwei Zemente entsprechend den Vorgaben von EN 197-1 des Typs CEM I 42.5 R (Zement A) und CEM I 52.5 R (Zement B) und Laborzemente aus diesen Zementen wurden für die folgenden Untersuchungen verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Zemente ist in Tabelle 1-1 angegeben. Bei beiden Zementen handelt es sich um Zemente mit niedrigem Alkaligehalt ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{aq}}=0.47$ Zement A bzw. 0.66 Zement B).

Tabelle 1-1 Chemische Zusammensetzung der Zemente (Angaben in M. - %)

Zement	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O _{aq}	Na ₂ O _{aq}	SO ₃	CaO _{frei}	MgO
A	63.2	20.3	6.0	3.1	0.55	0.11	0.32	0.04	2.8	0.7	1.1
B	66.0	22.9	4.0	1.3	0.66	0.23	0.40	0.06	3.1	n. n.	0.6

Die Phasenzusammensetzung der Zemente wurde mittels quantitativer Röntgenphasenanalyse (Rietveld Verfeinerung) ermittelt und ist in Tabelle 1-2 angegeben. Der Gehalt an C₃A und C₄AF des Zement B wurde am Rückstand einer Salicylsäure-Methanol-Extraktion (Taylor 1997) bestimmt. Die spezifische Oberfläche nach Blaine beträgt für Zement A 304 m²/kg und für Zement B 510 m²/kg.

Die Laborzemente wurden aus dem gemahlten Klinker von Zement A und verschiedenen Abbindereglern hergestellt. Die als Abbinderegler verwendeten Kalziumsulfate besitzen verschiedene Löslichkeiten und Lösungsgeschwindigkeiten.

Tabelle 1-2 Phasenzusammensetzung der Zemente (Angaben in M.- %)

Zement	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gips	Bassanit	Anhydrit	Syngenit
A	53.9 ± 1.1	22.1 ± 1.3	8.7 ± 1.0	11.7 ± 1.5	1.9 ± 0.3	n. n.	2.6 ± 0.2	n. n.
B	61.5 ± 0.9	15.9 ± 0.8	7.5 ± 0.3	4.16 ± 0.1	0.9 ± 0.2	2.3 ± 0.4	1.7 ± 0.2	0.56 ± 0.07

Folgende Kalziumsulfate wurden als Abbinderegler eingesetzt (Angaben in M. - % bezogen auf den Zement):

- 4 % Anhydrit,
- 2 % Bassanit und 2 % Anhydrit,
- 3 % Bassanit und 1% Anhydrit,
- 4 % Gips,
- 4 % Bassanit.

Die spezifische Oberfläche der Abbinderegler beträgt 690 (Bassanit), 700 (Anhydrit) und 600 (Gips) m²/kg (Blaine). Die Abbinderegler wurden dem aufgemahlten Klinker zugegeben anschließend wurden die Zemente eine Stunde lang auf einer Rollbank gemischt. Dadurch wurde eine homogene Verteilung des zugegebenen Abbindereglers erzielt.

Um den Gehalt an Kalium- oder Natriumsulfat im Zementleim gezielt zu erhöhen, wurde das jeweilige Alkalisulfat dem Anmachwasser zugegeben (vollständig gelöst).

Der Wasserzementwert betrug für alle Mischungen von Zement A 0.4 und für Mischungen mit Zement B 0.39.

1.3 Methoden

1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Ausbildung des Mikrogefüges während der frühen Zementhydratation beobachten zu können, wurde ein Rasterelektronenmikroskop (engl.: Scanning Electron Microscope, SEM), das Untersuchungen bei geringem Unterdruck (max. 8 mbar) und in Wasserdampf-atmosphäre ermöglicht, eingesetzt. Dieses so genannte ESEM (engl.: Environmental Scanning Electron

Microscope, ESEM) ist mit einer Feldemissionskathode (engl.: Field Emission Gun, FEG) ausgestattet. Während der Untersuchungen betrug der Wasserdampfdruck in der Probenkammer 8.3-9.4 mbar. In der Probenkammer des ESEM-FEG befindet sich die Probe auf einem peltiergekühlten Halter bei ca. 12 °C. Über diese Druck- und Temperatureinstellungen lässt sich die Feuchtigkeit in Probennähe auf ca. 75-90 % regulieren. Für die Abbildung des Zementleimmikrogefüges wurde eine Beschleunigungsspannung der Elektronen von 25 kV gewählt.

Bei SEM-Untersuchungen am Zementleim mit hohem Wasser- und Alkaligehalt muss sichergestellt werden, dass keine zusätzlichen Phasen durch Austrocknung der Probe entstehen. Idealerweise sollte die zum Untersuchungszeitpunkt vorhandene Zementleimporenlösung vor dem Einbringen der Probe in die Probenkammer entfernt werden. Das Entfernen der Porenlösung muss schonend erfolgen. Das bedeutet, dass vorhandene Hydratphasen durch diesen Vorgang nicht beeinflusst werden sollten und die Ausbildung zusätzlicher Hydratphasen bzw. Salze verhindert werden muss. Folgende vergleichende Untersuchungen wurden angestellt, um eine optimale Probenpräparation zu erzielen: die Porenlösung der Zementleime wurde vor dem Einbringen in die Probenkammer mit Filterpapier entfernt. Daran anschließend erfolgte der Transfer in die Probenkammer, wo die gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen sich unmittelbar einstellen. Der in der Probenkammer befindliche Mikromanipulator wurde genutzt, um 1-3 mm der Probe abzutragen. So war es möglich, einen Querschnitt der Probe abzubilden. Eventuelle Trocknungsartefakte (Salze) sollten an der Oberfläche der Probe angereichert sein. Es wurde festgestellt, dass nur Zementleime mit hohem Alkaligehalt nach der Trocknung mit Filterpapier noch Salzabscheidungen an der Oberfläche aufweisen.

Eine weitere, im Verlauf der Untersuchungen genutzte Präparationsmöglichkeit besteht darin, die Zementleimporenlösung mit Alkohol zu verdrängen. Dabei wurde dem Zementleim (ca. 2 g) eine größere Menge Alkohol (ca. 10g) zugegeben und dieser sofort durch Zentrifugieren entfernt. Die Probe wurde anschließend auf den Probenträger aufgebracht, zusätzlich mit Filterpapier getrocknet und sofort in die Probenkammer des Mikroskops überführt. Bei Anwendung dieser Methode ist auch bei alkalireichen Zementen keine Salzabscheidung an der Probenoberfläche nachweisbar. Trotzdem ist es ratsam, immer sowohl die Probenoberfläche, als auch einen mittels Mikromanipulator abgetragenen Bereich zu untersuchen. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, dass die detektierten Alkalisulfathydrate (Syngenit) Reaktionsprodukte der Zementhydratation sind und nicht bei den Druck- / Temperaturveränderungen in der Probenkammer des ESEM-FEG entstanden sind.

Zur Phasenidentifikation im SEM wurde die energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalytik (engl. Energy Dispersive X-ray –EDX- spectroscopy) genutzt. Bei dieser Analyse ist es wichtig zu gewährleisten, dass der analysierte Probenbereich nur die jeweilige abgebildete Phase umfasst. Weil die Hydratphasen der Zementhydratation oftmals nur wenige Nanometer dick sind, muss immer davon ausgegangen werden, dass eine Mischanalyse vorliegt. Eine Identifikation mittels EDX spektroskopischer Analyse kann also nur an Phasen vorgenommen werden, die eine entsprechende Mindestdicke aufweisen (1-2 µm je nach Beschleunigungsspannung). Bei Hydratphasen mit geringerer Dicke können nur dann Abschätzungen zur Zusammensetzung dieser vorgenommen werden, wenn der Einfluss des Untergrundes und der umgebenden Phasen auf das Messergebnis evaluiert wird.

1.3.2 Röntgenphasenanalyse

Zur qualitativen und quantitativen Nachweis der Zementphasen wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme von unhydratisierten und hydratisierten Zementen aufgenommen. Die quantitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgte durch Rietveld-Analyse. Die Rietveld-Analyse wurde mittels der Software Autoquan (BGMN, BRD) durchgeführt. Weil nur Proben untersucht wurden, die wegen der kurzen Hydratationszeit (< 1 h) einen sehr geringen Anteil an amorphen Phasen besitzen, wurde kein interner Standard zugegeben.

Für die Hydratationsexperimente wurden die Proben per Hand gemischt und bis zum gewünschten Zeitraum in verschlossenen Behältern aufbewahrt. Anschließend wurde durch Zugabe von Isopropanol die Hydratation gestoppt und die Proben bei max. 35°C im Umluftofen getrocknet.

Die Bestimmung des C_3A -, C_4AF -, Syngenitanteiles und der Zusammensetzung des Abbinde-reglers in Zement B erfolgte an den Rückständen von Salizylsäure-Methanol-Aufschlüssen. Bei diesem Verfahren werden die silikatischen Klinkerminerale und deren Hydratationsprodukte gelöst. Dadurch ist es möglich, Phasen, die in geringen Anteilen vorliegen, anzureichern und nachzuweisen bzw. zu quantifizieren. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass dieses Vorgehen besonders für den Nachweis von Syngenit essentiell ist. Wegen des hohen Eisengehaltes von Zement A ist dieses Anreicherungsverfahren für die XRD Analyse dieses Zements nicht möglich (Taylor 2000).

Die getrockneten Proben wurden in einem Mörser per Hand auf Partikeldurchmesser $< 45\mu\text{m}$ aufgemahlen. Die Analyse erfolgte mit einem D-5000 Röntgendiffraktometer (Siemens, BRD) in Bragg-Brentano Geometrie. Die $\text{CuK}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) wurde bei 40 mA und 40 kV erzeugt und die Diffraktogramme in einem Winkelbereich von $8\text{-}60^\circ$ (2 Theta) gemessen (Winkelschrittweite 0.05° , Zählzeit 5 sec).

1.3.3 Bestimmung der Fließfähigkeit

Ein Viskometer zur Konsistenzprüfung von Baustoffen (Viskomat NF, Schleibinger, BRD) diente zur Bestimmung der Fließfähigkeit der Zementleime. Bei diesem Viskometer rotiert das Gefäß mit der Bindemittelprobe um ein stationäres Paddel. Das Drehmoment am Paddel wird in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit des Probengefäßes und der Hydratationszeit bestimmt. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Rotationsgeschwindigkeit bei 60 U/min konstant gehalten und so die zeitabhängigen Veränderungen der Fließfähigkeit bestimmt. Das Probengefäß wurde durch ein Wasserbad temperiert, die Temperatur des Zementleims wurde kontinuierlich gemessen und betrug 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Um eine hohe Reproduzierbarkeit rheologischer Messungen an Baustoffen zu gewährleisten, muss das Anmischen der Bindemittel nach genau festgelegten Protokollen erfolgen. Dies ist erforderlich, weil einerseits die Energie, die durch das Anmischen in die Proben eingetragen wird, die Mikrostruktur und damit die Fließeigenschaften verändert und andererseits weil bedingt durch die ablaufenden Hydratationsreaktionen die Probe einer kontinuierlichen Veränderung unterliegt.

In der vorliegenden Untersuchung wurden alle Proben nach folgendem Protokoll angemischt:

1. Der Zement wurde dem Anmachwasser in einem Hobart-Mischer zugegeben und dort bei langsamer Geschwindigkeit 1.5 min lang gemischt, dann wurde der Zementleim per Hand aufgerührt (0.5 min) und anschließend wieder 4 Minuten lang im Hobart-Mischer gerührt (langsame Geschwindigkeit).
2. Nach 6 Minuten erfolgte das Einfüllen des Leimes in das Probengefäß und die Messung am Viskomat startete unverzüglich.
3. Das Drehmoment wurde bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit (60 U/min) 120 Minuten lang aufgezeichnet.

Vergleichend zu den Fließeigenschaften von Zementleim wurde für Beton die Fließfähigkeit durch das Setzfließmaß bestimmt (EN 12350-2: 1999). Der Beton wurde wie folgt zusammengesetzt: 16 mm maximale Korngröße der Zuschläge, 1744 kg Zuschlag auf 405 kg Zement (Zement B), Wasserzementwert 0.6. Kaliumsulfat wurde dem Anmachwasser zugegeben (1.2 M.-% bezogen auf die Zementmenge). Das Setzfließmaß wurde unmittelbar nach dem Anmischen (7 min Hydratationszeit), nach 30, 60 und 90 Minuten Hydratation bestimmt.

1.3.4 Spezifische Zementoberfläche

Die spezifische Oberfläche des unhydratisierten und des hydratisierten Zements wurde durch Messung der Stickstoff- (N_2) Adsorptionsisothermen (BET-Methode) in einem Porometer SA 3100 S (Coulter, USA) bestimmt. Nach den verschiedenen Zeiten wurde die Hydratation der Proben mit Isopropanol abgestoppt. Daran anschließend erfolgte die Trocknung der Proben bei 30 °C im Umluftofen.

Im Porometer SA 3100 S wird adsorptiv gebundenes Wasser der Proben durch Unterdruck und eine definierbare Heiztemperatur entfernt. Weil hydratisierter Zement in Hydratphasen gebundenes Wasser besitzt, ist darauf zu achten, dass durch die Trocknung dieses Wasser nicht entfernt wird, da sonst eine zusätzliche, präparationsbedingte Oberfläche entsteht. Aus diesem Grund wurden die Proben im Gerät bei 40 °C ca. 6 Stunden lang getrocknet.

Die Genauigkeit der Ergebnisse wurde in Abhängigkeit von der Probenpräparation bestimmt. Die höchsten gemessenen Abweichungen vom angegebenen Wert liegen bei 0.05-0.08 m²/g.

1.3.5 Analyse der Zementleimporenlösung

Die Porenlösung der Zementleime wurde durch Zentrifugation (15500*9.81 m/s², 10 min) und anschließende Filterung (0.45 µm Porengröße) des Überstandes gewonnen. Die Analyse der Ca, Na, K, S, Al, Mg, Si und Fe Konzentration erfolgte mittels induktiv gekoppelter Plasma-Emissionsspektrometrie (engl.: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES) im Spektrometer Optima 3000 (Perkin-Elmer, USA). Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode bestimmt.

Die Ionenstärke der Zementleimporenlösung wurde nach Yang et al. (1997) wie folgt berechnet:

$$I_c = \frac{1}{2} (C_{Na^+} + C_{K^+} + 4C_{Ca^{2+}} + C_{OH^-} + 4C_{SO_4^{2-}})$$

Der Ladungsausgleich wurde rechnerisch überprüft.

1.4 Ergebnisse

1.4.1 Der Einfluss von Kaliumsulfat auf die Fließfähigkeit und Mikrostruktur von Zementleimen

Die für die Untersuchungen verwendeten Zemente besitzen einen niedrigen Alkaligehalt (s. Tab. 1-1). Wenn man vereinfacht annimmt, dass die gesamte Menge an wasserlöslichen Alkalien sulfatisch gebunden ist, erhält man die in Tabelle 1-3 angegebene Menge an Kaliumsulfat im Zement. Durch Zugabe im Anmachwasser wurde die Menge an Kaliumsulfat in den Zementen erhöht. Die Kaliumsulfatmenge wurde in drei Schritten erhöht (Spalten 1, 2, 3 in Tab. 1-3).

Tabelle 1-3 Kaliumsulfatgehalte der Zemente (M.- %), in Klammern ist die äquivalente Menge an K_2O angegeben

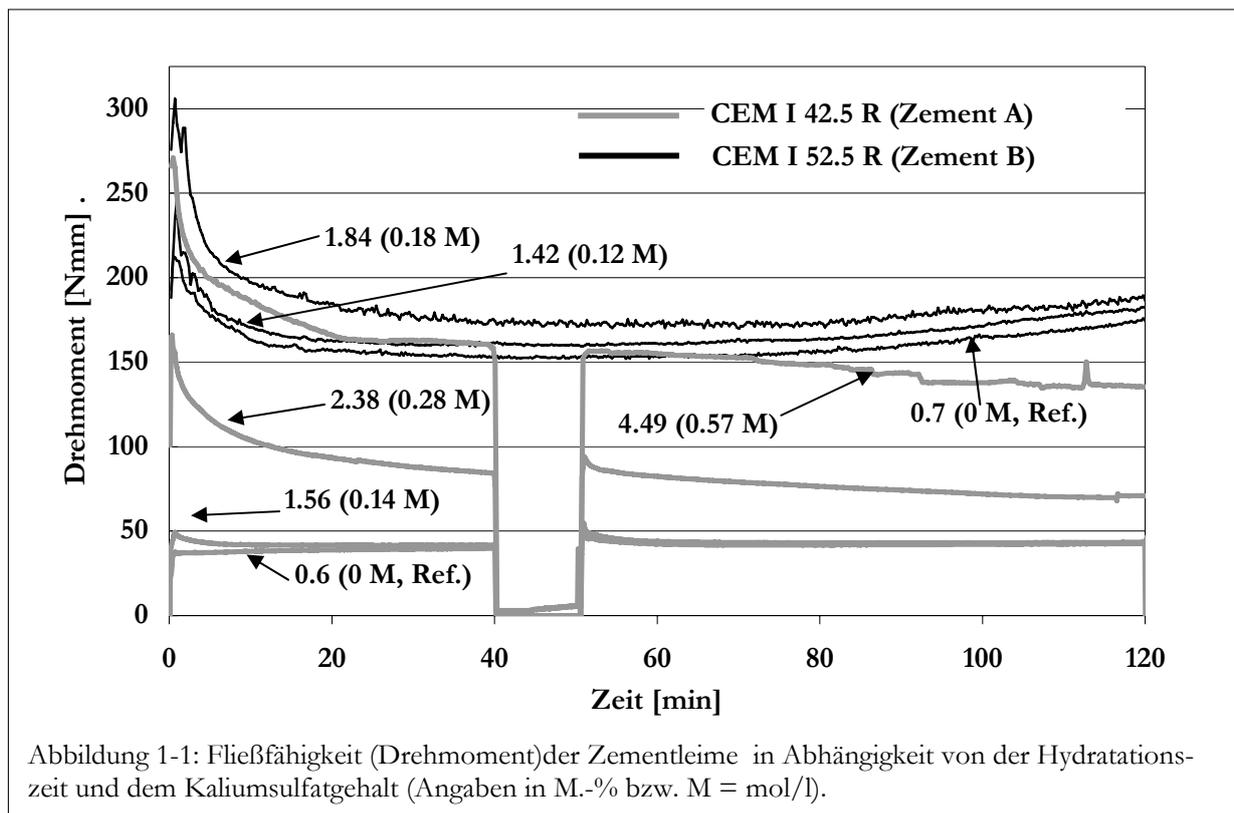
Zement	K_2SO_4	1	2	3
A	0.6 (0.3)	1.6 (0.9)	2.5 (1.4)	4.5 (2.6)
B	0.7 (0.4)	1.4 (0.9)	1.8 (1.0)	2.6 (1.5)

Die Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes auf 1.8 M.- % simuliert einen Zement mit hohem Alkaligehalt. Höhere Kaliumgehalte sind in Zementen selten zu finden.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden höhere Alkaligehalte eingestellt, um die messbaren Effekte zu verstärken und dann mit normalen Alkaligehalten zu vergleichen.

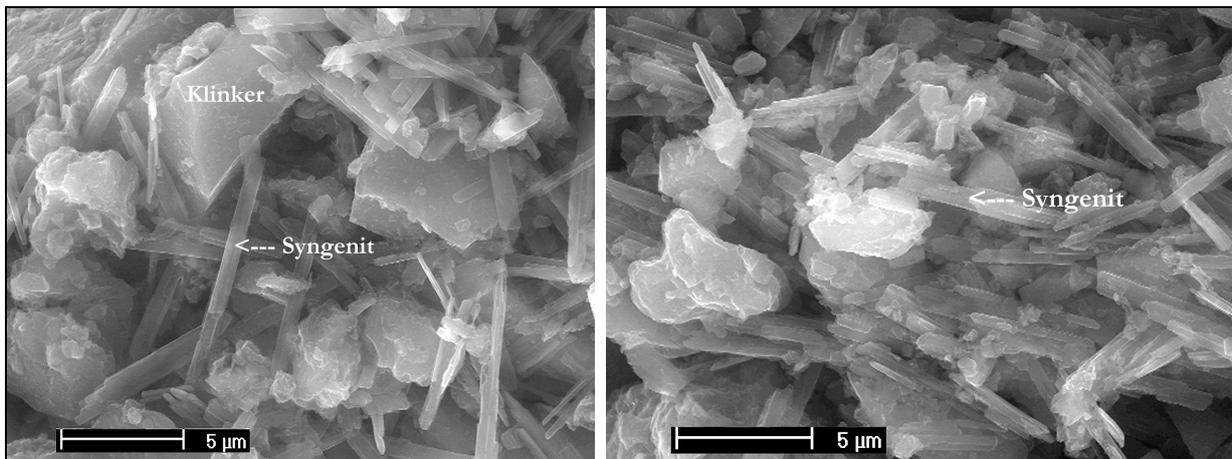
Die Fließfähigkeit wird bei Messungen im Viskometer durch das Drehmoment angegeben. Eine Erhöhung des Drehmomentes ist gleichbedeutend mit einem Verlust an Fließfähigkeit des Zementleimes und umgekehrt. Weil die Messungen bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit des Probengefäßes durchgeführt wurden (um das zeitabhängige Fließverhalten zu dokumentieren), ist es nicht möglich, die beiden die Fließfähigkeit beeinflussenden Faktoren, Viskosität und Fließgrenze, zu diskriminieren. Ein weiterer Grund dafür, diese Diskriminierung nicht vorzunehmen, besteht in den in vorausgegangenen Arbeiten diskutierten Problemen bei der Bestimmung der Fließgrenze und der Viskosität (Vogel et al. 1996).

Abbildung 1-1 zeigt den Einfluss des Kaliumsulfatgehaltes auf das Drehmoment und damit die Fließfähigkeit von Zementleim. Ein typischer Verlauf der Fließfähigkeit von Zementleim ist gekennzeichnet durch ein Drehmomentmaximum innerhalb der ersten ca. 15-20 Minuten der Hydratation, gefolgt von einem Minimum bei ca. 20-60 Minuten Hydratation. Während der darauf



folgenden ca. 60 Minuten ist ein erneuter Anstieg des Drehmomentes zu verzeichnen. Dieser Verlauf wurde von Keck (1999) als typisch für Portlandzement beschrieben. Das anfängliche Minimum an Fließfähigkeit wird mit dem sog. Strukturbruch begründet (s. Powers 1968, vom Berg 1982, Keck 1999 etc.) Der sukzessive Verlust der Fließfähigkeit (Anstieg des Drehmoments) nach dem Erreichen des Minimums, wird allgemein als Ansteifen bezeichnet. Die möglichen Ursachen des Ansteifens werden kontrovers diskutiert (Powers 1958, Bomble 1980, vom Berg 1982, Banfill 1992 etc.)

Für Zement A ist bei einem Wasserzementwert von 0.4 das erste Maximum der Drehmomente nicht ausgebildet (Kurve: „0.6 (0M, Ref)“ in Abb. 1-1). Bei einer Verringerung des Wasserzementwertes auf 0.35 ist der von Keck (1999) beschriebene Drehmomentverlauf bestimmt worden (Abb. A1 im Anhang). Abbildung 1-1 zeigt, dass durch Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes der Betrag des Drehmomentmaximums deutlich erhöht wird. Für Zement B, der sich gegenüber Zement A vor allem durch eine höhere Mahlfeinheit auszeichnet, hat die Zugabe von 1.84 M.-% K_2SO_4 einen



1-2a) Zement ohne Scherung hydratisiert; Syngenitkristalle ohne Vorzugsorientierung.

1-2b) Mikrostruktur nach 2 Stunden Scherung; Ausbildung einer Vorzugsorientierung der Syngenitkristalle.

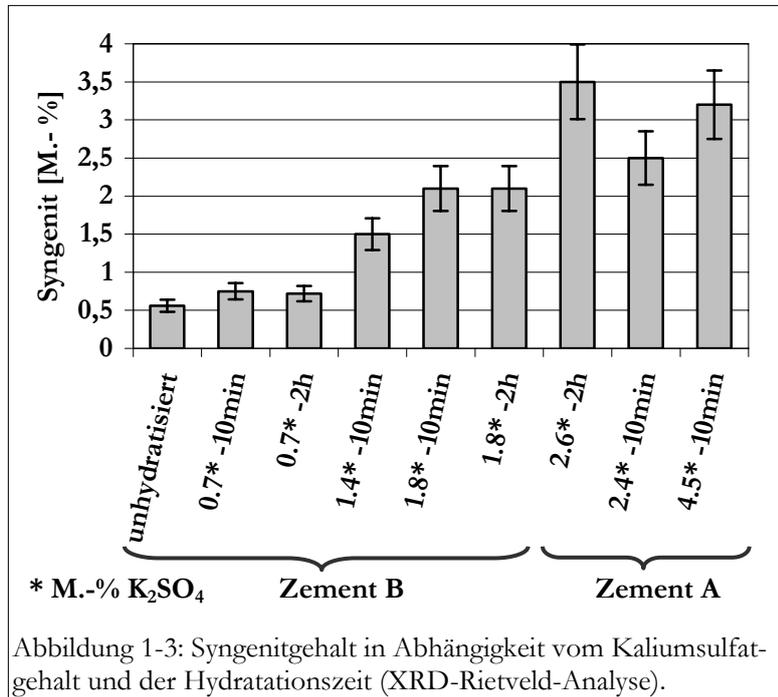
Abbildung 1-2: Orientierung der Syngenitkristalle im Zementleim nach 2 Stunden Hydratation mit und ohne Scherung im Viskometer (Wasserzementwert 0.4, Zugabe von 4.49 M.-% Kaliumsulfat).

signifikanten Fließverlust unmittelbar nach dem Anmischen zur Folge (Abb. 1-1). Die Zugabe von 2.6 M.-% K_2SO_4 (überhöhter Alkaligehalt) senkt die Fließfähigkeit des Zementleimes so stark, dass die Probe nicht mehr mit dem Viskometer geschert werden kann (Drehmoment > 300 Nmm). Generell wird festgestellt, dass mit steigendem Kaliumsulfatgehalt immer eine verminderte Fließfähigkeit der Zementleime bestimmt wurde.

Untersuchungen der Zementleimmikrostruktur mittels ESEM-FEG zeigen, dass mit zunehmenden Kaliumsulfatgehalt eine erhöhte Menge an langprismatischen Kristallen auftritt (Abb. 1-2a). Der größte Teil dieser etwa 2-10 μm langen und 0.2 μm dicken (0.5-1 μm breiten) Kristalle wird unmittelbar nach Zugabe des Anmachwassers gebildet und ist auch nach zwei Stunden Hydratation mittels ESEM-FEG nachweisbar. Die typische Morphologie und Ergebnisse EDX-spektroskopischer Analysen weisen darauf hin, dass es sich bei diesem Mineral um Syngenit handelt. In vorausgegangenen Arbeiten wurde bereits festgestellt, dass Syngenit eine typische Mineralneubildung der frühen Zementhydratation ist (Stark et al. 2001). Weiterhin wurde in den Zementleimen Ettringit in kurzprismatischer Ausbildung beobachtet. Im Vergleich zu Ettringit weist Syngenit eine 5-20-mal größere Länge auf und ist etwa 5-mal so breit.

Nach zwei Stunden Hydratation unter Scherbeanspruchung (Rühren) des Zementleimes im Viskometer weisen die Syngenitkristalle in etwa die gleiche Größe und den gleichen Habitus auf (Abb. 1-2b), wie in einer ungescherten Probe, aber die Kristalle sind nicht regellos verteilt. Abbildung 1-2b zeigt das Mikrogefüge eines zwei Stunden lang gescherten Zementleimes. Es ist

erkennbar, dass die Syngenitkristalle mehrheitlich eine Vorzugsorientierung (Dachziegellagerung) aufweisen. Dieses Erscheinungsbild ist typisch für eine Vorzugsorientierung elongierter Partikel nach einer Scherbeanspruchung (Gosh & Ramberg 1976).

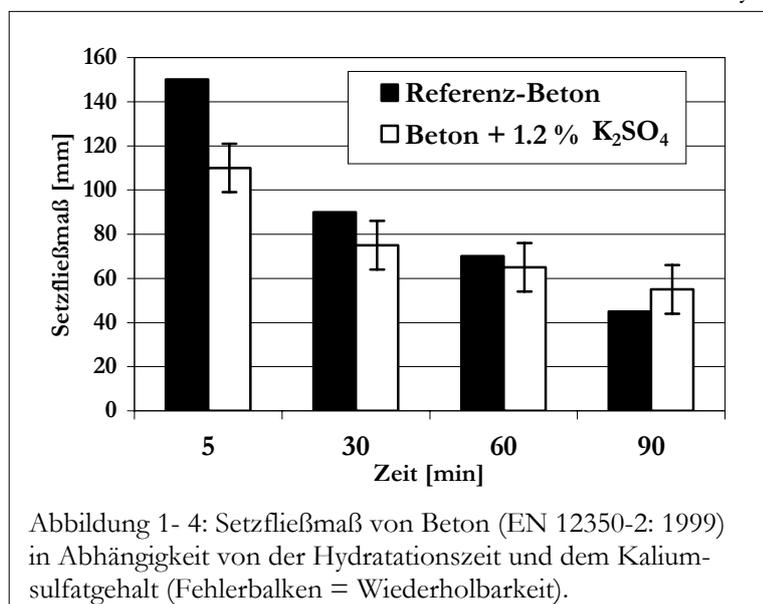


Neben dem Nachweis von Syngenit im Elektronenmikroskop wurde in den Zementleimen mittels Röntgenphasenanalyse (Rietveld-Verfeinerung) die Syngenitmenge in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer und der Kaliumsulfatmenge quantifiziert. Die in Abbildung 1-3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass wenn die Zugabemenge an Kaliumsulfat in etwa verdoppelt wurde, sich auch die Menge an Syngenit verdoppelte. Vergleich mit der Fließfähigkeit macht deutlich, dass ein Syngenitgehalt von 1 M.-% (bezogen auf die Zementmenge) die Fließfähigkeit des Zementleims B signifikant vermindert. In Zement A sind derart geringe Syngenitmengen nicht nachweisbar. Der Grund ist, dass dieser Zement aufgrund seines hohen Eisengehaltes für eine XRD Analyse am Salcyssäure-Methanol Aufschluss ungeeignet ist (erhöhte anomale Dispersion der verwendeten Cu K α Strahlung, s. Taylor 2000). Mittels ESEM-FEG konnten jedoch auch im Zementleim A mit 1.6 M.-% K₂SO₄ geringe Mengen an Syngenit nachgewiesen werden (s. Abb. A2 im Anhang).

Abbildung 1-3: Syngenitgehalt in Abhängigkeit vom Kaliumsulfatgehalt und der Hydratationszeit (XRD-Rietveld-Analyse).

1.4.2 Der Einfluss des Kaliumsulfatgehaltes auf die Fließfähigkeit von Beton

Abbildung 1-4 zeigt das Setzfließmaß von Beton in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer und dem Kaliumsulfatgehalt. Es wird deutlich, dass eine erhöhte Kaliumsulfatkonzentration das Setzfließmaß von Beton während der ersten 30 min der Hydratation deutlich vermindert. Nach 60 bzw. 90 min Hydratation sind die Unterschiede geringer als die Wiederholbarkeit der Prüfmethode (s. Fehlerbalken bzw. EN 12350-2: 1999).



Es ist bekannt, dass das Setzfließmaß mit der Fließgrenze korreliert (Saak et al. 2004). Die im vorigen Kapitel viskosimetrisch bestimmte Fließfähigkeit setzt sich aus beiden Faktoren, Fließgrenze und Viskosität zusammen. Das verminderte Setzfließmaß des kaliumsulfathaltigen Betons weist darauf hin, dass in Gegenwart von Syngenitkristallen die Fließgrenze vermindert wird. Der Umstand der Verminderung der Viskosität durch die

Anwesenheit von elongierten Kristallen wird in Abschnitt 1.5 (Diskussion) dieses Kapitels erläutert.

1.4.3 Der Einfluss von Natriumsulfat auf die Fließfähigkeit von Zementleim

Weil keine dem Syngenit äquivalente Mineralphase (in der Natrium das Kalium ersetzt) existiert, wird durch Zugabe von Natriumsulfat lediglich die Ionenkonzentration (Ionenstärke) in der Zementleimporenlösung erhöht. Fließfähigkeitsmessungen an Zementleimen mit erhöhtem Natriumsulfatgehalt spiegeln daher den Einfluss erhöhter Ionenstärke auf die Fließfähigkeit wieder. Um zu vergleichen, ob Natriumsulfat die Fließfähigkeit im gleichen Maße beeinflusst wie Kaliumsulfat, wurde die Molarität (mol/l) des Anmachwassers mit Natriumsulfat analog zum Kaliumsulfat eingestellt. Für Zement A wurden 0.14, 0.28 und 0.57 molare und für Zement B 0.12, 0.18 und 0.29 molare Lösungen hergestellt und als Anmachwasser verwendet.

Die Ionenstärken ausgewählter Zementleimporenlösungen wurden nach Yang et al. (1997) berechnet (Tab. 1-4). Die zu Grunde liegenden Analysewerte sind in Tabelle A1 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 1-4 Ionenstärke der Zementleimporenlösung nach 10 Minuten Hydratation in Abhängigkeit vom Alkalisulfatgehalt

Zement	Ionenstärke [M = mol/l]				
	Referenz	0.18 M		0.28 M	
		K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
A	0.22	n. b.	n. b.	0.71	0.96
B	0.33	0.63	0.79	n. b.	n. b.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Zugabe von Natriumsulfat die Ionenstärke stärker erhöht wird, als durch Kaliumsulfat. Dies entspricht den Erwartungen, da bei Zugabe von Natriumsulfat die Ionen der

Lösung nicht durch Bildung einer dem Syngenit äquivalenten Mineralphase entzogen werden. Für die folgenden Untersuchungen wurde nicht versucht, die Ionenstärke durch Natriumsulfatzugabe

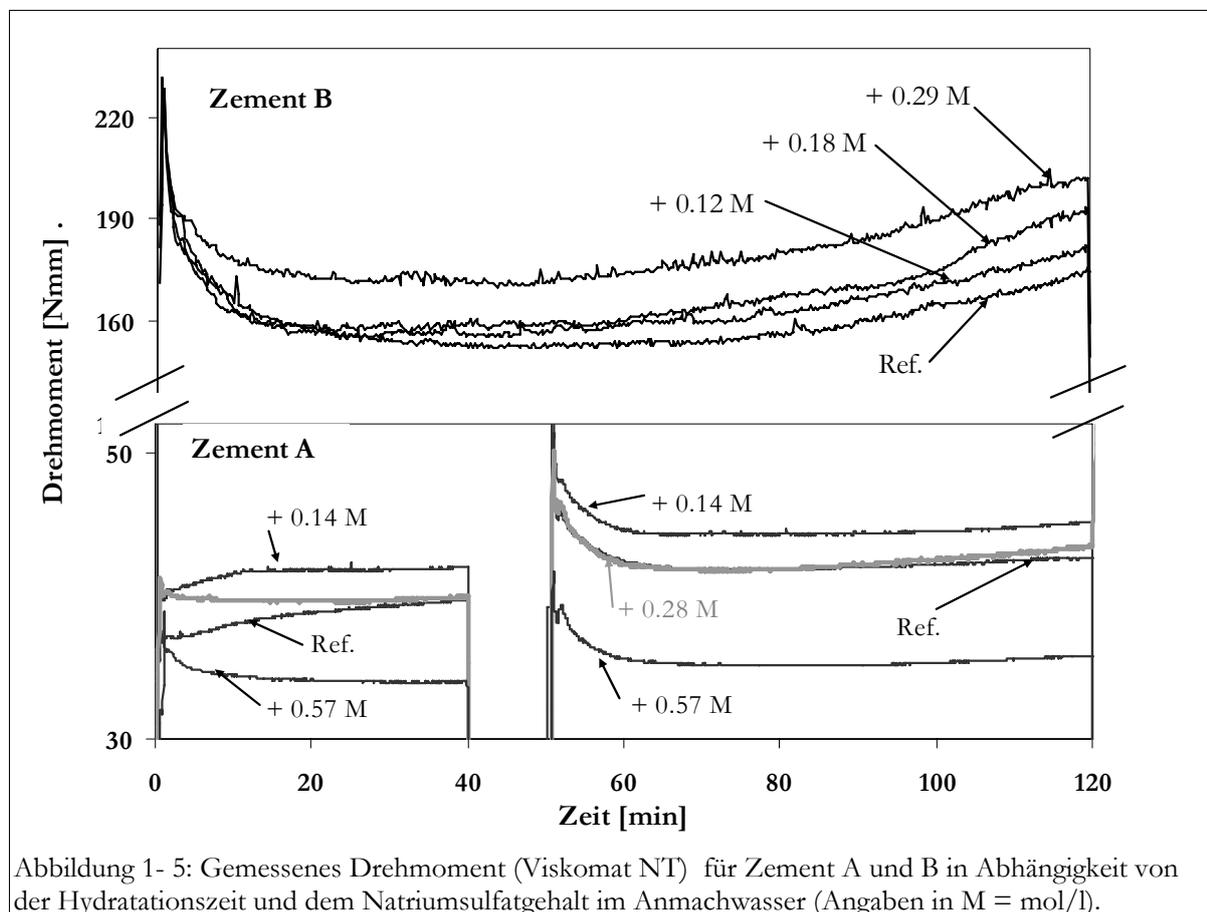


Abbildung 1- 5: Gemessenes Drehmoment (Viskomat NT) für Zement A und B in Abhängigkeit von der Hydratationszeit und dem Natriumsulfatgehalt im Anmachwasser (Angaben in M = mol/l).

auf exakt die gleiche Molarität der Porenlösung bei Kaliumsulfatzugabe anzuheben. Für die weiteren Überlegungen ist es ausreichend, dass durch Natriumsulfatzugabe die Ionenstärke höher ist als bei Kaliumsulfatzugabe.

Abbildung 1-5 zeigt die Fließfähigkeit der Zementleime in Abhängigkeit von der Zeit und der zugegebenen Natriumsulfatkonzentration. Für Zement A (CEM I 42.5 R) wird deutlich, dass die Zugabe geringer Mengen Natriumsulfat die Fließfähigkeit geringfügig vermindert. Bei Zugabe von 0.57 M Na_2SO_4 -Lösung wird die Fließfähigkeit des Zementleimes A sogar erhöht (geringere gemessene Drehmomente).

Die Zugabe von Natriumsulfat zum Zement B (CEM I 52.5 R) hat innerhalb der ersten 5 Minuten der Messung keinen signifikanten Einfluss auf die Fließfähigkeit. Bei Zugabe von 0.12 bzw. 0.18 M Na_2SO_4 -Lösung zeichnen sich erst nach 50 Minuten Hydratation unterschiedliche Tendenzen in der Fließfähigkeit ab, die jedoch bis zum Ende der Messungen im Bereich der Messgenauigkeit liegen. Lediglich die Zugabe von 0.29 M Na_2SO_4 -Lösung, (der äquivalente Kaliumsulfatgehalt verursachte ein so starkes Ansteifen, dass der Zementleim nicht im Viskometer geschert werden konnte, s. Abb. 1-1) führt bei Zement B zu einer Verminderung der Fließfähigkeit. Die Untersuchungen zeigen, dass die Erhöhung des Natriumsulfatgehaltes die Fließfähigkeit von Zementleim in deutlich geringerem Ausmaß beeinflusst, als die Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes. Mikrostrukturelle Untersuchungen (ESEM-FEG) der Zementleime mit erhöhtem Natriumsulfatgehalt zeigen keine zusätzlichen Mineralneubildungen (z.B. Gips), auch der Ettringithabitus ist unverändert kurzprismatisch (vergleichbar mit Zementleim ohne Zugabe von Alkalisulfat). Daraus kann gefolgert werden, dass im Zement die Erhöhung des Natriumsulfatgehaltes im Vergleich zur Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes die Fließfähigkeit in deutlich geringerem Maße beeinflusst. Dies kann vor allem damit begründet werden, dass durch Natriumsulfat keine signifikanten Mengen an zusätzlichen Hydratphasen gebildet werden.

1.4.4 Vergleichende Betrachtung zum Einfluss von Natrium- und Kaliumsulfat auf die Fließfähigkeit von Zementleimen

Die allgemeinen Modelle zur Fließfähigkeit von Zementleim beschreiben, dass die Zementpartikel durch die Wirkung interpartikulärer Kräfte eine Flockenstruktur bilden (Powers 1968), bzw. die Suspension koaguliert vorliegt (Yang et al. 1997). Der Grad der der Verflockung / Koagulation bestimmt die Fließeigenschaften und hängt von verschiedenen Faktoren ab (Partikelgröße und -form, Ionenstärke der Lösung etc.). In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Erhöhung des Alkalisulfatgehaltes die Ionenstärke der Zementleimporenlösung erhöht (Tab. 1-4). In Abhängigkeit davon wurden mikrostrukturelle und die Veränderung der Fließfähigkeit der Zementleime bestimmt. Im Folgenden wird diskutiert, ob die Fließfähigkeit der Zementleime nur durch das Vorhandensein von Syngenitkristallen oder auch durch die Erhöhung der Ionenstärke der Zementleimporenlösung beeinflusst wird.

Mikrostrukturelle Untersuchungen (ESEM-FEG, XRD-Rietveld) haben gezeigt, dass die Syngenitkristallisation im Wesentlichen während der ersten 10 Minuten der Hydratation stattfindet. In diesem Zeitraum wird auch ein hoher Fließverlust dieser Zementleime bestimmt. Vorausgegangene Arbeiten gehen davon aus, dass das Minimum der Fließfähigkeit am Beginn der Portlandzementhydratation durch die Ausbildung und scherbedingte Zerstörung der Flockenstruktur bestimmt wird (Keck 1999, Powers 1968). Die Ausbildung der Flockenstruktur ist dabei unter anderem von der Ionenstärke der Lösung abhängig (Yang et al. 1997, Flatt 2004 A). Inwiefern die Fließfähigkeit der Zementleime durch die Erhöhung der Ionenstärke und / oder durch die Kristallisation von Syngenit beeinflusst wird, kann bestimmt werden, wenn die Zementzusammensetzung einerseits durch Zugabe von Natriumsulfat und andererseits durch Zugabe von Kaliumsulfat verändert wird (Abb. 1-1 und 1-5). Durch sukzessive Zugabe von Natriumsulfat ist es möglich, den Einfluss der Ionenstärke auf die Fließfähigkeit zu verfolgen. Bei Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes wurde der Einfluss der Syngenitbildung und der Erhöhung der Ionenstärke

auf die Fließfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass in Gegenwart von Natriumsulfat kein signifikanter Fließverlust auftritt. Daher wird gefolgert, dass wenn die Fließfähigkeit durch die Erhöhung der Ionenstärke beeinflusst wird, dann in deutlich geringerem Maße als durch die Syngenitbildung.

Es ist bekannt, dass während der ersten 30 Minuten der Zementhydratation (Induktionsperiode) nicht nur die Syngenitbildung, sondern auch verstärkt Reaktionen zwischen dem Abbinderegler und den aluminatischen Klinkerphasen stattfinden. Um unabhängig von den weiteren Reaktionen der Induktionsperiode den Einfluss der Ionenstärke auf die Fließfähigkeit zu bestimmen, wurden die Messungen im Viskometer nach 40 Minuten Hydratation für 10 Minuten unterbrochen und dann neu gestartet (Zement A, Abb. 1-1 und 1-5). In diesem Zeitraum kann davon ausgegangen werden, dass der Reaktionsumsatz gering ist (dormante Periode der Hydratation). Die allgemeinen Modelle zur Struktur von Zementleim gehen davon aus, dass die scherbedingte Zerstörung der Flockenstruktur reversibel ist (Powers 1968, Keck 1999). Daher kann durch das sich einstellende Drehmoment nach dem Neustart der Messung auch nach 50 Minuten Hydratation evaluiert werden, ob bedingt durch Erhöhung der Ionenstärke der Porenlösung, sich eine Zementleimstruktur aufbaut, die eine geringere Fließfähigkeit zur Folge hat. Beim Vergleich der Fließfähigkeiten in Gegenwart von Kalium- bzw. Natriumsulfat nach dem Neustart der Messungen wird deutlich (Abb. 1-1 und 1-5 unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Maßstabes), dass der Betrag des Drehmomentmaximums nach dem Neustart der Messung unabhängig ist von der Art und Menge des Alkalisulfates (Unterschiede innerhalb des Messfehlers). Damit wird die anfänglich postulierte These bestätigt, dass die Ionenstärke der Porenlösung keinen signifikanten Einfluss auf die Fließfähigkeit hat. Das bedeutet auch, dass die Verflockung / Koagulation der Zementleime durch die Ionenstärke der Porenlösung nicht signifikant beeinflusst wird, bzw. dass derartige Veränderungen der Suspensionsstruktur keinen signifikanten Einfluss auf die Fließfähigkeit hat. Vorausgegangene Arbeiten haben gezeigt, dass die Ionenstärke der Zementleimporenlösung immer ausreichend hoch ist, um eine flockulierte / koagulierte Suspension zu erzeugen (Yang et al. 1997). Dies wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen experimentell bestätigt.

Die Ergebnisse in Abbildung 1-1 zeigen weiterhin, dass auch nach dem Neustart der kaliumsulfathaltigen Zementleime kein signifikantes Drehmomentmaximum (Minimum der Fließfähigkeit) ausgebildet wird. Dies bestätigt Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen (ESEM-FEG, XRD-Rietveld), die gezeigt haben, dass der Großteil der Syngenitkristallisation innerhalb der ersten 10 Minuten der Hydratation stattfindet. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Fließfähigkeit der Zementleime bei kontinuierlicher Scherung nur innerhalb des Zeitraums höchster Kristallisationsraten durch Syngenitkristalle beeinflusst wird.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass innerhalb der ersten 10 Minuten der Hydratation bei Kaliumsulfatzugabe –im Gegensatz zur Natriumsulfatzugabe– eine deutliche Verminderung der Fließfähigkeit bestimmt wurde (vgl. Abb. 1-1 und 1-5). Für diese Proben wurde gezeigt, dass die Kristallisation von Syngenit verantwortlich ist für die Verminderung der Fließfähigkeit. Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, dass die Erhöhung der Ionenstärke einen deutlich geringeren Einfluss auf die Fließfähigkeit hat, als die Bildung der Syngenitkristalle.

1.4.5 Einfluss des Abbindereglers auf die Fließfähigkeit von Zementleim

Abbildung 1-6 zeigt das gemessene Drehmoment (Fließfähigkeit) am Viskometerrührer (Laborzemente) in Abhängigkeit von der Hydratationszeit und der Zusammensetzung des Abbindereglers (Kalziumsulfat). Die zugegebenen Abbinderegler besitzen unterschiedliches Lösungsverhalten. Das Lösungsverhalten ist ein wichtiges Charakteristikum der als Abbinderegler verwendeten Kalziumsulfate. Im Portlandzement hat der Abbinderegler die Funktion, ausreichende Mengen an Kalzium- und Sulfationen in die Zementleimporenlösung abzugeben, und dadurch die Hydratation der aluminatischen Klinkerphasen zu verzögern. Im Idealfall bedeutet dies, dass soviel Kalzium- und Sulfationen in der Lösung vorhanden sind, dass alles in Lösung gehende Aluminium zu Ettringit reagieren kann (Locher et al. 1980). Das Lösungsverhalten des

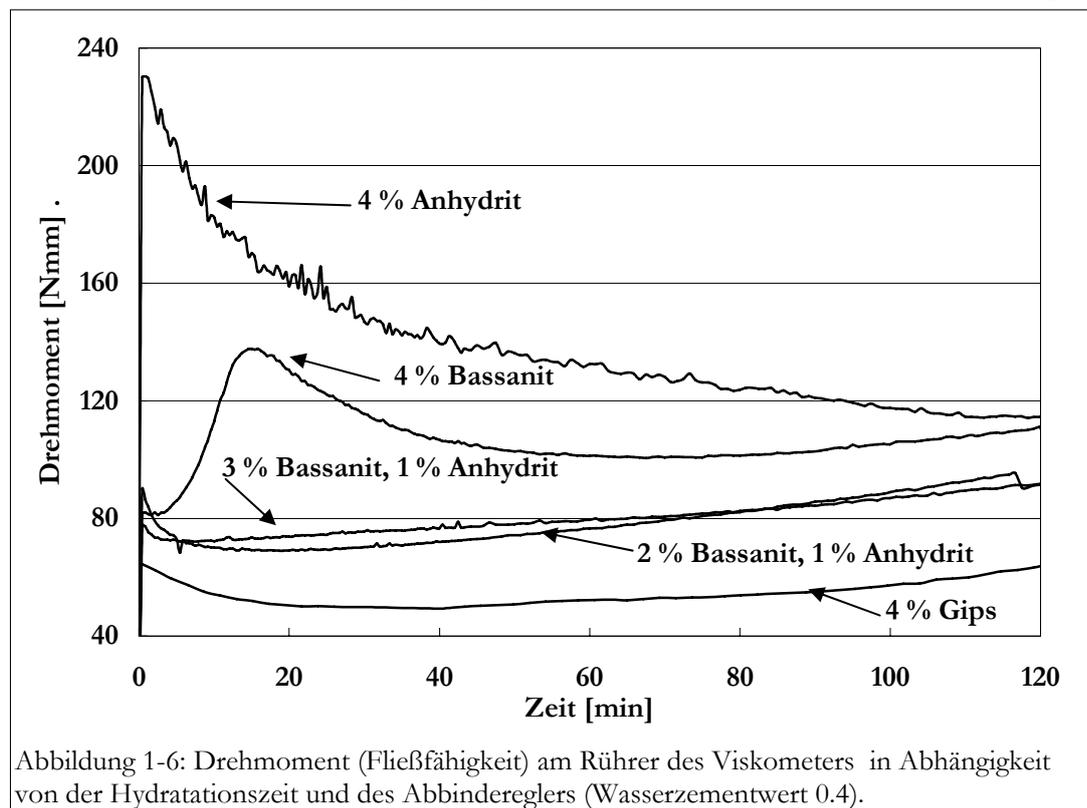


Abbildung 1-6: Drehmoment (Fließfähigkeit) am Rührer des Viskometers in Abhängigkeit von der Hydratationszeit und des Abbindereglers (Wasserzementwert 0.4).

Abbindereglers wird dabei durch die Löslichkeit und die Lösungskinetik der jeweiligen Kalziumsulfatmodifikation bestimmt. Bei 20 °C besitzt Bassanit die höchste Löslichkeit (8.8 g/l) gefolgt von Natur-Anhydrit II (2.7 g/l) und Gips (2.1 g/l). Bei einem Anstieg der Temperatur auf ca. 35 °C steigt die Löslichkeit von Gips stärker an als die von Anhydrit (Bomble 1980). Weil durch die frei werdende Wärme bei der Portlandzementhydratation die Temperatur der Probe erhöht wird (> 20 °C), kann angenommen werden, dass die Unterschiede in der Löslichkeit von Anhydrit- und Gips vernachlässigbar sind. Bei vernachlässigbaren Unterschieden der Löslichkeit (beispielsweise Gips und Natur-Anhydrit) muss davon ausgegangen werden, dass die Lösungskinetik einen großen Einfluss darauf ausübt, wie viel Kalzium- und Sulfationen in die Zementleimporenlösung eingetragen werden. Bomble (1980) hat die Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Kalziumsulfate bestimmt und festgestellt, dass innerhalb von 10 Minuten nach Wasserzugabe Gips deutlich höhere Mengen an Kalzium- und Sulfationen freisetzt als Natur-Anhydrit. Das Lösungsverhalten wird auch durch die Feinheit der Feststoffe bestimmt. Der von Bomble (1980) untersuchte Natur-Anhydrit besaß eine höhere spezifische Oberfläche als der verwendete Gips. Daraus kann gefolgert werden, dass bei gleicher spezifischer Oberfläche, innerhalb der ersten 10 Minuten der Hydratation, Gips eine noch höhere Menge an Kalzium- und Sulfationen freisetzt als Anhydrit.

Aus diesen Überlegungen wird gefolgert, dass die Menge der in die Lösung eingetragenen Kalzium- und Sulfationen, unter Umständen stärker von der Lösungsgeschwindigkeit als von der Löslichkeit bestimmt wird. Bei der Hydratation von Portlandzement ist es unabdingbar, dass der Abbinderegler innerhalb kurzer Zeit eine ausreichende Menge an Kalzium- und Sulfationen zur Verfügung stellt, um die Hydratation der aluminatischen Klinkerphase zu regulieren. Bassanit ist wegen seiner hohen Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 30 Minuten der Hydratation der effektivste Lieferant von Kalzium- und Sulfationen in der Zementleimporenlösung. Bedingt durch die geringe Lösungsgeschwindigkeit von Anhydrit kann davon ausgegangen werden, dass bei gleicher Zugabemenge und Feinheit, Gips am Beginn der Zementhydratation eine höhere Menge an Kalzium- und Sulfationen in die Porenlösung einträgt als Anhydrit.

Die in Abbildung 1-6 zusammengefassten Ergebnisse zur Fließfähigkeit der Zementleime in Abhängigkeit vom Abbinderegler zeigen, dass der Laborzement mit 4 M.-% Gips (bezogen auf die Klinkermenge) die höchste und der Laborzement mit 4 M.-% Anhydrit die geringste Fließfähigkeit aufweist. Die bassanithaltigen Zementleime erreichen mittlere Drehmomentwerte bzw. Fließfähigkeiten. Deutlich erkennbar ist der sprunghafte Fließverlust im Laborzement mit 4 M.-% Bassanit. Somit wird festgestellt, dass die für eine maximale Fließfähigkeit erforderliche Zusammensetzung und Menge des Abbindereglers stark abhängig ist von dessen Lösungsverhalten. Allgemein kann festgehalten werden, dass eine Verringerung der Fließfähigkeit bei Abbindereglern mit zu hohem und zu geringem Eintrag an Kalzium- und Sulfationen in die Zementleimporenlösung auftritt (Abb. 1-6).

Mikrostrukturelle Untersuchungen der Zementleime nach 10 Minuten Hydratation (ESEM-FEG) zeigen, dass mit zunehmender Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Abbindereglers die Menge an folienförmigen AFm Phasen ab- und die Menge an Ettringit zunimmt (Abb. 1-7a, b). Die Bezeichnung AFm für die folienförmigen Hydratphasen wurde in Anlehnung an vorausgegangene Untersuchungen (Locher et al. 1980) gewählt. Eigene EDX-spektroskopischen Analysen belegen, dass diese folienförmigen Phasen im Wesentlichen aus Kalzium, Aluminium und Schwefel bestehen (Abb. A3 im Anhang). Im Vergleich zu Ettringit weisen diese Phasen einen geringeren Schwefel- und damit Sulfatgehalt auf (Ergebnisse nicht dargestellt). Aus diesen Gründen werden diese im Folgenden als AFm Phasen bezeichnet.

Neben Ettringit wurde sekundärer Gips im Mikrogefüge von Zementleimen nachgewiesen, die 3 bzw. 4 M.-% Bassanit (Abbinderegler mit hoher Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit) enthalten. Mittels SEM-Untersuchungen kann sekundärer Gips leicht durch seinen charakteristischen Habitus und parallel durch EDX spektroskopische Analysen identifiziert werden. Die Gipskristalle sind etwa 10-30 μm lang und 2-5 μm dick (Abb. 1-7c). In der Probe mit 4 M.-% Bassanit wurde sekundärer Gips nach 15-20 Minuten Hydratation im Mikrogefüge nachgewiesen. Der Zeitpunkt der Gipsbildung korreliert mit dem Zeitpunkt, zu dem ein Maximum des Drehmoments (entspricht Minimum in Fließfähigkeit) bestimmt wurde (Abb. 1-6). Das belegt, dass die Gipsbildung die Fließfähigkeit von Zementleim vermindert.

Tabelle 1-5 zeigt für den untersuchten Klinker eine Zusammenstellung der während der ersten Stunde gebildeten Hydratationsprodukte, in Abhängigkeit von der Abbindereglerzugabe. Es wird deutlich, dass bei Abbindereglern mit geringer Menge und Löslichkeit Ettringit und AFm Phasen koexistieren. Bei Abbindereglern aus 4 M.-% Gips sowie 2 M.-% Bassanit – 1 M.-% Anhydrit liegt Ettringit allein und bei Zugabe von 3 bzw. 4 M.-% Bassanit in Koexistenz mit sekundär gebildetem Gips vor. Dabei ist der oben beschriebene langprismatische Gipshabitus nur mit 4 M.-% Bassanit beobachtet worden.

Mikrostrukturelle Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass in Abhängigkeit vom Abbinderegler der Habitus der Ettringitkristalle von kurz- zu langprismatisch variiert. Kurzprismatischer Ettringit wird beobachtet in Laborzementen mit Abbindereglern, die hohe Löslichkeiten und Lösungsgeschwindigkeiten aufweisen. Langprismatischer Ettringit tritt in Zementleimen oft in Koexistenz mit AFm Phasen auf. Es ist bekannt, dass AFm Phasen in Zementleimen auftreten, die

Tabelle 1-5 Hydratationsprodukte der frühen Zementhydratation (<1h) in Abhängigkeit vom Abbinderegler (Angaben in M.-%)

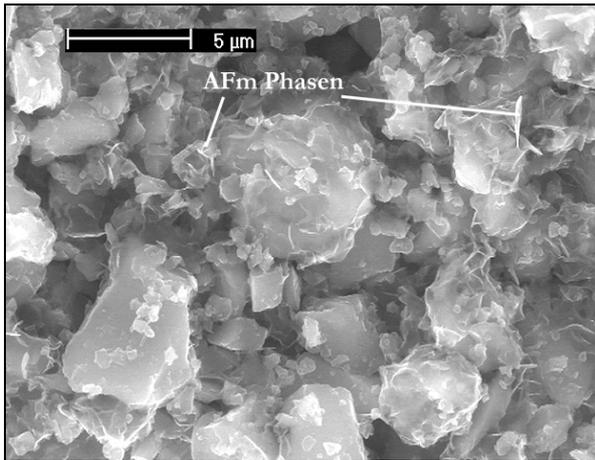
Abbinderegler [M.-%]	Abbinderegler mit steigendem Ca- und SO ₄ ²⁻ Ionen-Eintrag →				
		4 % Anhydrit	2 % Bassanit, 1 % Anhydrit	4 % Gips	3 % Bassanit, 1 % Anhydrit
Hydratations- produkte	AFm, langprismatischer Ettringit	kurzprismatischer Ettringit		kurzprismatischer Ettringit, sekundärer Gips	
C₃A Hydratation					
← unzureichend verzögert			hinreichend verzögert →		

Abbinderegler mit zu geringer Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit enthalten (Locher et al. 1976).

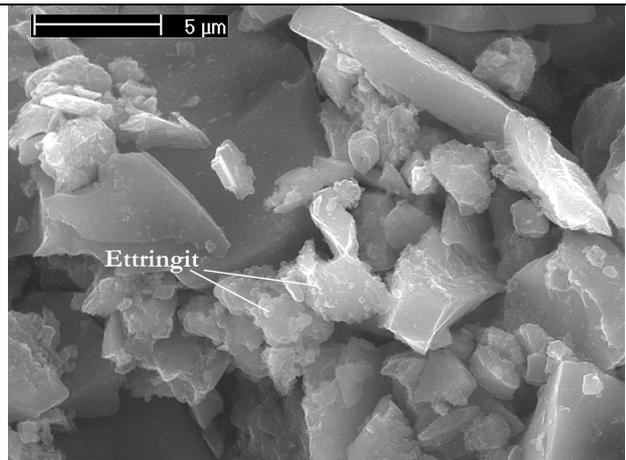
In Kapitel 2.4 dieser Arbeit wird gezeigt, dass das Auftreten von lang- oder kurzprismatischem Ettringit mit dem Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit korreliert. Langprismatischer Ettringit wird beobachtet, wenn der Übersättigungsgrad unter den Wert 8 fällt. Die Koexistenz von langprismatischem Ettringit mit AFm Phasen weist darauf hin, dass die C₃A Hydratation durch den Abbinderegler nicht ausreichend verzögert wurde. Im Gegensatz dazu ist das gemeinsame Auftreten von sekundärem Gips und kurzprismatischem Ettringit ein Indikator dafür, dass die Lösungsgeschwindigkeit und Menge an Abbinderegler mehr als ausreichend ist, um die C₃A Hydratation zu verzögern. Die Koexistenz von kurzprismatischem Ettringit mit sekundärem Gips und von langprismatischem Ettringit mit AFm Phasen legt nahe, dass in Abwesenheit von AFm Phasen langprismatischer Ettringit ein Hinweis darauf ist, dass die Löslichkeit, Lösungsgeschwindigkeit und Menge des Abbindereglers sich an der unteren Grenze einer optimalen Zusammensetzung befindet. Kurzprismatischer Ettringit ist dagegen ein Indikator dafür, dass die Menge und das Lösungsverhalten des Abbindereglers im normalen Bereich für den untersuchten Portlandzement liegen.

Mikrostrukturelle Untersuchungen (ESEM-FEG) an hydratisierten Klinkern mit und ohne Zugabe von 4 M.-% Anhydrit als Abbinderegler wurden nach 10, 30, 60 und 120 Minuten durchgeführt. Innerhalb der ersten 10-30 Minuten wurden vorwiegend AFm Phasen beobachtet, die in Kartenhausstruktur die Klinker umhüllen (Abb. 1-7d) und so die Partikel verbinden (Abb. 1-7e). Auf diese Art und Weise wird eine kontinuierliche Vernetzung der Zementpartikel hervorgerufen, die im Extremfall Schnelles Erstarren hervorruft. Im Laborzement mit 4 M.-% Anhydrit ist die Menge an folienförmigen AFm Phasen nach etwa 10-15 Minuten Hydratation maximal und nimmt dann mit zunehmender Hydratationsdauer kontinuierlich ab. Abbildung 1-7f zeigt die Mikrostruktur des Laborzementes mit 4 M.-% Anhydrit nach 120 Minuten Hydratation bei kontinuierlicher Scherung im Viskometer. Es ist deutlich erkennbar, dass die Vernetzung der Zementkörner nicht so ausgeprägt ist wie nach 10 Minuten Hydratation. Dafür hat der Anteil an langprismatischem Ettringit deutlich zugenommen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Menge an AFm Phasen ab- und dafür die von langprismatischem Ettringit zunimmt. Es wird gefolgert, dass die Vernetzung der Partikel (und damit das Schnelle Erstarren) einerseits durch die mechanische Beanspruchung beim Rühren und andererseits durch die Reaktion von AFm Phasen zu Ettringit aufgehoben werden.

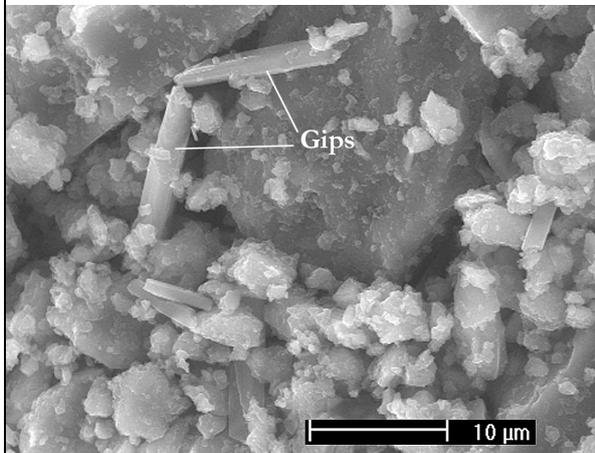
Die höchste Fließfähigkeit wurde für den Zementleim mit 4 M.-% Gips als Abbinderegler (Abb. 1-6) bestimmt. Durch mikrostrukturelle Untersuchungen dieses Zementleimes konnte festgestellt werden, dass weder sekundärer Gips noch AFm Phasen auftreten, sondern nur Ettringit in der kurzprismatischen Ausbildung. Daraus wird abgeleitet, dass der Abbinderegler ausreichend ist, um die C₃A Hydratation zu verzögern.



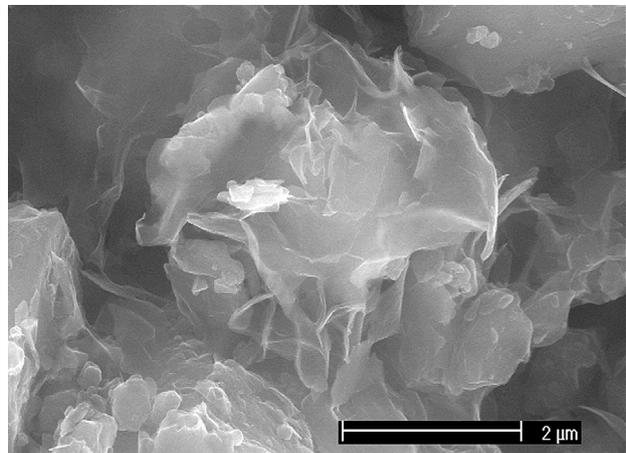
a) Klinker ohne Abbindeegler, 10 min hydratisiert: AFm Phasen umhüllen Klinker.



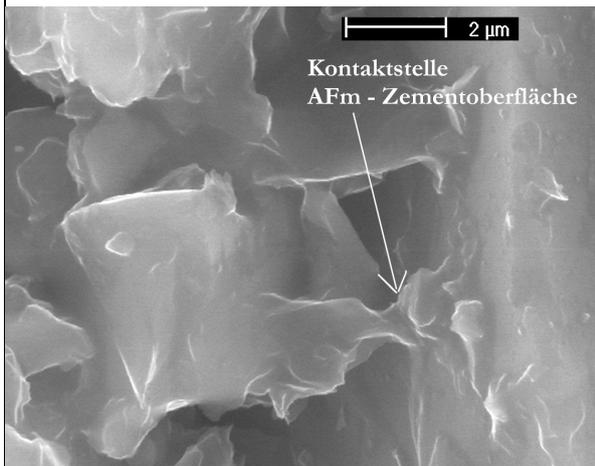
b) CEM I 42.5 R nach 10 min Hydratation: Zementpartikel teilweise mit kurzprismatischem Ettringit bedeckt (< 500 nm).



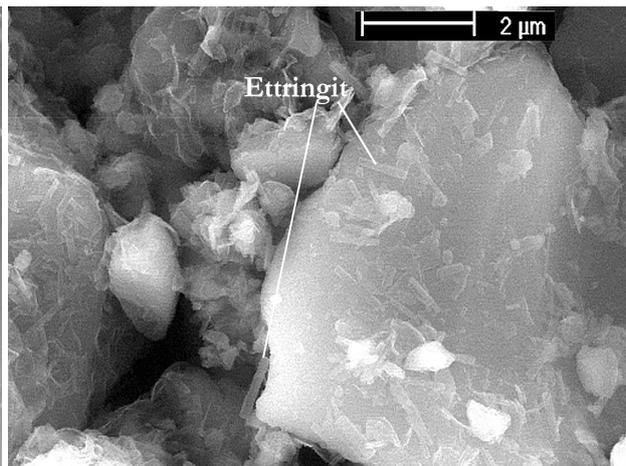
c) Laborzement mit 4 M.-% Bassanit, eine Stunde hydratisiert: langprismatische Gipskristalle.



d) Laborzement mit 4 M.-% Anhydrit nach 10 min Hydratation: folienartige AFm Phasen umhüllen Zementpartikel.



e) Gleiche Probe wie c). Detailaufnahme zeigt wie AFm Phasen auf der Zementoberfläche anhaften.



f) Laborzement mit 4 M.-% Anhydrit (s. Abb. d und e) aber nach zwei Stunden Hydratation: zusätzlich zu AFm- auch Ettringitbildung.

Abbildung 1-7a-f: Mikrostruktur von Zementleimen innerhalb der ersten zwei Stunden der Hydratation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Abbindeeglers (Wassercementwert 0,4, ESEM-FEG: 70-80 % rel. Feuchte, 25 kV).

1.4.6 Veränderung der spezifischen Oberfläche der Zemente während der Hydratation

Neben der spezifischen Oberfläche des unhydratisierten Zements wurde auch, in Abhängigkeit vom Kaliumsulfatgehalt und vom Abbinde-regler, nach 30 und 120 Minuten Hydratation die spezi-fische Zementoberfläche bestimmt (Abb. 1-8). Die durch N₂-BET Methode ermittelte spezifische Oberfläche des unhydratisierten Zementes beträgt 0.9 m²/g (Datenpunkt in Abb. 1-8 nicht darge-stellt) und ist damit immer geringer, als die der hydratisierten Zemente. Auch zwischen 30 und 120 Minuten Hydratation ist in den meisten Fällen eine Zunahme der spezifischen Oberfläche zu ver-zeichnen (Abb. 1-8).

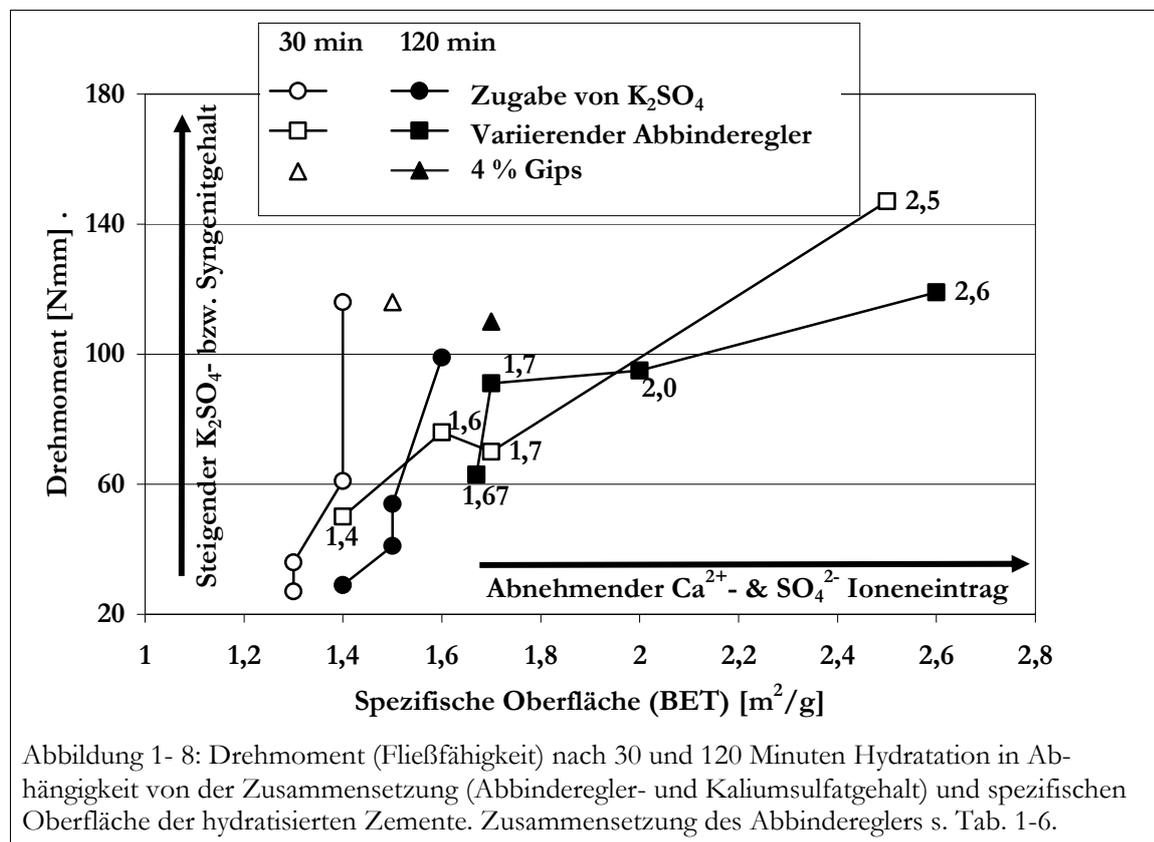
Weiterhin geht aus den Ergebnissen in Abbildung 1-8 hervor, dass eine erhöhte Syngenitmenge (ansteigender Kaliumsulfatgehalt) nur eine geringfügige Erhöhung der spezifischen Oberfläche hervorruft. Ein ähnlicher Effekt wird festgestellt, wenn der Abbinde-regler bestehend aus 4 M.-%

Tabelle 1-6 Spezifische Oberfläche (BET) der Zementleime in Abhängigkeit vom Abbinde-regler und der Hydratationszeit

Abbinde-regler [M.-%]	spez. Oberfläche BET [m ² /g]	
	30 min	120 min
4 Gips	1.4	1.67
3 Bassanit, 1 Anhydrit	1.6	1.7
2 Bassanit, 1 Anhydrit	1.7	2.0
4 Anhydrit	2.5	2.6

Bassanit eine starke Gipsbildung hervorruft. Weil die Laborzemente mit starker Syngenit- bzw. Gips-bildung eine geringe Zunahme der spezifischen Oberfläche aufweisen, wird gefolgert, dass die Ver-minderung der Fließfähigkeit dieser Zementleime durch das Vorhandensein langprismatischer Kri-stallneubildungen und nicht durch eine Vermi-nderung des effektiven Wasserzementwertes (ad-sorptiv an Oberflächen bzw. in Hydratphasen - Gips und Syngenit- gebundenes Wasser) hervorgerufen wird.

Im Gegensatz dazu besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Löslichkeit des Abbin-dereglers und der spezifischen Oberfläche der hydratisierten Laborzemente (Kurven: „Variie-render Abbinde-regler“ in Abb. 1-8). Mikrostrukturelle Untersuchungen an den Laborzementen



mittels ESEM-FEG haben gezeigt, dass in den Proben mit spezifischen Oberflächen von größer als $2 \text{ m}^2/\text{g}$ AFm Phasen vorliegen. Die Bildung von AFm Phasen (unzureichende Verzögerung der C_3A -Hydratation) hat somit eine starke Erhöhung der spezifischen Oberfläche des hydratisierenden Zementes zur Folge.

Diese Ergebnisse zeigen, dass in Gegenwart von AFm Phasen der effektive Wasserzementwert auch durch die Adsorption an der Phasenoberfläche (und den damit einhergehenden Verbrauch des Anmachwassers) vermindert wird. Syngenit und Gips dagegen bilden größere Kristalle bzw. Kristallaggregate aus und liegen in geringerer Menge vor. Die für diese Proben bestimmte geringe spezifische Oberfläche entspricht daher den Erwartungen aus den mikrostrukturellen Untersuchungen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Abhängigkeit zwischen erhöhter spezifischer Oberfläche und verminderter Fließfähigkeit und umgekehrt nur gegeben ist, wenn AFm Phasen gebildet werden. Aus diesem Grund kann die Bestimmung der spezifischen Oberfläche zur Vorhersage der Fließfähigkeit nicht genutzt werden, wenn die Fließfähigkeit durch Gips- oder Syngenitbildung beeinflusst wird.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die spezifische Oberfläche des hydratisierenden Zementes stark von dessen Zusammensetzung abhängig ist.

1.5 Diskussion

Wird während der Zementhydratation sekundärer Gips und Syngenit in signifikanten Mengen gebildet, tritt zu dem Zeitpunkt der höchsten Bildungsrate eine Verminderung der Fließfähigkeit ein (hohes gemessenes Drehmoment am Rührer des Viskometers). Welche Mineralmengen signifikant sind, hängt von der Ausgangskonsistenz (Wasserzementwert etc.) des Zementleims ab. Es konnte gezeigt werden, dass für den CEM I 52.5 R (Wasserzementwert 0.39) die Bildung von 1 M.-% Syngenit einen deutlichen Fließverlust zur Folge hat. Es kann angenommen werden, dass bei geringerem Wasserzementwert auch geringere Syngenitmengen einen signifikanten Einfluss auf die Fließfähigkeit haben. Weiterhin wurde gezeigt, dass durch kontinuierliche Scherung (Energieeintrag) der syngenithaltigen Zementleime ein Anstieg an Fließfähigkeit (Verminderung des Drehmoments) erreicht wird.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die Kristallisation von sekundärem Gips die Fließfähigkeit von Zementleim –analog zu Syngenit– vermindert. Im Falle der sekundären Gipsbildung geschieht dies jedoch zu einem späteren Zeitpunkt der Hydratation. Beide Hydratphasen –Syngenit und Gips– kristallisieren mit hohen Raten, in langprismatischer Kristallform, zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation: Syngenit sofort bei Zugabe des Anmachwassers, sekundärer Gips nach 15-20 Minuten Hydratation. Mikrostrukturelle Untersuchungen an ungescherten und gescherten, syngenithaltigen Zementleimen haben gezeigt, dass bedingt durch die Scherung die langprismatischen Syngenite eine Vorzugsorientierung einnehmen. Ohne Scherung dagegen bildet sich eine regellose Verteilung der Syngenitkristalle aus. Daraus kann abgeleitet werden, dass zum Zeitpunkt der Kristallisation langprismatischer Kristalle die Fließfähigkeit des Zementleimes vermindert wird. Die grundlegenden Modelle zur Rheologie von nicht verdünnten Suspensionen beschreiben zwei Prozesse, welche das dabei entstehende Minimum der Fließfähigkeit verursachen:

- 1) eine zunehmende Menge an sich bildenden Hydratphasen (Banfill 1992) und
- 2) die Bewegung der Partikel (beispielsweise Hydratphasen) in der gescherten Probe (Jefferey 1922, Goldsmith & Mason 1967, Gosh & Ramberg 1976).

Es ist bekannt, dass die Viskosität von Suspensionen mit zunehmender Asymmetrie der Partikel (von kugel- zu stäbchenförmig) zunimmt (Brenner 1974). Jefferey (1922) und Gosh & Ramberg (1976) beschreiben, dass unter anhaltender Scherung stäbchenförmige Partikel in die Scherrichtung rotieren und eine Vorzugsorientierung einnehmen. In Folge dessen wird die Fließfähigkeit der Suspension erhöht (Goldsmith & Mason 1967).

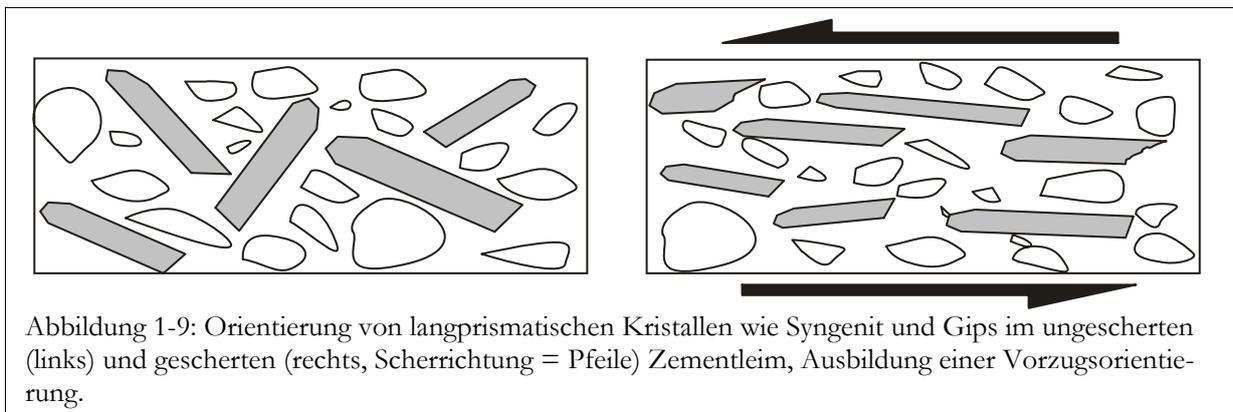


Abbildung 1-9 illustriert die Ausbildung einer Vorzugsorientierung elongierter Partikel wie beispielsweise Gips oder Syngenit durch Scherung des Zementleimes. Diesem Modell zufolge ist - bei kontinuierlicher Scherung der Suspension- der Verlust an Fließfähigkeit auf die kontinuierliche Phasenneubildung und der darauf folgende Zuwachs an Fließfähigkeit auf die Orientierung dieser Phasen in die Scherrichtung zurückzuführen.

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten viskometrischen Messungen mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit (Scherrate) ist es nicht möglich, die beiden die Fließfähigkeit bestimmenden Faktoren, Fließgrenze und Viskosität, zu diskriminieren. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass durch das Vorhandensein von elongierten Kristallen die Viskosität und die Fließgrenze von Suspensionen beeinflusst werden (Gosh & Ramberg 1976, Brenner 1974). Für Zementsuspensionen konnte gezeigt werden, dass die Fließgrenze und die plastische Viskosität von Zementleimen ansteigen, wenn die Zugabemenge von Kaliumsulfat eine bestimmte kritische Grenze übersteigt (Kurdowski & Grzeszczyk 1997). Diese Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und sind dahingehend erweitert worden, dass die Ursache der verminderten Fließfähigkeit von Zementleim durch mikrostrukturelle Untersuchungen modellhaft erklärt werden konnte (Abb. 1-9). Weiterhin zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, dass auch das Setzfließmaß von Beton durch die Syngenitkristallisation beeinflusst wird. Weil das Setzfließmaß und das Ausbreitmaß von Beton mit der Fließgrenze korrelieren, belegt die verminderte Betonkonsistenz die Ergebnisse von Kurdowski & Grzeszczyk (1997) und erweitert deren Aussagen auf das Fließverhalten von Beton.

Die gegenwärtigen Modelle für das rheologische Verhalten von Zementleimen beschreiben, dass die Fließfähigkeit vordergründig durch die Verflockung / Koagulation der Partikel aufgrund interpartikulärer Anziehungskräfte (van der Waals und / oder elektrostatische Anziehung) bestimmt wird. Dabei wird angenommen, dass durch die hohe Ionenstärke der Zementleimporenlösung die Partikel immer verflockt bzw. koaguliert vorliegen (Yang et al. 1997). Weiterhin wird in diesen Modellen beschrieben, dass wenn die Verflockung durch Scherung (Powers 1968, vom Berg 1982, Keck 1999) oder durch die Zugabe von Fließmitteln aufgehoben wird (Übergang vom koagulierten zum dispergierten Zustand), sich die Fließfähigkeit von Zementleim erhöht.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Zugabe von Alkalisulfaten (Na_2SO_4 , K_2SO_4) die Ionenstärke der Zementleimporenlösung sukzessiv erhöht. Durch Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes wurde als zusätzliches Hydratationsprodukt Syngenit im Zementleim nachgewiesen. Wenn bei Kaliumsulfatzugabe die Verminderung der Fließfähigkeit der Zementleime nur durch eine Veränderung des Verflockungs- bzw. Koagulationszustandes hervorgerufen würde, sollte bei Erhöhung des Natriumsulfatgehaltes die gleiche Verminderung der Fließfähigkeit auftreten wie bei der Erhöhung des Kaliumsulfatgehaltes. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen aber, dass die Fließfähigkeit innerhalb der ersten 10 Minuten der Hydratation nur bei Kaliumsulfatzugabe vermindert wird. In diesem Zeitraum findet die Syngenitbildung statt. Die Korrelation von zunehmender Syngenitmenge und abnehmender Fließfähigkeit belegt, dass die Kristallisation von Syngenit einen stärkeren Einfluss auf die Fließfähigkeit von Zementleim ausübt, als die Veränderung der Ionenstärke.

Weiterhin wurde gezeigt, dass auch durch die Bildung von AFm Phasen eine Verminderung der Fließfähigkeit hervorgerufen wird. Mikrostrukturelle Untersuchungen dokumentieren, dass folienförmige AFm Phasen auf Zementpartikeln aufwachsen und das dadurch eine Vernetzung der Partikel hervorgerufen wird. Durch die Bildung von AFm Phasen im Zementleimmikrogefüge wird angezeigt, dass der Abbinderegler eine unzureichende Menge an Kalzium- und Sulfationen für die Reaktion des C_3A bereitstellt (unzureichende Löslichkeit, Lösungsgeschwindigkeit und oder Menge des Abbindereglers). Die Folge davon ist ein höherer Hydratationsgrad des C_3A (Tang & Gartner 1989, & Kapitel 2.4.1 dieser Arbeit) und eine erhöhte spezifische Oberfläche des hydratisierenden Zementes (Abb. 1-8). Beide Effekte sind mit einem erhöhten Verbrauch des Anmachwassers (adsorptiv und chemisch gebunden) verbunden. Die Vernetzung der Zementpartikel und die Verminderung des effektiven Wasserzementwertes durch die Bildung von AFm Phasen verursachen den Fließverlust des Zementleimes (Extremfall: Schnelles Erstarren). Durch anhaltende Scherung kann die Fließfähigkeit verbessert werden. Die Ursache hierfür ist die mechanische Zerstörung des entstandenen Partikelnetzwerks durch die anhaltende Scherung. Andererseits konnte gezeigt werden, dass in Gegenwart eines Abbindereglers mit geringer Lösungsgeschwindigkeit (bspw. der verwendete Natur-Anhydrit) die anfänglich gebildeten AFm Phasen

durch Ettringit ersetzt werden (zeitlich verzögertes Inlösungsgehen des Anhydrits). Auch dieser Vorgang bewirkt eine Erhöhung der Fließfähigkeit des Zementleimes.

1.6 Zusammenfassung

In Folge der Untersuchungen und auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse wurde gezeigt, dass die Abnahme der Fließfähigkeit der Zementleime unmittelbar nach Zugabe des Anmachwassers durch die Syngenitbildung beeinflusst wird. Für den untersuchten CEM I 52.5 R wurde belegt, dass bei einem Wasserzementwert von 0.39 die Bildung von 1 M.- % Syngenit einen signifikanten Fließverlust zur Folge hat. Nach etwa 15 Minuten Hydratation wird die Fließfähigkeit von Zementleimen mit hohen Bassanitgehalten durch die Kristallisation von Gips beeinträchtigt.

Modelle beschreiben, dass die Fließfähigkeit von Zementleim durch den Zustand der Suspension (koaguliert, flockuliert oder dispergiert) bestimmt wird. Faktoren die den Suspensionszustand bestimmen sind: spezifische Oberfläche, Reaktivität des Zementes, die Ionenkonzentration der Zementleimporenlösung, Anwesenheit von Zementzusatzmitteln und die einwirkende Scherkraft. Es wird angenommen, dass Veränderungen des Suspensionszustandes die Fließfähigkeit von Zementleim maßgeblich beeinflussen. Dieses Modell wird durch die vorliegende Arbeit für den Fall erweitert, dass langprismatische Hydratphasen wie Syngenit und Gips während der Zementhydratation gebildet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein dieser Kristalle die Fließfähigkeit von Zementleim vermindert. Es ist allgemein bekannt, dass die Ausbildung dieser Kristalle im Extremfall zum Falschen Erstarren führt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass es durch kontinuierliches Scheren von Zementleim oftmals möglich ist, nach einem anfänglichen Fließverlust einen Zugewinn an Fließfähigkeit zu erzielen, wenn der Fließverlust durch eine begrenzte Menge langprismatischer Kristalle (Syngenit, Gips) hervorgerufen wird. Ergebnisse mikrostruktureller Untersuchungen dokumentieren, dass die Erhöhung der Fließfähigkeit durch die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der langprismatischen Kristalle in Scherrichtung hervorgerufen wird. Konsistenzprüfungen am Beton in Abhängigkeit vom Kaliumsulfatgehalt haben ergeben, dass die Syngenitbildung auch die Anfangsfließfähigkeit von Beton vermindert.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Erhöhung des Natriumsulfatgehaltes keinen Einfluss auf die Anfangsfließfähigkeit von Zementleim hat. Für die Praxis irrelevant hohe Zugabemengen an Natriumsulfat verminderten die Fließfähigkeit des CEM I 52.5 R und erhöhten die Fließfähigkeit des CEM I 42.4 R. Die Ursachen dieser veränderten Fließfähigkeiten wurden in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Geschlussfolgert werden kann aus den vergleichenden Untersuchungen zum Einfluss des Natrium- und Kaliumsulfatgehaltes auf die Fließfähigkeit von Zementleim, dass eine Erhöhung der Ionenstärke der Zementleimporenlösung die Fließfähigkeit in sehr viel geringerem Maße beeinflusst, als die Ausbildung zusätzlicher Kristalle wie Syngenit oder Gips.

Ergebnisse mikrostruktureller Untersuchungen von Laborzementen in Abhängigkeit vom Abbinderegler (Bassanit, Gips, oder Natur-Anhydrit) belegen, dass die Koexistenz von langprismatischem Ettringit und AFm Phasen und die Koexistenz von kurzprismatischem Ettringit und sekundär gebildetem Gips typisch sind. Generell gelten AFm Phasen als Anzeiger für eine unzureichende Zugabemenge an Abbinderegler bzw. unzureichende Löslichkeit und Lösungsraten des Abbindereglers. Sekundäre Gipsbildung hingegen weist darauf hin, dass die Lösung stärker übersättigt ist mit Kalzium- und Sulfationen. Daraus wurde geschlussfolgert, dass in Abwesenheit von AFm Phasen oder Sekundärgips, der Ettringithabitus Hinweise darauf gibt, ob das Lösungsverhalten bzw. die Menge des Abbindereglers ausreichend sind, um die C_3A -Hydratation zu verzögern. Die Gewährleistung einer maximalen Verzögerung der C_3A -Hydratation ist essentiell, wenn zum Beispiel Zusatzmittel angewendet werden, die das Lösungsverhalten der Zementbestandteile verändern (s. Kapitel 2 dieser Arbeit) und so ein möglicherweise vorhandenes, unausgeglichenes C_3A - zu Abbindereglerverhältnis verstärkt wird.

Veränderungen der spezifischen Oberfläche des hydratisierenden Zementes geben Aufschluss darüber, ob beispielsweise ein hoher Fließverlust auch darauf zurückzuführen ist, dass bedingt durch eine hohe spezifische Oberfläche der effektive Wasserzementwert durch adsorptiv gebundenes Wasser stark vermindert ist. Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass

durch die sekundäre Syngenit- bzw. Gipsbildung die spezifische Oberfläche des Zementes in geringem Maße erhöht wird. Deshalb wird gefolgert, dass der bestimmte Fließverlust in diesen Laborzementen eher auf das Vorhandensein langprismatischer Kristalle als auf die Verminderung des effektiven Wasserzementwertes zurückzuführen ist. Demgegenüber wird durch die Bildung von AFm Phasen die spezifische Oberfläche des hydratisierenden Zementes stark erhöht. In diesem Falle kann davon ausgegangen werden, dass neben der Ausbildung einer vernetzten Struktur auch die Verminderung des effektiven Wasserzementwertes durch Wasseradsorption eine geringere Fließfähigkeit zur Folge hat. Der effektive Wasserzementwert wird bei der Bildung von AFm Phasen außerdem auch dadurch vermindert, dass AFm Phasen im Vergleich zu Syngenit und Gips einen höheren Anteil strukturell gebundenen Wassers (Kristallwasser) besitzen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die hydrationsbedingte Zunahme der spezifischen Oberfläche des Zementes stark abhängig ist von der Zementzusammensetzung. Diese Erkenntnis ist von besonderer Bedeutung wenn es darum geht die Adsorption von Fließmittel an hydratisierenden Zementen zu bestimmen und zu vergleichen. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass verschiedene Zemente ähnliche Veränderungen der spezifischen Oberfläche während der Hydratation aufweisen.

1.7 Referenzen

Banfill P. F. G. (1992) Simultaneous measurements of hydration rate and rheology on cement pastes. in: A. Nonat, J. C. Mutin (Eds.), Hydration and Setting of cements, Proc of the Intern RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon 1991, E&FN SPON, London S 267-278.

Bensted J. (1980) An Investigation of the setting of Portland cement, *Silic Ind*, Vol 45, S 115-120.

Bombled J.P. (1980) Influence des sulfates sur les comportements rhéologiques des pâtes de ciment et sur leur évolution, Proc. of the 7th Intern Congress on the Chemistry of Cement, Paris Vol III, S 164-169.

Brenner H. (1974) Rheology of a dilute suspension of axisymmetric Brownian particles, *Intern J Multiphase Flow*, Vol 1, Issue 2 S 195-341.

Flatt R.J. (2004A) Dispersion forces in cement suspensions, *Cem Concr Res*, Vol 34, S 399-408.

Flatt R.J. (2004B) Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Mat Struct*, Vol 37, S 289-300.

Gartner E.M., Young J.F., Damidot D.A., Jawed I. (2000) Hydration of Portland cement in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.) Structure and performance of cements, Second edition, Spon Press, London and New York, S 57-113.

Gebauer J. (1978) Technological possibilities of avoiding the early setting of cement, *Zement-Kalk-Gips*, Vol 31, S 302-304.

Goldsmith H. L., Mason S. G. (1967) Microrheology of dispersions, in: F.R. Eirich (Ed.), *Rheology*, Vol 4, Pergamon, New York, S 85-250.

Gosh S. K., Ramberg H. (1976) Reorientation of inclusions by combination of pure and simple-shear, *Tectonophysics*, Vol 34, S 1-70.

Grzeszczyk S. (1992) The influence of the early stage of hydration of cement paste on their consistency and strength, in: A. Nonat, J. C. Mutin (Eds.), Hydration and Setting of cements, Proc of the Intern RILEM workshop on Hydration and Setting, Dijon 1991 E&FN SPON, London S 315-322.

Haidara H. (1997) Fundamental mechanisms of adhesion: relevance to particle interactions, sticking and aggregation in a fluid medium, A. Nonat (Ed.) Hydration and Setting – Why does cement set? An interdisciplinary approach, Proc of the Second Intern RILEM Workshop, RILEM Publications S.A.R.L. Cachan Cedex, S 3-22.

Hansen W.C. (1961) Quick and false set in Portland cements, *Mat Res and Stand*, Vol 1, S 791-798.

Jeffery G.B. (1922) The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, Vol 102, S 161–179.

Jugovic T., Gillam J.L. (1968) Early hydration of abnormal setting Portland cement, *J of Mat Am Soc for Test and Mat*, Vol 3, S 517-537.

Kauppi A., Banfill P.F.G., Bowen P., Galmiche L., Houst Y.F., Lafuma F., Mäder U., Perche F., Petersen B.G., Reknes K., Schober I., Siebold A., Swift D. (2003) Improved superplasticizers for high performance concrete, Proc. of the 11th Intern Congress on the Chemistry of Cement, Durban, Techbook International, New Delhi, India, S. 528–537.

Keck, H.-J. (1999) Untersuchung des Fließverhaltens von Zementleim anhand rheologischer Messungen, *Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft*; Bd. 5, Shaker, Aachen.

- W. Kurdowski, S. Grzeszczyk (1997) The influence of K_2SO_4 on action of superplasticizers and properties of cement paste and mortar in: A. Nonat (Ed.) Hydration and Setting – Why does cement set? An interdisciplinary approach, Proc of the Second Intern RILEM workshop, RILEM Publications S.A.R.L. Cachan Cedex, S 403-417.
- Locher F.W., Richartz W., Sprung S. (1976) Setting of cement, Part I: Reaction and development of structure, ZKG Intern, Vol 29, S 435-442.
- Locher F.W., Richartz W., Sprung S. (1980) Setting of cement Part II: Effect of adding calcium sulphate, ZKG Intern, Vol 33, S 271-277.
- McGuiggan P.M., Israelachvili J.N. (1992) Short-range and adhesion forces between surfaces in aqueous electrolyte solutions: interplay of DLVO and hydration forces, in: A. Nonat, J. C. Mutin (Eds.) Hydration and Setting of cements, Proc of the Intern RILEM Workshop on Hydration and Setting, E&FN SPON, London, S 205-217.
- Nonat A., Mutin J. C. (1992) From hydration to setting, in: A. Nonat, J. C. Mutin (Eds.), Hydration and Setting of cements, Proc of the Intern RILEM Workshop on Hydration and Setting, E&FN SPON, London S 171-191.
- Powers T. C. (1968) The Properties of fresh concrete, J. Wiley & Sons, New York, S 393-436.
- Saak A. W., Jennings H. M., Shah S. P. (2004) A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow, Cem Conc Res, Vol 34, Issue 3, S 363-371.
- Skalny J. P., Young J.F. (1980) Mechanisms of Portland cement hydration, in Proc. of the 7th Intern Congress on the Chemistry of Cements Paris, Vol I, Part II, S II 1/3-1/45.
- Stark, J. Möser B., Bellmann F. (2003) New approaches to cement hydration in the early hardening stage, Proc of the 11th Intern Congress on the Chemistry of Cements, Durban, Techbook International, New Delhi, India, S 261–278.
- Stark, J., Möser, B., Eckart, A. (2001) Neue Ansätze zur Zementhydratation- Teil 1, ZKG Intern, Vol 54, S 52-60.
- Stark, J., Möser, B., Eckart, A. (2001) Neue Ansätze zur Zementhydratation- Teil 2, ZKG Intern, Vol 54, S 114-119.
- Taylor H.F.W. (1997) Cement Chemistry, 2nd edition, Telford Publishing, London, pp 100-101.
- Taylor J.C., Aldridge L.P., Matulis C. E., Hinczak I. (2000) X-ray powder diffraction analysis of cements, In: J. Bensted, P. Barnes (Eds.), Structure and performance of cements, Second edition Spon Press, London and New York, S 420-437.
- Tang F. J., Gartner E.M. (1988) Influence of sulphate source on Portland cement hydration, Adv Cem Res, Vol 1, S 67-74.
- Uchikawa H., Ogawa K., Uchida S. (1985) Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste, Cem Concr Res, Vol 15, S 561-572.
- Vogel, R., Häselbarth, G., Jamel, A.A. (1996) Rheologische Bewertung des Viskomat PC und des BML-Viscometer, Bericht zum Forschungsvorhaben 3142 der Forschungsgemeinschaft Transportbeton e.V. (FTB), S 0-22.
- vom Berg W. (1979) Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes, Mag Concr Res, Vol 31, S 211-216.
- vom Berg W. (1982) Zum Fließverhalten von Zementsuspensionen Dissertationsarbeit, RWTH Aachen.
- Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M. (1997) Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspension - Review and results from paste, Adv Cem Bas Mat, Vol 5, S 1-7.

2 Der Einfluss von Fließmitteln auf die C₃A-Hydratation und Ettringitbildung - Auswirkungen auf die Fließfähigkeit von Zementleimen

2.1 Einleitung

Hochleistungsbetone -wie z. B. Selbstverdichtender Beton- zeichnen sich durch hohe Fließfähigkeit und Festigkeit aus. Diese Anforderungen sind nur durch die Anwendung moderner Fließmittel realisierbar.

Die Fließfähigkeit von Zementleim wird durch Faktoren wie den Wasserzementwert, die Anwesenheit von Fließmitteln, der spezifischen Oberfläche sowie der chemischen Zusammensetzung des Zementes bestimmt. Die höchste Steigerung der Fließfähigkeit von Beton (bei geringem Wasserzementwert) wird durch den Einsatz von Fließmitteln erzielt. Hauptursache für diese Steigerung ist die dispergierende Wirkung der Fließmittel. Aufgrund der großen Vielfalt an kommerziell verfügbaren Zementen und Fließmitteln und dem begrenzten Wissen zur Interaktion beider Komponenten sind Zement-Fließmittel-Inkompatibilitäten oftmals nicht zu vermeiden bzw. nicht vorherzusagen.

Zement-Fließmittel-Inkompatibilitäten sind meist dadurch gekennzeichnet, dass die gewünschte Verflüssigung mit einem bestimmten Zement nicht erzielt wird. Ein möglicher Grund für Zement-Fließmittel-Inkompatibilitäten ist daher die Beeinflussung der Zementhydratation durch Fließmittel. Im Zeitraum in dem der Beton verarbeitet wird (innerhalb der ersten zwei Stunden nach dem Anmischen), reagieren von den Zementbestandteilen im Wesentlichen die aluminatische Klinkerphase (C₃A) und der Abbindeeregler (CaSO₄*xH₂O).

Vorausgegangene Arbeiten haben sich daher mit dem Einfluss von Fließmitteln auf die Hydratation der aluminatischen Klinkerphase und die Morphologie der Hydratationsprodukte (v. a. Ettringit) beschäftigt (Massazza & Costa 1980, Nawa et al. 1989, Luke & Aitcin 1991, Tang & Tresouthick 1992, Sarkar & Xu 1992, Uchikawa et al. 1992, 1995, Griffin et al. 1999, Moulin et al. 2001, Guerini 2003, Plank & Hirsch 2003). Es wurde gezeigt, dass die Hydratation des C₃A durch Fließmittel auf Polykondensatbasis (sulfonierte Melamin- oder Naphthalin-Formaldehydpolykondensate) verzögert wird (Yilmaz & Glasser 1991, Prince 2002). Dieser Effekt wurde mit der bevorzugten Adsorption der Fließmittel an den aluminatischen Klinkermineralen begründet (Carmel & Simard 1998, Uchikawa et al. 1992, 1995). Bezüglich der Morphologie von Ettringit konnte festgestellt werden, dass bei der Ausfällung von Ettringit aus übersättigten Lösungen in Gegenwart von Fließmitteln kleinere Ettringitkristalle gebildet werden, als in den gleichen Lösungen ohne Fließmittel. Begründet wird dieser Effekt damit, dass die Adsorption von Fließmitteln am Ettringit das Wachstum verschiedener Kristallflächen spezifisch behindert (Luke & Aitcin 1991, Moulin et al. 2001, Guerini 2003, Plank & Hirsch 2003).

Es ist bekannt, dass die Fließfähigkeit von Zementleim durch die C₃A-Hydratation, den Abbindeeregler und der Menge an gebildeten Hydratationsprodukten beeinflusst wird (Kalousek 1969, Uchikawa 1985, Tang & Gartner 1988, Luke & Aitcin 1991, Banfill 1992, Kap. 1 dieser Arbeit). Fließfähig ist der Zementleim im Zeitraum vor dem normgerechten Erstarren.

Nicht Normgerechtes Erstarren von Zementleim tritt meist ein, wenn ein unausgewogenes Verhältnis von C₃A zu Abbindeeregler vorliegt. Allgemein wird beim nicht Normgerechten Erstarren zwischen Schnellem und Falschem Erstarren (s. a. Kapitel 1.1 dieser Arbeit) unterschieden. Um sicherzustellen, dass kein Schnelles Erstarren eintritt, muss die Hydratation des C₃A durch den Abbindeeregler ausreichend verzögert werden (Candlot 1890). Als Abbindeeregler kommen verschiedene Kalziumsulfatminerale in Frage, die sich durch unterschiedliche Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit auszeichnen. Um Schnelles Erstarren zu vermeiden, muss die Menge,

Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Abbindeglers genau so eingestellt sein, dass der gesamte hydratisierende Anteil an C_3A zu Ettringit reagiert (Locher et al. 1980). Es wird angenommen, dass der Hydratationsgrad des C_3A auch durch den Abbindeglers bestimmt wird (Tang & Gartner 1988).

Schnelles Erstarren tritt bei der Zementhydratation immer dann ein, wenn eine unzureichende Menge und / oder Löslichkeit und / oder Lösungsgeschwindigkeit des Abbindeglers vorliegt. Eine erhöhte Wärmefreisetzung (Hansen 1961) und die Bildung von AFm Phasen mit Kartenhausstruktur (Locher et al. 1976) während der Induktionsperiode der Zementhydratation, sind Indikatoren für Schnelles Erstarren.

Weiterhin darf der Abbindeglers nicht zu hoch dosiert werden, bzw. eine zu hohe Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit aufweisen, weil dann Falsches Erstarren infolge von sekundärer Gipsbildung zum Verlust der Verarbeitbarkeit führt. Falsches Erstarren tritt auch ein, wenn die Verarbeitbarkeit des Zementleims durch die Ausbildung von Syngenit verloren geht (Kalousek 1969, Hansen 1961, Jugovic & Gilliam 1968, Taylor 1997).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Wechselwirkungen zwischen der C_3A -Hydratation und dem Abbindeglers das Fließverhalten und das Erstarren von Portlandzement maßgeblich bestimmen. Diese Feststellung wird durch die Ergebnisse in Kapitel 1 dieser Arbeit bestätigt, Zusammenhänge werden dort im Detail erläutert.

Weil die Wechselwirkungen zwischen C_3A und Abbindeglers die Fließfähigkeit von Zementleim beeinflussen, wird im Folgenden der Einfluss von Fließmitteln auf die Hydratation von C_3A und des Abbindeglers evaluiert. Dazu wurden für die Induktionsperiode der Zementhydratation der Hydratationsgrad des C_3A , die Wärmefreisetzung, die Zusammensetzung der Zementleimporenlösung und die Übersättigung für Ettringit sowie die Zementleimmikrostruktur bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse werden in Zusammenhang mit der Fließfähigkeit von Zementleimen diskutiert. Auf diesem Wege ist es möglich, Veränderungen der C_3A -Hydratation und Ettringitmorphologie infolge von Fließmittelzugabe zu bestimmen und diese mit der Fließfähigkeit von Zementleim zu korrelieren.

2.2 Materialien

2.2.1 Zemente

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde ein Portlandzement (CEM I 42.5 R, chemische Zusammensetzung s. Zement A in Tabelle 1-1) und Klinker dieses Zementes in zwei unterschiedlichen Mahlfineinheiten (300 und 400 m^2/kg , Blaine) verwendet.

Tabelle 2- 1: Spezifische Oberfläche und Zusammensetzung des Abbindeglers (AR) des technischen Zements und der Laborzemente

	Spezifische Oberfläche (Blaine) [m^2/kg]	Abbindeglers [M.-%]	Abkürzung
CEM I 42.5 R	300	Anhydrit/Gips 2.6 / 1.9	CEM I
Laborzemente	300	Bassanit/Anhydrit 2 / 1	K3-AR1
		Anhydrit 3	K3-AR2
	400	Bassanit/Anhydrit 2 / 1	K4-AR1
		Bassanit/Anhydrit 3 / 1	K4-AR3
		Bassanit 4	K4-AR4

Die Zusammensetzung des Abbindereglers (AR) und die spezifische Oberfläche der Zemente sind in Tabelle 2-1 angegeben.

Wie in Kapitel 1.2 wurden Laborzemente hergestellt, indem den Klinkermehlen unterschiedliche, definiert zusammengesetzte Abbindereglers (Bassanit = β -Halbhydrat und / oder Natur-Anhydrit) mit etwa gleicher spezifischer Oberfläche ($700 \text{ m}^2/\text{kg}$, Blaine) zugemischt wurden. Der Wasserzementwert aller Zementleime betrug 0.4.

2.2.2 Fließmittel

Für die Untersuchungen wurden drei Fließmittel verwendet: zwei Fließmittel der neuen Generation, sog. Polycarboxylat-(PC) basierte Fließmittel und ein sulfoniertes Naphthalin-Formaldehydpolykondensat (SNF). Die beiden Polycarboxylat-basierten Fließmittel sind Kamm-polymere und bestehen aus einem Polymethacrylsäureether Rückgrat mit Methoxypolyethylen-glykol Seitenketten ($\text{COO}^- / \text{MPEG} = 3.5$ für PC1 und $\text{COO}^- / \text{MPEG} = 1.6$ für PC2, Molekulargewicht der Seitenketten von PC1 ist größer als das von PC2, s. a. Kapitel 3.2.3 dieser Arbeit).

Fließmittel wurden als Lösungen mit 30 M.-% Feststoffgehalt gehandhabt. Die Zugabemenge betrug 2 M.-% dieser Lösung bezogen auf die Zementmenge. Alle Fließmittel wurden dem Anmachwasser zugegeben.

2.3 Methoden

2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Durchführung s. Kapitel 1.3.1 dieser Arbeit.

2.3.2 Röntgenphasenanalyse

Durchführung s. Kapitel 1.3.2 dieser Arbeit.

2.3.3 Analyse der Zementleimporenlösung

Die Porenlösung der Zementleime wurde durch zentrifugieren ($15.500 \times 9.81 \text{ m/s}^2$, 10 min) und anschließendes Filtern ($0.45 \mu\text{m}$ Porengröße) des Überstandes gewonnen. Die Analyse der Ca, Na, K, S, Al, Mg, Si und Fe Konzentration erfolgte mittels induktiv gekoppelter Plasma-Emissions-spektrometrie (engl.: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES) in dem Spektrometer Optima 3000 (Fa. Perkin-Elmer, USA). Der pH-Wert der Porenlösung wurde mit einer Glaselektrode bestimmt.

Die gemessenen Konzentrationen wurden benutzt, um die jeweiligen Aktivitäten und daraus das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) für Ettringit zu berechnen (detaillierte Beschreibung siehe Bellmann 2005, Stark et al. 2003). Aus den Aktivitäten wird das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) für Ettringit wie folgt berechnet:

$$\text{IAP}_{\text{Ettringit}} = \{\text{Ca}^{2+}\}^6 * \{\text{Al}(\text{OH})^4\}^2 * \{\text{SO}_4^{2-}\}^3 * \{\text{OH}\}^4 \quad (1)$$

Aus den so berechneten Ionenaktivitätsprodukten wurden mit dem Löslichkeitsprodukt von Ettringit (Warren, 1994) nach Gleichung (2) der Grad der Übersättigung (SI) für Ettringit bestimmt:

$$\text{SI} = \log (\text{IAP} / K_s) \quad (2).$$

2.3.4 Bestimmung der Fließfähigkeit

Die Fließeigenschaften wurden, wie in Kapitel 1.3.3 beschrieben, mit Hilfe eines Viskometers bestimmt (Viskomat NT, Schleibinger, BRD). Im Unterschied zu Kapitel 1.3.1 wurden alle Proben der folgenden Untersuchungen 10 Minuten im Hobart-Mischer bei geringer Umdrehungszahl gemischt. Diese Vorgehensweise war notwendig, da einige Zementleime nach 5-10 Minuten Hydratation einen starken Fließverlust aufwiesen, und ohne intensives Mischen die Fließfähigkeit außerhalb des Messbereiches des Viskometers gelegen hätte.

2.3.5 Isotherme Wärmeleitungs kalorimetrie

Die Wärmefreisetzung während der Induktionsperiode der Zementhydratation bzw. während der Bassanithydratation wurde mit Hilfe eines isothermen Wärmeleitungs kalorimeters (Tonitechnik, Dessau, BRD) bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen während der Induktionsperiode zu gewährleisten, ist es erforderlich homogene Zementleime im Reaktionsgefäß des Kalorimeters zu produzieren. Dies wurde erzielt, indem einerseits der Wasserzementwert (0.4) ausreichend hoch gewählt wurde und weiterhin durch das Rühren der Proben unmittelbar nach Wasserzugabe im Kalorimeter. Alle Proben wurden ca. 1 Minute lang gerührt.

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Wärmefreisetzung der Zementhydratation während der Induktionsperiode in Abhängigkeit vom Abbindeeregler

Die ersten zwei Stunden der Portlandzementhydratation werden im Wesentlichen durch die Reaktion des Abbindeereglers mit dem C_3A bestimmt. Das dabei hauptsächlich entstehende Hydratationsprodukt ist Ettringit. Weiterhin können, je nach Zusammensetzung des Abbindeereglers, entweder Gips oder AFm Phasen als Hydratationsprodukte hinzukommen (s. Kap. 1 dieser Arbeit). Zusätzlich wird in Zementen mit mittleren bis hohen Alkaligehalten Syngenit gebildet (Locher et al. 1976, Stark et al. 2001). Die bei diesen Reaktionen freiwerdende Wärme setzt sich aus folgenden Teilprozessen zusammen: Lösungswärme des C_3A , Bildungswärme von Ettringit und falls vorhanden AFm Phasen, Freikalkhydratation, evtl. Reaktion von Bassanit zu Gips, Lösung von Alkalisulfaten, evtl. Syngenitbildung.

Die folgenden Untersuchungen wurden hauptsächlich mit Zementen durchgeführt, die einen sehr geringen Alkaligehalt aufweisen. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Syngenitbildung bei der Hydratation dieser Zemente eine untergeordnete Rolle spielt. Der Beitrag des Freikalkes zur Wärmefreisetzung kann als konstant angesehen werden, weil die Untersuchungen mit verschiedenen Laborzementen desselben Klinkers durchgeführt wurden. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Klinkers hat zur Folge, dass der Einfluss einer höheren zur Verfügung Menge an C_3A auf die Hydratationsprozesse und die Fließfähigkeit der Zementleime evaluiert werden kann. Auf diesem Wege kann der Einfluss von Fließmitteln auf die Reaktionen zwischen C_3A und Abbindeeregler und damit die Bildung von Ettringit, AFm Phasen und Gips untersucht werden.

Abbildung 2-1 zeigt die Wärmefreisetzung während der ersten Stunde der Zementhydratation in

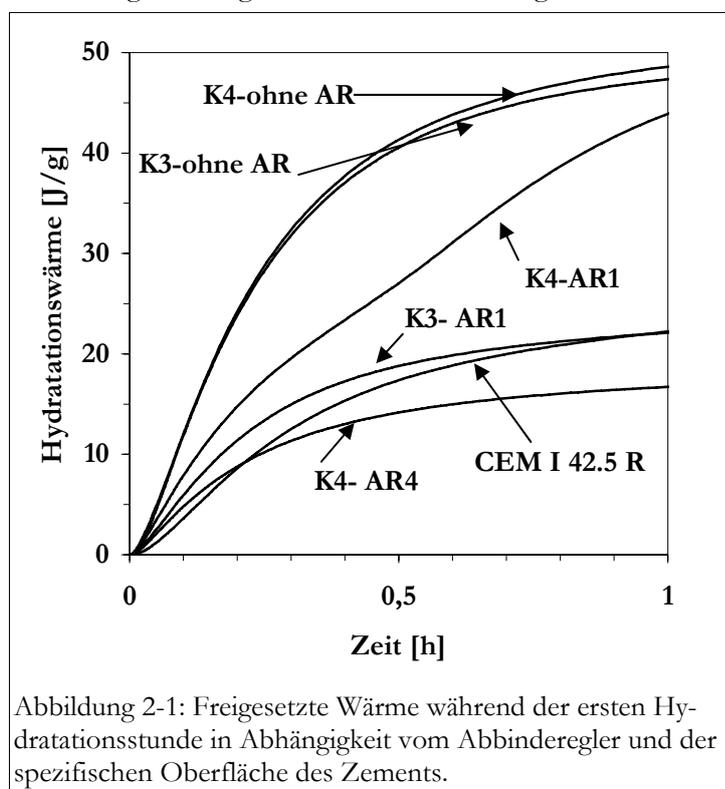


Abbildung 2-1: Freigesetzte Wärme während der ersten Hydratationsstunde in Abhängigkeit vom Abbindeeregler und der spezifischen Oberfläche des Zements.

Abhängigkeit vom Abbindeeregler. Die Ergebnisse zeigen, dass bei gleichbleibender Zusammensetzung des Abbindeereglers die Wärmefreisetzung mit steigender spezifischer Oberfläche des Zementes steigt (vgl. K3-AR1 mit K4-AR1 in Abb. 2-1). Es wird angenommen, dass mit steigender spezifischer Oberfläche des Zementes (Mahlfeinheit) der Anteil an zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A zunimmt.

Weiterhin belegen die Ergebnisse in Abbildung 2-1 dass bei gleichbleibender spezifischer Oberfläche des Laborzementes die Menge und Löslichkeit des Abbindeereglers (und damit der Eintrag an Kalzium- und Sulfationen in die Porenlösung) bestimmt, wie viel Hydrationswärme freigesetzt wird (vgl. K4-AR4 mit K4-AR1 in Abb. 2-1). Im Extremfall kann der Abbindeeregler dazu führen, dass der Laborzement mit

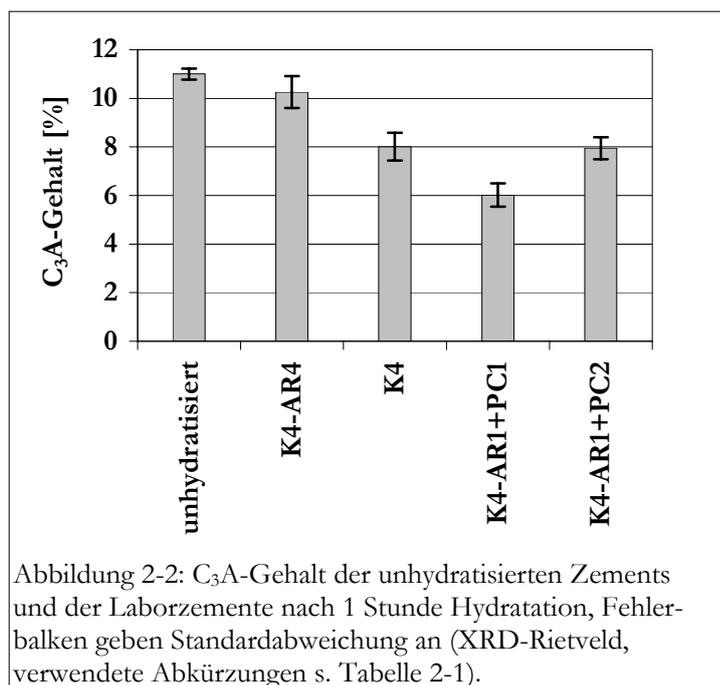
hoher spezifischer Oberfläche und 4 M.-% Bassanit (K4-AR4 in Abb. 2-1) weniger Wärme freisetzt als der Klinker mit geringerer spezifischer Oberfläche ohne Zugabe von Abbindeeregler (K3, Abb. 2-1). Das bedeutet, dass durch eine erhöhte spezifische Oberfläche des Zements die Hydrationswärme nur erhöht wird, wenn der Abbindeeregler eine bestimmte Zusammensetzung bzw. Löslichkeit aufweist. Abbindeeregler mit hoher Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit

vermindern die freigesetzte Wärmemenge auch bei erhöhter Verfügbarkeit an C_3A (spezifischer Oberfläche).

Die während der ersten Stunde der Hydratation gebildete Menge an Ettringit wird durch die Menge an zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A und die Konzentration der Kalzium- und Sulfationen in der Zementleimporenlösung (d.h. der Menge und Löslichkeit des Abbindereglers) bestimmt. Demnach kann im Laborzement mit hoher spezifischer Oberfläche und 4 M.- % Bassanit (K4-AR4) die größte Menge an Ettringit gebildet werden (höchster Anteil an zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A und höchste Löslichkeit des Abbindereglers). Weiterhin ist bekannt, dass die Bildungswärme von Ettringit höher ist als aller AFm Phasen (Taylor 1997). Weil im Laborzement mit hoher spezifischer Oberfläche und 4 M.-% Bassanit die höchste Ettringitmenge erwartet werden kann, sollte dieser Laborzement auch die höchste Hydratationswärme am Beginn freisetzen. Die Ergebnisse in Abbildung 2-1 belegen jedoch, dass in diesem Laborzement weniger Wärme freigesetzt wird als in allen anderen. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Wärmefreisetzung der untersuchten Zemente in erster Linie durch die Lösungswärme des hydratisierenden C_3A bestimmt wird. Wenn diese Annahme richtig ist, sollte der Hydratationsgrad des C_3A im Klinker ohne Abbinderegler höher sein als im Laborzement mit 4 M.-% Bassanit als Abbinderegler.

2.4.2 Hydratationsgrad von C_3A in Zementleimen mit und ohne Fließmittelzugabe (XRD-Rietveld Analyse)

Quantitative Röntgenphasenanalyse (Rietveld-Verfeinerung) wurde angewandt, um zu bestimmen, ob der Hydratationsgrad des C_3A in



Abhängigkeit vom Abbinderegler und durch die Zugabe von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln signifikant verändert wird (Laborzemente, 1 Stunde Hydratation). Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-2 dargestellt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an, die durch fünf Wiederholungsmessungen an jeweils fünf aufbereiteten Proben bestimmt wurde. Für den unhydratisierten Klinker wurde ein C_3A -Gehalt von ca. 11 M.-% bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass in Gegenwart von 4 M.-% Bassanit (K4-AR4) der C_3A -Gehalt des Laborzements deutlich höher ist, als in der Probe ohne Abbinderegler. Weiterhin wird dokumentiert, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln der C_3A -Gehalt ähnlich vermindert ist, wie in der Probe ohne Abbinderegler. Es ist bekannt, dass in Gegenwart von Polykondensat-basierten Fließmitteln (SNF) der Hydratationsgrad des C_3A vermindert wird (Yilmaz und Glasser 1991).

Die Resultate bestätigen die These, die aus den Ergebnissen der Wärmefreisetzung abgeleitet wurde: der Hydratationsgrad des C_3A ist stark abhängig vom Abbinderegler. Im folgenden Kapitel wird diskutiert, warum auch in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln ein erhöhter Hydratationsgrad des C_3A bestimmt wurde.

2.4.3 Wärmefreisetzung der Laborzemente und Hydratation von Bassanit in Gegenwart von Fließmitteln

Die Wärmefreisetzung der Laborzemente in Abhängigkeit von der Fließmittelzugabe ist in

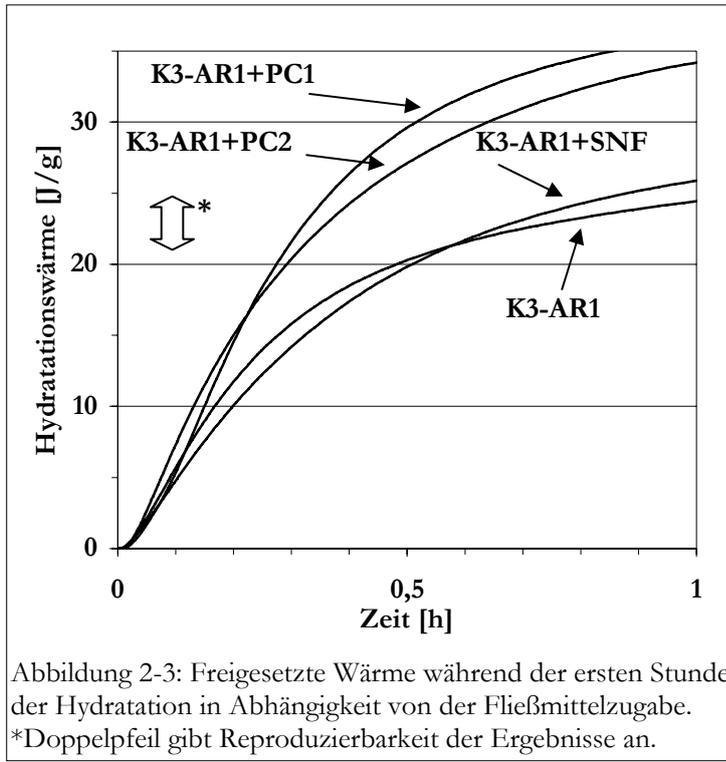


Abbildung 2-3: Freigesetzte Wärme während der ersten Stunde der Hydratation in Abhängigkeit von der Fließmittelzugabe. *Doppelpfeil gibt Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an.

Abbildung 2-3 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch Zugabe von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln eine höhere Wärmemenge während der ersten Stunde der Zementhydratation freigesetzt wird, als in der Referenzprobe ohne Fließmittel und in dem Laborzement mit Polykondensat-Fließmittel (SNF). Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit den Ergebnissen der quantitativen Röntgenphasenanalyse, die gezeigt haben, dass in den Proben mit Polycarboxylat-Fließmitteln ein höherer und in denen mit Polykondensat-Fließmittel (SNF) ein geringerer Hydratationsgrad des C_3A vorliegt.

Entsprechend den Ergebnissen zur Wärmefreisetzung und des Hydratationsgrades des C_3A in Fließmittel-freien Proben (Abb. 2-1 und 2-2) wird gefolgert, dass Polycarboxylat-basierte Fließmittel die Hydratation von C_3A beschleunigen (erhöhen), d. h. nach einer Stunde ist der Hydratationsgrad des C_3A in Gegenwart dieser Fließmittel erhöht.

Um zu evaluieren, ob der erhöhte C_3A -Hydratationsgrad in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln durch die Wechselwirkung der Fließmittel mit dem Abbinderegler verursacht wird, wurde der Einfluss der Fließmittel auf die Hydratation von Bassanit untersucht. Bassanit ist unter

den hier verwendeten Abbindereglern derjenige, welcher die höchste Löslichkeit besitzt und auch am schnellsten in Lösung geht (Bomble 1980). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Bassanit im Vergleich zu Gips und Natur-Anhydrit, eine höhere Menge an Kalzium- und Sulfationen während der ersten Stunde der Zementhydratation in die Zementleimporenlösung einträgt.

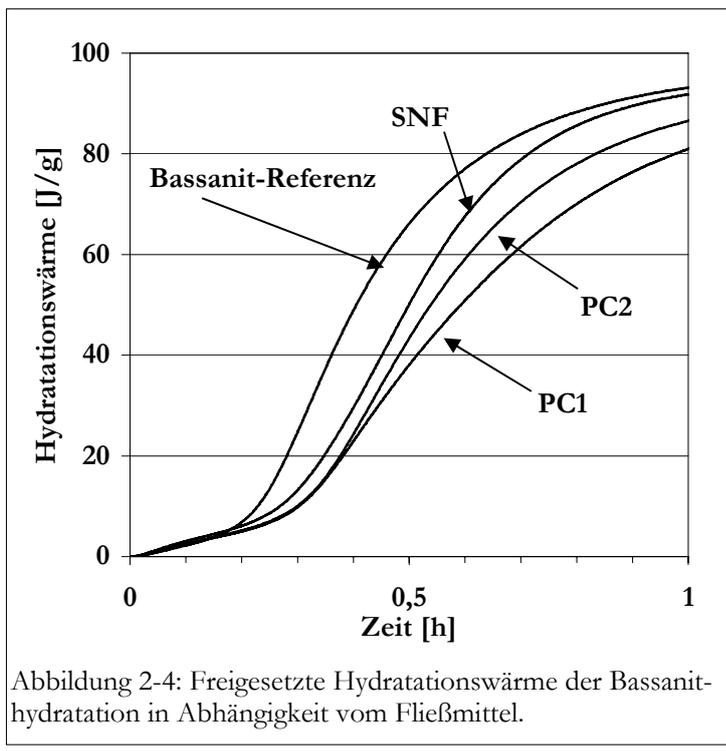


Abbildung 2-4: Freigesetzte Hydrationswärme der Bassanithydratation in Abhängigkeit vom Fließmittel.

Mit Hilfe der isothermen Wärmeleitungs-kalorimetrie wurde bestimmt, ob die Hydratation von Bassanit durch Fließmittel verzögert wird. Um das pH-Milieu von Zementleim zu simulieren, wurde die Wärmefreisetzung von Bassanit in Gegenwart eines dem Zement ähnlichen pH-Wertes ($pH=13.5$, KOH - Lösung) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-4 dargestellt und zeigen, dass durch Zugabe von Fließ-

mitteln die Bassanithydratation verzögert wird. Weiterhin ist erkennbar, dass innerhalb der ersten Stunde der Hydratation in Gegenwart von Fließmitteln weniger Wärme freigesetzt wird, das bedeutet, dass effektiv weniger Bassanit hydratisiert / umgesetzt wird. Die Folge davon ist, dass weniger Kalzium- und Sulfationen in die Zementleimporenlösung eingetragen werden. Diese Annahme wird durch die Analyse der Porenlösung Bassanit-haltiger Zementleime teilweise bestätigt (Tab. 2-2): in den Polycarboxylat-haltigen Laborzementen wird nach 15 Minuten Hydratation immer eine geringere Kalzium- und Sulfationenkonzentration bestimmt, als in der Referenzprobe ohne Fließmittel. Dagegen wurden in der Probe mit Polykondensat-Fließmittel Kalzium- und Sulfationen in vergleichbaren Konzentrationen wie in der Referenzprobe bestimmt. (Dabei kann angenommen werden, dass ca. 16 mmol/l Schwefel aus den Sulfonatgruppen des unadsorbierten Fließmittels resultieren; nach 10 Minuten Hydratation sind ca. 72 % des SNF adsorbiert, vgl. Kap. 3.4 Abb. 3-4).

Tabelle 2- 2 Ca- und S Konzentration [mmol/l] in der Zementleimporenlösung (15 min Hydratation)

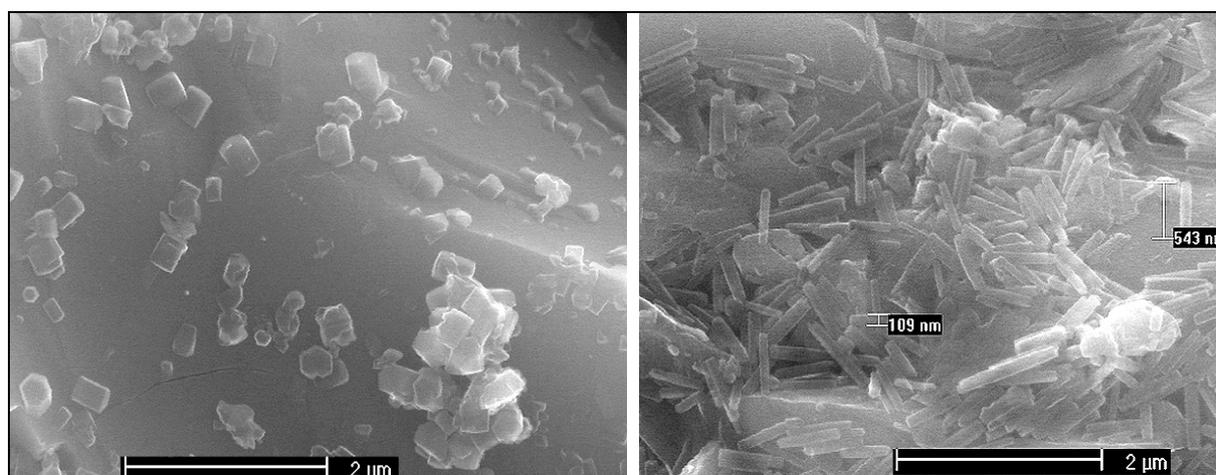
Zement	Ca	S
Ref (K3-AR1)	36	21
+SNF	26	36
+PC1	10	1
+PC2	21	7

Die erhöhten Ionenkonzentrationen in Gegenwart des SNF-basierten Fließmittels entsprechen nicht den Erwartungen, weil auch das Polykondensat-Fließmittel die Bassanithydratation verzögert. Die Ursache dieses Effekts wird am Ende des folgenden Kapitels diskutiert.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass in Gegenwart der Fließmittel die Bassanithydratation verzögert wird. Im Zementleim mit 2 M.-% Bassanit und 1 M.-% Anhydrit als Abbinderegler führt diese verzögernde Wirkung jedoch nur bei Zugabe von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln zu einer signifikanten Erniedrigung der Kalzium- und Sulfationenkonzentration in der Zementleimporenlösung.

2.4.4 Mikrostruktur und Hydratation der Zementleime (mit und ohne Fließmittelzugabe)

Mikrostrukturelle Veränderungen (Morphologie der Hydratationsprodukte) der Zementleime wurden mittels ESEM-FEG beobachtet. Abbildungen 2-5 a & b zeigen die Mikrostruktur von Zementleimen nach 10 Minuten Hydratation mit und ohne Zugabe von Fließmittel auf Polycarboxylatbasis. Es ist erkennbar, dass der Habitus der Ettringitkristalle in Gegenwart von Fließmitteln auf Polycarboxylatbasis langprismatisch und in der Referenzprobe kurzprismatisch ist.



a) Kurzprismatischer Ettringit (CEM I 42.5 R)

b) Langprismatischer Ettringit (K3-AR1+PC1).

Abbildung 2-5: Kurz- und langprismatischer Habitus von Ettringit im Zementleim (15 Minuten hydratisiert, ESEM-FEG, 80-90 % rel. Feuchte, 25 kV).

Vorausgegangene Arbeiten haben gezeigt, dass für die Anfangshydratation von Portlandzement (CEM I) kurzprismatische Ettringitkristalle typisch sind (Stark et al. 2001). Kurzprismatische Ettringitkristalle weisen ein Längen- zu Dickenverhältnis von 1-3 auf, langprismatisch werden Kristalle mit einem Längen- zu Dickenverhältnis (L/D) größer als 4 bezeichnet.

In Tabelle 2-3 sind die Längen- zu Dickenverhältnisse der Ettringitkristalle in Abhängigkeit vom Abbindeeregler^{VII} und Fließmittel dargestellt (nach 15 min Hydratation). Bemerkenswert ist, dass auch ohne Fließmittelzugabe der Ettringit unterschiedliche Längen- zu Dickenverhältnisse aufweist. Aus Tabelle 2-3 geht hervor, dass in den Referenzproben ohne Fließmittel Ettringit immer dann kurzprismatisch ausgebildet ist, wenn die Löslichkeit und / oder Menge des Abbindeereglers erhöht ist (Bassanit).

Tabelle 2- 3: Länge- zu Dickenverhältnis (L/D) der Ettringitkristalle

Zement	L/D
CEM I	2
K3-AR1	2
K4-AR1	3.5
K3-AR2	8-12
K3-AR1+PC1	5-6
K3-AR1+PC2	3-5
K3-AR1+SNF	2.5

Im Laborzement mit Natur-Anhydrit (K3-AR2) wurden nach 10 Minuten Hydratation nur geringe Mengen an Ettringit beobachtet, dominiert wird die Mikrostruktur durch Hydratphasen, die teilweise hexagonale Symmetrie aufweisen oder unregelmäßige Folien ausbilden, welche die Zementkörner umhüllen und verbinden (s. a. Kapitel 1.4.5). Spektroskopische EDX-Analysen weisen drauf hin, dass es sich bei diesen Phasen um AFm Phasen handelt. Schon Locher et al. (1976) haben SEM-Abbildungen von hexagonalen Folien gezeigt, die entstehen, wenn der Zement keinen oder einen zu geringen Anteil an Abbindeeregler enthält (s. a Kapitel 1.4.5 dieser Arbeit). Locher et al. (1976) haben anhand ihrer mikrostrukturellen Untersuchungen gefolgert, dass es sich bei den folienförmigen Phasen um Monosulfat und damit eine Spezies der AFm Phasen handelt.

Mikrostrukturelle Untersuchungen des Laborzementes mit Polykondensat-basiertem Fließmittel zeigen keine Unterschiede der Ettringitmorphologie im Vergleich zur Referenzprobe ohne Fließmittel. Im Gegensatz dazu konnte bei Zugabe von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln immer ein erhöhtes Längen- zu Dickenverhältnis beobachtet werden. Weil davon ausgegangen wird, dass das Ettringitwachstum durch die Verfügbarkeit von Kalzium-, Sulfat- und Aluminationen kontrolliert wird, wurde die Zusammensetzung der Zementleimporenlösung analysiert (Ergebnisse s. Tabelle A-2 im Anhang). Für die bestimmten Ionenkonzentrationen wurden die

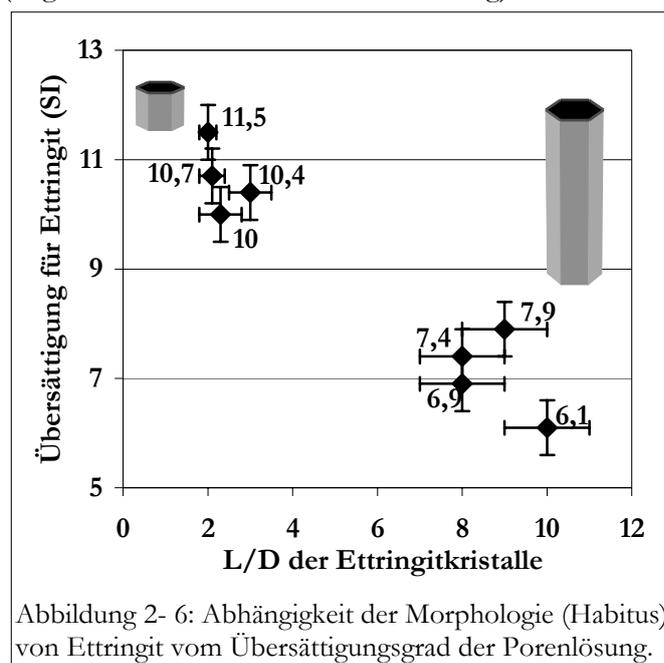


Abbildung 2- 6: Abhängigkeit der Morphologie (Habitus) von Ettringit vom Übersättigungsgrad der Porenlösung.

Aktivitätskoeffizienten und das Ionenaktivitätsprodukt für Ettringit berechnet. Der negative dekadische Logarithmus aus dem Verhältnis des Ionenaktivitätsprodukts zur Löslichkeit von Ettringit ergibt den Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit.

In Abbildung 2-6 ist das Längen- zu Dickenverhältnis (L/D) der Ettringitkristalle in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit dargestellt. Tabelle 2-4 gibt die Übersättigung für Ettringit für die jeweilige Zementleimzusammensetzung an. Die Ergebnisse zeigen, dass durch Verminderung der Löslichkeit und Menge des Abbindeereglers bzw. durch Erhöhung der zur Hydratation zur Verfügung stehenden Menge an C₃A die Übersättigung

^{VII} AR1: 2 Bassanit & 1 Anhydrit, AR2: 3 Anhydrit (Angaben in M.-%)

für Ettringit abnimmt. Genauso wird durch Zugabe der Polycarboxylat-Fließmittel zum Laborzement (K3-AR1) die Übersättigung für Ettringit vermindert. Im Gegensatz dazu wurde in Gegenwart des Polykondensat-Fließmittels (SNF) nur eine geringfügige Veränderung der Übersättigung bestimmt.

Die in Tabelle 2-4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich in den Zementleimen mit ausreichender Löslichkeit des Abbindereglers, d.h. ausreichendem Angebot an Kalzium- und Sulfationen, ein hoher Übersättigungsgrad (≥ 10) für Ettringit einstellt. In Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln wird der Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit vermindert. Es wird gefolgert, dass ein Übersättigungsgrad größer als 10 nötig ist, damit das Ettringitwachstum an den (hk0) und (00l) Kristallflächen mit gleicher Geschwindigkeit voranschreitet. In diesem Falle wird Ettringit mit kurzprismatischem Habitus ausgebildet. Bei geringerem Übersättigungsgrad ist das Wachstum der (001) Flächen bevorzugt und der Habitus der Ettringitkristalle ist langprismatisch.

Tabelle 2- 4 Übersättigungsgrad (SI) der Zementleimporenlösung für Ettringit

Zement	Übersättigungsgrad
CEM I	10
K3	6.1
K3-AR1	11.5
K4-AR1	10.4
K3-AR2	7.9
K3-AR1+ PC1	6.9
K3-AR1+ PC2	7.4
K3-AR1+ SNF	10.7

Der in Tabelle 2-4 dokumentierte hohe Übersättigungsgrad im Zementleim mit dem Polykondensat-basierten Fließmittel (K3-AR1+SNF) entspricht nicht den Erwartungen, da die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen zeigen, dass auch dieses Fließmittel die Bassanithydratation verzögert (Abb. 2-4). Weiterhin wurde für das Polykondensat-basierte Fließmittel (SNF) festgestellt, dass im Gegensatz zu den Polycarboxylaten weder ein erhöhtes Längenwachstum von Ettringit, noch ein verminderter Übersättigungsgrad für Ettringit festgestellt werden kann. Gleiche Tendenzen für den Ettringithabitus in Gegenwart von Polykondensat-basierten Fließmitteln wurden auch von Moulin et al. (2001) festgestellt. Vorausgegangene Arbeiten (Yilmaz & Glasser 1991) haben gezeigt, dass aufgrund der bevorzugten Adsorption von Polykondensat-basierten Fließmitteln am C_3A , die C_3A -Hydratation verzögert wird. Im Hinblick auf die Ettringitmorphologie und den Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit kann gefolgert werden, dass Polykondensat-basierte Fließmittel aufgrund ihrer Adsorptionseigenschaften die C_3A - und die Bassanithydratation verzögern. Daher wird in Gegenwart des Polykondensat-Fließmittels (anders als bei Polycarboxylaten) das Gleichgewicht zwischen Reaktivität von C_3A und Abbinderegler nicht nachhaltig gestört. Im Gegensatz dazu verzögern Polycarboxylat-basierte Fließmittel die Bassanit- aber nicht die C_3A -Hydratation (s. Abb. 2-2). Der höhere Hydratationsgrad des C_3A in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln kann daher darauf zurückgeführt werden, dass durch die verzögerte Bassanithydratation nicht genügend Kalzium- und Sulfationen in die Porenlösung gelangen, um die C_3A -Hydratation ausreichend zu verzögern. Gleichzeitig verzögern diese Fließmittel die C_3A -Hydratation nicht oder nur in sehr geringem Maße. Im Ergebnis kann es in Anwesenheit von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln leicht zu einem Ungleichgewicht zwischen Abbinderegler und C_3A -Gehalt führen und damit zu einer unzureichenden Verzögerung der C_3A -Hydratation.

2.4.5 Fließfähigkeit der Zementleime

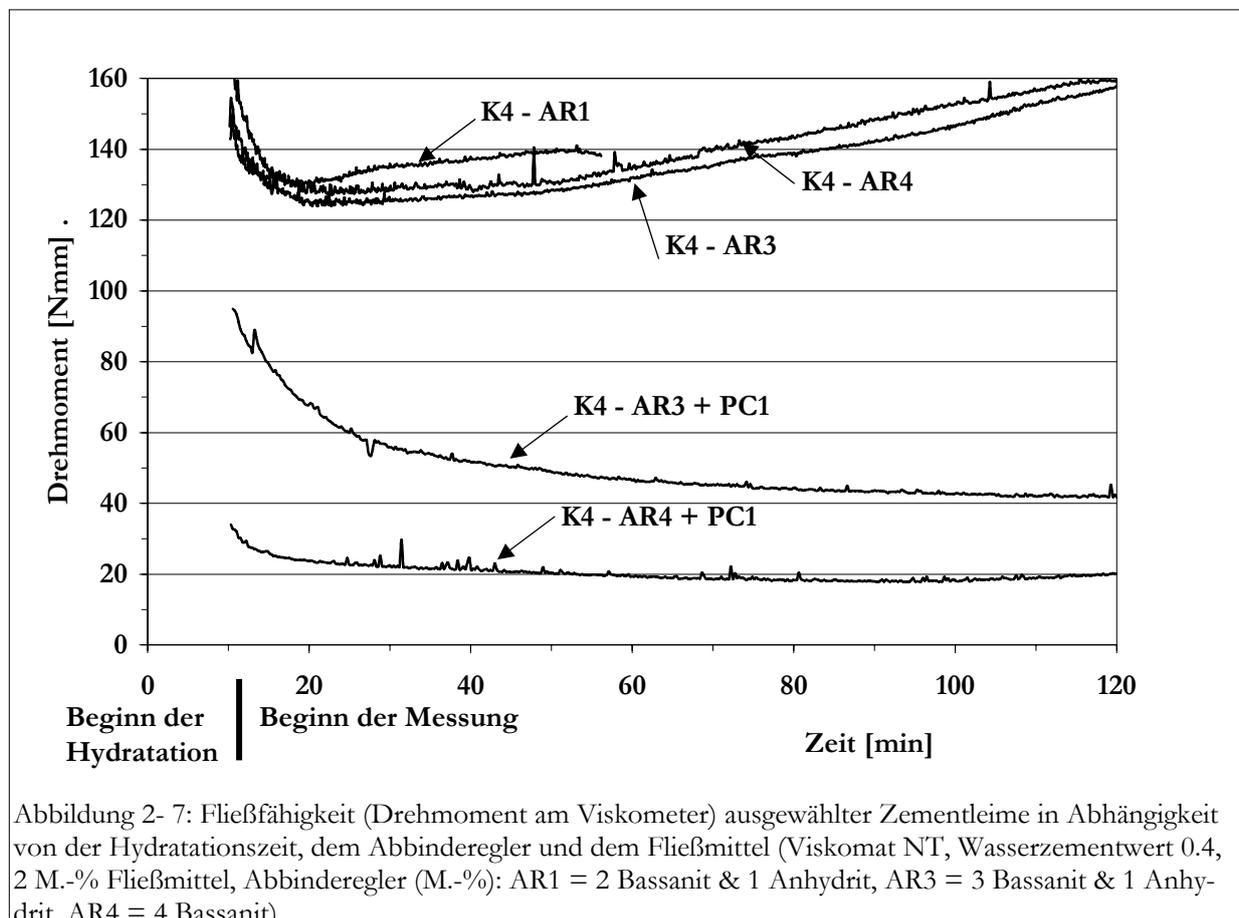
Die makroskopische Eigenschaft, welche durch eine unzureichend verzögerte C_3A -Hydratation beeinflusst wird, ist die Fließfähigkeit. Im Extremfall wird diese so vermindert, dass der Zementleim erstarrt (Schnelles Erstarren). Ohne kontinuierliche Scherung im Viskometer wiesen alle untersuchten Laborzemente mit Polycarboxylat-basierten Fließmittel einen so drastischen Fließverlust auf, dass sie nicht im Viskometer geschert werden konnten. Durch 10 Minuten Rühren im Hobart-Mischer wurde der Fließverlust so begrenzt, dass eine viskosimetrische Messung

möglich wurde. Die hohe Wärmefreisetzung dieser Zementleime weist auf Schnelles Erstarren hin. Schnelles Erstarren ist ein Indikator dafür, dass die C_3A -Hydratation durch den Abbinderegler nicht ausreichend verzögert wird. Dies kann vermieden werden, indem mehr oder besser löslicher Abbinderegler dem Zement zugegeben wird. Aus diesem Grund wurde die Abbindereglermenge in den Laborzementen mit und ohne Polycarboxylat-Fließmitteln erhöht und die Fließfähigkeit bestimmt.

Die Ergebnisse der viskometrischen Bestimmung der Fließfähigkeit sind in Abbildung 2-7 dargestellt. Die Konsistenz des Zementleims mit 3 M.-% Anhydrit ist in jedem Falle (auch nach 10 Minuten Rühren im Hobart-Mischer) zu steif, um im Viskometer geschert zu werden (Drehmoment am Rührer > 300 Nmm). Durch Zugabe von 2 bzw. 3 M.-% Bassanit (K4 -AR1 bzw. K4 -AR3 wird das gemessene Drehmoment vermindert, d.h. die Fließfähigkeit erhöht. Eine weitere Erhöhung des Bassanitanteiles auf 4 M.-% bewirkt keine weitere Erhöhung der Fließfähigkeit (Ergebnisse innerhalb der Messungenauigkeit). Hinsichtlich der Fließfähigkeit des Zementleimes kann also davon ausgegangen werden, dass für den Laborzement mit hoher spezifischer Oberfläche ($400 \text{ m}^2/\text{kg}$, Blaine) 2-4 M.-% Bassanit als Abbinderegler geeignet sind, um die C_3A -Hydratation so zu verzögern, dass eine maximale Fließfähigkeit erreicht wird. Demgegenüber haben Ergebnisse in Kapitel 1.4.5 dieser Arbeit gezeigt, dass für den Laborzement mit geringer spezifischer Oberfläche ($300 \text{ m}^2/\text{kg}$, Blaine) ein Abbinderegler bestehend aus 4 M.-% Bassanit schon einen durch sekundäre Gipsbildung, bedingten Fließverlust hervorruft.

Auch in den Zementleimen mit Polycarboxylat-Fließmittel wurde durch eine Erhöhung des Bassanitanteiles eine Erhöhung der Fließfähigkeit erzielt. Im Gegensatz zu den fließmittelfreien Proben, wurde hier jedoch durch eine Erhöhung des Bassanitanteiles von 3 auf 4 M.-% (vgl. K4-AR3+PC1 und K4-AR4+PC1 in Abb. 2-7) eine signifikante Erhöhung der Fließfähigkeit festgestellt (Abb. 2-7).

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen der vorigen Kapitel, in denen



festgestellt wurde, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln der Hydratationsgrad des C_3A erhöht ist und deutliche Anzeichen für Schnelles Erstarren (erhöhte Wärmefreisetzung) vorliegen.

Diese Daten belegen, dass wenn Zemente mit einem knapp bemessenen Abbinde-regler (Löslichkeit, Menge) mit Polycarboxylat-basierten Fließmitteln kombiniert werden, ein unerwünschter Fließverlust bis hin zum Schnellen Erstarren auftreten kann. Die Ursache hierfür liegt in der Behinderung des Inlösungsgehens des Abbinde-reglers und dem daraus resultierenden erhöhten Hydratationsgrad des C_3A . Um diese Zement-Fließmittel-Inkompatibilität auszuschließen, muss vor der Anwendung von Polycarboxylat-Fließmitteln bestimmt werden, ob die Menge und Löslichkeit des Abbinde-reglers ausreichen, um die C_3A Hydratation auch in Gegenwart des jeweiligen Fließmittels zu verzögern.

2.5 Diskussion

Vorausgegangene Untersuchungen (Massazza & Costa 1980, Griffin et al. 1999, Moulin et al. 2001, Guerini et al. 2001, Plank & Hirsch 2003) haben gezeigt, dass das Ettringitwachstum durch verschiedene Fließmittel und Verzögerer spezifisch beeinflusst wird. Dabei wurde gezeigt, dass Zusatzmittel die Ettringitgröße verringern. Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dass Phosphonat-, Sulfonat- und Sulfatgruppen der Zusatzmittel das Wachstum der (00l) und Polycarboxylat-basierte Fließmittel das Wachstum der (00l) und (hk0) Kristallflächen des Ettringits reduzieren. Begründet wurde dies mit der Adsorption der Zusatzmittel an Ettringit. So konnte gezeigt werden, dass Phosphonat- und Sulfonatgruppen bevorzugt an den (00l) Kristallflächen des Ettringits adsorbieren (Griffin et al. 1999, Moulin et al. 2001).

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen, dass in Abwesenheit von organischen Zusatzmitteln (Fließmitteln) das Ettringitwachstum durch den Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit bestimmt wird. In Gegenwart von Fließmitteln oder anderen organischen Zusatzstoffen können zwei Faktoren das Kristallwachstum beeinflussen: der Übersättigungsgrad und die spezifische Adsorption von organischen Molekülen an den wachsenden Kristallflächen.

Wenn das Ettringitwachstum in den untersuchten Zementleimen maßgeblich durch die Adsorption der Fließmittel am Ettringit beeinflusst wäre, so müsste entsprechend vorausgegangener Arbeiten die Kristallgröße des Ettringits kleiner sein als in der Referenzprobe ohne Fließmittel. Es wurde jedoch in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln ein erhöhtes Längenwachstum (Längen- zu Dickenverhältnis) beobachtet. In Gegenwart des Polykondensat-basierten Fließmittels ist die Kristallgröße von Ettringit vergleichbar mit der Referenzprobe ohne Fließmittelzugabe. Weiterhin wurde gezeigt, dass eine Abhängigkeit zwischen dem Längen- zu Dickenverhältnis und dem Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit existiert. Aus diesen Gründen wird gefolgert, dass das Ettringitwachstum in den untersuchten Proben in erster Linie durch den Übersättigungsgrad der Porenlösung für Ettringit bestimmt wird.

Einige Experimente wurden mit Laborzementen durchgeführt, deren Löslichkeit und Menge des Abbindereglers sich an einer Untergrenze für handelsübliche Zemente befinden. Bei Zugabe von Fließmitteln war es dann möglich verstärkte Effekte einer Zement-Fließmittel-Inkompatibilität zu beobachten bzw. analytisch nachzuweisen. Der Mechanismus dieser Zement-Fließmittel-Inkompatibilität kann wie folgt beschrieben werden: die durch Fließmitteln hervorgerufene Behinderung / Verzögerung der Lösung und Hydratation des Abbindereglers (Bassanit) führt zu einem verminderten Eintrag an Kalzium- und Sulfationen in die Zementleimporenlösung. Daraus resultieren ein erhöhter Hydratationsgrad des C_3A , eine erhöhte Wärmefreisetzung und eine Verminderung der Übersättigung der Porenlösung für Ettringit. Der verminderte Übersättigungsgrad hat zur Folge, dass der Ettringit lang- und nicht kurzprismatisch ausgebildet wird. Die makroskopische Eigenschaft, die durch eine veränderte C_3A -Hydratation beeinflusst wird, ist die Fließfähigkeit der Zementleime. Für Polycarboxylat-Fließmittel konnte gezeigt werden, dass für eine erfolgreiche Anwendung ein Portlandzement ausgewählt werden muss, dessen Abbinde- reglergehalt / Löslichkeit ausreichend ist, um auch in Gegenwart von Fließmitteln die C_3A -Hydratation zu verzögern.

In Gegenwart des Polykondensat-Fließmittels wird nicht nur das Lösungsverhalten von Bassanit sondern auch das des C_3A behindert (bevorzugte Adsorption dieser Fließmittel am C_3A). Aus diesem Grund wird bei Zugabe von Polykondensaten das Verhältnis von an der Reaktion teilnehmendem Abbinderegler und C_3A vermindert und dadurch nicht wesentlich gestört. Das findet seinen Ausdruck darin, dass im Vergleich zur Referenzprobe ohne Fließmittel der Übersättigungsgrad und das Wachstum von Ettringit in Gegenwart des Polykondensat-Fließmittels nicht signifikant verändert werden und auch die Wärmefreisetzung nicht erhöht ist.

Im Bezug auf die Anfangshydratation von Portlandzement und dem Einfluss von Fließmitteln auf ablaufende Reaktionen der anorganischen Komponenten kann also festgehalten werden, dass Polykondensat-Fließmittel leichter verträglich sind mit verschiedenen Zementen, weil sie das

Inlösunggehen des Abbindereglers und die C_3A -Hydratation hemmen. Polycarboxylat-basierte Fließmittel dagegen können das durch die Zementhersteller eingestellte Gleichgewicht von Abbinderegler und C_3A -Gehalt so verschieben, dass keine ausreichende Verzögerung der C_3A -Hydratation mehr gewährleistet ist. Die Folge davon ist eine verminderte Fließfähigkeit der Zementleime.

2.6 Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fließfähigkeit von Zementleimen signifikant beeinflusst werden durch Fließmittel bedingte Veränderungen der Zementhydratation / Mikrostruktur. Um diese Veränderungen messbar zu machen, wurde der Abbindegrad des Laborzementes systematisch variiert.

Mittels isothermer Wärmeleitungs kalorimetrie konnte gezeigt werden, dass die Wärmefreisetzung während der Induktionsperiode der Zementhydratation (0- ca. 2 h Hydratation) durch die Zementfeinheit und stärker noch durch die Löslichkeit des Abbindegraders bestimmt wird. Zementleime mit geringer Menge und Löslichkeit (Lösungsgeschwindigkeit) des Abbindegraders zeigen eine erhöhte Wärmefreisetzung während der ersten Hydratationsstunde. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen des Zementleimmikrogefüges haben gezeigt, dass eine erhöhte Wärmefreisetzung mit dem Auftreten von AFm Phasen korreliert. Damit einhergehend wurde ein erhöhter Hydratationsgrad des C_3A bestimmt (quantitative Phasenanalyse mittels XRD-Rietveld).

Ausgehend von diesen Erkenntnissen an fließmittelfreien Laborzementen wurde der Einfluss eines Polykondensat-basierten und von Polycarboxylat-Fließmitteln auf die Wärmefreisetzung, den Hydratationsgrad und die Mikrostruktur der Zementleime untersucht. Diese Ergebnisse wurden mit viskometrischen Fließfähigkeitsmessungen korreliert.

Dabei wurde festgestellt, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln die Wärmefreisetzung und der Hydratationsgrad des C_3A in der Induktionsperiode der Hydratation erhöht sind. Im Gegensatz dazu werden durch das Polykondensat-basierte Fließmittel keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur Referenzprobe ohne Fließmittel festgestellt. Um die Ursache des erhöhten Hydratationsgrades / Wärmefreisetzung in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln zu ermitteln, wurde der Einfluss der Fließmittel auf die Wärmefreisetzung bei der Bassanithydratation bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass alle Fließmittel die Bassanithydratation verzögern. Die Analyse der Zementleimporenlösung dokumentiert, dass in Folge dieser Hydratationsverzögerung, die Kalzium- und Sulfationenkonzentrationen polycarboxylathaltiger Zementleime vermindert sind. Eine starke Verminderung der Kalzium- und Sulfationenkonzentration bewirkt, dass die C_3A Hydratation nicht mehr optimal verzögert wird. Mikrostrukturelle Untersuchungen belegen eine durch Polycarboxylat-Fließmittel hervorgerufene, unzureichende Verzögerung der C_3A -Hydratation: innerhalb der ersten Stunde der Hydratation wird mittels XRD-Rietveld ein erhöhter C_3A Hydratationsgrad bestimmt und elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass Ettringit in Gegenwart der Polycarboxylat-Fließmittel in langprismatischem Habitus ausgebildet ist.

Im Kapitel 1 der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass langprismatischer Ettringit ein Hinweis darauf ist, dass sich die Menge und Löslichkeit des Abbindegraders an einer unteren Grenze befinden. Hinsichtlich des Abbindegraders optimal zusammengesetzte Zemente weisen Ettringit mit kurzprismatischem Habitus auf.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass der Ettringithabitus von der Übersättigung der Porenlösung für Ettringit abhängt; in normalen Portlandzementen ist die Porenlösung am Anfang der Hydratation (erste Hydratationsstunde) ca. 10-12 -fach übersättigt (Übersättigungsgrad 10-12) und der Ettringit ist kurzprismatisch ausgebildet. Bei verminderter Menge und oder Löslichkeit des Abbindegraders wird der Übersättigungsgrad vermindert (6-8 -fach) und der Ettringithabitus ist langprismatisch. Diese Erkenntnisse weisen darauf hin, dass das Wachstum von Ettringit bevorzugt (auch bei geringer Übersättigung) an den Basisflächen (001) stattfindet. Für ein Wachstum der (hk0) Flächen dagegen sind höhere Übersättigungsgrade nötig.

Eine für die Baupraxis relevante Folge der verminderten Kalzium- und Sulfationenkonzentration und der damit möglichen unzureichenden Verzögerung der C_3A Hydratation ist ein Verlust der Fließfähigkeit der Zementleime. Im Extremfall kann Schnelles Erstarren des Zementleims eintreten. Anzeichen für den Übergang zum Schnellen Erstarren sind die beschriebene erhöhte

Wärmefreisetzung am Anfang der Hydratation. AFm Phasen wurden dagegen in den Zementleimen mit Polycarboxylat-Fließmittel nur selten und in sehr geringer Menge bzw. Größe beobachtet. Ein eindeutiger Nachweis mittels SEM-EDX-Analyse ist deshalb schwer möglich. Die erhöhte Wärmefreisetzung der Zemente ist jedoch ein deutlicher Hinweis darauf, dass die untersuchten Zementleime sich am Übergang zum Schnellen Erstarren befinden.

Der z. T. plötzlich auftretende Verlust der Fließfähigkeit ist eine in der Praxis oft beschriebene, typische Zement-Fließmittel-Inkompatibilität. Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ursache dafür eine unzureichend verzögerte C_3A -Hydratation in Folge des in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln behinderten Inlösungsgehens des Abbindereglers ist. Durch diese Erweiterung des Kenntnisstandes zur Wechselwirkung zwischen Fließmittel und Zement ist es möglich, einer Zement-Fließmittel-Inkompatibilität durch gezielte Auswahl des Zementes vorzubeugen. Um dies praxisrelevant zu demonstrieren wurde der Bassanitgehalt (Abbinderegler) des Laborzementes systematisch erhöht und die Fließfähigkeit mit und ohne Fließmittelzugabe viskosimetrisch bestimmt. Dabei wurde deutlich, dass im Gegensatz zur Referenzmischung ohne Fließmittel, in den polycarboxylathaltigen Zementleimen ein Zuwachs an Fließfähigkeit auch bei einem Bassanitgehalt von 4 M.-% erzielt wurde. Das ist ein Hinweis darauf, dass in den polycarboxylathaltigen Zementleimen ein höherer Bedarf an Abbinderegler vorhanden ist, als in der Referenzprobe ohne Fließmittel.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein ausgewogenes Verhältnis von an zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A zu Menge / Löslichkeit des Abbindereglers essentiell ist, um diesen Zement in Kombination mit Polycarboxylat-Fließmitteln einzusetzen. Der genaue Wert dieses Verhältnisses hängt dabei von der Menge und Zusammensetzung des Abbindereglers sowie von der Menge, spezifischen Oberfläche und Reaktivität an zur Reaktion zur Verfügung stehendem C_3A ab. Dies bedeutet, dass für eine erfolgreiche Anwendung von Polycarboxylat-Fließmitteln eine präzise Kenntnis der mineralogischen Zusammensetzung des verwendeten Zementes nötig ist.

2.7 Referenzen

- Banfill P. F. G. (1992) Simultaneous measurements of hydration rate and rheology on cement pastes. in: A. Nonat, J. C. Mutin (Eds.), Hydration and Setting of cements, Proc of the Intern RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon 1991, E&FN SPON, London S 267-278.
- Bellmann, F. (2005) Zur Bildung des Minerals Thausmasit beim Sulfatangriff auf Beton, Dissertationsschrift, F.A. Finger Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar.
- Bensted J. (1980) An Investigation of the setting of portland cement, *Silic Ind*, Vol 45, S 115-120.
- Candlot E. (1890) Memoire ayant trait aux proprietes des ciments, *Bull Soc Encour*, Vol 89, S 682ff.
- Carmel J., Simard M.-A. (1998) Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts, *Cem Concr Comp*, Vol 20, S 87-101.
- Chen Y., Odler I. (1992) On the origin of Portland cement setting, *Cem Concr Res*, Vol 22, S 1130-1140.
- Gebauer J. (1978) Technological possibilities of avoiding the early setting of cement, *Zement-Kalk-Gips*, Vol 31, S 302-304.
- Griffin J.L.W., Covency P.V., Whiting A., Davey R. (1999) Design and synthesis of macrocyclic ligands for specific interaction with crystalline ettringite and demonstration of a viable mechanism for the setting of cement, *J Chem Soc Perkin Trans*, Vol 2, S 1973-1981.
- Guerini A., Filiâtre C., Canevet C., Mosquet M., Foissy A. (2003) Influence of PolyOxyEthylene Di-Phosphonate on the formation of ettringite, in: Malhotra V. M. (Ed.) Proc of the 7th Intern Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-217, S 573-582.
- Hansen W.C. (1961) Quick and false set in Portland cements, *Mat Res & Stand*, Vol 1, S 791-798.
- Jugovic T., Gillam J.L. (1968) Early hydration of abnormal setting Portland cement, *J of Mat Am Soc for Test and Mat*, Vol 3, S 517-537.
- Kalousek G. L. (1969) Abnormal set of Portland cement causes and correctives, U.S Department of the Interior, REC-OCE-69-2 General Report No. 45, Denver.
- Locher F.W., Richartz W., Sprung S. (1980) Setting of cement Part II: Effect of adding calcium sulphate, *ZKG Intern*, Vol 33, S 271-277.
- Locher F.W., Richartz W., Sprung S. (1976) Setting of cement. Part I: Reaction and development of structure, *ZKG Intern*, Vol 29, S 435-442.
- Luke K., Aitcin P.-C. (1991) Effect of superplasticizer on ettringite formation, in: Mindess S. (Ed.) *Advances in Cementitious Materials*, American Ceramic Society, *Ceramics Transactions*, Vol 16, Westerville, S 147-166.
- Massazza F., Costa U. (1980) Effect of superplasticizers on the C₃A hydration, in: *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. IV, Ed. Septima, S 529-534.
- Moulin E., Sabio S., Broyer V. (2001) Effect of superplasticizer type on ettringite morphology and on the rheology of Portland cement mortars as a function of type of added calcium sulfates, in: L. Jany (Ed.) *Proceedings of the Twenty-Third International Conference on Cement Microscopy: Sheraton Uptown, Albuquerque, New Mexico*, International Cement Microscopy Association, Metropolis, S 43-57.
- Nawa T., Eguchi H., Fukaya Y. (1989) Effect of alkali sulfate on the rheological behavior of cement paste containing superplasticizer, in: V. M. Malhotra (Ed.) *Proc of the 3rd Intern*

Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP 119, S 405-424.

Plank, J. Hirsch, C. (2003) Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite, in: Malhotra V. M. (Ed.) Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Proc of the 7th Intern Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-217, S 283-298.

Prince W., Edwards-Lajnef M., Aïtcin P. -C. (2002) Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cem Concr Res*, Vol 32, S 79-85.

Sarkar S.L., Xu, A. (1992) Preliminary study of very early hydration of superplasticized C₃A+gypsum by Environmental SEM, *Cem Concr Res*, Vol 22, S 605-608.

Stark J., Möser B., Bellmann F. (2003) New approaches to ordinary Portland cement hydration in the early hardening stage, in: G. Grieve, G. Owens (Eds.) Proceedings of the 11th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Durban, Techbook International, New Delhi, India, CD ROM, S 261-278.

Stark, J., Möser, B., Eckart, A. (2001) Neue Ansätze zur Zementhydratation- Teil 1, *ZKG Intern*, Vol 54, S 52-60.

Stark, J., Möser, B., Eckart, A. (2001) Neue Ansätze zur Zementhydratation- Teil 2, *ZKG Intern*, Vol 54, S 114-119.

Tang F. J., Gartner E.M. (1988) Influence of sulphate source on Portland cement hydration, *Adv Cem Res*, Vol 1, S 67-74.

Tang F.J., Tresouthick S.W. (1992) Hydration and performance of cements with various amounts of forms of added sulfate, in: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol IV, New Delhi, S 317-323.

Taylor H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*, 2nd edition, Telford Publishing, London.

Uchikawa H., Ogawa K., Uchida S. (1985) Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste, *Cem Concr Res*, Vol 15, S 561-572.

Uchikawa H., Hanehara S., Shirasaka T., Sawaki D. (1992) Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cem Concr Res*, Vol 22, S 1115-1129.

Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S. (1995) Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, *Cem Concr Res*, Vol 25, S 353-364.

Warren C.J., Reardon E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25°C, *Cem Concr Res*, Vol 24, S 1515-1524.

Yilmaz V.T., Glasser F.P. (1991) Early hydration of tricalcium aluminate-gypsum mixtures in the presence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer, *Cem Concr Res*, Vol 21, S 765-776.

3 Hydratation von C₃S und Portlandzement in Gegenwart von Fließmitteln

3.1 Einleitung

In den vorausgegangenen Kapiteln dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Hydratationsprodukte und Fließmittel auf das Fließverhalten von Zementleim untersucht. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse zeigen, wie Fließmittel die Haupthydratation von Zement und damit die Festigkeitsentwicklung beeinflussen.

Durch den Einsatz von Fließmitteln ist es möglich den Wasserzementwert zu reduzieren. Die dadurch erzielte Verminderung der Kapillarporosität führt zur Steigerung der Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Zementstein und Beton (Powers 1968).

Die Festigkeitsentwicklung setzt bei der Hydratation von Portlandzement per Definition dann ein, wenn die Fließfähigkeit so reduziert ist, dass eine Nadel mit definiertem Gewicht (Vicat-Nadel) am Eindringen in den Zementleim in einem bestimmten Maß (Eindringtiefe) behindert wird. Makroskopisch betrachtet ist das der Zeitpunkt, zu dem die plastischen bzw. fluiden Eigenschaften des Zementleims abnehmen und spröde Festkörpereigenschaften beginnen zu zunehmen. Vorausgegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Zeitpunkt mit dem Beginn der Hydratation der silikatischen Klinkerphasen (v.a. Alit) korreliert (Gebauer 1978, Bensted 1980). Mittels kalorimetrischer Messungen zur Bestimmung der Wärmefreisetzung bei der Portlandzementhydratation kann der Zeitpunkt des Beginns der Alithydratation bestimmt werden (Wiedereinsetzen der Wärmefreisetzung nach Beendigung der Induktionsperiode).

Drastische Verringerungen des Wasserzementwertes ($< \sim 0.35$) im Beton wurden möglich durch die Entwicklung von so genannten Superverflüssigern (engl.: superplasticizer) seit den 1980`er Jahren. Diese Fließmittel zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Fließmitteln bzw. Betonverflüssigern durch eine höhere Wirksamkeit bei deutlich geringerer Dosierung aus.

Ligninsulfonate werden meist unter dem Begriff **Betonverflüssiger** im Handel angeboten. Sulfo-nierte Naphthalin- oder Melamin- Formaldehyd-Polykondensate (Polykondensate im Folgenden) werden generell als **traditionelle Fließmittel** bezeichnet. Innerhalb des vergleichsweise langen Zeitraums ihrer Anwendung als Fließmittel im Beton (seit ca. 1936) wurde die Struktur der Polykondensat- Fließmittel im Hinblick auf ihre verflüssigende Wirkung optimiert (Aitcin 1998). Deshalb weisen viele auf dem Markt erhältliche Fließmittel auf Polykondensatbasis eine ähnliche Struktur und verflüssigende Wirkung auf.

Eine Vielzahl von Untersuchungen hat sich mit dem Einfluss der Polykondensat-Fließmittel auf die Fließfähigkeit und die Dauerhaftigkeit von Zement und Beton befasst (z.B. Collepari et al. 1981, Yilmaz & Glasser 1991, Uchikawa et al. 1992, Fernon et al. 1997, Kim et al. 2000). Der wesentliche Unterschied zu den Fließmitteln der neuen Generation besteht darin, dass die maximal zu erzielende verflüssigende Wirkung und, damit die maximale Verringerung des Wasserzementwertes, deutlich geringer ist.

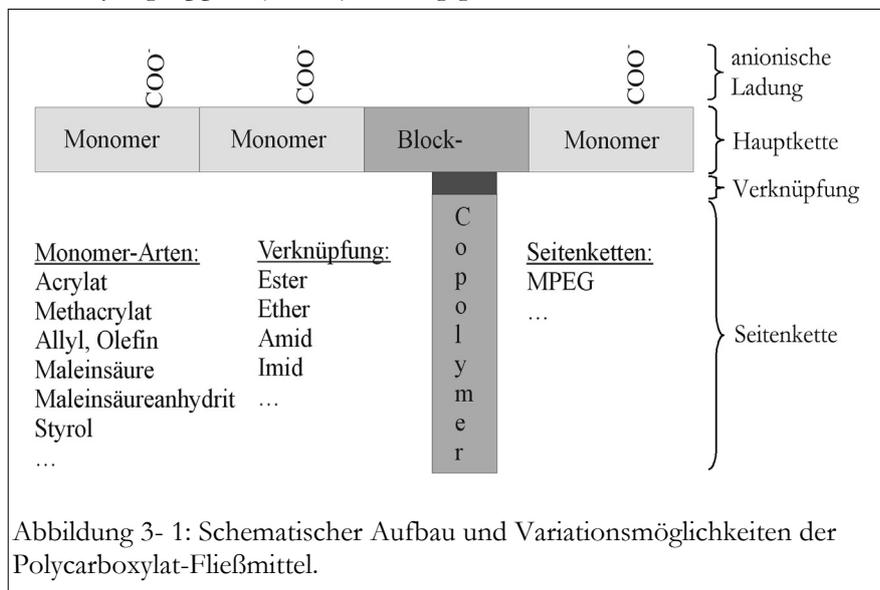
Fließmittel der neuen Generation (sog. Superverflüssiger) wurden erstmals 1981 durch die Firma Nippon Shokubei als Betonzusatzmittel patentiert. Seit Anfang der 1990`er Jahre erfolgte eine sprunghafte Entwicklung dieser Fließmittelgruppe. Inzwischen ist auf dem Markt eine Vielzahl strukturell verschiedener Produkte erhältlich. Dabei handelt es sich um Kammpolymere (engl.: comb polymers), die aus Haupt- und Seitenketten bestehen. Allgemein werden diese Kammpolymere mit verflüssigender Wirkung im Beton als Polycarboxylat-(PC) basierte Fließmittel zusammengefasst. Weil nicht nur der Polymerisationsgrad der Haupt- und Seitenketten variabel ist, sondern auch eine Vielzahl von Monomeren existieren, die auch untereinander kombiniert (Blockcopolymer) werden können, ist die mögliche Anzahl an Polycarboxylat-Fließmitteln mit

unterschiedlicher Struktur nahezu unbegrenzt. Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau der Polycarboxylate. Die Hauptkette kann ein Homopolymer oder ein Copolymer (zusammengesetzt aus verschiedenen Monomeren) sein. Die Seitenketten werden in Form von Block-Copolymeren eingefügt, oftmals handelt es sich dabei um Methacrylsäure-MethoxyPolyEthylenGlykol (MPEG) - Ester. Üblicherweise werden die Seitenketten über eine Esterbindung an die Hauptkette angeknüpft. Neuere Polycarboxylate zeichnen sich durch eine höhere Stabilität der Seitenkettenverbindung aus. Dies wurde erreicht, indem man die Ester- durch beispielsweise Ether- oder Amidverknüpfung ersetzte.

Folgende Parameter können von Fließmittel zu Fließmittel variieren (s.a. Abbildung 3-1):

1. die Hauptkette ist entweder ein Homopolymer (typische Monomere: Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrit, Acrylat, Styrol etc.) oder ein Copolymer (zusammengesetzt aus verschiedenen Monomerarten),
2. der Polymerisationsgrad der Hauptkette,
3. die Art, Länge und Anzahl der Seitenketten,
4. die Anzahl und Art der anionischen Ladungen.
5. Verknüpfungsgruppe.

Betrachtet man die Struktur der Polycarboxylate (Abb. 3-1) wird deutlich, dass die Anzahl freier Carboxylatgruppen (COO⁻) abhängig ist von der Anzahl der Seitenketten.



Die Bestimmung der Molmassen der Fließmittel mittels Gel-Permeations-Chromatographie ist stark abhängig vom Versuchsaufbau und der Kalibrierung. Daher können oft nur die Ergebnisse eines Labors miteinander verglichen werden. Deshalb wird für diese Polymere oftmals nur angegeben ob der Polymerisationsgrad hoch oder gering ist. Dieser wird bei der Synthese der Polymere durch Zugabe sog.

Regler definiert.

Aus der Vielzahl der möglichen Monomere und der Variabilität der Polymerisationsgrade der Haupt- und Seitenketten ergibt sich eine große Anzahl möglicher Molekülstrukturen mit unterschiedlichen Wirkungen im Beton. Eine Übersicht über etablierte Polycarboxylat-basierte Fließmittel gibt Uchikawa (1999), neueste Fließmittelstrukturen wurden von Sakai et al. (2003), Mosquet et al. (1997), Tseng et al. (2000) sowie Hamada et al. (2000) vorgestellt.

Um eine pH-neutrale Fließmittellösung zu erhalten, werden die anionischen Ladungen der Fließmittel durch Zugabe von Natrium- oder seltener Kalziumhydroxid neutralisiert. Die Konzentration an Natriumionen in einem Fließmittel ist somit ein Indikator für die Anzahl anionischer Ladungen und gibt damit Hinweise auf die Adsorptions- und Verflüssigungseigenschaften des Fließmittels.

Diese große Variabilität der Polycarboxylate bietet nicht nur den Vorteil der anwendungsspezifischen Herstellung von Fließmitteln, sondern auch für den Anwender das Problem einer Vielzahl von Zement-Zusatzstoff-Zusatzmittel Kombinationen, die für die jeweilige Anwendung getestet werden müssen. Diese Tests sind notwendig, um Fließmittel-Zement-Inkompatibilitäten

auszuschließen. Inkompatibilitäten treten bei der Anwendung der Polycarboxylat-basierten Fließmittel deutlich häufiger auf, als bei der Anwendung der traditionellen Fließmittel und Verflüssiger.

Durch die Fließmittelhersteller werden die Anwendungsbereiche der Fließmittel (z. B. Transportbeton, Fertigteilbeton) definiert. Die Rezeptur moderner Hochleistungsbetone wird den Bedürfnissen und Ressourcen der Anwender ständig angepasst. Dabei sind eine Modellierung der Wechselwirkung der Betonkomponenten und Vorhersagen der Auswirkungen auf beispielsweise die Verarbeitbarkeit derzeit nicht möglich. Aus diesen Gründen muss für jede Betonrezeptur eine Vielzahl von Fließmitteln auf ihre Eignung hinsichtlich verflüssigender Wirkung und Gewährleistung der Betondauerhaftigkeit geprüft werden. Ein besseres Verständnis der Einflüsse von Fließmitteln auf die Zementhydratation wird daher dazu beitragen, eine bessere Vorauswahl der Fließmittel für die jeweilige Anwendung zu treffen.

Eine der wichtigsten Veränderungen in der Rezeptur moderner Betone ist somit der Einsatz von anwendungsspezifischen Fließmitteln. Ohne diese wäre die Realisierung der erwünschten Fließeigenschaften und Festigkeitssteigerungen nicht möglich. Die Hauptursache für die Verbesserung der Festigkeit bei der Anwendung von Fließmitteln ist die Reduktion des Wasserzementwertes. Ein unerwünschter Nebeneffekt ist die hydrationsverzögernde Wirkung der Fließmittel. Darunter versteht man hauptsächlich eine Verzögerung der Hydratation der silikatischen Klinkerphasen (Alit, Belit). Mit dieser gehen die Verzögerung des Erstarrens und oftmals auch eine Verminderung der Frühfestigkeit (1-3 d) einher. Ob der Hydratationsgrad durch Fließmittel auch langfristig vermindert wird, ist bisher nur wenig untersucht. Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Festigkeit unter anderem vom Hydratationsgrad abhängig ist. Diese Grundannahme wird durch die erfolgreiche Herstellung neuartiger, ultrahochfester Betone (engl.: Ultra High Performance Concrete, UHPC) in Frage gestellt. Dort besitzt der Zement wegen der Applikation eines extrem geringen Wasserzementwertes (bei extrem hohen Fließmittelmengen) einen sehr geringen Hydratationsgrad. Trotzdem werden nie da gewesene Festigkeiten erreicht. Die Hauptursache der hohen Festigkeiten ist die stark verminderte Porosität dieser Betone.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob auch bei üblichen Fließmitteldosierungen der Hydratationsgrad des Zementleimes langfristig beeinflusst wird. Dazu wurde der Hydratationsgrad mittels Magnetischer Kernresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance –NMR) ermittelt. Außerdem wurden Veränderungen im Mikrogefüge und der Porenverteilung mittels Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy -SEM) untersucht. Diese Ergebnisse wurden mit Festigkeitsprüfungen verglichen. Das Ziel bestand darin festzustellen, ob durch Fließmittelzugabe auch bei konstantem Wasserzementwert nach 28 Tagen ein verminderter Hydratationsgrad, im Vergleich zur fließmittelfreien Referenzprobe, auftreten kann. Weiterhin sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Morphologie der C-S-H Phasen in Gegenwart von Fließmitteln verändert wird, und ob daraus Rückschlüsse auf das Festigkeitsverhalten gezogen werden können. Für die Untersuchungen wurden Polycarboxylat-basierte Fließmittel verwendet, die sich bedingt durch ihren Aufbau unterschiedlich verflüssigend und hydrationsverzögernd verhalten. Einige dieser Polycarboxylate gehören zu einer homologen Polymerreihe. Neben Untersuchungen mit einem handelsüblichen Portlandzement wurde auch die Wirkung der Fließmittel auf die Hydratation der reinen Klinkerphase Trikalziumsilikat (C_3S) untersucht.

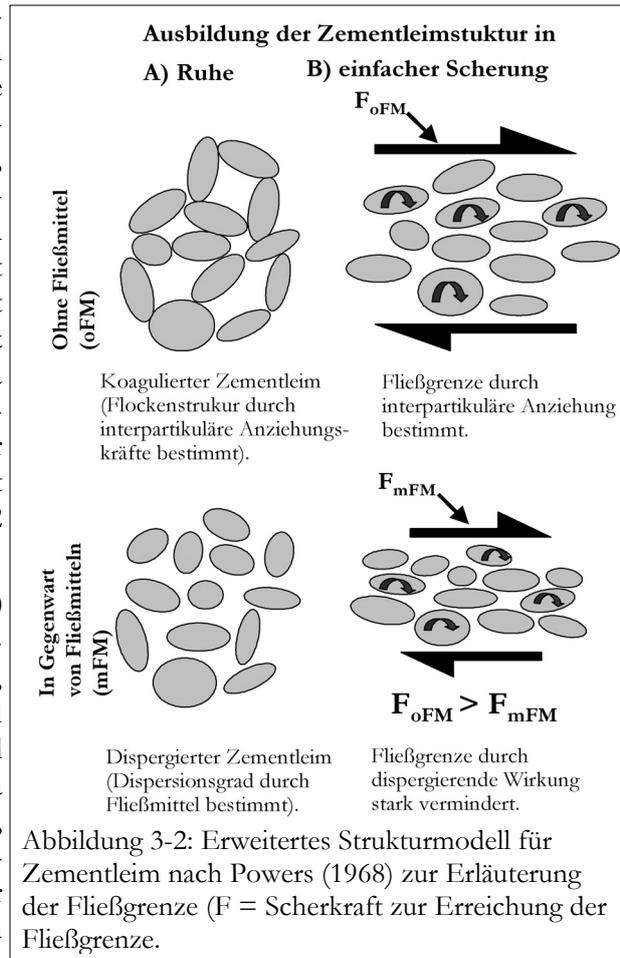
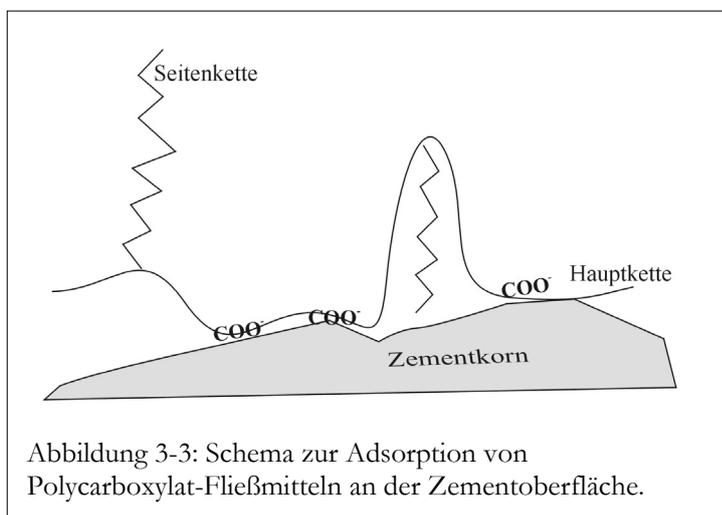
Wirkungsweise der Fließmittel

Die generellen Modelle zur Wirkung der Fließmittel gehen davon aus, dass die Adsorption der Fließmittel am Zement nötig ist, um eine verflüssigende / dispergierende Wirkung zu erzielen (Mollah et al. 2000, Yamada et al. 1999, Carmel & Simard 1998). In Folge der Dispergierung wird die Verflockung / Koagulation der Zementpartikel behindert. Dies verbessert die rheologischen Eigenschaften (Viskosität und Fließgrenze) des Zementleims (Asaga & Roy 1980, Daimon & Roy 1978, Roy & Asaga 1980, Uchikawa 1987). Eine schematische Darstellung der Zementleimmikrostruktur und der Ausbildung der Fließgrenze in Abhängigkeit von der Fließmittelzugabe ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

Forschungsarbeiten in den vergangenen 20 Jahren haben gezeigt, dass die Fließmittel-Adsorption von Zementfaktoren (C_3A -Gehalt, Alkalisulfatgehalt, spez. Oberfläche etc.) und von der Fließmittelstruktur bestimmt wird (z.B.: Hanna et al. 1989, Nawa 1989, Uchikawa et al. 1992, 1995, 1999, Yamada et al. 2000, 2001). Hinsichtlich der Fließmittelstruktur konnte gezeigt werden, dass die Anzahl anionischer Ladungen der Fließmittel die Adsorption am Zement bestimmt: Fließmittel mit einer hohen

Anzahl an anionischen Ladungen (wie Polykondensat-basierte Fließmittel) adsorbieren stark an der Zementoberfläche (Onofrei & Gray 1989, Ramachandran 1987). Polycarboxylate besitzen meist eine geringere Anzahl an anionischen Ladungen. Aus diesem Grund verbleibt meist ein vergleichsweise großer Teil dieser Fließmittel unadsorbiert in der Zementleimporenlösung (Uchikawa 1999).

Die Wirkungsweise von Polykondensat-basierten Fließmitteln wird seit den 1980`er Jahren intensiv diskutiert. Für diese Fließmittel wurde gezeigt, dass die verflüssigende Wirkung abhängig ist vom Adsorptionsgrad der Fließmittel an der Zementoberfläche (Singh & Singh 1989, Singh et al. 1992). Weiterhin ist bekannt, dass in Gegenwart von Polykondensat-Fließmitteln das Zeta-



Potential der Zementpartikel erhöht (negatives Vorzeichen) wird (Daimon & Roy 1980). In Analogie zu anderen Suspensionen wurde gefolgert, dass durch die Adsorption der Fließmittel die Zementpartikel eine negative Oberflächenladung (Zeta-Potential) erhalten, und dies eine elektrostatische Abstoßung und damit Dispergierung der Zementpartikel hervorruft. Dadurch wird die von Powers (1968) beschriebene Flockenbildung / Koagulation der Partikel in der Zementsuspension verhindert. Die Dispergierung der Partikel ist nötig, um die Fließ-

grenze und die Viskosität des Zementleimes zu vermindern und so eine hohe Fließfähigkeit zu gewährleisten (s. a. Abb. 3-2).

Weil die Fließmittel der neuen Generation meist weniger anionische Gruppen besitzen als die Polykondensat-basierten Fließmittel, vermindern sie nur geringfügig das Zeta-Potential der Zementpartikel oder können es -je nach Fließmittelstruktur- auch erhöhen (Uchikawa 1999, Plank et al. 2005). Aus diesem Grunde wurde gefolgert, dass bei der Anwendung Polycarboxylat-basierter Fließmittel die Dispergierung nicht durch elektrostatische Abstoßung hervorgerufen wird. Yoshioka et al. (1997) und Uchikawa (1999, 1997) diskutieren die sterische Abstoßung als Mechanismus für die Dispergierung des Zementleims in Anwesenheit von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln. Sie nehmen an, dass die sterische Abstoßung durch die Seitenketten der Polycarboxylate hervorgerufen wird. Das allgemein gültige Schema zur Adsorption von Polycarboxylaten an Zement ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Dort ist erkennbar, dass die Seitenketten bzw. durch diese hervorgerufene sog. Schleifen (engl.: loops) von dem Korn weg in die Lösung orientiert sind. Yoshioka et al. (1997) haben dieses Modell postuliert und durch Berechnung der interpartikulären Kräfte gezeigt, dass mit zunehmender Länge und Dichte der Seitenketten die sterische Wirkung der Fließmittel zunimmt und damit auch die Dispersion der Zementpartikel. Experimentelle Untersuchungen von Uchikawa (1997) bestätigen dieses Modell. Die Länge der Seitenketten beträgt (je nach Polymerisationsgrad) einige Nanometer. Plank et al. (2005) haben gezeigt, dass die Länge der Seitenketten das Zeta-Potential beeinflusst; sehr kurze Seitenketten vermindern das Zeta-Potential, lange Seitenketten können es erhöhen. So konnte gezeigt werden, dass Polycarboxylat-basierte Fließmittel je nach Struktur sowohl eine elektrostatische als auch eine sterische Wirkung besitzen.

Im Folgenden wird diskutiert, inwiefern Strukturparameter der Polycarboxylat-Fließmittel die dispergierende Wirkung bestimmen und ob die Dispergierfähigkeit / verflüssigende Wirkung die 28 Tagefestigkeit von Zementleim beeinflusst.

3.2 Materialien

3.2.1 C₃S und Zement

Die chemische Zusammensetzung des verwendeten C₃S ist in Tabelle 3-1 dargestellt. Die spezifische Oberfläche des C₃S beträgt 300 m²/kg (Blaine).

Tabelle 3- 1 Chemische Zusammensetzung des C₃S (M.-%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	CaO _{frei}
26.7	0.4	0.2	71.8	0.2	0.01	0.17

Die Herstellung der C₃S-Pasten erfolgte mit einem Wasserfeststoffverhältnis von 0,4, die zugegebene Fließmittelmenge war einheitlich 2 M.-% bezogen auf den C₃S-Anteil.

Die spezifische Oberfläche des Zementes beträgt 300 m²/kg (Blaine). Zementleime wurden je nach Untersuchungsmethode mit einem Wasserfeststoffverhältnis von 0,3 oder 0,4 angemischt. Die Fließmittel wurden in 0,2, 0,8, 0,9 oder 2 M.-% bezogen auf den Zement dem Anmachwasser zugegeben.

Der verwendete Portlandzement ist ein CEM I 42.5 R mit einem geringen Anteil an wasserlöslichen Alkalisulfaten. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3-2 angegeben.

Tabelle 3- 2 Chemische Zusammensetzung des Zementes (CEM I 42.5 R, Angaben in M.-%, aq = wasserlöslicher Anteil, Na₂O_{aq} = Natriumäquivalent)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O _{aq}	Na ₂ O _{aq}	SO ₃	CaO _{frei}	MgO	Na ₂ O _{aq}
63.2	20.3	6.0	3.1	0.55	0.11	0.32	0.04	2.8	0.7	1.1	0.47

Die spezifische Oberfläche des Zementes beträgt 300 m²/kg (Blaine). Zementleime wurden je nach Untersuchungsmethode mit einem Wasserfeststoffverhältnis von 0,3 oder 0,4 angemischt. Die Fließmittel wurden in 0,2, 0,8, 0,9 oder 2 M.-% bezogen auf den Zement dem Anmachwasser zugegeben.

3.2.2 Fließmittel

Für die Untersuchungen standen 6 Polycarboxylat-basierte Fließmittel zur Verfügung (Tab. 3-3). Vier davon bestehen aus dem gleichen Copolymerstyp, lediglich die Länge der Seitenketten und das Verhältnis Carboxylgruppen zu Seitenketten ist variabel. Für ergänzende Untersuchungen wurden ein Fließmittel auf Acrylatbasis sowie ein sulfoniertes Naphthalin-formaldehydpolykondensat (SNF) verwendet.

Alle Fließmittel lagen als wässrige Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 30 M.-% vor.

Tabelle 3- 3 Charakterisierung der verwendeten Fließmittel (MW = Molekulargewicht in g/mol, SK = Seitenkette)

Fließmittel	Copolymer	Seitenkette	MW Seitenkette	Anzahl COO-/Anzahl SK	MW Fließmittel
PC1	Polymethacrylsäure	MethoxyPoly-EthylenGlykol (MPEG)	1100	2.6	1x (25.000)
PC2			1100	3.5	
PC3			750	1.6	
PC4			2000	3.5	
PC5	Acrylsäure		1100	2.4	2x (46.000)
SNF	sulfoniertes Naphthalin-formaldehydpolykondensat (SNF)				0.5x (10.000)

Der Wassergehalt der Fließmittellösungen (70 M.-%) wurde in allen Untersuchungen auf die zugegebene Wassermenge angerechnet.

3.3 Methoden

3.3.1 Fließfähigkeit

Die Fließfähigkeit wurde -wie in Kapitel 1.3.3 dieser Arbeit beschrieben- mit dem Viskomat NT der Fa. Schleibinger (BRD) bestimmt. Der Wasserzementwert der Zementleime betrug 0,3, die zugegebene Fließmittelmenge 0,2 M.-% bezogen auf den Zementgehalt. Mit 0,3 ist der Wasserzementwert niedrig gewählt. Dies ist versuchstechnisch erforderlich, um die Unterschiede in der verflüssigenden Wirkung der Fließmittel mit dem Viskometer erfassen zu können. Die Fließmitteldosis wurde aus den gleichen Gründen gering gewählt.

3.3.2 Sättigungspunkt der Fließmittelzugabemenge

Die Bestimmung des Sättigungspunktes der Fließmittelzugabemenge erfolgte mit dem Viskomat NT (Schleibinger, BRD). Dazu wurde der Zementleim mit einem Wasserzementwert von 0,3 in einem Hobart-Mischer gemischt. Eine definierte Menge an Zementleim wurde in den Messbehälter des Viskomat NT überführt. Dann wurde der Zementleim mit 60 U/min bis zum Erreichen des ersten Drehmomentminimums geschert (ca. 30 min für den verwendeten Zement). Dann wurde mit einer Pipette die Fließmittellösung zudosiert und jeweils gewartet, bis das angezeigte Drehmoment konstante Werte erreicht hatte. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis keine signifikante Erniedrigung des Drehmomentes mehr feststellbar war. Der Sättigungspunkt ist demnach die Fließmittelzugabemenge, ab der eine weitere Erhöhung der Fließmittelzugabemenge keine signifikante Änderung des Drehmomentes (und damit der Fließfähigkeit) hervorruft (Aitcin 1998).

3.3.3 Fließmitteladsorption

Zur Bestimmung des Gehaltes von organischem Kohlestoff (engl.: Total Organic Carbon -TOC) in der Porenlösung des Zementleimes wurde die Porenlösung wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben durch Zentrifugation und anschließendes Filtern gewonnen. Für die TOC-Analyse wurde die Porenlösung verdünnt (1:10). Durch Zugabe von einigen Tropfen Phosphorsäure (1.75 mol/l) wurde der Anteil an anorganischem Kohlenstoff eliminiert. Anschließend erfolgte die Bestimmung des TOCs durch Verbrennung (950°C) und simultane Detektion (Infrarot) des entweichenden Kohlendioxids.

Der Adsorptionsgrad gibt an, wie viel Fließmittel am Zement adsorbiert worden ist. Er wurde bestimmt als die Differenz zwischen der dem Zementleim zugegebenen Menge an Fließmittel (=100 %) und dem in der Porenlösung gemessenen Anteil.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu garantieren, wurde eine Fließmittelzugabemenge von 2 M.-% (bezogen auf die Zementmenge) gewählt und ein Wasserzementwert von 0.4. Der Feststoffgehalt der Fließmittel betrug einheitlich 30 M.-%.

3.3.4 Festigkeitsprüfung

Für die Festigkeitsprüfungen wurden Zementleime mit einem Handmixer angemischt (Wasserzementwert von 0.3). Die Zugabemengen der Fließmittel betragen 0.2 bzw. 0.8 M.-% für die Polycarboxylat-Fließmittel und 0.9 % für das Polykondensat-basierte Fließmittel (SNF). Der niedrige Wasserzementwert und die entsprechenden Fließmitteldosierungen wurden gewählt, um maximalen Fließmittelgehalt ohne Sedimentation und Bluten applizieren zu können.

Die hergestellten Prismen hatten eine Abmessung von 10x10x60mm. Die Festigkeitsprüfungen erfolgten nach 7 und 28 Tagen an jeweils 12 Prismen pro Probe.

3.3.5 Sedimentationstest

Das Sedimentationsverhalten der Zementleime wurde nach einem von Powers (1968) und Aitcin (1998) beschriebenen Verfahren durchgeführt: dabei werden in einen Standzylinder (50 bzw. 10 ml) eine definierte Menge Wasser eingefüllt und Zementleime mit einem definierten Wasserzementwert und Fließmittelgehalt (2 M.-%) angemischt. Nach einer Hydratationszeit von 10 Minuten wurden die Zementleime in die Standzylinder mit dem Wasser vollständig überführt. Alle Zementleime wurden zeitgleich in die Standzylinder überführt und in gleicher Art und Weise aufgeführt. Nach verschiedenen Zeiten (4 bzw. 7 Stunden) wurden die Trübung des Überstandes und die Höhe des Sedimentkörpers bestimmt.

3.3.6 ²⁹Si MAS NMR Spektroskopie

Mittels ²⁹Si MAS NMR (engl: Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) Spektroskopie wurde der Hydratationsgrad der reinen Klinkerphase C₃S und des Alits / C₃S im Zement bestimmt. Die C₃S Pasten wurden mit einem Wasserfeststoffverhältnis von 0.4 angemischt. Die Fließmittelzugabemenge betrug 2 M.-% bezogen auf den Feststoffgehalt.

NMR spektroskopische Untersuchungen am Zement erfolgten mit den gleichen Mischungsverhältnissen wie für die Festigkeitsprüfungen (Wasserzementwert 0.3, Fließmittelzugabemenge 0.8 bzw. 0.9 M.-% bezogen auf den Zement).

Die Proben wurden per Hand angemischt und in verschlossenen Behältern 7 bzw. 28 Tage lang hydratisiert. Die Hydratation wurde durch Zugabe von Isopropanol gestoppt und die Proben wurden in einem Handmörser grob aufgemahlen und bei 30 °C getrocknet.

Die NMR spektroskopischen Messungen wurden von Jorgen Skibsted durchgeführt (Instrument Centre for Solid-State NMR Spectroscopy Department of Chemistry, University of Aarhus). Details zur Vorgehensweise der Messung und der Bestimmung des Hydratationsgrades sind in Skibsted und Jakobsen (1995) beschrieben.

3.3.7 Isotherme Wärmeleitungs kalorimetrie

Die Wärmefreisetzung während der Induktionsperiode der Zementhydratation wurde mit Hilfe eines isothermen Wärmeleitungs kalorimeters (Tonitechnik, Dessau, BRD) bestimmt.

Die Herstellung aller C_3S -Pasten erfolgte mit einem Wasserfeststoffverhältnis von 0.4, die zugegebene Fließmittelmenge war einheitlich 2.0 M.-% bezogen auf den C_3S -Anteil.

Um homogen vorliegende Zementpasten zu erhalten, wurde auch der Zementleim mit einem Wasserzementwert von 0.4 und einer Fließmittelzugabemenge von 2 M.-% (bezogen auf den Zement) hergestellt.

3.3.8 Erstarrungszeiten

Die Bestimmung der Erstarrungszeiten erfolgte durch Messung der Vicat-Nadel Eindringtiefe. Weil die Ergebnisse mit denen der Wärmeleitungs kalorimetrie verglichen werden sollten, besaßen die Zementleime als Ausgangskonsistenz nicht die Normsteife sondern waren deutlich flüssiger (bedingt durch definierten Wasserzementwert von 0.4 und Fließmittelgehalt von 2 M.-%, s. Kap. 3.3.7).

3.3.9 Elektronenmikroskopie

ESEM-FEG (XL30 Philips, Niederlande)

Untersuchungen an unverfestigten C_3S -Pasten wurden unter feuchten Bedingungen im ESEM-FEG durchgeführt (70-80 % rel. Feuchte, 25 kV, s. a. Kapitel 1.3.1)

Nach 28 Tagen Hydratation wurden die Bruchflächen der Proben im Hochvakuum-Modus des ESEM-FEG mit geringer Beschleunigungsspannung (maximal 5 kV) abgebildet. Dieser Abbildungsmodus wurde gewählt, um Strukturdetails (durch Erhöhung des Kontrasts) auch bei geringer Vergrößerung abbilden zu können.

SEM (S2700 Hitachi, Japan)

Von den 28 Tage lang hydratisierten Proben wurden ca. $1 \times 1 \times 2 \text{ cm}^3$ große Bruchstücke hergestellt. Die Hydratation wurde mit Isopropanol gestoppt. Anschließend wurden die Proben im Vakuum getrocknet.

Für die Abbildung im SEM wurde ein Rückstreuelektronendetektor genutzt. Das bedeutet, für die Bildentstehung werden nicht die Sekundärelektronen, sondern die Rückstreuelektronen (engl.: Back Scattered Electrons BSE) detektiert. Die Ausbeute der Rückstreuelektronen und damit die Bildgrauwerte sind abhängig von der mittleren Ordnungszahl der abgebildeten Objekte. Das erlaubt es, anhand von Grauwerten eine Phasenidentifikation (Bereiche mit ähnlicher mittlerer Ordnungszahl) vorzunehmen. Gestützt werden die Zuordnungen durch energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalytik (engl.: Energy Dispersive X-ray –EDX- spectroscopy) der jeweiligen Phasen im SEM. So ist es möglich unhydratisierte Zementpartikel von Hydratphasen und vom Porenraum zu unterscheiden. Um Topographieeffekte bei der Bildentstehung zu eliminieren, ist es nötig die Proben anzuschleifen und so eine ebene Oberfläche zu gewährleisten. Dazu werden die getrockneten und zerkleinerten Probenstücke in ein Harz eingebettet, angeschliffen und abschließend poliert (Diamantpaste, letzte Polierstufe $3 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser).

Die gerätetechnische Ausstattung am F.A. Finger Institut erlaubt es bisher nur, BSE-SEM Aufnahmen an einem konventionellem (Hochvakuum, 25 kV) SEM vorzunehmen. Abbildungen von elektrisch nicht leitenden Proben erfordern es, die Proben mit einer leitfähigen Schicht zu beschichten. In den vorliegenden Untersuchungen wurde mit einer S150B (BOC Edwards) Sputteranlage eine ca. 5nm dicke Goldschicht auf die Proben aufgebracht. Von jeder Probe wurden 3-5 Aufnahmen bei einheitlicher Vergrößerung (100 -fach) erstellt. Der Phasenbestand der Proben wurde mit Hilfe digitaler Bildauswertung (Software Scandium Fa. Soft Imaging System, Münster, BRD) bestimmt. Dabei wurden für jedes Bild einzelne Grauwertbereiche dem Porenraum, den Hydratphasen und den unhydratisierten C_3S -Partikeln zugeordnet. So ist es möglich, Porenradien und deren Häufigkeit zu bestimmen. Weiterhin wurde der mittlere Abstand der detektierten unhydratisierten Partikel bestimmt. Zur Dokumentation wurden die gesetzten Schwellwerte für die unterschiedlichen Grauwertbereiche in die Abbildung übertragen und so Bilder mit nur drei unterschiedlichen Grauwerten erzeugt.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Charakteristika, Adsorptionsverhalten und verflüssigende Wirkung der Fließmittel

Für die Untersuchungen wurden fünf verschiedene Polycarboxylat-basierte Fließmittel sowie ein Polykondensat-basiertes Fließmittel (SNF) verwendet. Der Adsorptionsgrad dieser Fließmittel am Zement ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Informationen zur Fließmittelstruktur sind in Tabelle 3-3 und Abbildung 3-5 zusammengefasst. Die Ergebnisse in Abbildung 3-4 zeigen, dass das PC2 am stärksten am Zement adsorbiert. Dies kann begründet werden mit der relativ hohen Anzahl anionischer (negativer) Ladungen dieses Fließmittels (s. Tab. 3-3 und Abb. 3-5). Generell ist bekannt, dass die Anzahl anionischer Ladungen (COO^- , SO_3^- etc.) mit der Adsorptionsneigung der Fließmittel korreliert (Uchikawa 1999, Ferrari et al. 2000, Yamada et al. 2000).

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Adsorptionsfähigkeit der Fließmittel vermindert wird, wenn

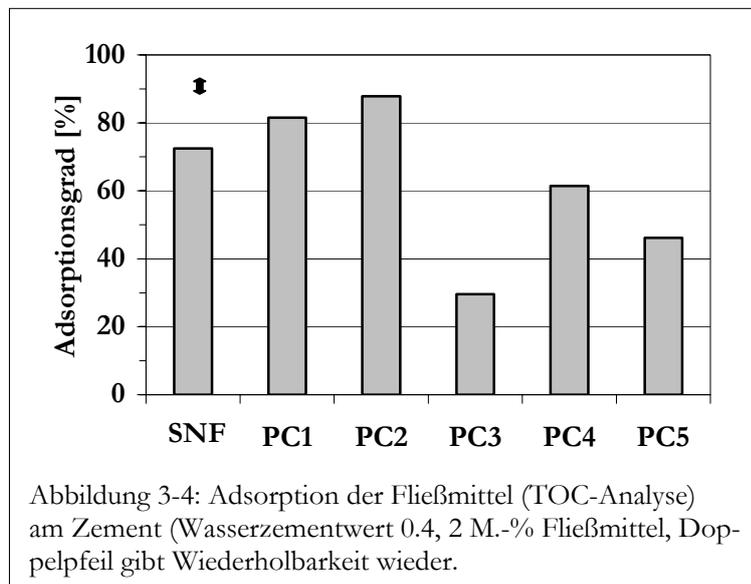


Abbildung 3-4: Adsorption der Fließmittel (TOC-Analyse) am Zement (Wassercementwert 0,4, 2 M.-% Fließmittel, Doppelpfeil gibt Wiederholbarkeit wieder).

bei konstanter anionischer Ladungszahl die Länge der Seitenketten erhöht wird (Yamada 2000, Ferrari et al. 2000). Dieser Effekt wird beobachtet, wenn die Adsorptionsneigung von PC2 mit PC4 verglichen wird; beide Fließmittel besitzen die gleiche Anzahl anionischer Ladungen, PC4 besitzt jedoch deutlich längere Seitenketten und adsorbiert daher in geringerem Maße (vgl. Abb. 3-4 und 3-5).

Dass die Adsorption auch in erster Linie durch die Länge der Seitenketten bestimmt wird, zeigt der Vergleich der Adsorptionsneigung von PC1 mit PC4; obwohl PC1 eine geringere Anzahl anionischer Ladungen als PC4 besitzt, adsorbiert es stärker als PC4 (vgl. Abb. 3-4 und 3-5).

Weil alle anderen Strukturparameter der Fließmittel konstant sind, ist der Grund dafür die Länge der Seitenketten. Die Modellvorstellung zur Fließmitteladsorption geht davon aus, dass die sterische Wirkung langer Seitenketten die Adsorption über die anionischen Ladungen behindert.

Bei weiterer Verminderung der Anzahl anionischer Ladungen und der Seitenkettenlänge (von PC1 zu PC3, Abb. 3-5) verringert sich erwartungsgemäß der Adsorptionsgrad. Bei PC3 wird trotz extrem kurzer Seitenkettenlänge eine sehr geringe Adsorption festgestellt. Hier wird deutlich, dass bei zu geringer Anzahl anionischer Ladungen keine Adsorption stattfinden kann.

Daraus kann abgeleitet werden, dass die Adsorptionsfähigkeit sowohl durch die Anzahl der anionischen Ladungen als auch durch die Seitenkettenlänge bestimmt wird. Welcher der beiden Faktoren das Adsorptionsverhalten maßgeblich bestimmt, kann nur in einigen Fällen vorhergesagt werden. Offensichtlich existieren nur begrenzt

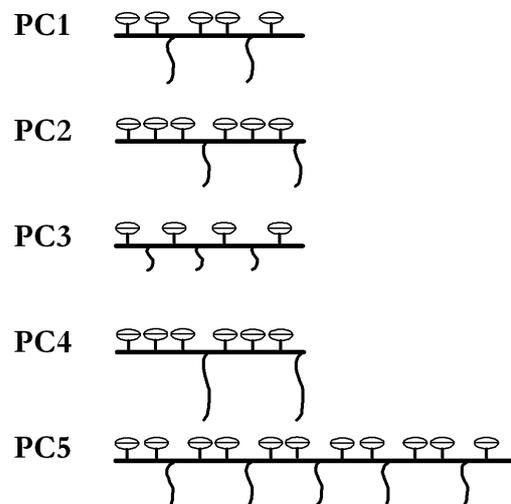


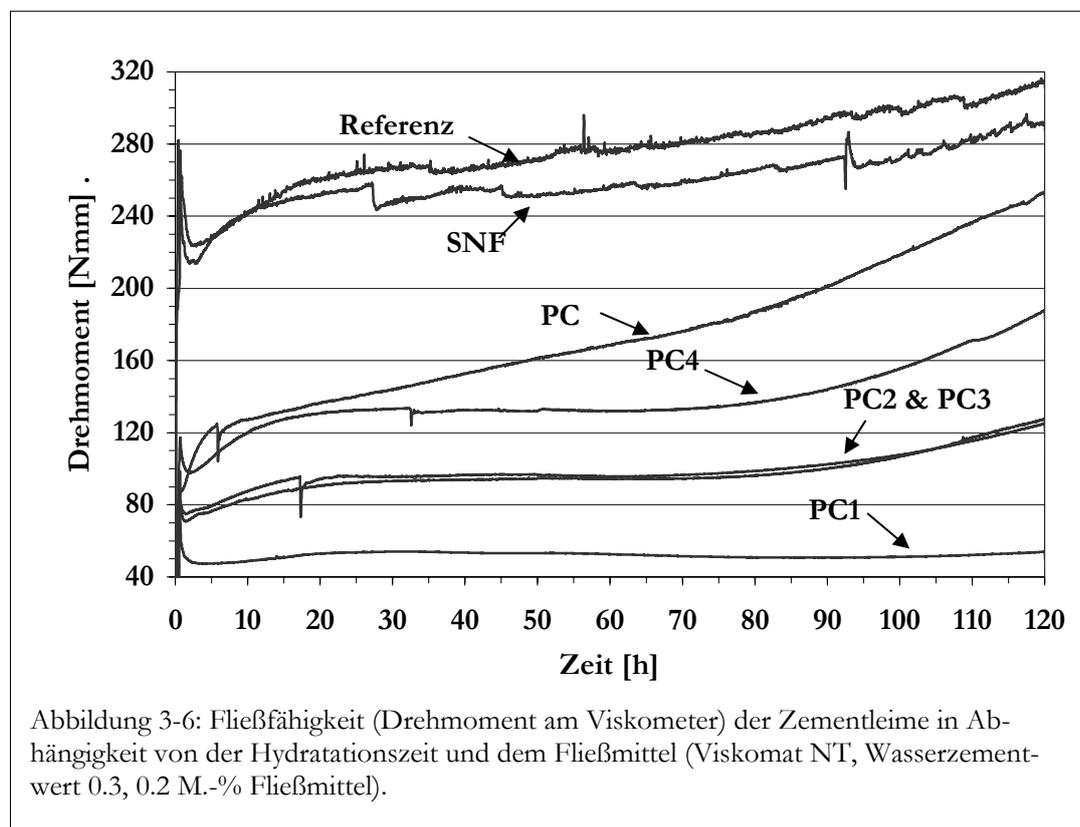
Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau der verwendeten Polycarboxylat-Fließmittel (vgl. Tab. 3-3).

Korrelationen zwischen dem Adsorptionsverhalten und der Fließmittelstruktur. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass es hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens optimale Kombinationen von Seitenkettenlänge und Anzahl anionischer Ladungen gibt.

Ein weiterer die Adsorption bestimmender Faktor ist der Polymerisationsgrad. Dieser wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht systematisch variiert. Tendenziell ist erkennbar, dass eine Erhöhung des Polymerisationsgrades (PC5) die Adsorption behindert (vgl. PC5 mit PC1 in Abb. 3-4)

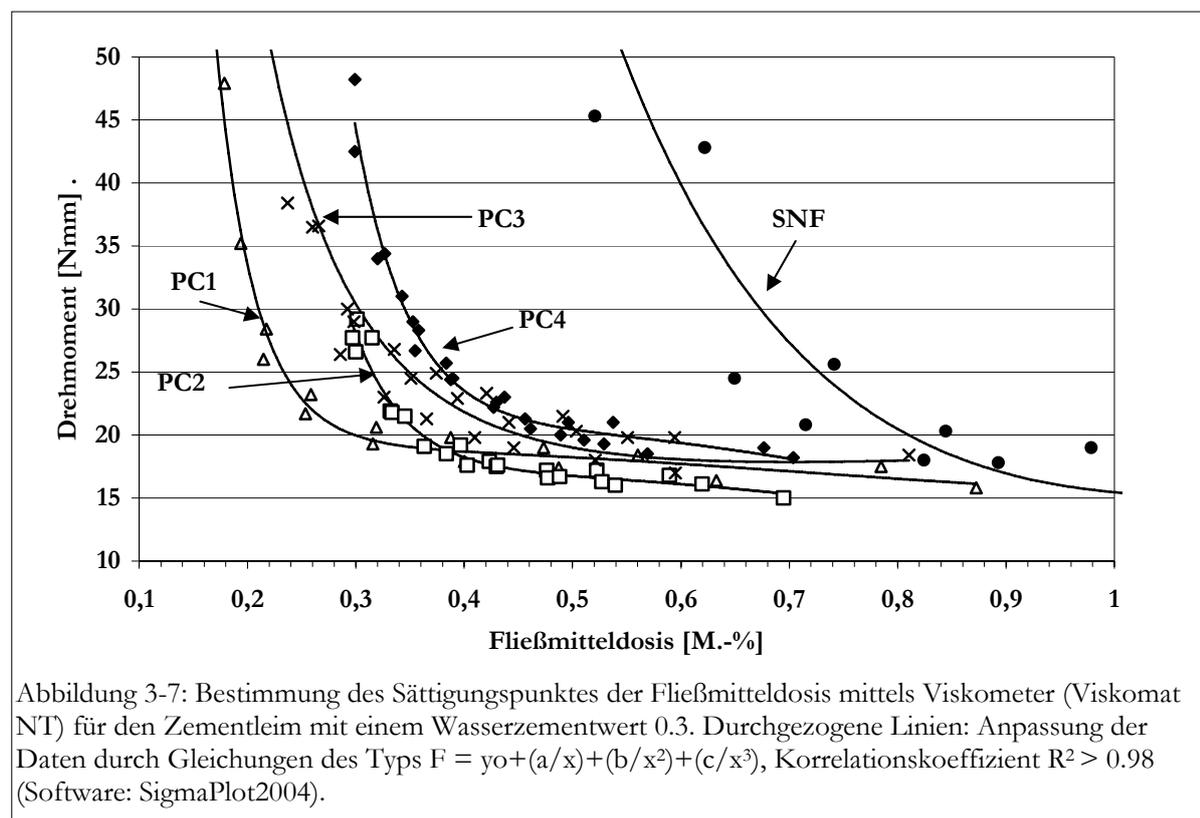
Im Folgenden wird die Adsorption der Fließmittel mit ihrer verflüssigenden Wirkung verglichen. Ein wichtiges Charakteristikum der Fließmittel ist, wie lange die verflüssigende Wirkung über die Hydratationszeit anhält. In Abbildung 3-6 sind Ergebnisse der viskometrischen Messungen dargestellt, welche die Fließfähigkeit während der ersten zwei Hydratationsstunden dokumentieren. Es zeigt sich, dass PC1 die stärkste Verflüssigung hervorruft und auch das Rücksteifen des Zementleims mit diesem Fließmittel am geringsten ausgeprägt ist. Das Rücksteifen wird in dieser viskometrischen Messung durch den Anstieg der Kurven nach dem Erreichen des ersten Minimums charakterisiert. Am stärksten steift demnach die Probe mit dem Acrylat-basierten Fließmittel (PC5) an, welches auch den höchsten Polymerisationsgrad besitzt. Unter den Polymethacrylat-basierten Fließmitteln (PC2-4) ist erkennbar, dass das PC4 das stärkste Rücksteifen aufweist. Der verwendete Zement weist generell ein geringes Rücksteifen auf. Das kann vermutlich mit der geringen Reaktivität des Zementes infolge seines geringen Alkaligehalts begründet werden. Hinsichtlich des Einflusses des Fließmitteladsorptionsgrades auf die verflüssigende Wirkung belegen die Ergebnisse, dass die PC2 und PC3 mit deutlich verschiedenem Adsorptionsgrad eine nahezu identische Verflüssigung hervorrufen.

Für die weiterführenden Festigkeitsuntersuchungen sollte für alle Fließmittel diejenige Zugabemenge bestimmt werden, bei der eine maximale Verflüssigung erzielt wird. Nach Aitcin (1998) ist der Sättigungspunkt diejenige Fließmittelzugabemenge, ab der eine weitere Erhöhung der Fließmitteldosis keinen signifikanten Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Mischung hat. Die experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der rheologischen Größen kontrollieren dabei entscheidend die Genauigkeit der Bestimmung.



In vorausgegangenen Arbeiten (Yoshioka et al. 2002) wurde gezeigt, dass analog zum Sättigungspunkt eine Sättigungskonzentration für das Adsorptionsverhalten definiert werden kann; hierbei ist diejenige Fließmittelzugabemenge gemeint, ab der keine weitere Adsorption von Fließmittel an der Zementoberfläche mehr stattfindet. Die Sättigungskonzentration ist also diejenige Fließmitteldosierung, ab der die Zementoberfläche mit Fließmittel gesättigt ist. Nach Uchikawa (1999) und Sakai & Daimon (2002) liegt eine Korrelation zwischen Sättigungspunkt und Sättigungskonzentration vor, d.h. die Fließmittelzugabemenge die nötig ist, um die Zementoberfläche vollständig zu belegen, ist auch in etwa diejenige Zugabemenge, die eine maximale Verflüssigung hervorruft.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an die Definition des Sättigungspunktes nach Aitcin (1998) diejenige Fließmittelzugabemenge für den verwendeten Zement (CEM I 42.5 R, Wasserzementwert 0.3) bestimmt, ab der keine weitere verflüssigende Wirkung eintritt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 3-7 dargestellt. Daraus wird deutlich, dass alle PC-basierten Fließmittel einen charakteristischen Kurvenverlauf zeigen, und dass für alle Fließmittel ein Sättigungspunkt definiert werden kann. Für das Fließmittel PC1 wurde die stärkste verflüssigende Wirkung, bereits bei geringer Dosis bestimmt. PC2, PC3 und PC4 benötigen jeweils höhere Dosierungen. Das Polykondensat-basierte Fließmittel (SNF) zeigt erwartungsgemäß erst bei weit höheren Dosierungsmengen eine verflüssigende Wirkung. Für das weitere Vorgehen ist nicht die absolute Bestimmung des Sättigungspunktes von Interesse, es sollten mit dieser Untersuchung vielmehr Dosierungen für alle Fließmittel festgelegt werden, die deutlich unter bzw. deutlich oberhalb des Sättigungspunktes liegen. Für die Zugabemenge unterhalb des Sättigungspunktes sollte eine gute Verarbeitbarkeit des Zementleimes gewährleistet sein. Für die Fließmitteldosis oberhalb des Sättigungspunktes sollten alle Zementleime eine ähnliche Fließfähigkeit aufweisen. Die so festgelegten Fließmittelzugabemengen sind: 0.2 M.-% (unterhalb des Sättigungspunktes) und 0.8 M.-% (oberhalb des Sättigungspunktes). Eine Ausnahme stellt das Fließmittel auf Polykondensatbasis dar, für das sich ein deutlich höherer Sättigungspunkt (ca. 0.9 M.-%) abzeichnet. Aus diesem Grund wird im Folgenden für die Untersuchungen mit dem Polykondensat-basierten Fließmittel (SNF) die Zugabemenge von 0.9 M.-% gewählt. Einheitlich ist für alle Zementleime, die mit 0.8 bzw. 0.9 M.-% Fließmittel verarbeitet werden, dass eine



ähnliche Fließfähigkeit durch das viskosimetrisch gemessene Drehmoment von ca. 15-20 Nmm gewährleistet ist (Abb. 3-7).

Anhand von Abbildung 3-7 wird deutlich, dass die signifikantesten Unterschiede in der verflüssigenden Wirkung der Fließmittel im Bereich unterhalb des Sättigungspunktes auftreten (abfallender Ast der Kurven). Bei Fließmittelzugabemengen unterhalb von etwa 0.4 M.-% wird nochmals deutlich, dass beispielsweise PC1 die stärkste verflüssigende Wirkung hervorruft. Bei höheren Konzentrationen sind die Unterschiede in der verflüssigenden Wirkung der Fließmittel deutlich geringer. Das hat zur Folge, dass die Reproduzierbarkeit mit dem verwendeten Mischverfahren und Viskometer nicht ausreicht, um die unterschiedliche verflüssigende Wirkung bei hohen Fließmittelzugabemengen zu detektieren.

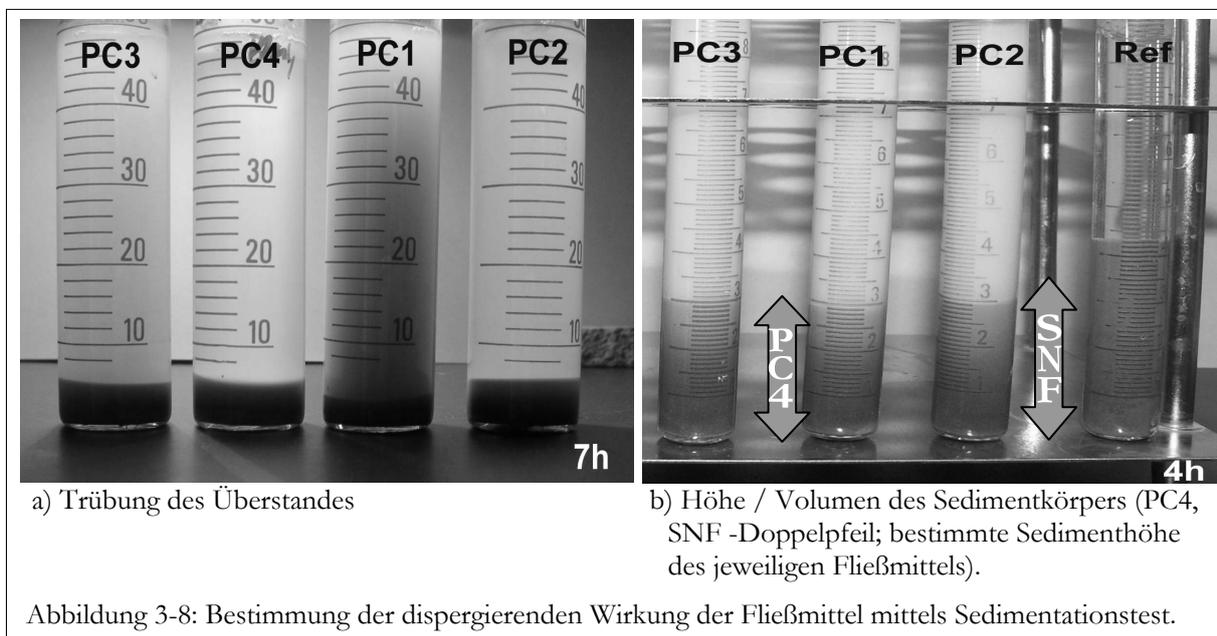
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass PC1 mit einer starken Adsorptionsneigung die stärkste verflüssigende Wirkung hervorruft. Das Fließmittel PC2 dagegen mit der stärksten Adsorptionsfähigkeit ruft weniger hohe Verflüssigung hervor. Damit wird deutlich, dass anders als bei Polykondensaten, bei Polycarboxylat-basierten Fließmitteln kein sehr hoher Adsorptionsgrad nötig ist, um eine maximale verflüssigende Wirkung zu erzielen. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass ein bestimmter Adsorptionsgrad nötig ist, um eine optimale Verflüssigung hervorzurufen. Für die Struktur des jeweiligen Polycarboxylat-basierten Fließmittels bedeutet das, dass es für jedes Verhältnis von anionischen Ladungen zu Seitenketten eine optimale Seitenkettenlänge gibt, bei der eine maximale Verflüssigung auftritt und umgekehrt. Mit dieser Erkenntnis lassen sich widersprüchliche Aussagen vorausgegangener Arbeiten erklären: so hat beispielsweise Yamada et al. (2000) für eine homologe Reihe von Polycarboxylat-Fließmitteln nachgewiesen, dass lange Seitenketten eine optimale Verflüssigung hervorrufen. Demgegenüber belegten Sakai & Daimon (2003), dass Polymere mit kurzen Seitenketten eine bessere verflüssigende Wirkung besitzen. Die Fließmittel in der Arbeit von Yamada et al. (2000) weisen dabei ein höheres Verhältnis von anionischen Ladungen zu Seitenketten auf, als die von Sakai & Daimon (2003). Daraus kann gefolgert werden, dass bei stärker adsorbierenden Polycarboxylat-basierten Fließmitteln die Seitenketten länger sein müssen, um eine optimale Verflüssigung zu erzielen. Die Fließmittel von Sakai & Daimon dagegen - mit einer geringeren Adsorptionsneigung - verflüssigen besser, wenn die Seitenketten kürzer gehalten werden. Der Grund dafür ist, dass bei extrem geringer Anzahl anionischer Ladungen die Adsorption der Fließmittel ohnehin gering ist und durch lange Seitenketten weiter vermindert wird. Um eine Dispergierung bzw. Verflüssigung der Zementleime zu erzielen, ist die Adsorption an die Zementpartikel unbedingte Voraussetzung (Yamada et al. 1999).

Die Tendenz der Hersteller, PC-Fließmittel mit einer sehr geringen Adsorptionsneigung anzubieten, resultiert aus der historischen Entwicklung der Fließmittel von den Polykondensaten hin zu Polycarboxylaten: es ist bekannt, dass die lang anhaltende verflüssigende Wirkung der Polycarboxylat-basierten Fließmittel damit zusammenhängt, dass -anders als bei den Polykondensaten- nicht sofort nach Zugabe zum Zement ein Grossteil des Fließmittels adsorbiert wird (Uchikawa et al. 1995). Daraus wird gefolgert, dass der in der Lösung verbliebene Fließmittelanteil zu späteren Zeiten adsorbiert wird, und somit die Verflüssigungswirkung aufrechterhalten wird. Die Entwicklung von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln, die in sehr geringem Maße adsorbieren, ist die Folge dieser Feststellung. Ein Vergleich der Ergebnisse von Yamada et al. (2000), Sakai & Daimon (2003) und der vorliegenden Arbeit belegen jedoch, dass ein bestimmtes Maß an Adsorption nötig ist, um eine verflüssigende Wirkung zu erzielen. Weiterhin ist aus den Arbeiten ableitbar, dass für eine optimale Verflüssigung die Länge der Seitenketten in Abhängigkeit von der Anzahl der anionischen Ladungen variiert werden muss.

3.4.2 Fließmittel - Dispergierfähigkeit und Festigkeitsentwicklung

Es ist bekannt, dass die dispergierende Wirkung der Fließmittel dazu führt, dass sich die Flockenstruktur in der Zementsuspension nicht oder nur partiell ausbildet. Schon Powers (1968) hat erkannt, dass die Zugabe von Additiven zum Zementleim das Sedimentationsverhalten und das Volumen des Sedimentkörpers verändert. Er nahm an, dass daraus die Verminderung der Kapillarporosität des Zementsteins resultiert. Sollte diese Annahme richtig sein, so müssten Fließmittel mit einer stark dispergierenden Wirkung eine höhere Festigkeit hervorrufen als Fließmittel mit einer geringeren dispergierenden Wirkung. Weiterhin steigt die dispergierende Wirkung der Fließmittel mit deren Zugabemenge.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Fließmittelstruktur auf die dispergierende Wirkung und die Festigkeitsentwicklung bestimmt. Deshalb wurde die Fließmittelzugabemenge konstant gehalten. Damit eine einheitliche, maximale Fließfähigkeit gewährleistet ist, wurde immer mit Fließmitteldosierungen oberhalb des bestimmten Sättigungspunktes (0,8, 0,9, 2,0 M.-%) gearbeitet.



Die dispergierende Wirkung der Fließmittel wurde mit dem von Powers (1968) und Aitcin (1998) beschriebenen Sedimentationstest bestimmt. Abbildungen 3-8 zeigen das Sedimentationsverhalten von PC1-PC4. In diesem Versuch manifestiert sich die dispergierende Wirkung der Fließmittel in der Fähigkeit, den Feinanteil der Zementfraktion am Sedimentieren zu behindern, also im Überstand, in der Schwebelage, zu halten. Je trüber der Überstand, umso stärker ist die dispergierende Wirkung. Die Referenzprobe ohne Fließmittelzugabe ist nach sehr kurzer Zeit vollständig sedimentiert, der Überstand erscheint klar. Im zeitlichen Abstand von 1-2 Stunden ist die polykondensathaltige Zementsuspension sedimentiert. Erst nach mehreren Stunden Sedimentation werden die Unterschiede in den PC-haltigen Suspensionen deutlich (Abb. 3-8a). Es ist erkennbar, dass PC1 die stärkste und PC4 die schwächste dispergierende Wirkung unter den Polycarboxylaten (PC1-PC4) aufweist. Unterschiede zwischen PC2 und PC3 sind mit den gewählten Versuchsparametern (Fließmittelzugabemenge, Verdünnungsgrad, Zylindergeometrie etc.) nicht nachweisbar. Diese Reihenfolge der dispergierenden Wirkung entspricht der Reihenfolge der verflüssigenden Wirkung; d.h. das am stärksten dispergierende Fließmittel verflüssigt am stärksten und umgekehrt.

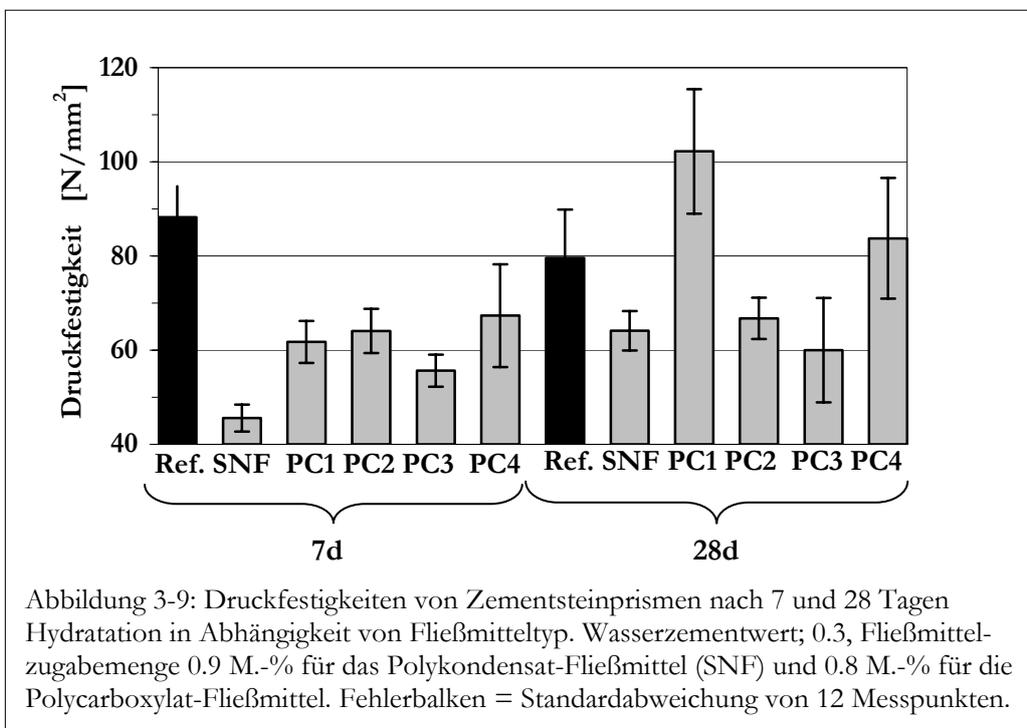
Abbildung 3-8b zeigt die Höhe des Sedimentkörpers in genormten Zylindergefäßen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Sedimenthöhe generell durch Fließmittel vermindert wird. Dabei verdichten PC-basierte Fließmittel den Sedimentkörper deutlich stärker als das Polykondensat-basierte Fließmittel. Das ist ein Hinweis darauf, dass auch bei gleichem Wasserangebot (Wasser-

zementwert) durch Fließmittel eine Festigkeitserhöhung erzielt werden kann. Die Ursache ist dass die dispergierende Wirkung der Fließmittel eine höhere Packungsdichte der Zementpartikel ermöglicht.

Aus diesen Untersuchungen kann festgehalten werden, dass PC1 die stärkste dispergierende und verflüssigende Wirkung hat und PC4 die schwächste verflüssigende und dispergierende Wirkung.

Im Folgenden wird dargestellt, ob und wie die dispergierende Wirkung der Fließmittel die Druckfestigkeit der Zementsteine beeinflusst.

Festigkeitsprüfungen am Zementleim wurden durchgeführt, um den Einfluss der Zugabemenge an Fließmittel (oberhalb oder unterhalb der Sättigungskonzentration) auf die Festigkeitsentwicklung zu untersuchen. Die Druckfestigkeit der Zementleimprismen wurde nach 7 und 28 Tagen für 0.2 M.-% (unterhalb Sättigungspunkt hinsichtlich verflüssigender Wirkung) und 0.8 M.-% (oberhalb Sättigungspunkt hinsichtlich verflüssigender Wirkung) Zugabemenge an Fließmittel bestimmt. Bei 0.2 M.-% Zugabemenge an Fließmittel sind innerhalb der Genauigkeit der Prüfmethode keine signifikanten Unterschiede in der Druckfestigkeit der Zementsteinprismen bestimmt worden



(Ergebnisse s. Abb. A4 im Anhang). Bei 0.8 M.-% Zugabemenge (Abb. 3-9) ist erkennbar, dass nach 28-tägiger Hydratation das Fließmittel PC1, mit der stärksten verflüssigenden und dispergierenden Wirkung, die höchsten Festigkeiten hervorruft. Hingegen sind nach 7 Tagen Hydratation die Festigkeiten der fließmittelhaltigen Proben noch deutlich geringer als die der Referenzprobe. Daher kann vermutet werden, dass hier die hydrationsverzögernde Wirkung der Fließmittel einen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit ausübt. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung nach 28 Tagen Hydratation belegen, dass es einen Zusammenhang zwischen der dispergierenden bzw. verflüssigenden Wirkung und der 28 Tagefestigkeit gibt. Das bedeutet, dass die dispergierende Wirkung der Fließmittel und damit die (Flocken-) Struktur der Zementsuspension in der Verarbeitungsphase die Endfestigkeit beeinflusst. Es konnte somit gezeigt werden, dass PC-Fließmittel, welche eine stark dispergierende Wirkung haben, nicht nur die Struktur und Fließfähigkeit der Zementsuspension verändern, sondern dass die hervorgerufenen Veränderungen (Dispergierung, Packungsdichte) auch die Festigkeitsentwicklung bestimmen.

3.4.3 Einfluss der Fließmittel auf die Hydratation von Zement und C₃S

Es ist bekannt, dass der Kapillarporenanteil und der Hydratationsgrad die wesentlichen, die Festigkeit von Zementstein beeinflussenden Faktoren sind (Taylor 1997).

Im Folgenden soll bestimmt werden inwiefern Fließmittel die Hydratation verzögern und ob dies langfristige Auswirkungen auf den Hydratationsgrad der C₃S-Pasten und Zementsteine hat. Weiterhin wurde untersucht und wie die Poren- und Mikrostruktur der festigkeitsgebenden Hydratphasen durch Fließmittel verändert werden.

Die zeitliche Verzögerung der Hydratation durch Fließmittel wurde durch Messung der Wärmefreisetzung während der Zement- und C₃S-Hydratation bestimmt. Abbildung 3-10 zeigt die freigesetzte Wärme während der ersten 90 Stunden der Zementhydratation. In Abbildung 3-11 ist die Wärmefreisetzung bei der Hydratation der reinen Klinkerphase C₃S in Abhängigkeit vom zugegebenen Fließmittel dokumentiert. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es nötig im Kalorimeter eine homogene Probe anzumischen. Deshalb wurde die Fließmittelzugabemenge in allen Mischungen auf 2 M.-% erhöht. Grundlage für dieses Vorgehen ist die Tatsache, dass die verzögernde Wirkung der Fließmittel linear mit der Zugabemenge ansteigt (Yamada et al. 2000). Weiterhin sollten in den durchgeführten Untersuchungen lediglich die relativen Unterschiede der hydrationsverzögernden Wirkung der Fließmittel bestimmt werden. Deshalb ist es für die vorliegende Arbeit irrelevant, welche Fließmittelzugabemenge für die kalorimetrischen Messungen verwendet wird. Einzige Voraussetzung ist, dass die Zugabemenge oberhalb des bestimmten Sättigungspunktes gewählt wird. Die Reproduzierbarkeit wurde mit Wiederholungsmessungen nachgewiesen. Sie beträgt bei Zementleimen, bei denen die Accelerationsperiode innerhalb von 30 h einsetzt (mäßige verzögernde Wirkung des Fließmittels), $\pm 15-20$ J/g bzw. $\pm 2-3$ h. Diese Abweichungen steigen mit dem verzögerten Auftreten der Haupthydratation stark an. Exemplarisch ist in Abbildung 3-10 die Wiederholbarkeit für den Zementleim mit PC2 angegeben.

Die Ergebnisse in Abbildung 3-10 zeigen deutlich, dass das am stärksten adsorbierende PC2 die Induktionsperiode am stärksten verlängert. Generell ist festzustellen, dass mit abnehmender Adsorptionsneigung der Fließmittel, die verzögernde Wirkung reduziert wird. PC4 weist eine verzögernde Wirkung auf, die aufgrund der im Vergleich zu PC3 stärkeren Adsorptionsneigung etwas zu gering ausfällt. Dafür ist der Anstieg der Wärmefreisetzung von PC3 deutlich höher als bei PC4. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass Vorhersagen zur Auswirkung veränderter Fließmittel-Strukturparameter auf die Reaktionen im Zementleim immer nur begrenzt möglich sind.

Die Hydratation der reinen Klinkerphase C₃S wird in Anwesenheit der verschiedenen Fließmittel deutlich stärker verzögert als die Alithydratation im Zement. Die spezifische Oberfläche (Blaine) des verwendeten C₃S ist etwa gleich groß, wie die des verwendeten Zementes (300 m²/kg). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die starke Verzögerung der Hydratation der reinen Klinkerphase darauf zurückzuführen ist, dass im Zement ein Großteil des Fließmittels am C₃A adsorbiert und somit weniger Fließmittel für die Adsorption am C₃S zur Verfügung steht. Das weist darauf hin, dass die Adsorption von Fließmittel am C₃S nötig ist, um die Haupthydratation des Zementes und damit das Erstarren des Zementleimes zu verzögern (s. Erstarrungszeiten in Abb. 3-10). Generell besteht -wie im Zement auch beobachtet- eine gute Korrelation zwischen der Fließmitteladsorption und der verzögernden Wirkung, d.h. stark adsorbierende Polycarboxylate (PC2 und PC1) verzögern die C₃S-Hydratation stärker als schwach adsorbierende. Anders als im Zement ordnet sich in den C₃S-Pasten die hydrationsverzögernde Wirkung des Polykondensatbasierten Fließmittels (SNF) entsprechend seines Adsorptionsverhaltens ein. Die Zementhydratation wird durch das Polykondensatfließmittel nur marginal verzögert. Auch dieser Effekt kann mit der bevorzugten Adsorption der Fließmittel am C₃A begründet werden; weil die verzögernde Wirkung des Polykondensat-Fließmittels deutlich geringer ist als die des PC2 und PC4, obwohl es in ähnlichem Maße wie diese Polycarboxylate adsorbiert, kann gefolgert werden, dass im Vergleich

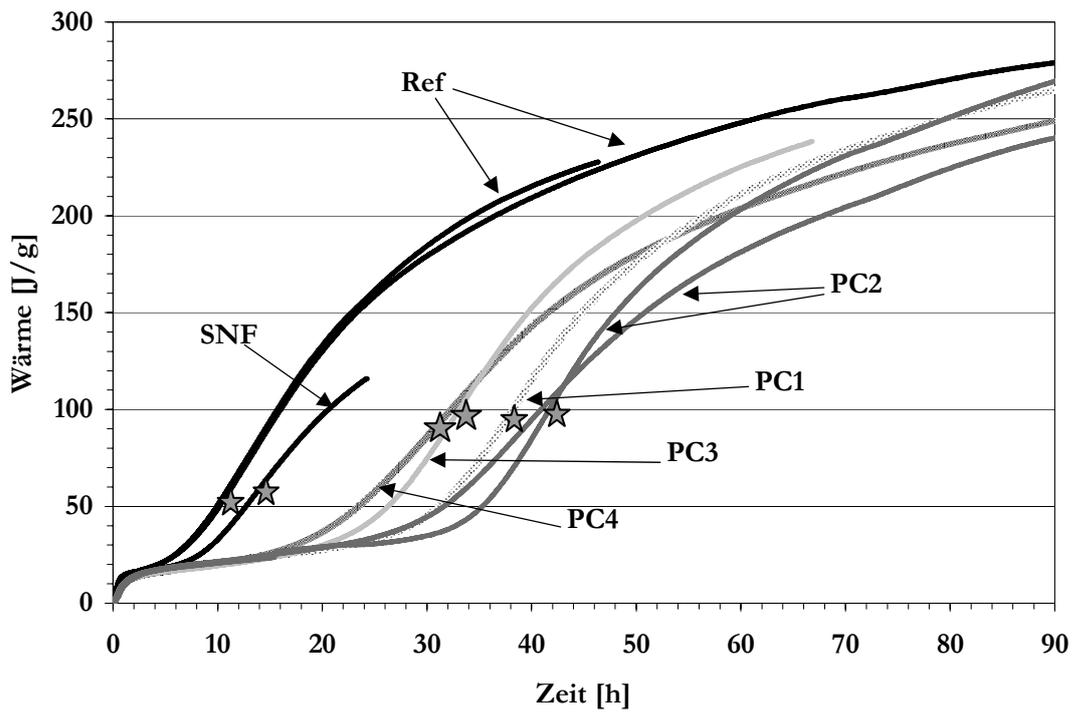


Abbildung 3-10: Wärmefreisetzung bei der Hydratation von Portlandzement (CEM I 42.5 R) in Gegenwart verschiedener Fließmittel (Wassercementwert 0.4, 2 M.-% Fließmittel), Sternmarkierungen geben die Zeitpunkte des Erstarrungsendes (Vicat-Nadel Test) an.

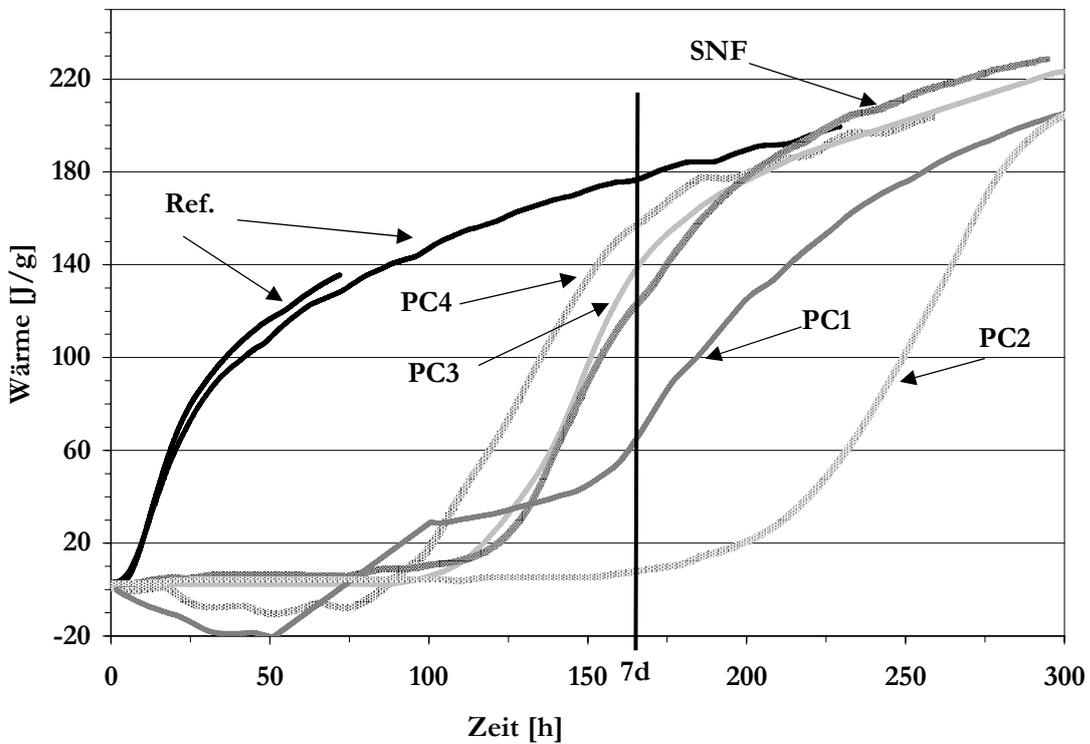


Abbildung 3-11: Wärmefreisetzung bei der Hydratation der reinen Klinkerphase C_3S in Gegenwart verschiedener Fließmittel (Wassercementwert 0.4, Fließmittelzugabemenge 2 M.-%).

zu PC-basierten Fließmitteln das SNF-basierte bevorzugt am C_3A adsorbiert und weniger am C_3S .

Im Weiteren sollte festgestellt werden, inwiefern die zeitliche Verzögerung der Hydratation einhergeht mit einem verminderten Hydratationsgrad der Zement- und C_3S -Steine nach 7 und 28 Tagen Hydratation.

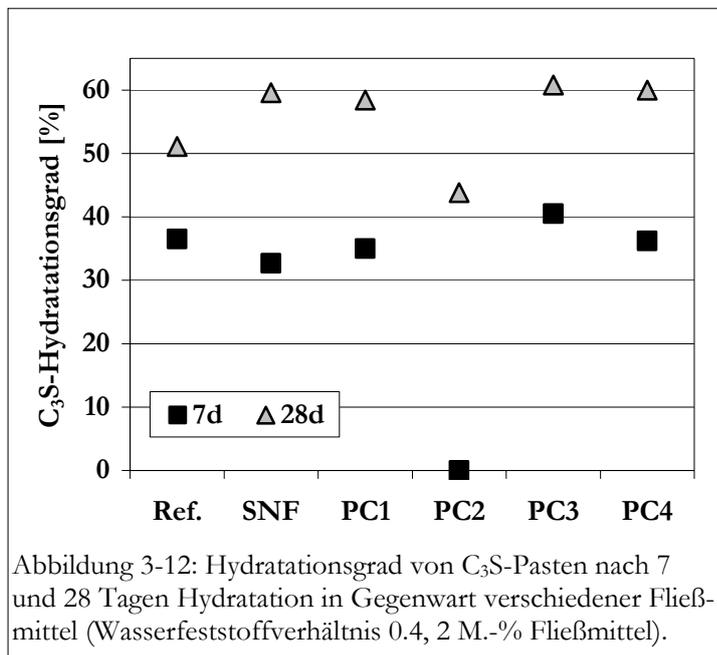


Abbildung 3-12: Hydratationsgrad von C_3S -Pasten nach 7 und 28 Tagen Hydratation in Gegenwart verschiedener Fließmittel (Wasserfeststoffverhältnis 0.4, 2 M.-% Fließmittel).

Abbildung 3-12 veranschaulicht, dass durch das stark adsorbierende Fließmittel PC2 eine extreme Verzögerung der Hydratation der C_3S -Paste hervorgerufen wird; nach 7 Tagen ist der bestimmte Hydratationsgrad des C_3S null. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Wärmefreisetzung (Abb. 3-11); nach 7 Tagen Hydratation hat die Wärmefreisetzung der Haupthydratation noch nicht begonnen. Auch die makroskopischen Eigenschaften sind unverändert, die C_3S -Paste ist unverfestigt und ihr Verhalten kann als ähnlich pastös wie am Beginn beschrieben werden (keine Anzeichen für beginnendes Erstarren). Auch nach 28 Tagen Hydratation weist die C_3S -Paste mit PC2 einen geringeren Hydratationsgrad als alle anderen Proben auf. Es ist bekannt, dass es sich bei PC2 um das PC-Fließmittel handelt, das die höchste Adsorptionsneigung aufweist. Daher kann gefolgert werden, dass diese starke Fließmitteladsorption verantwortlich ist für das hohe Maß an hydrationsverzögernder Wirkung.

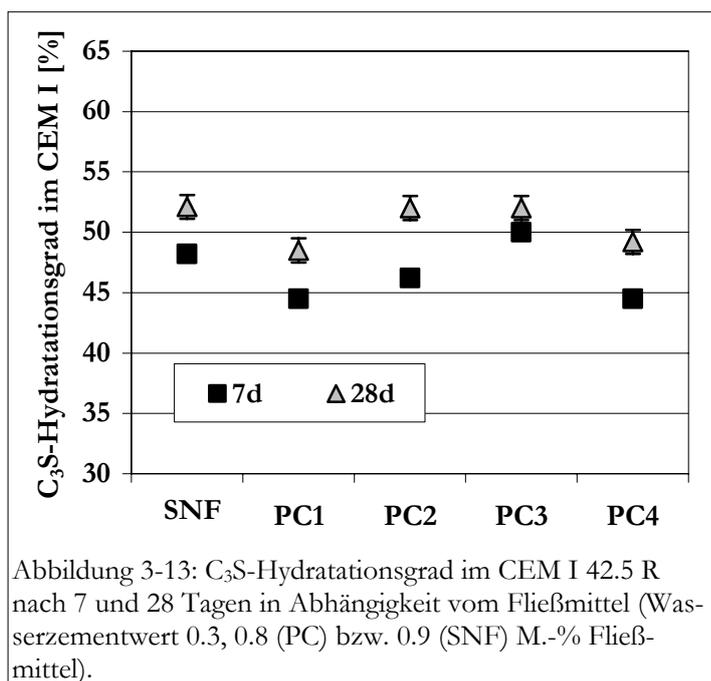


Abbildung 3-13: C_3S -Hydratationsgrad im CEM I 42.5 R nach 7 und 28 Tagen in Abhängigkeit vom Fließmittel (Wasserzementwert 0.3, 0.8 (PC) bzw. 0.9 (SNF) M.-% Fließmittel).

Fließmittel PC3 adsorbiert von allen Fließmitteln der homologen Reihe (PC1-PC4) am geringsten, der bestimmte Hydratationsgrad der C_3S -Pasten ist nach 7 und 28 Tagen immer am höchsten. Die Ergebnisse in Abbildung 3-12 zeigen, dass nach 7 Tagen der Hydratationsgrad durch Fließmittel signifikant beeinflusst wird. Fließmittel mit hoher Adsorptionsfähigkeit vermindern den Hydratationsgrad stark. Nach 28 Tagen Hydratation gleicht sich der Hydratationsgrad der Proben mit PC1, PC3 und PC4 an, nur die C_3S -Probe mit dem am stärksten adsorbierenden PC2 besitzt weiterhin einen geringeren Hydratationsgrad. Die C_3S -Paste mit PC2 ist auch die einzige, welche nach 28 Tagen Hydratation einen geringeren Hydratationsgrad aufweist als

die Referenzprobe ohne Fließmittel.

Ergebnisse der ^{29}Si MAS NMR Untersuchungen zum Hydratationsgrad von Zement in Gegenwart von Fließmitteln sind in Abbildung 3-13 dargestellt. Der Wasserzementwert aller Zementleime betrug 0.3 (wie bei den Druckfestigkeitsprüfungen) und die Fließmittelzugabemenge 0.8 bzw. 0.9 (SNF) M.-%. Der Hydratationsgrad des C_3S im Zement ist nach 7 Tagen Hydratation korrelierbar mit der verzögernden Wirkung der Fließmittel. Diese wiederum wird bestimmt durch die unterschiedlichen Adsorptionstendenzen der Fließmittel. Nach 28 Tagen Hydratation gleichen sich die Hydratationsgrade der Proben (bis auf den Zementleim mit PC1) an. Hervorzuheben ist der geringe Hydratationsgrad der Probe mit PC1. Weil der Zementleim mit PC1 trotz geringerem Hydratationsgrad die höchste Druckfestigkeit erzielt, wird damit eindeutig belegt, dass der Hydratationsgrad für die Festigkeitsentwicklung fließmittelhaltiger Proben eine untergeordnete Rolle spielt. In Abbildung A5 im Anhang ist die Festigkeit der fließmittelhaltigen Zementsteinprismen in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad dargestellt. Es wird deutlich, dass eine inverse Korrelation zwischen Hydratationsgrad und Druckfestigkeit in fließmittelhaltigen Zementsteinen nach 28 d Hydratation besteht.

Der C_3S -Hydratationsgrad eines fließmittelhaltigen und fließmittelfreien Zementsteins mit Wasserzementwert 0.4 nach 28 Tagen Hydratation ist in Tabelle 3-4 angegeben (Ergebnisse der ^{29}Si MAS NMR Spektroskopie).

**Tabelle 3- 4 Hydratationsgrad von C_3S in CEM I
(28 d, Wasserzementwert 0.4, 2.0 M.-% Fließmittel)**

	CEM I	CEM I + PC2
Hydratationsgrad des C_3S	68,4	57,6

Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei gleichem und hinreichend hohem Wasserangebot in Gegenwart des Fließmittels PC2 der Hydratationsgrad des C_3S nach 28

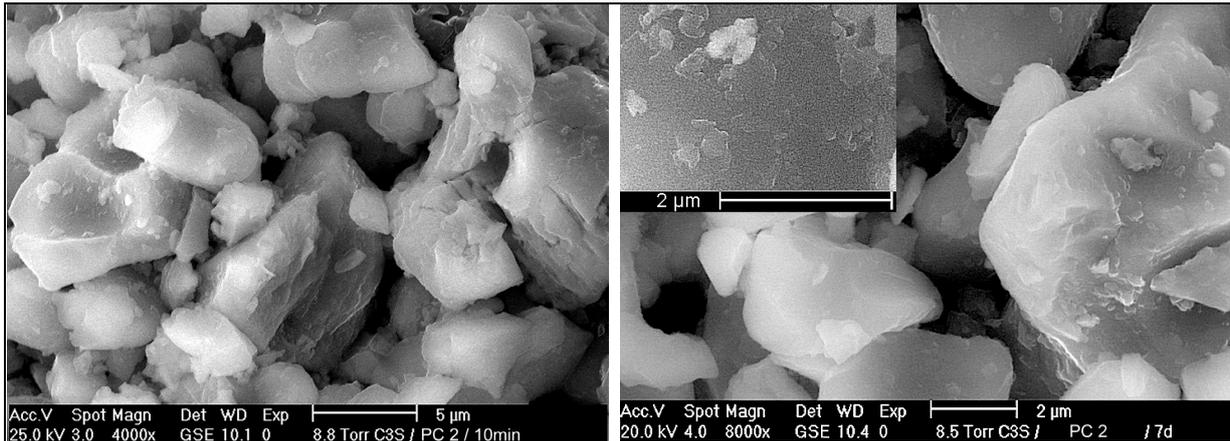
Tagen Hydratation noch vermindert ist.

3.4.4 Mikrostruktur und Porosität von C_3S -Pasten in Gegenwart verschiedener Fließmittel

ESEM Untersuchungen, die an C_3S -Pasten innerhalb der ersten 9 Tage der Hydratation durchgeführt wurden, zeigen sehr deutlich, dass durch die Anwesenheit der Fließmittel das Auftreten der spitznadeligen C-S-H Phasen verzögert wird.

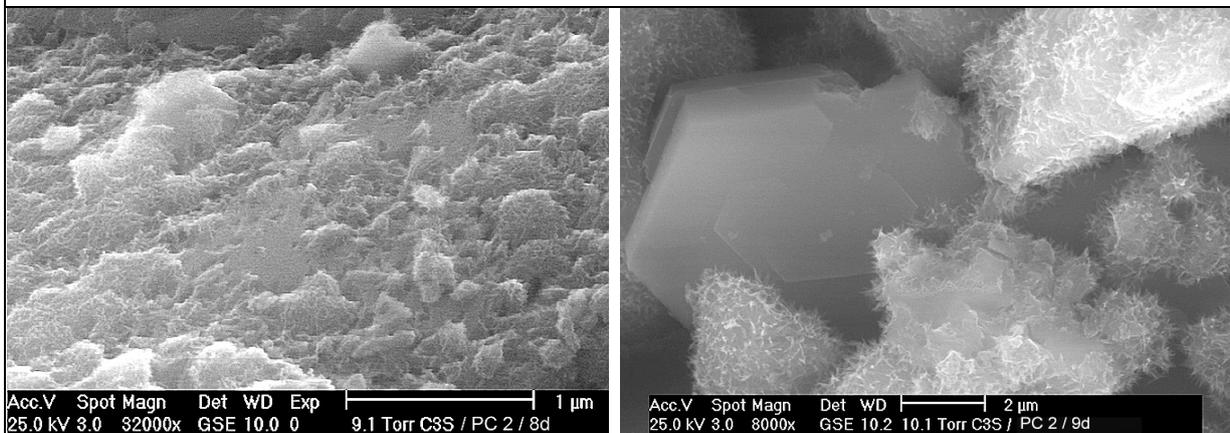
Im Falle von Fließmittel PC2 sind nach 7 Tagen Hydratation noch keine spitznadeligen C-S-H Phasen und kein Portlandit entstanden. Das im ESEM abgebildete Mikrogefüge dieser Probe ist vom Zeitpunkt der Wasserzugabe bis zum 7. Hydratationstag unverändert (Abb. 3-14A, B). Nach 8 Tagen ist eine erste Strukturierung der C_3S -Oberfläche zu beobachten, die durch Anlöseeffekte und erste C-S-H Phasen hervorgerufen wird (Abb. 3-14C). Nach 9 Tagen Hydratation sind spitznadelige C-S- H Phasen auf der C_3S -Oberfläche und Portlandit deutlich erkennbar (Abb. 3-14D). Der Anteil und die Größe / Länge dieser Hydratationsprodukte nimmt dann innerhalb der folgenden 1-2 Tage sprunghaft zu. Zeitgleich mit der Strukturierung der C_3S -Oberfläche und der Ausbildung erster Hydratationsprodukte (Portlandit und C-S-H) ist ein erneuter Anstieg der Wärmefreisetzung (Accelerationsperiode der Hydratation) bestimmt worden (Abb. 3-11).

Makroskopisch geht damit ein Verlust an Fließfähigkeit der C_3S Pasten einher (Deformationsverhalten bei Kraftereinwirkung ist spröde). Diese Fakten unterstützen die These von Stark et al. (2003) dass das Verzahnen der nanostrukturierten, spitznadeligen C-S-H Phasen Voraussetzung für das Erstarren von Portlandzement ist. Durch die extreme Verzögerung der Ausbildung spitznadeliger C-S-H Phasen und die damit einhergehende, lang anhaltende Fließfähigkeit der C_3S -Paste mit PC2 wird belegt, dass der Beginn der Festigkeitsentwicklung in jedem Fall mit dem Auftreten der spitznadeligen C-S-H Phasen korreliert. Auch für alle anderen Fließmittel wurde diese Korrelation festgestellt.



A) 10 min Hydratation; C₃S-Partikel ohne erkennbare Hydratationsprodukte.

B) 7 d Hydratation; C₃S-Partikel ohne erkennbare Hydratationsprodukte.



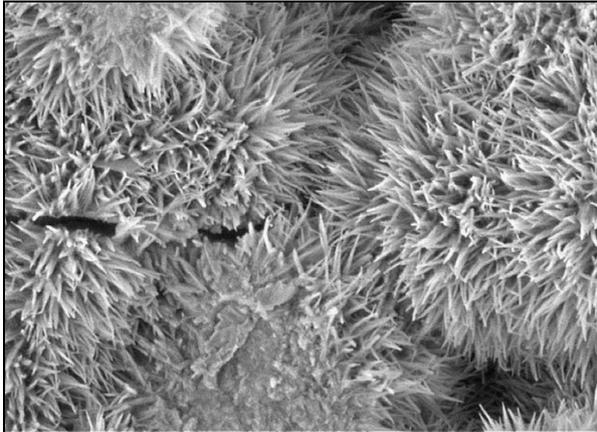
C) 8 d Hydratation; Strukturierung der C₃S-Oberfläche und erste spitznadelige C-S-H Phasen.

D) 9 d Hydratation; C₃S Oberfläche vollständig mit C-S-H Phasen bedeckt, große Portlanditkristalle.

Abbildungen 3-14 A-D): C₃S hydratisiert mit PC2 (ESEM-FEG, ca. 80-90 % rel. Feuchte, 25 kV, Wasserfeststoffgehalt 0.4, 2 M.-% PC2).

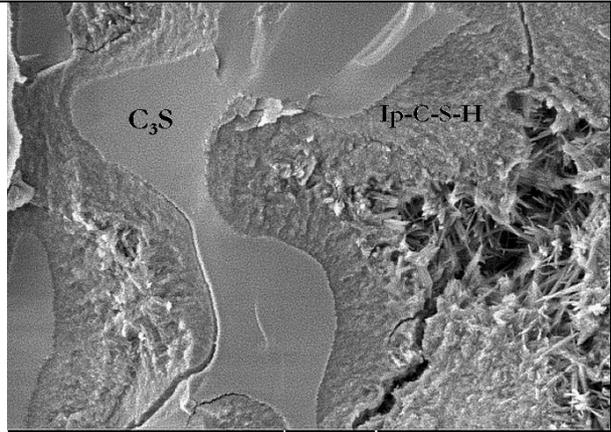
Nach 28 Tagen Hydratation sind in Anwesenheit von Fließmitteln deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur der C₃S-Pasten feststellbar. Abbildungen 3-15-17 zeigen native Bruchflächen von 28 Tage lang hydratisiertem C₃S ohne bzw. mit Fließmittelzugabe. Es ist deutlich erkennbar, dass in der Polycarboxylat-haltigen Probe die Bruchausbreitung *intra*granular verläuft, wogegen bei gleichem Wasserfeststoffverhältnis in der fließmittelfreien Probe *inter*granularer Bruchverlauf feststellbar ist. Der Grund dafür ist, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln die dicht verwachsenen inneren C-S-H Phasen (engl.: Inner product - Ip-C-S-H, Taylor 1997) die Verbindung der unhydratisierten Partikel realisieren (Abb. 17C, D). In der Referenzprobe ohne Fließmittel und in der polykondensathaltigen Probe dagegen sind es vorwiegend die spitznadeligen C-S-H Phasen (engl.: Outer product Op- C-S-H Taylor 1997, Richardson 2000), die den Porenraum überbrücken und durch ihr Verzahnen mit den C-S-H Nadeln der Nachbarpartikel die Festigkeit der Probe bestimmen (Abb. 17A, B).

Der generelle Aufbau der C-S-H Phasen um einen unhydratisierten C₃S-Partikel ist in Abbildung 3-18 dargestellt. Es ist erkennbar, dass Agglomerate spitznadeliger Op-C-S-H Phasen randlich aufwachsen und dass ein Übergangsbereich zwischen Op- und Ip-C-S-H existiert. Dort ist deutlich erkennbar, dass mindestens ein Teil des Ip-C-S-H aus dicht verwachsenen, spitznadeligen Op-C-S-H Phasen besteht. Das weist darauf hin, dass es einen kontinuierlichen Übergang zwischen Ip- und Op-C-S-H gibt und dass es sich bei Ip-C-S-H sehr wahrscheinlich um dicht verwachsenes und / oder rekristallisiertes, spitznadeliges Op-C-S-H handelt. Zum unhydratisierten C₃S gibt es eine scharfe, suturierte Grenze (Abb. 3-19).



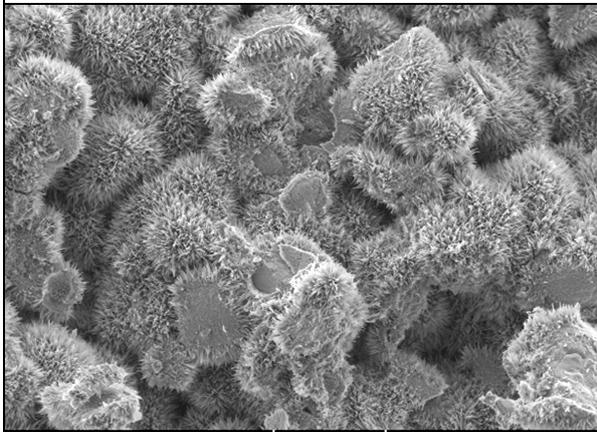
Acc.V Spot Magn Det WD | 2 µm
3.00 kV 3.0 8000x SE 3.2 C3S+H2O WS0.4 / 28d

Abbildung 3-15: C₃S 28 d hydratisiert (ohne Fließmittel); *inter*granulare Bruchausbreitung, spitznadelige C-S-H Phasen.



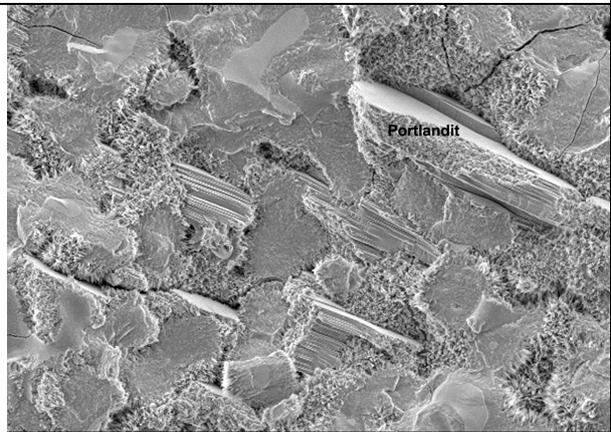
Acc.V Spot Magn Det WD | 2 µm
3.00 kV 3.0 8000x SE 3.4 C3S+ PC / WS0.4 / 28d.

Abbildung 3-16: C₃S + PC2, 28 d hydratisiert; *intra*-granulare Bruchausbreitung, geringer Anteil spitznadeliger C-S-H Phasen.



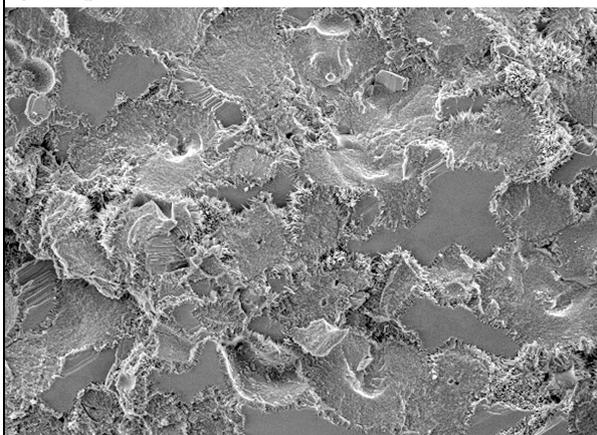
Acc.V Spot Magn Det WD | 10 µm
3.00 kV 2.0 2000x SE 3.6 C3S+WS0.4 / 28d

3-17 A) C₃S Referenzprobe ohne Fließmittel; intergranulare Bruchausbreitung durch spitznadeliges Op-C-S-H.



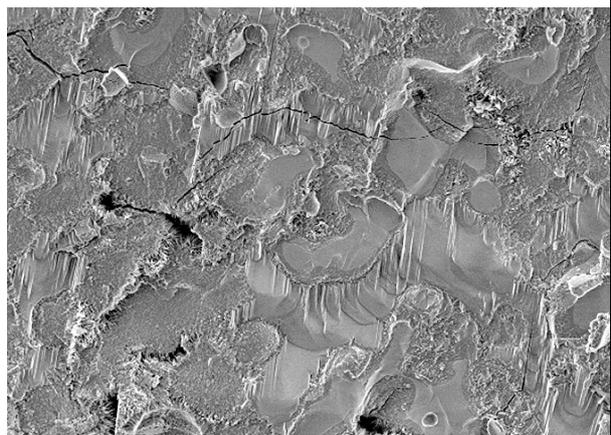
Acc.V Spot Magn Det WD | 10 µm
3.00 kV 2.0 2000x SE 3.5 C3S-NSF / 28d

3-17 B) C₃S + Polykondensat-Fließmittel (SNF); Bruchausbreitung inter- und intra-granular sowie entlang von Portlanditspaltflächen.



Acc.V Spot Magn Det WD | 10 µm
3.00 kV 2.0 2000x SE 2.8 C3S+PC1 / 28d

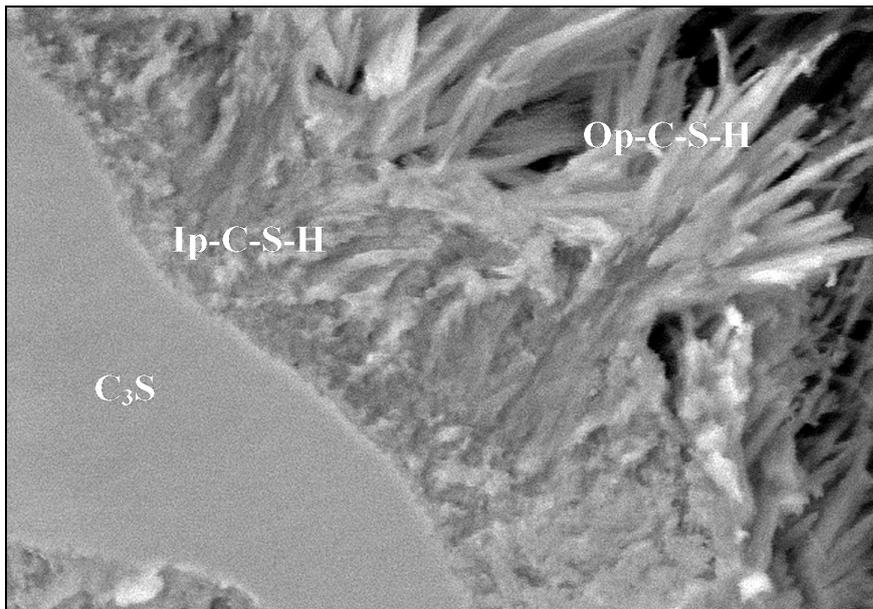
3-17 C) C₃S + PC1; stark verminderter Anteil an spitznadeligem Op-C-S-H, intra-granulare Bruchausbreitung.



Acc.V Spot Magn Det WD | 10 µm
3.00 kV 2.0 2000x SE 3.3 C3S+PC4 / 28d

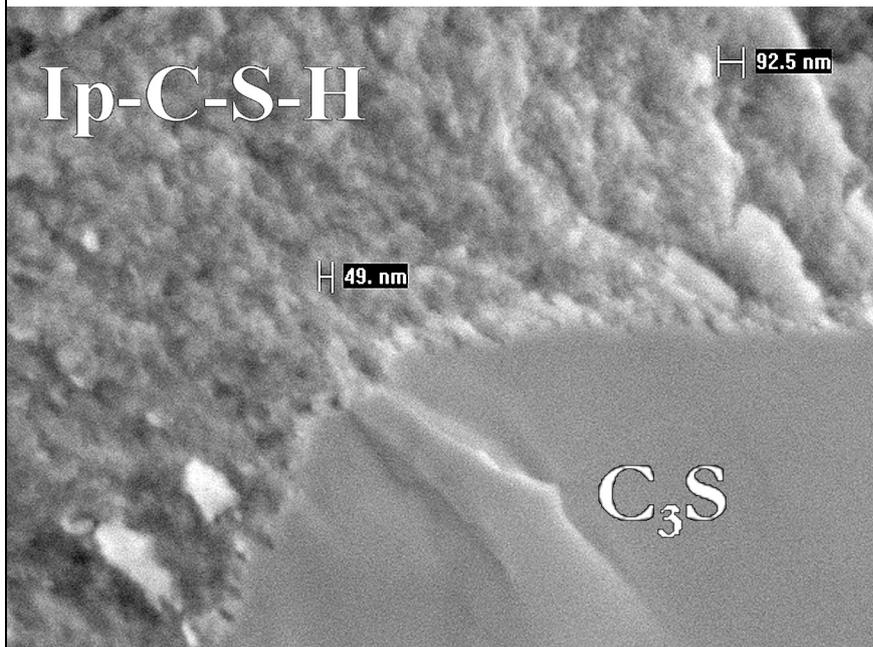
3-17 D) C₃S + PC4; s. Abb. C) und verstärkte, vakuumbedingte Rissbildung (oberer Bildteil).

Abbildungen 3-15 - 17: Mikrostruktur von 28 Tage hydratisierten C₃S mit und ohne Fließmittelzugabe (Wasserfeststoffverhältnis 0,4, 2 M.-% Fließmittel, ESEM-FEG Hochvakuum-Modus, 3 kV).



Acc.V	Spot	Magn	Det	WD	Exp	1 μm
2.50 kV	2.0	32000x	SE	2.9	0	C3S / PC / 28d

Abbildung 3-18: Verteilung von Ip- und Op-C-S-H um einen unhydratisierten C_3S -Partikel (ESEM-FEG, Hochvakuum-Modus, 2.5 kV).



Acc.V	Spot	Magn	Det	WD	1 μm
2.50 kV	2.0	32000x	SE	2.8	C3S+ PC / 28d

Abbildung 3-19: Porengröße im Ip-C-S-H (ESEM-FEG, Hochvakuum-Modus, 2.5 kV).

Abbildung 3-19 zeigt eine hochauflösende SEM-Aufnahme des Ip-C-S-H. Es ist erkennbar, dass die Porengröße im Bereich der Ip-C-S-H Phasen maximal 100nm beträgt. Sehr wahrscheinlich sind die Poren des Ip-C-S-H durch analytische Methoden wie Quecksilberhochdruck - Porosimetrie) nicht erfassbar.

Um Veränderungen der Mikrostruktur der C-S-H Phasen in Gegenwart von Fließmitteln qualitativ und quantitativ zu beschreiben, wurden von 28 Tage lang hydratisierten C_3S -Proben (mit und ohne Fließmittelzugabe) Anschliffe hergestellt und SEM-BSE Untersuchungen durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungsergebnisse kann der Partikelabstand, der Porenraum sowie der mengenmäßige Anteil der Hydratphasen beurteilt werden.

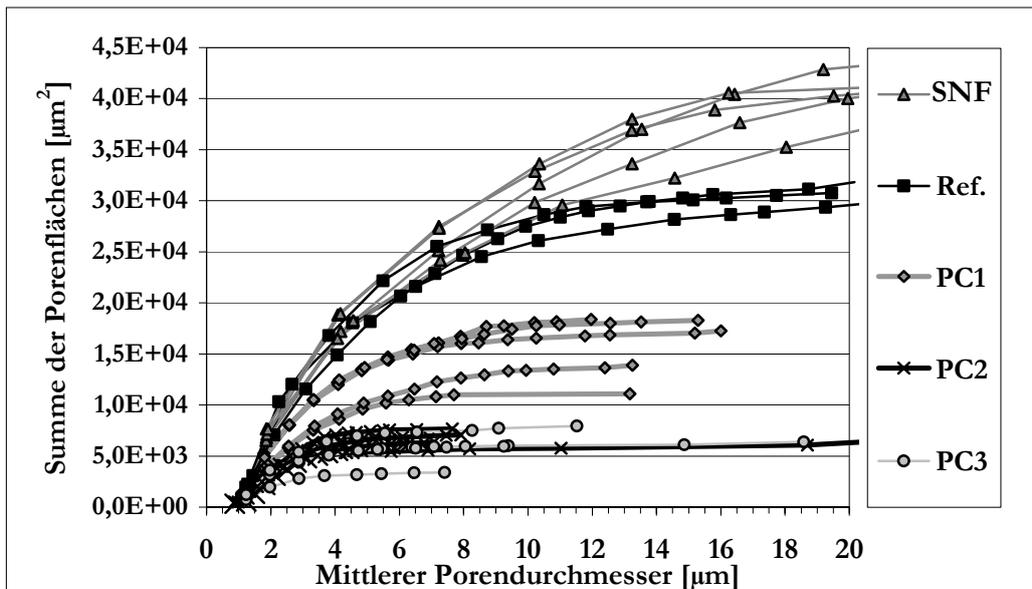
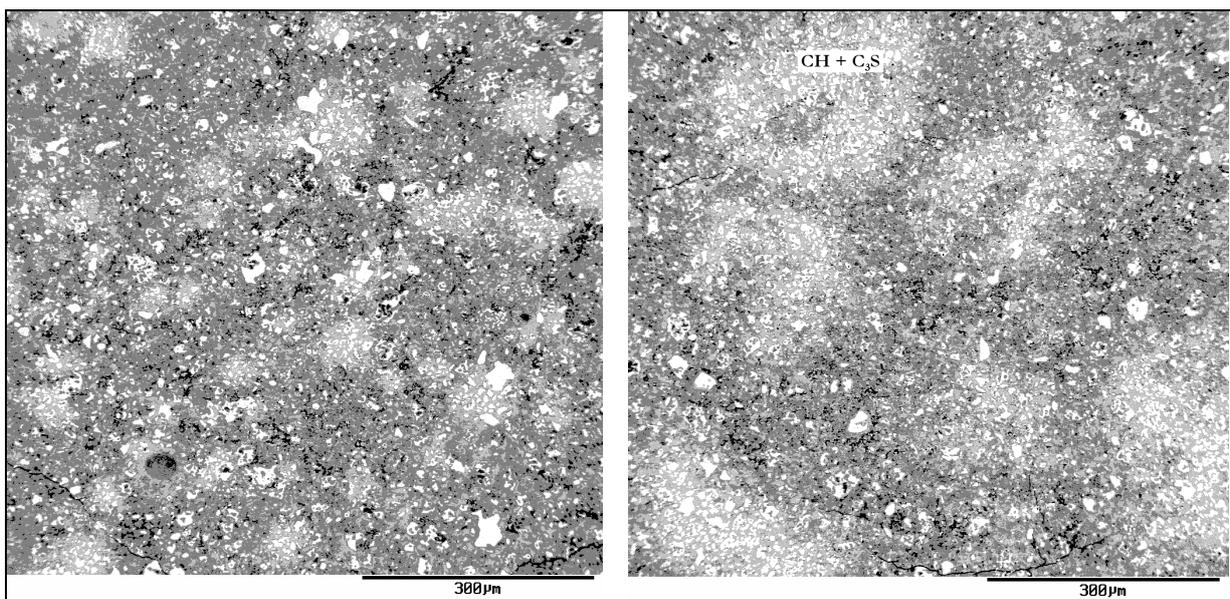


Abbildung 3-20: Summe der Porenflächen im Bereich von 1-20 μm in Abhängigkeit vom Fließmitteltyp (Auswertung erfolgte an 3-5 Bildern pro Probe).

Mit Hilfe der digitalen Bildauswertung (Software Scandium) wurden zuerst der Porenraum und dann der mittlere Abstand zwischen unhydratisierten quantifiziert. Die Ergebnisse der Porenraumquantifizierung sind in Abbildung 3-20 dargestellt und dokumentieren, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln auch ohne Verminderung des Wasserzementwertes eine deutliche Reduktion des Porenraumes im Vergleich zur Referenzprobe ohne Fließmittel und zur SNF-haltigen Probe eintritt.

Weiterhin können anhand der unterschiedlichen Bildgrauwerte der SEM-BSE Aufnahmen mindestens zwei Typen von Hydratphasen unterschieden werden (Abb. 3-21): im Grauwertebereich von 50-100 (dunkelgrau) sind es vor allem Op-C-S-H Phasen und im Bereich von 100-200 (hellgrau) sind es Portlandit und Ip-C-S-H Phasen (Grauwertbereiche von 0-50 (schwarz) werden dem Porenraum und 200-250 (weiß) den unhydratisierten C₃S Partikeln zugeordnet).

Mittels EDX spektroskopischer Analyse wurde bestimmt, dass die hellgraue Phase, welche unhy-



A) C₃S-Referenzprobe ohne Fließmittel

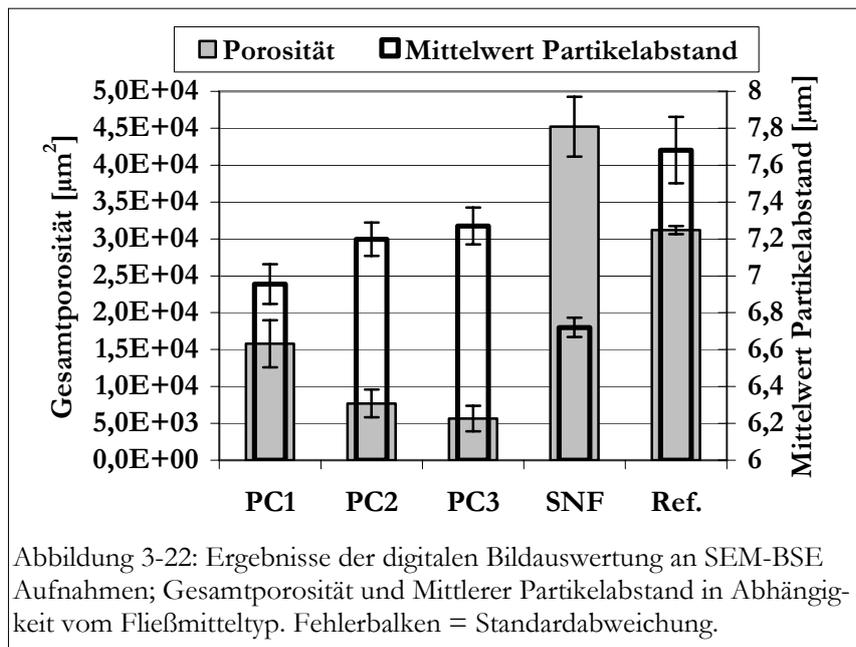
B) C₃S mit 2 M.-% PC1 hydratisiert

Abbildung 3-21: C₃S mit und ohne Fließmittel 28 d hydratisiert, SEM-BSE Aufnahme mit Bildauswertungssoftware bearbeitet: Grauwertzuordnung durch Schwellenwerte.

dratisierte C_3S -Partikel umgibt und mit ihnen Agglomerate bildet (Abb. 3-21), im Wesentlichen aus Kalzium und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Daraus wird gefolgert, dass es sich bei der hellgrauen Phase um Portlandit handelt. Diese Portlandit- C_3S -Agglomerate (s. beispielsweise Abb. 3-21B „CH+ C_3S “) zeichnen sich durch eine sehr geringe Porosität aus.

In der Referenzprobe (Abb. 3-21A) sind diese portlanditreichen Bereiche homogen verteilt und haben einen Durchmesser von ca. 50-120 μm . Durch Zugabe von Fließmitteln wird die Größe dieser Bereiche charakteristisch verändert: PC1 und PC3 beispielsweise vergrößern diese Agglomerate stark (mittlerer Durchmesser ca. 180 μm , Abb. 3-21B), PC2 und das SNF gleichen der Referenzprobe ohne Fließmittel. Damit kann gezeigt werden, dass in Gegenwart von Fließmitteln die Kristallisation von Portlandit verändert wird.

Weiterhin ist in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen aller fließmittelhaltigen Proben



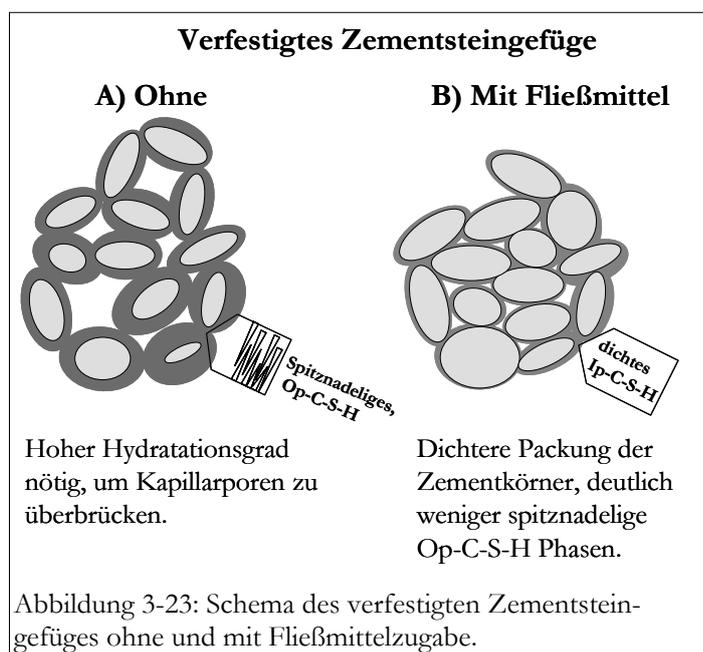
erkenntbar, dass die Abstände zwischen den unhydratisierten C_3S -Partikeln vermindert sind (dichtere Partikelpackung). Mit Hilfe der digitalen Bildauswertung wurden der mittlere Partikelabstand und die Porosität (Poren von 1-20 μm Durchmesser) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-22 dargestellt. Es ist erkennbar, dass durch die Anwesenheit von PC-Fließmitteln der mittlere Partikelabstand der unhydratisierten C_3S -Partikel verringert wird. Gleichzeitig wird durch den Vergleich

mit Porositätswerten deutlich, dass der Partikelabstand nicht nur durch die Kapillarporosität bestimmt wird. Besonders die SNF-haltige Probe weist eine hohe Kapillarporosität und einen geringen mittleren Partikelabstand auf. Das bedeutet, dass die Festigkeitsentwicklung mindestens durch die beiden Parameter Partikelabstand und Porosität und darüber hinaus durch das Verhältnis von I_p - zu O_p - C_3S -H bestimmt wird.

Die Festigkeitsentwicklung wird durch alle Faktoren beeinflusst: dem Porenraum (inkl. Luftporengehalt), dem Anteil O_p - zu I_p - C_3S -H, dem Hydratationsgrad und der Mikrostruktur der C_3S -CH-Agglomeratbereiche. Die Ergebnisse zeigen, dass die dispergierende Wirkung der Fließmittel nicht nur eine Verflüssigung des Zementleimes hervorruft, sondern, dass auch der Abstand der Zementpartikel reduziert wird. Das wiederum hat einen positiven Effekt auf die Festigkeit von Zementstein und ermöglicht es hohe Festigkeiten bei geringem Hydratationsgrad zu erzielen.

3. 5 Diskussion

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen belegen, dass bei gleichem Wasserfeststoffverhältnis, in der fließmittelfreien Probe und in der Probe mit Polykondensat-Fließmittel ein deutlich höherer Anteil an Kapillarporen vorliegt, als in Proben mit Fließmitteln auf Polycarboxylat-Basis. Anhand von Sedimentationsversuchen wurde gezeigt, dass die fließmittelfreie Probe von Anfang an ein größeres Volumen des Sedimentkörpers aufweist, als die Proben mit Fließmittel. Daraus kann abgeleitet werden, dass die fließmittelfreie Probe von Anfang an eine höhere Kapillarporosität besitzt. Das hat zur Folge, dass die spitznadeligen C-S-H Phasen, die von der Partikeloberfläche aus in den Porenraum wachsen, in der fließmittelfreien Probe eine größere Distanz als in den fließmittelhaltigen Proben überwinden müssen, bis sie mit den C-S-H Phasen eines gegenüberliegenden Partikels verzahnen können. Das bedeutet auch, dass für eine sehr dichte Verzahnung (hohe Festigkeit) in den fließmittelfreien Proben ein höherer Hydratationsgrad erforderlich ist, als in den fließmittelhaltigen Proben. Gleiches gilt für Proben mit Polykondensat-Fließmittel.



erforderlich ist, als in den fließmittelhaltigen Proben. Gleiches gilt für Proben mit Polykondensat-Fließmittel.

Neben der Porosität ist ein weiterer, die Festigkeit beeinflussender Faktor, der Abstand der Zementpartikel. In Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln wird die Rohdichte des Zementleimes und damit der Partikelabstand signifikant vermindert (s. Höhe des Sedimentkörpers in Abb. 3-8b). Für die Polycarboxylat-basierten Fließmittel konnte gezeigt werden, dass ein verminderter Partikelabstand und eine verminderte Porosität höhere Festigkeiten auch bei geringerem Hydratationsgrad hervorrufen. Für das Polykondensat-Fließmittel wurde ein verminderter Partikelabstand bei gleichzeitig hoher Porosität festgestellt. In diesem

Fall wird der positive Effekt der hohen Packungsdichte der Partikel infolge der dispergierenden Wirkung der Fließmittel durch eine hohe Porosität aufgehoben. Der Grund für die erhöhte Porosität ist der hohe Luftporengehalt infolge der stärkeren schäumenden Wirkung dieses Fließmittels.

Aus den Untersuchungen zum Einfluss der Fließmittel auf die Festigkeitsentwicklung wird geschlussfolgert, dass Fließmittel auch bei gleichem Wasserangebot bzw. Wasserzementwert eine Festigkeitssteigerung hervorrufen können. Das ist möglich, weil moderne Hochleistungsfließmittel eine stark dispergierende Wirkung haben, welche unabhängig vom Wasserangebot die Packungsdichte der Partikel erhöht (Yang et al. 1997). In Abbildung 3-23 ist schematisch dargestellt, wie ein verminderter Partikelabstand und Porenraum die Ausbildung der Mikrostruktur beeinflusst. Es ist erkennbar, dass durch Fließmittel nicht nur der Porenanteil reduziert wird, sondern dass der darin implizierte verminderte Partikelabstand essentiell ist für das Erreichen hoher Festigkeiten bei geringem Hydratationsgrad. In Abbildung 3-23 wird zwischen dem Einfluss von Luft- bzw. Wassergefüllten Poren auf die Packungsdichte nicht differenziert. Es ist bekannt, dass Hochleistungsfließmittel auf Polycarboxylatbasis eine stark entschäumende Wirkung besitzen. Fließmittel auf Polykondensat-Basis dagegen erhöhen durch ihre schaubildende Wirkung den Anteil von Luftporen. Das weist darauf hin, dass der Partikelabstand und Porenraum auch bei konstantem Wassergehalt durch Reduktion des Luftporengehaltes vermindert werden kann. Dieser Vorgang bedingt, dass die Rohdichte der Zementleime mit Polycarboxylat-Fließmittel vermindert ist. Bestimmungen des Luftporengehaltes von Zementleimen (EN 12350-7) mit Polycarboxylat-Fließmittel haben gezeigt, dass dieser gegenüber der Referenzprobe ohne Fließmittel um

2.3 Vol. -% vermindert wird. Damit geht eine Erhöhung der Zementleimrohddichte um 0.8 % einher. Bei sehr starker dispergierender Wirkung der Fließmittel oder sehr hohem Wasserangebot führt die Erhöhung der Packungsdichte des Zementleimes auch zu Entmischungserscheinungen an der Zementleimoberfläche (Abscheidung von Wasser). Dies hat zur Folge, dass der effektive Wasserzementwert des Zementleimes abgesenkt wird. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden an Suspensionen durchgeführt, die keine erkennbaren Entmischungen aufwiesen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Fließmittel nicht nur die Porosität sondern auch den Abstand der Zementpartikel vermindern und dass beides wichtige Faktoren sind, welche die Festigkeit von Zementstein bestimmen.

Mikrostrukturelle Untersuchungen (ESEM-FEG) zeigen, dass der verminderte Partikelabstand am Beginn der Hydratation Voraussetzung für die Ausbildung eines dichten C-S-H Netzwerkes ist. Folgt man der in der Literatur beschriebenen morphologischen Einteilung der C-S-H Phasen in „Inner“ und „Outer product C-S-H“, so kann ein deutlicher Einfluss der Polycarboxylat-Fließmittel auf das Verhältnis von Op- zu Ip-C-S-H festgestellt werden: in Anwesenheit von Polycarboxylat-Fließmitteln ist der Anteil an Op-C-S-H stark vermindert, das Bindemittelskelett wird vordergründig durch Ip-C-S-H aufgebaut. Mikro-Indentationsexperimente an Ip- und Op-C-S-H haben gezeigt, dass beide C-S-H Typen verschiedene Elastizitätsmoduln aufweisen, also bei Krafteinwirkung unterschiedlich deformieren (Constantinides & Ulm 2004). In Gegenwart von Polycarboxylat Fließmitteln wird der Anteil an C-S-H mit geringem Elastizitätsmodul vermindert und dadurch die Festigkeit des Zementsteines gesteigert.

Die strukturelle Beziehung zwischen Ip- und Op-C-S-H wird in der Literatur diskutiert: einerseits gibt es Hinweise darauf, dass das stöchiometrische Verhältnis von Kalzium zu Silizium unterschiedlich ist in Ip- und Op-C-S-H (Richardson 2000), andererseits zeigen hochauflösende SEM-Aufnahmen der vorliegenden Arbeit, dass Ip-C-S-H Phasen zumindest teilweise durch das extreme Verzahnen / enge Verwachsen der spitznadeligen Op-C-S-H Phasen entstehen.

Experimentelle Untersuchungen an reinen Portlanditlösungen von Yilmaz & Glasser (1991B) haben gezeigt, dass die Morphologie von Portlandit in Gegenwart von Polykondensat-basierten Fließmitteln verändert wird. Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen diese Feststellung und erweitern sie dahingehend, dass eine veränderte Portlanditkristallisation auch in C_3S -Pasten zu beobachten ist und dass ebenso in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln die Portlanditbildung verändert wird. Inwiefern dies die Festigkeitsentwicklung beeinflusst, ist nicht bekannt. Yilmaz und Glasser (1991B) diskutieren, dass durch Anlagerung von Polykondensat-Fließmittel die Spaltbarkeit von Portlandit erhöht wird und dass diese negative Auswirkung auf die Festigkeit haben könnte (höhere Anzahl von Sollbruchstellen). Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln die Bruchausbreitung nicht notwendigerweise entlang von Portlanditspaltflächen erfolgt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass ein wichtigerer, die Festigkeit beeinflussender Faktor in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln das veränderte Mikrogefüge der C-S-H Phasen ist. Durch diese Modifikation erfolgt die Bruchausbreitung intragranular durch unhydratisierte C_3S -Partikel sowie durch Portlanditkristallaggregate. Weil die Portlandit- C_3S -Aggregate eine sehr geringe Porosität aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Menge und Verteilung dieser Aggregate die Festigkeit beeinflusst. Damit ist die Grundlage für weitere, systematische Untersuchungen gelegt, die die Relevanz dieser Beobachtung bestimmen könnten.

Es ist bekannt, dass fließmittelhaltige, moderne Hochleistungsbetone gekennzeichnet sind durch eine sehr dichte Mikrostruktur. Abbildung 3-17D zeigt eine SEM Aufnahme eines fließmittelhaltigen C_3S -Steins; die Bindemittelmatrix wird dabei vorwiegend aus Ip-C-S-H Phasen aufgebaut. Deutlich wird an dieser Abbildung ein Risiko, das durch das überwiegende Vorhandensein von Ip-C-S-H entsteht: durch die nahezu alleinige Ausbildung der Ip-C-S-H Phasen geht die Elastizität der Zementsteine / Betone verloren; bereits durch geringe Druck- und / oder Temperaturänderung (beispielsweise im Probenraum des ESEM) entstehen Mikrorisse. Bei gleichen Vakuum-

bedingungen im ESEM werden in der Referenzprobe ohne Fließmittel deutlich weniger Mikrorisse beobachtet. Grund hierfür ist, dass das vergleichsweise locker verzahnte Op- C-S-H temperatur- und druckbedingte Längenänderungen rissfrei kompensiert. Bei der Anwendung von UHPC (engl. für: Ultra High Performance Concrete) wird beschrieben, dass durch den erhöhten Anteil unhydratisierter Klinkerphasen (bedingt durch geringen Wasserzementwert und hohen Fließmittelgehalt) diese Mikrorisse der Selbstheilung unterliegen und daher kein Risiko für die Dauerhaftigkeit dieser Betone darstellen. Trotzdem muss bei der Anwendung von Hochleistungsbetonen mit Fließmitteln immer von einer erhöhten Mikrorissbildung ausgegangen werden.

3.6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Adsorption von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln (Kammpolymere) abhängig ist von der Anzahl der anionischen Ladungen, der Länge der Seitenketten und dem Polymerisationsgrad / Typ der Fließmittelmoleküle. Diese Ergebnisse bestätigen und erweitern vorausgegangene Untersuchungen. In Zusammenhang mit der verflüssigenden Wirkung der Fließmittel konnte gezeigt werden, dass diese nicht am stärksten ausgeprägt ist, wenn ein hoher Adsorptionsgrad vorliegt. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis der Anzahl anionischer Ladungen zur Anzahl der Seitenketten bei polycarboxylathaltigen Fließmitteln die verflüssigende Wirkung wesentlich bestimmt. In diesem Zusammenhang konnten konträre Aussagen vorausgegangener Arbeiten neu diskutiert werden. Es wurde deutlich, dass diese Aussagen zu Stande kamen, weil Fließmitteln mit sehr unterschiedlichen Verhältnissen von anionischer Ladung zu Seitenketten verglichen wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass Polycarboxylat-Fließmittel mit hoher Anzahl anionischer Ladung (und daher stärkerer Adsorptionsneigung) längere Seitenketten für eine hohe verflüssigende Wirkung benötigen, als Fließmittel mit einer geringeren Anzahl von anionischen Ladungen.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Dispergierfähigkeit der Fließmittel sehr gut mit der verflüssigenden Wirkung korreliert; unter den untersuchten Fließmitteln erzielte das mit hoher Dispergierfähigkeit die höchste verflüssigende Wirkung.

Mit Hilfe des Sedimentationstests zur Bestimmung der dispergierenden Wirkung der Fließmittel wurde weiterhin gezeigt, dass die Sedimenthöhe in Gegenwart von Fließmitteln vermindert und damit der Verdichtungsgrad des Zementleimes erhöht wird. Besonders hohe Verdichtung wurde mit den Polycarboxylat-Fließmitteln erzielt. Das Wasserangebot bei diesem Sedimentationstest war für alle Zementleime gleich. Daraus kann gefolgert werden, dass auch bei gleichem Wasserangebot in Gegenwart von Fließmitteln eine hohe Verdichtung erzielt werden kann. Die Ursache hierfür ist die dispergierende Wirkung der Fließmittel.

Der Porenraum von Zementstein wird durch das Wasserfeststoffverhältnis und den Hydratationsgrad bestimmt (Powers 1968, Taylor 1997, Feldmann & Beaudoin 1976). Generell sind der Porenraum und der Hydratationsgrad wiederum die wesentlichen Faktoren, welche die Festigkeit von Zementstein und Beton bestimmen. Es wird daher davon ausgegangen, dass die durch den Einsatz von Fließmitteln ermöglichte Reduzierung des Wasserzementwertes der Hauptgrund dafür ist, dass moderne Hochleistungsbetone erhöhte Festigkeiten erzielen. In der vorliegenden Arbeit haben Druckfestigkeitsmessungen an Zementleimprismen die These belegt, dass bei der Verwendung moderner Fließmittel auch ohne Reduktion des Wasserzementwertes eine Festigkeitssteigerung erzielt werden kann. Das weist darauf hin, dass der Porenraum auch bei konstantem Wasserangebot vermindert werden kann. Der Grund dafür ist, dass die Abstände der Partikel in der Zementsuspension durch die dispergierende Wirkung der Fließmittel (und nicht nur durch verminderten Wasseranteil) vermindert werden. In einem ersten Schritt resultiert eine erhöhte Packungsdichte aus der entschäumenden Wirkung der Polycarboxylat-Fließmittel. In Gegenwart von stark dispergierenden Fließmitteln bzw. hohem Wasserangebot, kann die dispergierende Wirkung weiterhin zu unerwünschten Entmischungerscheinungen des Zementleimes (Abscheiden von Wasser) führen.

Um den Effekt der durch Fließmittel veränderten Zementhydratation auf die Druckfestigkeit zu evaluieren, wurde der Hydratationsgrad des C_3S im Zement bestimmt. Nach 7 Tagen Hydratation konnte mittels ^{29}Si MAS NMR Spektroskopie festgestellt werden, dass der Hydratationsgrad fließmittelspezifisch beeinflusst wird. Bis zum 28. Hydratationstag erfolgt eine weitgehende Angleichung des Hydratationsgrades. Eine Ausnahme stellt das am stärksten dispergierende Fließmittel dar, das nach 28 Tagen die höchste Druckfestigkeit erzielt; aber im Vergleich zu allen andern Fließmitteln einen geringeren Hydratationsgrad aufweist. Im Vergleich zur Referenzprobe ohne Fließmittel wurde gezeigt, dass der Hydratationsgrad immer erniedrigt ist. Somit konnte gezeigt werden, dass in Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln der Hydratationsgrad eine

untergeordnete Rolle für die 28 Tage-Festigkeit spielt. Demgegenüber wird die Festigkeitsentwicklung von Zementstein stark durch die dispergierende Wirkung dieser Fließmittel und damit der Struktur des Zementleimes bestimmt.

Die verzögernde Wirkung der Fließmittel auf den Hydrationsverlauf wurde weiterhin durch Messung der Wärmefreisetzung bestimmt. Vergleichende Untersuchungen wurden an C_3S -Pasten und an Zementleimen durchgeführt. Dabei wurde deutlich, dass die Verzögerung der Hydratation in C_3S -Pasten stärker ausgeprägt ist als in Zementleimen. Der Grund dafür ist die bekannte bevorzugte Adsorption der Fließmittel am C_3A . Das SNF-basierte Fließmittel zeigte dabei die größten Unterschiede; in der C_3S -Paste wurde die Haupthydratation stark, im Zement dagegen kaum verzögert. Bei den Polycarboxylat-basierten Fließmitteln ist die Verzögerung der Haupthydratation im Zementleim deutlich stärker ausgeprägt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Affinität zur bevorzugten Adsorption am C_3A bei dem SNF-Fließmittel deutlich stärker ausgeprägt ist als bei den Polycarboxylat-Fließmitteln.

Mikrostrukturelle Untersuchungen dokumentieren, dass die Verzögerung der Haupthydratation der C_3S -Pasten mit einem zeitlich verzögerten Auftreten der spitznadeligen C-S-H Phasen (Outer Product = Op-C-S-H) korreliert. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Erstarren der Zementleime mit dem Beginn der Haupthydratation (Hauptwärmefreisetzung) einsetzt. Diese Erkenntnisse verifizieren das Modell von Stark et al. (2003), dass das Verzahnen der spitznadeligen C-S-H Phasen Voraussetzung für das normgerechte Erstarren von Portlandzement ist.

Es ist bekannt, dass mit dem Erstarren die Festigkeitsentwicklung von Portlandzement einsetzt. Mikrostrukturelle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass die Ausbildung der festigkeitsbildenden Hydratphasen (C-S-H Phasen) durch Fließmittel spezifisch beeinflusst wird. In Anwesenheit von Polycarboxylat-Fließmitteln wird dabei ein höherer Anteil an dichten Ip-C-S-H Phasen gebildet. Wogegen ohne Fließmittelzugabe und in Gegenwart des Polykondensat-Fließmittels der Anteil an spitznadeligen Op-C-S-H Phasen erhöht ist.

Die erhöhte Verdichtung des Zementleimes am Anfang der Hydratation und damit die dispergierende Wirkung der Fließmittel auf Polycarboxylat-Basis ermöglichen eine Vernetzung der Zementkörner durch das dichte Ip-C-S-H. Vorausgegangene Arbeiten haben gezeigt, dass Ip-C-S-H einen höheren Elastizitätsmodul als die spitznadeligen Op-C-S-H aufweisen (Constantinides & Ulm 2004). Daher ist es bei erhöhtem Anteil von Ip-C-S-H möglich, auch bei vermindertem Hydratationsgrad eine Festigkeitssteigerung zu erzielen.

3.7 Referenzen

- Aitcin P.-C. (1998) High Performance Concrete, E&FN SPON, London and New York.
- Asaga K., Roy D. M., (1980) Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress, *Cem Concr Res*, Vol 10, Issue 2, S 287-295.
- Gebauer J. (1978) Technological possibilities of avoiding the early setting of cement, *Zement-Kalk-Gips*, Vol 31, S 302-304.
- Bensted J. (1980) An Investigation of the setting of Portland cement, *Silic Ind*, Vol 45, S 115-120.
- Carmel J., Simard M.-A. (1998) Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts, *Cem Concr Comp*, Vol 20, S 87-101.
- Collepari, M.; Corradi, M.; Valente, M. (1981) Influence of polymerisation of sulfonated naphthalene condensate and its interaction with cement. In: Malhotra, V.M. (Ed.): Proc. of the 2nd ACI/CANMET Intern Conf on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, S 485-498.
- Constantinides G., Ulm F.-J. (2004) The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling, *Cem Concr Res*, Vol 34, Issue 1, S 67-80.
- Daimon M., Roy D. M., (1978) Rheological properties of cement mixes: I. Methods, preliminary experiments, and adsorption studies, *Cem Concr Res*, Vol 8, Issue 6, S. 753-764.
- Feldman R. F., (1976) Beaudoin J. J., Microstructure and strength of hydrated cement, *Cem Concr Res*, Vol 6, Issue 3, S 389-400.
- Fernon, V.; Vichot, A.; Le Goanvic, N.; Colombet, P.; Corazza, F.; Costa, U. (1997) Interaction between Portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates, in: Malhotra V.M. (Ed.) Proc. of the 5th CANMET/ACI Intern Conf on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI-SP 173, S 225-248.
- Hamada, D.; Sato, T.; Yamato; Mizunuma, T. (2000) Development of new superplasticizer and its application to self-compacting concrete, In: Malhotra, V.M. (Ed.): Proc of the 6th CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in Concrete, ACI-SP 195, S 269-290.
- Hanna E. Luke, K., Perraton, D., Aitcin, P.C. (1989) Rheological behavior of Portland cement in the presence of a superplasticizer, in :V. M. Malhotra (Ed.) Proc. of the 3rd CANMET/ACI Intern Conf on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, ACI-SP 119, S 171-188.
- Kim, B-G.; Jiang, S.; Jolicoeur C.; Aitcin, P.-C. (2000) The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste, *Cem Concr Res* Vol 30, Issue 6, S 887-893.
- Kondo R., Daimon M., Sakai E. (1978) Interaction between cement and organic polyelectrolytes, *Il cemento*, Vol. 75, Issue 3, S 225-230.
- Mollah, M. Y. A., Adams, W. J., Schennach, R., Cocke, D. L. (2000) A review of cement-superplasticizer interactions and their models, *Adv Cem Res*, Vol 12, S 153-161.
- Mosquet, M.; Guicquero, J. P.; Chevalier, Y.; Le Perchec, P. (1997) Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions, *J Appl Polym Sci*, Vol 65, S 2545-2555.
- Nawa T., Eguchi, H., Fukaya, Y. (1989) Effect of alkali sulfate on the rheological behaviour of cement paste containing superplasticizer, in : Malhotra V. M. (Ed.) Proc. of the 3rd

ACI/CANMET Intern Conf on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, ACI-SP-119, S 405-424.

Onofrei, M. and Gray, M. (1989) Adsorption studies of ³⁵S-labelled superplasticizer in cement-based grout, in :V. M. Malhotra (Ed.) Proc of the 3rd ACI/CANMET Intern Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, ACI-SP-119, S 645-60.

Plank J., Vlad D., Brandl A., Chatziagorastou P. (2005) Kolloidchemische Untersuchungen zum sterischen Effekt von Polycarboxylat-Fließmitteln, Cem Intern, Vol 2, S 100-110.

Powers T. C. (1968) The Properties of fresh concrete, New York, Wiley.

Ramachandran, V.S. (1987) Use of superplasticizer in concrete, Il cemento, Vol. 84, S.273-298.

Richardson I.G. (2000) The nature of the hydration products in hardened cement pastes, Cem Concr Comp, Vol 22, Issue 2, S 97-113.

Roy D. M., K. Asaga, (1980) Rheological properties of cement mixes: V. The effects of time on viscometric properties of mixes containing superplasticizers; Conclusions, Cem Concr Res, Vol 10, Issue 3, S. 387-394.

Skibsted J., Jakobsen, H.J. (1995) Quantification of calcium silicate phases in Portland cements by ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy, J. Chem Soc Faraday Trans, Vol 91, Issue 24, S 4423-4430.

Sakai, E.; Yamada, K.; Ohta, A (2003) Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan, J Adv Concr Technol, Vol 4, S 16-25.

Sakai E., Daimon M. (2002) Dispersion mechanisms of comb-type superplasticizers containing grafted polyethylene oxides, in: Proc of the 5th Intern Symp on Cement and Concrete, Shanghai, China S 42-48.

Singh N. B., Singh A. K. (1989) Effect of melment on the hydration of white Portland cement, Cem Concr Res, Vol 19, Issue 4, S 547-553.

Singh N. B., Sarvahi R., Singh N. P. (1992) Effect of superplasticizers on the hydration of cement, Cem Concr Res, Vol 22, Issue 5, S 725-735.

Stark J., Möser B., Bellmann F. (2003) New approaches to ordinary Portland cement hydration in the early hardening stage, in: G. Grieve, G. Owens (Eds.) Proceedings of the 11th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Durban, Techbook International, New Delhi, India, CD ROM, S 261-278.

Taylor H.F.W. (1997) Cement Chemistry, 2nd edition, Telford Publishing, London.

Tseng, Y. C.; Wu, W. L.; Huang, H. L.; Wang, C. T.; Hsu, K. C. (2000) New carboxylic acid-based superplasticizer for high performance concrete. In: Malhotra, V.M. (Ed.): 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, ACI-SP 195, S. 401-413.

Uchikawa, H. Uchida, S., Hanehara, S. (1987) Flocculation structure of fresh cement paste determined by sample freezing – back scattered electron image method, Il cemento, Vol 1, S 3-22.

Uchikawa H., Hanehara S., Shirasaka T., Sawaki D. (1992) Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, Cem Concr Res, Vol 22, S 1115-1129.

Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S. (1995) Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, Cem Concr Res, Vol 25, S 353-364.

- Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D. (1997) The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cem Concr Res*, Vol 27, Issue 1, S 37-50.
- Uchikawa, H. (1999) Function of organic admixture supporting high performance concrete. in: Cabrera, J. G.; Rivera-Villarreal, R. (Eds.): *Proc of the Intern RILEM Conference on the role of Admixtures in high Performance Concrete*, Monterrey, RILEM Publications, S 69-96.
- Yoshioka K., Sakai E., Daimon M., Kitahara A. (1997) Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete, *J Am Ceram Soc*, Vol. 80, Issue.10, S 2667-2671.
- Yoshioka K., Tazawa E., Kawai K. Enohata T. (2002) Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cem Concr Res*, Vol 32, Issue 10, S 1507-1513.
- Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M. (1997) Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspension - Review and results from paste, *Adv Cem Bas Mat*, Vol 5, S 1-7.
- Yamada K., Yanagisawa T., Hanehara S. (1999) Influence of temperature on the dispersibility of polycarboxylate type superplasticizer for highly fluid concrete, *Proc of the Intern Conference on Self Compacting Concrete*, RILEM Publications, S. 437-448.
- Yamada K., Takahashi T., Hanehara S. Matsuhisa M. (2000) Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, *Cem Concr Res*, Vol 30, Issue 2, S 197-207.
- Yamada K., Ogawa S., Hanehara S. (2001) Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cem Concr Res*, Vol 31, Issue 3, S 375-383.
- Yilmaz, V. T.; Glasser, F. P. (1991) Early hydration of tricalcium aluminate- gypsum mixtures in the presence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizers, *Cem Concr Res*, Vol 21, Issue 5, S 765-776.
- Yilmaz V.T., Glasser F.P. (1991 B) Crystallization of calcium hydroxide in the presence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer, *J Mat Sc Lett*, Vol 10, No 10, S 712-715.

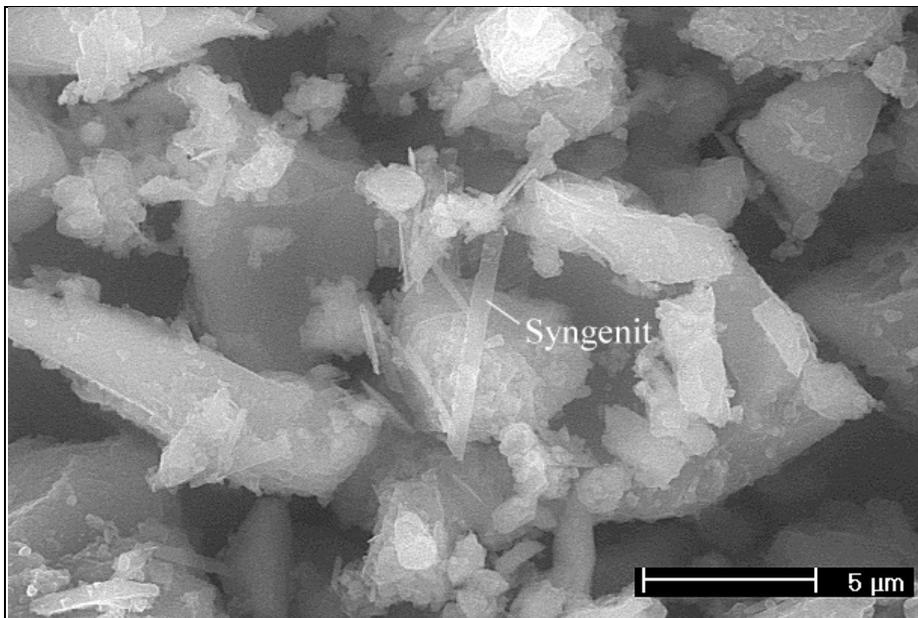
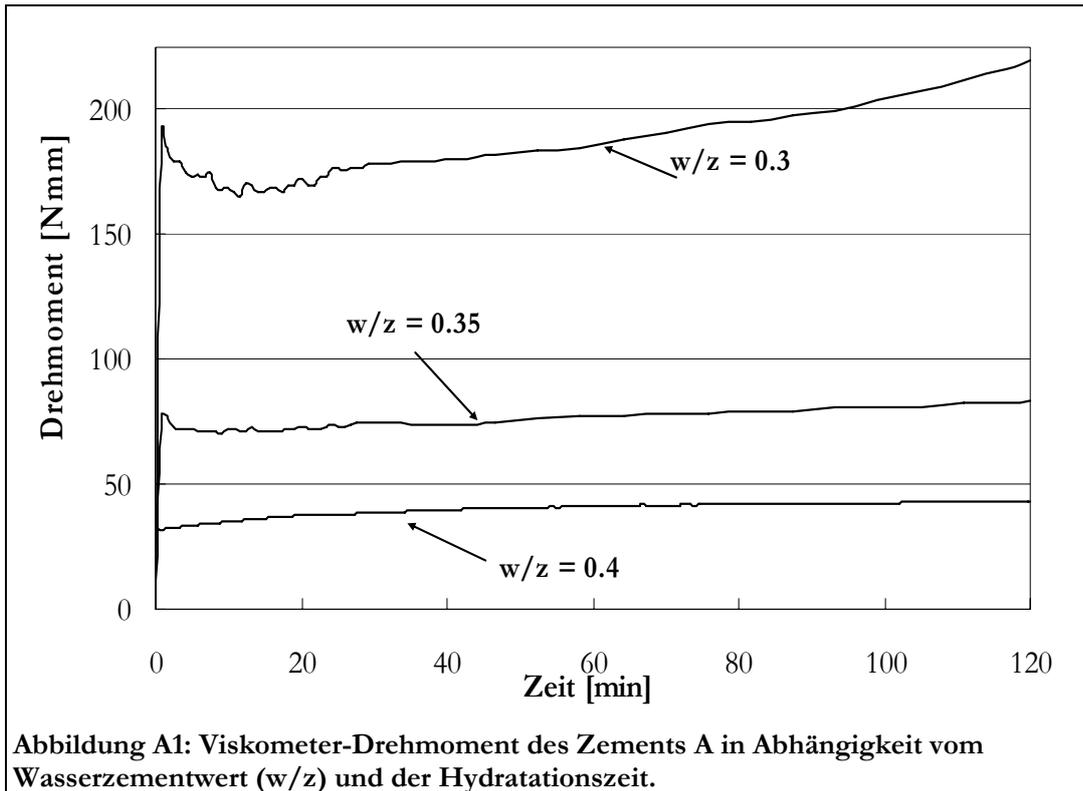
Anhang

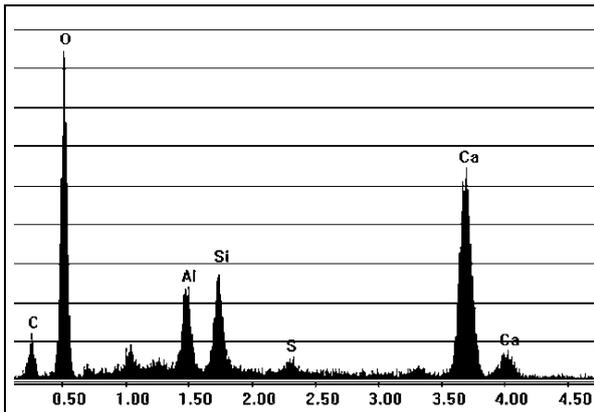
Tabelle A-1 Ionenkonzentrationen und berechnete Ionenstärke (Ic) in mol/l in der wässrigen Phase von Zementleim nach 10 min Hydratation

Zement	SO ₄	Ca	K	Na	OH	Ic
A	0.0427	0.0225	0.0992	0.0193	0.0700	0.225
A + 0.28 M K ₂ SO ₄	0.1909	0.0172	0.4501	0.0191	0.1206	0.711
A + 0.28 M Na ₂ SO ₄	0.2667	0.0163	0.1018	0.5437	0.1435	0.960
B	0.0627	0.0199	0.1834	0.0269	0.1230	0.332
B + 0.18 M K ₂ SO ₄	0.1532	0.0203	0.3990	0.0194	0.1510	0.632
B + 0.18 M Na ₂ SO ₄	0.2034	0.0233	0.1739	0.3623	0.1565	0.800

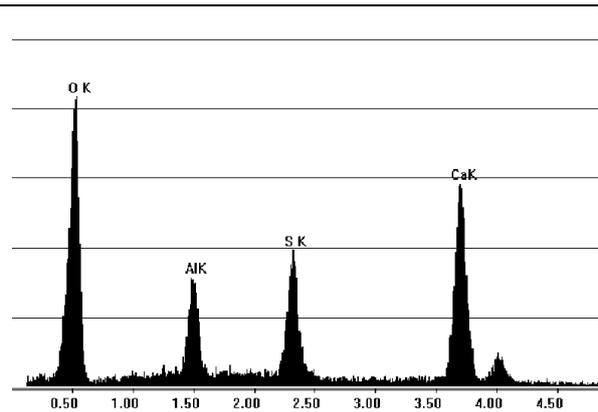
Tabelle A-2 Für Ettringitbildung relevante Ionenkonzentration in mol/l in der wässrigen Phase von Zementleim nach 15 min Hydratation

Zement	SO ₄	Ca	Al (OH) * 10 ⁻³	OH	
CEM I 42.5 R	0.0324	0.0252	0.044	0.066	
K3	0.0113	0.0004	0.337	0.104	
K3-AR1	0.0364	0.0212	0.078	0.070	
K3-AR2	0.0201	0.0021	0.052	0.107	
K4-AR1	0.0292	0.0072	0.093	0.088	
K3-AR1	+ PC1	0.0073	0.0009	0.182	0.125
	+ PC2	0.0108	0.0008	0.626	0.112
	+ SNF	0.0269	0.0239	0.074	0.069





a) EDX-Spektrum der folienförmigen AFm-Phasen; Al- > S- Gehalt (cps).



b) EDX-Spektrum von reinem Ettringit; S- > Al-Gehalt (cps).

Abbildungen A3a, b: EDX-Spektren von folienförmigen AFm-Phasen und von Ettringit.

