

# **Zu Einflüssen von hüttensandhaltigen und kalksteinhaltigen Zementen auf die Wirkungsweisen von Fließmitteln basierend auf Polycarboxylatether**

Ein multimethodaler Ansatz von der  
molekularen Ebene bis in Beton

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

**Jens Heiko Herrmann**

aus Hanau

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

1. August 2023

Vorsitzende der Promotionskommission: Professorin Dr.-Ing. Babette Tonn

Hauptberichterstatter: Professor Emeritus Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Mitberichterstatter: Professor Dr.-Ing. Dirk Lowke

## Kurzfassung

Aus der Praxis ist von sog. Unverträglichkeiten zwischen Fließmitteln basierend auf dem Wirkstoff Polycarboxylatether und Zementen mit durch bspw. Hüttensand und/oder Kalkstein verringertem Klinkergehalt berichtet worden. Um die Akzeptanz jener klinkereffizienten Zemente in der Baupraxis zu erhöhen, wurde in einem multimethodalen Ansatz mit systematisch durchgeführten Untersuchungen von der molekularen Ebene bis in Beton der Kenntnisstand zu Einflüssen von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen auf die dosis- und zeitabhängige dispergierende Wirkung von Fließmitteln auf Basis von Polycarboxylatether zur Anwendung in Fertigteil- bzw. Transportbeton erweitert.

Dazu wurden an praxisüblich konzentrierten Zementsuspensionen Konsistenzveränderungen per Rotationsrheometer und Setzfließversuch ermittelt. Zetapotenziale wurden elektroakustisch, Phasenentwicklungen differentialthermoanalytisch/röntgenografisch und das Sorptionsverhalten der Fließmittelwirkstoffe per Verarmungsmethode bestimmt. Ionische Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen wurden u. a. chromatografisch analysiert. Sich ergänzende Untersuchungen wurden an Teilproben der gleichen Suspension durchgeführt. Mit den genannten Methoden wurden auch die sich mit steigendem Hüttensand- bzw. Kalksteingehalt im Zement einstellenden Veränderungen der fließmittelfreien Systeme bestimmt, um Einflüsse der Zementbestandteile auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel systematisch diskutieren zu können. Die Fließmittel waren im Handel erhältliche, übliche Produkte zur Anwendung in Fertigteil- bzw. Transportbeton. Die Zemente enthielten den gleichen Klinker, sodass Ergebnisse miteinander verglichen werden können, und die Gehalte an Hüttensand bzw. Kalkstein in den Zementen wurden systematisch variiert. Die Hüttensande und Kalksteine unterschieden sich vorrangig in der für die Fließmittelwirkung vorrangig maßgebenden Mahlfeinheit oder spezifischen BET-Oberfläche bzw. im Tonmineralgehalt. Sie werden zur Zementherstellung im Werk verwendet.

Betone mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen können durch Polycarboxylatether verflüssigt werden. Betontechnologinnen und -technologe werden praxisnahe Empfehlungen gegeben, solche Betone zielsicherer zu verflüssigen und so das Potenzial dieser klinkereffizienten Zemente noch umfangreicher ausschöpfen zu können. Ein Modell wurde entwickelt, mit dem die Wirkungsweisen der Polycarboxylatether erklärt werden können. Eine Methode wurde erarbeitet, wässrige Lösungen zu erhalten, die die ionischen Umgebungen der Bestandteile von Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen nachstellen. Werden sie eingesetzt, können die wirksamen Ladungsdichten von Fließmittelwirkstoffen und deren wirkliches Sorptionsverhalten an den einzelnen Zementbestandteilen sowie die realen Zetapotenziale der Bestandteile von Zementsuspensionen analysiert werden. Ein Modell zum Potenzialverlauf und zur elektrochemischen Doppelschicht in Portlandzementsuspensionen wurde auf Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen weiterentwickelt.

## Abstract

In practice there have been reports of so-called incompatibilities between superplasticizers based on the active ingredient polycarboxylate ether and cements with a reduced clinker content through the use of e.g. blast furnace slag and/or limestone. In order to increase the acceptance of those clinker-efficient cements in building practice, the state of knowledge on the influences of cements containing blast furnace slag or limestone on the dose- and time-dependent dispersing effect of superplasticizers based on polycarboxylate ether for use in precast concrete products or ready-mixed concrete was expanded in a multi-method approach with systematic investigations from the molecular level to concrete.

For this purpose, consistency changes of cement suspensions concentrated as usual in practice were determined by means of rotational rheometry and mini-slump flow testing. Zeta potentials were measured by electroacoustics, phase developments by differential thermal analyses/X-ray analyses and the sorption behaviour of the superplasticizers' active ingredients by the depletion method. Ionic compositions of the aqueous solutions were analysed chromatographically. Complementary tests were carried out on subsamples of the same suspension. The methods mentioned were also used to determine the changes in the superplasticizer-free systems that occur with increasing blast furnace slag or limestone content in the cement, in order to be able to systematically discuss the influences of the cement constituents on the dispersing effect of the superplasticizers. The superplasticizers were commercially available and common products for use in precast concrete products or ready-mixed concrete. The cements contained the same clinker, so that results can be compared with each other, and the contents of blast furnace slag or limestone in the cements were systematically varied. The blast furnace slags and limestones differed in fineness or specific BET surface area or clay mineral content, which is mainly decisive for the dispersing effect. They are used for cement production in the plant.

Concretes with cements containing blast furnace slag or limestone can be reliably plasticised using polycarboxylate ethers. Practical recommendations are given to concrete technologists on how to plasticise such concretes more accurately and thus exploit the potential of these clinker-efficient cements to an even greater extent. A model was developed that explains the action mechanisms of the polycarboxylate ethers. A method was developed to obtain aqueous solutions that mimic the ionic environments of the constituents of suspensions with blast furnace slag or limestone in cement. If they are used, the effective charge densities of superplasticisers' active ingredients and their actual sorption behaviour on the individual cement constituents, as well as the real zeta potentials of the constituents in cement suspensions can be analysed. A model for the potential curve and the electro-chemical double layer in Portland cement suspensions was developed further for suspensions with cements containing blast furnace slag or limestone.

## Vorwort

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden vorrangig in den Jahren 2008 bis 2011 im Forschungsinstitut der Zementindustrie des Vereins Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) in Düsseldorf durchgeführt. Dem VDZ und seiner Geschäftsführung danke ich für die Möglichkeit, dazu die Einrichtungen des Forschungsinstituts nutzen und die Untersuchungsergebnisse für eine Dissertation verwenden zu dürfen. Die Durchführung der Untersuchungen wurde von der Wissenschaftsstiftung der deutschen Zementindustrie „Gerd-Wischers-Stiftung“ im VDZ gefördert. Dafür spreche ich ihr meinen herzlichen Dank aus.

Ergebnisse der Untersuchungen wurden in den Jahren 2010 bis 2012 u. a. in Tagungsbänden zum 51. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton in Kaiserslautern, zum 13th International Congress on the Chemistry of Cement in Madrid, zur Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete in Prag und zur 18. Internationalen Baustofftagung ibausil in Weimar veröffentlicht. Ein Teil der Untersuchungsergebnisse stammt aus dem Vorhaben 15876 N der Industriellen Gemeinschaftsforschung, das über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert wurde.

In den Jahren 2020 und 2021 wurde die Dissertation fertiggestellt. Die Arbeit wurde von Herrn Dr.-Ing. Jörg Rickert betreut. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Überlassung dieser hoch interessanten Forschungsfrage sowie für die Unterstützung, wertvollen Diskussionen und Denkanstöße. Herrn Dr. rer. nat. Gerhard Spanka danke ich für die konstruktiven Hinweise zur Versuchsdurchführung und Konzeption der Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Herrn Professor Emeritus Dr. rer. nat. Albrecht Wolter, Technische Universität Clausthal, für sein Interesse an dieser Arbeit, die wertvollen Anregungen zur Abfassung der Dissertationsschrift und die Übernahme des Hauptberichts. Herrn Professor Dr.-Ing. Dirk Lowke, Technische Universität Braunschweig, danke ich ebenso für sein Interesse, seine Anregungen und die Übernahme des Mitberichts.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Forschungsinstituts, insbesondere denen der Abteilungen Zementchemie und Betontechnik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch Unterstützung bei Versuchen, durch wissenschaftliche Gespräche oder durch Hilfsbereitschaft, danke ich. Herrn Johannes Pfingsten geb. Horsch gilt mein Dank für Sorptionsmessungen sowie Herrn Nils Mainz für Ladungsbestimmungen.

Ich bedanke mich recht herzlich bei meiner Familie, die mit Unterstützung und Verständnis zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Düsseldorf, März 2022

*Jens Herrmann*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IV</b>
<b>Vorwort</b> .....	<b>V</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XI</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Bildverzeichnis</b> .....	<b>XV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Stand der Kenntnis</b> .....	<b>3</b>
2.1 Reaktionen zur sehr frühen Phase der Zementhydratation.....	3
2.1.1 Vorbemerkungen.....	3
2.1.2 Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung .....	3
2.1.3 Phasenentwicklung, spezifische Grenzfläche und Partikelabstand.....	5
2.1.4 Schlussfolgerungen.....	7
2.2 Wechselwirkungen in fließmittelfreien Zementsuspensionen.....	7
2.2.1 DLVO-Theorie und elektrochemische Doppelschicht.....	7
2.2.2 Grenzflächenladung .....	9
2.2.3 BMD-Modell der elektrochemischen Doppelschicht und Potenzialverlauf.....	10
2.2.4 Zetapotenzial .....	13
2.2.5 Zetapotenziale zementärer Suspensionen .....	14
2.2.5.1 Anwendbarkeit des BMD-Modells.....	14
2.2.5.2 Veränderte Systeme .....	14
2.2.5.3 Unveränderte Systeme.....	15
2.2.6 Schlussfolgerungen.....	18
2.3 Partikeldispersierung in Zementsuspensionen durch Fließmittel .....	19
2.3.1 Fließfähigkeit und Dispergiermittel .....	19
2.3.2 Elektrostatische Abstoßung.....	20
2.3.3 Sterische Abstoßung .....	21
2.3.4 Zusammenfassung.....	23
2.4 Konformation und Adsorption von Fließmittelwirkstoffen .....	24
2.4.1 Vorbemerkungen.....	24
2.4.2 Konformation in wässriger Lösung .....	24
2.4.3 Konformation im adsorbierten Zustand.....	26
2.4.4 Schlussfolgerungen.....	28
2.5 Wirkstoffe der eingesetzten Fließmittel.....	28
2.5.1 Polynaphthalinsulfonat .....	28

2.5.2	Polycarboxylatether.....	29
2.5.2.1	Vorbemerkungen.....	29
2.5.2.2	Moleküle, Synthesemethoden, molekulare Strukturen und Eigenschaften.....	30
2.5.2.3	Struktur-Wirkungs-Beziehungen.....	32
2.5.2.4	Wirksame Eigenschaften.....	34
2.5.3	Zusammenfassung.....	36
2.6	Wechselwirkungen zwischen Fließmitteln und Zementen bzw. deren Bestandteilen .....	37
2.6.1	Portlandzement.....	37
2.6.1.1	Fließmittel- und zementseitige Einflussparameter .....	37
2.6.1.2	Unwirksamer und wirksamer Verbrauch an Fließmittelwirkstoff.....	37
2.6.1.3	Kennwerte der dispergierenden Fließmittelwirkung .....	38
2.6.1.4	Unverbrauchter Wirkstoff.....	39
2.6.2	Hüttensandmehl und hüttensandhaltige Zemente .....	39
2.6.2.1	Hüttensandmehl.....	39
2.6.2.2	Portlandhütten- und Hochofenzement.....	39
2.6.3	Kalksteinmehl und Portlandkalksteinzement .....	40
2.6.3.1	Kalksteinmehl.....	40
2.6.3.2	Portlandkalksteinzement .....	41
2.6.4	Zusammenfassung und Bewertung .....	43
<b>3</b>	<b>Ziel und Umfang der Untersuchungen.....</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung.....</b>	<b>48</b>
4.1	Ausgangsstoffe .....	48
4.1.1	Vorbemerkungen.....	48
4.1.2	Fließmittel .....	48
4.1.3	Portlandzement.....	49
4.1.4	Hüttensandmehle .....	49
4.1.5	Kalksteinmehle.....	50
4.1.6	Hüttensand- bzw. kalksteinhaltige Zemente .....	51
4.1.7	Zugabewasser.....	52
4.1.8	Gesteinskörnung.....	52
4.2	Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung von Proben .....	53
4.2.1	Wässrige Lösungen .....	53
4.2.2	Suspensionen .....	53
4.2.3	Betone .....	54
4.3	Untersuchungsmethoden und -verfahren .....	55
4.3.1	Wirksame Ladungsdichte .....	55
4.3.2	Sorbierte Wirkstoffmenge .....	57
4.3.3	TOC-Gehalt.....	57
4.3.4	Leitfähigkeit und pH-Wert.....	58
4.3.5	Ionische Zusammensetzung.....	58
4.3.6	Äquivalentes Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis .....	58
4.3.7	Hydratphasen.....	59



4.3.8	Zetapotenzial .....	60
4.3.9	Setzfließmaß .....	61
4.3.10	Fließkurve und rheometrische Kennwerte .....	61
4.3.11	Kennwerte der Fließmittelwirkung .....	61
4.3.12	Ausbreitmaß .....	62
4.3.13	Frischbetonrohddichte und Luftgehalt .....	62
4.3.14	Rohddichte von Festbeton und Druckfestigkeit .....	62
<b>5</b>	<b>Darstellung und Erörterung der Untersuchungsergebnisse.....</b>	<b>63</b>
5.1	Einflüsse von Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement auf Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen .....	63
5.1.1	Vorbemerkungen.....	63
5.1.2	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung .....	63
5.1.3	Phasengehalte, Wasserbindung und spezifische Feststoffgrenzfläche.....	66
5.1.4	Zetapotenzial und Dicke der diffusen Schicht.....	68
5.1.5	Verknüpfung des Zetapotenzials mit der wässrigen Lösung.....	70
5.1.6	Zetapotenziale der Zementhauptbestandteile.....	71
5.1.7	Modell zum Zetapotenzial von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigem Zement.....	73
5.1.8	Rheometrische Kennwerte und Setzfließmaß .....	75
5.1.9	Gleitwirkung und Potenzial zur w/z-Wert-Reduktion .....	76
5.2	Einflüsse von Portlandkalkstein- bzw. Portlandhütten- oder Hochofenzement auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel abhängig von der Dosis.....	78
5.2.1	Vorbemerkungen.....	78
5.2.2	Wirksame Ladungsdichte .....	78
5.2.3	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung .....	81
5.2.4	Sorptionsverhalten .....	81
5.2.5	Zetapotenzial .....	86
5.2.6	Setzfließmaß .....	88
5.2.7	Fließkurve und rheometrische Kennwerte .....	90
5.2.8	Drehmoment .....	90
5.2.9	Kritische Dosis, Dispergierbarkeit und maximale Fließfähigkeit.....	92
5.2.10	Sättigungsdosis.....	93
5.3	Einflüsse von Portlandkalkstein- bzw. Hochofenzement auf die zeitab- hängige dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether.....	96
5.3.1	Vorbemerkungen.....	96
5.3.2	Setzfließmaß .....	97
5.3.3	Zetapotenzial sowie ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung .....	98
5.3.4	Sorptionsverhalten .....	98
5.3.5	Wirksame Ladungsdichte .....	100
5.4	Überprüfung der Erkenntnisse mit Betonuntersuchungen .....	103
5.4.1	Vorbemerkungen.....	103
5.4.2	Dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether abhängig von der Dosis.....	103
5.4.3	Zeitabhängige dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether .....	105

<b>6</b>	<b>Modell zu den Wirkungsweisen der Polycarboxylatether in Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen .....</b>	<b>106</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>114</b>
7.1	Übersicht.....	114
7.2	Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen .....	114
7.3	Nachstellung der wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen für mechanistische Untersuchungen zum Zetapotenzial, zur Sorption von Fließmittelwirkstoffen und zu deren wirksamen Ladungsdichten sowie kritische Anmerkungen zu Titrationsexperimenten .....	115
7.4	Dispergierende Wirkung der Fließmittel abhängig von der Dosis .....	116
7.5	Zeitabhängige dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether .....	117
7.6	Dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether in Beton.....	117
7.7	Modell zu den Wirkungsweisen der Polycarboxylatether in Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen.....	117
7.8	Praxisnahe Empfehlungen zur Verflüssigung von Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen durch Polycarboxylatether.....	118
<b>8</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>119</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>121</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen .....</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Bilder.....</b>	<b>141</b>
<b>C</b>	<b>Nachstellung der ionischen Umgebungen der Bestandteile von Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen sowie Zetapotenzialbestimmung und Ergebnisse der Methodenüberprüfung.....</b>	<b>161</b>

## Abkürzungsverzeichnis

A	Ankergruppe
AFt-Phase	Tricalciumaluminatferrittrisulfathydrat ( $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )
Alit	Fremdionen enthaltendes Tricalciumsilikat ( $\text{C}_3\text{S}$ bzw. $3\text{CaO SiO}_2$ )
Aluminat	Fremdionen enthaltendes Tricalciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ bzw. $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ )
An <sup>-</sup>	Anionen Sulfat, Chlorid und Hydroxid
Belit	Fremdionen enthaltendes Dicalciumsilikat ( $\text{C}_2\text{S}$ bzw. $2\text{CaO SiO}_2$ )
BET-Oberfläche	Oberfläche gemäß dem Verfahren nach Brunauer, Emmett, Teller
BMD-Modell	Modell nach Bockris, Müller und Devanathan
C	ladungstragendes Hauptkettenmolekül
CD	kritische Dosis (critical dosage)
C-S-H-Phase	Calciumsilikathydratphase
CVI	kolloider Vibrationsstrom (colloid vibration current)
CVP	kolloides Vibrationspotenzial (colloid vibration potential)
DA	Dispergierbarkeit (dispersing ability)
DF	Druckfestigkeit
DLVO-Theorie	Theorie nach Derjagin und Landau sowie Verwey und Overbeek
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
E	Ester- bzw. Ethergruppe der Hauptkette
EB	Erstarrungsbeginn
EO	Ethylenoxid
ESA	elektrokinetische Schallamplitude (electrokinetic sonic amplitude)
F	Filtrat
f/II-Verhältnis	Filtrat/Kalksteinmehl-Verhältnis (Massenverhältnis)
f/s-Verhältnis	Filtrat/Hüttensandmehl-Verhältnis (Massenverhältnis)
Ferrit	Fremdionen enthaltendes Tetracalciumaluminatferrit ( $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ bzw. $4\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ )
FM	Fließmittel
FTB	Fertigteilbeton/Beton für Fertigteile
GK	Gesteinskörnung
GPC	Gelpermeationschromatografie
IEP	isoelektrischer Punkt (0 mV)
IR	Infrarot
IVI	ionischer Vibrationsstrom (ionic vibration current)
K	Klinker
KSt	Kalkstandard
LF	Leitfähigkeit
LL	Kalkstein
MAS	Methacrylsäure
MBW	Methylenblau-Wert
MF	maximale Fließfähigkeit (maximum flowability)
OMP	Organomineralphase

P(EO)	Polyethylenoxid
PCE	Polycarboxylatether
P-DADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglycol
pH	pH-Wert
PLD	Partikelladungsdetektor
PNS	Polynaphthalinsulfonat
PO	Propylenoxid
PZ	Portlandzement
RBA/RV	Röntgenbeugungsanalyse mit Rietveld-Auswertung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RRSB-Verteilung	Verteilung nach Rosin, Rammler, Sperling und Bennett
S	Hüttensand
SD	Sättigungsdosis (saturation dosage)
SM	Silikatmodul
St	Stabilisierungsgruppe
TB	Transportbeton
TM	Tonerdemodul
TOC	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (total organic carbon)
TVI	gesamter Vibrationsstrom (total vibration current)
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke e. V.
VHP	Vorhydratationsprodukte
w/f-Verhältnis	Wasser/Feststoff-Verhältnis (Massenverhältnis)
w/z-Wert	Wasserzementwert (Massenverhältnis)
WA	Wasseranspruch
wL	wässrige Lösung
Z	Zement
ZP	Zetapotenzial

## Symbolverzeichnis

### lateinische Symbole klein:

$c$	Konzentration P-DADMAC	eq/L
$c_i$	molare Konzentration des Ions $i$	mol/L
$d_H$	Grenzflächenabstand von Partikeln	nm
$d$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$e$	Elementarladung	C
$g$	relative Fließgrenze	N·mm
$h$	relative plastische Viskosität	min·N·mm
$k_B$	Boltzmann-Konstante	J/K
$m$	Masse	g
$m_A$	Steilheit der Ausgleichsgeraden der Sorptionsgrade im linearen Anstiegs-Bereich der Dosis-Sorptions-Kurve (Affinität)	–
$n'$	Steigungsmaß der RRSB-Funktion	–
$n$	Anzahl der Wiederholeinheiten eines Makromoleküls	–
$n_t$	Umdrehungsanzahl je Minute zum Untersuchungszeitpunkt $t$	min <sup>-1</sup>
$q$	wirksame Ladungsdichte	$\mu\text{eq/g}$
$s$	Abstand zwischen zwei Seitenketten entlang einer Hauptkette	pm
$t$	Untersuchungszeitpunkt	min
$x'$	Lagerparameter der RRSB-Funktion	$\mu\text{m}$
$z_i$	Wertigkeit des Ions $i$	–

### lateinische Symbole groß:

$D$	Abstand zwischen zwei adsorbierten Makromolekülen	pm
$E_a$	anziehende Wechselwirkungsenergie	J
$E_B$	Abstoßungsenergie nach Born	J
$E_{es}$	elektrostatische Wechselwirkungsenergie	J
$E_m$	Energiebarriere	J
$E_r$	abstoßende Wechselwirkungsenergie	J
$E_{st}$	sterische Wechselwirkungsenergie	J
$E_t$	Gesamtwechselwirkungsenergie	J
$F$	Korrekturfaktor P-DADMAC	–
$I$	Ionenstärke	mol/L
$M_i$	molare Masse des Ions $i$	g/mol
$M_n$	Zahlenmittel der molekularen Masse	u
$M_w$	Mittelwert der molekularen Masse	u
$N$	Anzahl der Hauptkettenmoleküle	–
$N_A$	Avogadro-Konstante	mol <sup>-1</sup>
$P$	Anzahl der Ethylenoxid-Wiederholeinheiten der Seitenketten	–
$R_G$	Gyrationsradius	nm
$R_h$	hydrodynamischer Radius	nm
$T$	absolute Temperatur	K

---

$T_t$	Drehmoment zum Untersuchungszeitpunkt $t$	N·mm
$V$	Volumen	L

**griechische Symbole klein:**

$\delta$	Polymerschichtdicke	nm
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums	A·s/(V·m)
$\varepsilon_r$	relative Permittivität	F/m
$\zeta$	Zetapotenzial	mV
$\kappa^{-1}$	Debye-Länge	nm
$\psi_0$	Grenzflächenpotenzial	mV
$\psi_{\text{ä}}$	Potenzial der äußeren Helmholtz-Schicht	mV
$\psi_i$	Potenzial der inneren Helmholtz-Schicht	mV
$\psi_s$	Stern-Potenzial	mV

## Bildverzeichnis

<b>Bild 1-1</b>	Absatz von Betonzusatzmitteln in Deutschland aus [DBC2023].....	1
<b>Bild 1-2</b>	Inlandsversand nach Zementart angelehnt an [VDZ2022] .....	1
<b>Bild 2-1</b>	<b>A:</b> ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung einer Portlandzement- suspension bei $w/z = 0,65$ abhängig von der Hydratationsdauer angelehnt an [Loc2000] (Konzentrationen von mg/L in mmol/L umgerechnet); <b>B:</b> ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension bei $w/z = 0,40$ ohne (große Symbole) und mit (kleine Symbole) Zusatz von 0,4 M.-% v. z eines PCE-basierten Fließmittels aus [Lot2007] .....	3
<b>Bild 2-2</b>	Umsatz der Hauptklinkerphasen von Portlandzement ( <b>A</b> ) in Reaktionsprodukte ( <b>B</b> ) aus [Odl1998].....	5
<b>Bild 2-3</b>	Energie-Abstands-Funktion gemäß der DLVO-Theorie zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Kolloiden dispergiert in wässrigen Lösungen angelehnt an [Sac2009].....	8
<b>Bild 2-4 A:</b>	Kolloid mit elektrochemischer Doppelschicht (starre und diffuse Schicht) in polarem Dispersionsmedium; <b>B:</b> Durchdringung der diffusen Schichten von zwei Kolloiden im Abstand $d_H$ als Ursache für elektrostatische Wechselwirkungsenergie $E_{es}$ angelehnt an [Dör1994] .....	9
<b>Bild 2-5</b>	BMD-Modell der elektrochemischen Doppelschicht um Kolloide in wäss- riger Lösung ( <b>A</b> ) und zugehöriger Potenzialverlauf ( <b>B</b> ) aus [Sac2009].....	11
<b>Bild 2-6</b>	Einfluss der Elektrolytkonzentration bzw. Ionenstärke in mol/L (M) auf den Potenzialverlauf in der diffusen Schicht aus [Maz2013] .....	12
<b>Bild 2-7</b>	Zetapotenzial von Kalksteinmehl (LP), C-S-H und Feinstsand (MS) ohne oder mit 10 bzw. 50 mmol/L Kaliumsulfat ( $K_2SO_4$ _10 bzw. 50) abhängig von der $Ca^{2+}$ -Konzentration der flüssigen Phase eingestellt durch $Ca(OH)_2$ aus [Ouy2017] .....	15
<b>Bild 2-8</b>	Zetapotenzial von Hüttensand in entionisiertem Wasser abhängig von der Untersuchungsdauer ( <b>A</b> ) und der $Ca^{2+}$ -Konzentration durch Titration von $CaCl_2$ -Lösung ( <b>B</b> ) aus [Hab2010] sowie Zetapotenzial von in $CaCl_2$ - Lösung dispergiertem Hüttensand abhängig von der $SO_4^{2-}$ -Konzentration durch Titration von $Na_2SO_4$ ( <b>C</b> ) aus [Hab2012] .....	16
<b>Bild 2-9</b>	Zetapotenziale von Portlandzementen „A“ bis „D“ sowie von Gemischen aus jeweils 50 Vol.-% eines dieser Zemente mit 50 Vol.-% mittelfeinem Kalksteinmehl (KS(m)) oder Flugasche (FA) abhängig vom $Ca/SO_4$ -Ver- hältnis der wässrigen Lösung bei unterschiedlichen $w/z$ -Werten der Suspensionen aus [Low2013].....	17
<b>Bild 2-10</b>	<b>A:</b> schematische Darstellung der Ladungsverteilung und Deprotonierung der $OH^-$ -Gruppen entlang der Ränder eines Tonmineralplättchens (Montmorillonit) bei pH-Werten $> 12$ aus [Ng2012]; <b>B:</b> Zetapotenziale von hochalkalischen (pH 12,5) Montmorillonit-, Kaolin- oder Muskovit- Suspensionen abhängig von der $Ca^{2+}$ -Konzentration durch Titration von $CaCl_2$ aus [Lei2014].....	18

<b>Bild 2-11</b>	Dispergierung von Partikeln mittels elektrostatischer Abstoßung durch negativ geladene Makromoleküle aus [Ait2008].....	20
<b>Bild 2-12</b>	Pfropfcopolymer im adsorbierten Zustand ( <b>A</b> ) angelehnt an [Shi2002] und in einem guten Lösungsmittel ( <b>B</b> ) aus [Mar2017].....	21
<b>Bild 2-13</b>	Sorption negativ geladener Kammpolymere an positiv geladenen Grenzflächenbereichen ( <b>A</b> ) oder an positiv geladenen Stern-Schichtbereichen ( <b>B</b> und <b>C</b> ) aus [Low2013] .....	22
<b>Bild 2-14</b>	Partikelgrenzflächen im Abstand $d_H$ mit adsorbierten Copolymeren der Schichtdicke $\delta$ ohne Durchdringung ( $d_H > 2\delta$ ) aus [Lag1997].....	22
<b>Bild 2-15</b>	Strukturparameter ( <b>A</b> ) aus [Mar2017] sowie molekulare Struktur ( <b>B</b> ) angelehnt an [Pla2012] der Wiederholeinheit eines Kammpolymers.....	24
<b>Bild 2-16</b>	Konformationen von Kammpolymeren in guten Lösungsmitteln abhängig von den Strukturparametern aus [Gay2001] .....	25
<b>Bild 2-17</b>	Negative Ladung und hydrodynamischer Radius von Kammpolymeren aus [Sac2009]; <b>A</b> : Einfluss steigender pH-Wert; <b>B</b> : Einfluss steigende Ionenstärke bei vollständiger Deprotonierung der Ankergruppen ( $\text{pH} > 10$ ) ...	25
<b>Bild 2-18</b>	Schematische Darstellung der möglichen Adsorptionskonformationen Schleppzug ( <b>A</b> ), Schlaufe ( <b>B</b> ) und Schweif ( <b>C</b> ) von Kammpolymeren an Grenzflächen angelehnt an [Maz2013] mit Adsorptionsschichtdicke $\delta$ .....	26
<b>Bild 2-19</b>	Wirksame Volumina adsorbierter Kammpolymere abhängig von der molekularen Struktur und der Grenzschichtbelegungsdichte; <b>A</b> : aus [Sug2003]; <b>B</b> : aus [Naw2006].....	27
<b>Bild 2-20</b>	Konformationen Pfannenkuchen ( <b>A</b> ), Pilz ( <b>B</b> ) und Bürste ( <b>C</b> ) angelehnt an [Hir2005] mit Adsorptionsschichtdicke $\delta$ .....	27
<b>Bild 2-21</b>	Molekulare Struktur der Wiederholeinheit ( <b>A</b> ) und wichtige Merkmale ( <b>B</b> ) von PNS angelehnt an [Pla2012].....	28
<b>Bild 2-22</b>	<b>A</b> : molekulare Struktur der Wiederholeinheit eines PCE angelehnt an [Pla2015]; <b>B</b> : wichtige Merkmale von PCE angelehnt an [Pla2012] .....	30
<b>Bild 2-23</b>	Struktur von Gradientenpfropfcopolymeren und statistischen Pfropfcopolymeren abhängig von der nominellen Ladungsdichte ( <b>A</b> ) sowie deren jeweilige Adsorptionskonformation und Grenzschichtbelegung ( <b>B</b> ) angelehnt an [Pic2015].....	31
<b>Bild 2-24</b>	Struktur und Eigenschaften ( <b>A</b> ) sowie dosis- und zeitabhängige dispergierende Wirkung ( <b>B</b> ) von PCE für den Anwendungsbereich Transportbeton angelehnt an [Hir2005].....	33
<b>Bild 2-25</b>	Struktur und Eigenschaften ( <b>A</b> ) sowie dosis- und zeitabhängige dispergierende Wirkung ( <b>B</b> ) von PCE für den Anwendungsbereich Beton für Fertigteile angelehnt an [Hir2005].....	33
<b>Bild 2-26</b>	Aus der molekularen Struktur berechnete und in unterschiedlichen Dispersionsmedien wirksame Ladungsdichten von im Labor synthetisierten MPEG-PCE („PC“) angelehnt an [Pla2009].....	35
<b>Bild 2-27</b>	Kennwerte der dispergierenden Wirkung von Fließmitteln angelehnt an [Yam2001b].....	38



<b>Bild 2-28</b>	Einflüsse von Zementumsatz und Alkalisulfaten auf Kennwerte ( <b>Bild 2-27</b> ) angelehnt an [Yam2001a] .....38	38
<b>Bild 2-29</b>	Sättigungsdosen von Suspensionen mit PNS oder PCE abhängig von der spezifischen BET-Oberfläche des Zements angelehnt an [Die2006].....42	42
<b>Bild 2-30</b>	PCE-Dosis für gleiche Konsistenz von Beton mit Portlandkalksteinzement abhängig vom Methylenblauwert des Kalksteins angelehnt an [Neu2009].....42	42
<b>Bild 3-1</b>	Schematische Darstellung des Untersuchungsumfangs zur Zielerreichung ...45	45
<b>Bild 4-1</b>	Schematische Darstellung der Bestandteile des Partikelladungsdetektors ( <b>A</b> ) und des Messprinzips ( <b>B</b> ) angelehnt an [BTG2012] sowie der Komplexierung von Makromolekülen durch den Titranten ( <b>C</b> ) aus [Pla2009].....56	56
<b>Bild 5-1</b>	Stoffmengenkonzentrationen an Na <sup>+</sup> und K <sup>+</sup> ( <b>A</b> ), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( <b>B</b> ), Cl <sup>-</sup> ( <b>C</b> ) sowie Ca <sup>2+</sup> und OH <sup>-</sup> ( <b>D</b> ) der wässrigen Lösung der Suspension (w/f = 0,35; t ≈ 15 min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....64	64
<b>Bild 5-2</b>	Ionenstärke gemäß <b>Gleichung 2-1 (A)</b> sowie äquivalentes Calcium- Ionen/Anionen-Verhältnis (Ca <sup>2+</sup> /An <sup>-</sup> ) <sub>eq</sub> gemäß <b>Gleichung 4-4 (B)</b> aus <b>Bild 5-1</b> abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....65	65
<b>Bild 5-3</b>	Mittels DSC bestimmter Gehalt an Ettringit abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement (w/z = 0,35) sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....66	66
<b>Bild 5-4</b>	Zetapotenzial (w/f = 0,35; t ≈ 15 min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....69	69
<b>Bild 5-5</b>	Zetapotenzial aus <b>Bild 5-4</b> abhängig vom Verhältnis (Ca <sup>2+</sup> /An <sup>-</sup> ) <sub>eq</sub> aus <b>Bild 5-2 B</b> .....70	70
<b>Bild 5-6</b>	<b>A:</b> Zetapotenzial des Zements mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 ( <b>Bild 5-4</b> ) verglichen mit der Summe der gemäß C bestimmten Zetapotenziale von PZ und S21 (Σ(PZ,S21)) sowie den Zetapotenzialen der Summanden PZ und S21 (Anhang C); <b>B:</b> entsprechend für Zement mit 55 oder 80 M.-% Hüttensand S1; <b>C</b> und <b>D:</b> entsprechend für Zement mit 35 oder 55 M.-% Kalkstein LL12 bzw. LL3; n. b.: nicht bestimmt.....71	71
<b>Bild 5-7</b>	Schematische Darstellung der Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht ( <b>A</b> sowie <b>B</b> ) und des Potenzialverlaufs ( <b>C</b> sowie <b>D</b> ) durch 80 M.-% Hüttensand im Zement (Z80S) basierend auf <b>Bild 2-5</b> .....73	73
<b>Bild 5-8</b>	Schematische Darstellung der Veränderungen der elektrochemischen Dop- pelschicht ( <b>A</b> sowie <b>B</b> ) und des Potenzialverlaufs ( <b>C</b> sowie <b>D</b> ) durch 35 M.-% mergeligen Kalkstein LL3 im Zement (Z35LL3) basierend auf <b>Bild 2-5</b> .....74	74
<b>Bild 5-9</b>	Relative plastische Viskosität <i>h</i> ( <b>A</b> und <b>C</b> ) sowie relative Fließgrenze <i>g</i> ( <b>B</b> und <b>D</b> ) der Suspension (w/f = 0,35) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....76	76
<b>Bild 5-10</b>	Schematische Darstellung der Konformation und wirksamen Ladungsdichte von PCE13 in der wässrigen Lösung der Suspension (w/z = 0,35) mit PZ ( <b>A</b> )	

	sowie mit 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand S21 im Zement (Z80S21, <b>B</b> ) angelehnt an <b>Bild 2-17</b> .....	80
<b>Bild 5-11</b>	Sorbierter Wirkstoff in Suspension ( $w/z = 0,35$ ; $t \approx 15$ min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....	82
<b>Bild 5-12</b>	An Hüttensand S21 ( <b>A</b> ) bzw. Kalkstein LL12 oder Kalkstein LL3 im Vergleich mit S21 ( <b>B</b> ), dispergiert in Filtraten (F) gemäß Anhang C, sorbierte Mengen an PCE11 (Strichlinien) abhängig von der Wirkstoffdosis verglichen mit den in den entsprechenden Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 bzw. 35 M.-% LL12 oder LL3 im Zement (Z35S21, Z55S21 oder Z80S21 bzw. Z35LL12 oder Z35LL3 aus <b>Bild 5-11</b> ) sorbierten Wirkstoffmengen (durchgezogene Linien) .....	85
<b>Bild 5-13</b>	Zetapotenzial ( $w/z = 0,35$ ; $t \approx 15$ min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....	87
<b>Bild 5-14</b>	Setzfließmaß der Suspension ( $w/z = 0,35$ ; $t \approx 15$ min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....	88
<b>Bild 5-15</b>	Drehmoment der Suspension ( $w/z = 0,35$ ; $t \approx 15$ min; $n_t = 100$ U/min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....	91
<b>Bild 5-16</b>	Sättigungsdosis der Suspension (aus <b>Tabelle A-11</b> ) abhängig von dem Gehalt an Hüttensand S21 ( <b>A</b> ) oder S1 ( <b>B</b> ) im Zement sowie der Art an Wirkstoff ....	94
<b>Bild 5-17</b>	Sättigungsdosis der Suspension mit 35 M.-% Kalkstein im Zement (aus <b>Tabelle A-11</b> ) abhängig von der Art an Wirkstoff sowie verglichen mit der Sättigungsdosis der Suspension mit gleichem Gehalt an Hüttensand S21 und der der PZ-Suspension .....	95
<b>Bild 5-18</b>	Setzfließmaß der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE.....	97
<b>Bild 5-19</b>	Sorptionsgrad des Wirkstoffs abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE .....	99
<b>Bild 5-20</b>	Wirksame negative Ladungsdichte von PNS, PCE22 für Fertigteilbeton und PCE11 für Transportbeton abhängig von der Kontaktdauer mit Filtrat (F) der wässrigen Lösung ( $w_L$ ) der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z35S21, Z55S21 od. Z80S21) bei $w/z = 0,35$ (035) .....	101
<b>Bild 5-21</b>	Schematische Darstellung der dispergierenden Wirkung von PCE22, d. h. Energie aus abstoßend wirkenden Seitenketten größer als anziehend wirkende Energien, etwa 5 min nach Wasserzugabe ( <b>A</b> ) sowie Nachlassen der Wirkung infolge hydrolysebedingter Seitenketten-Ablösung und Verbrückung mit Verringerung des Partikelabstands bis 120 min ( <b>B</b> ).....	102

<b>Bild 5-22</b>	Betonausbreitmaß ( $w/z = 0,51$ ; rd. 1800 kg GK; $t \approx 5$ min) mit PZ oder Hochofenzement mit 80 M.-% Hüttensand S21 (Z80S21) abhängig von der Dosis an PCE22 für Fertigteilbeton oder PCE11 für Transportbeton.....	103
<b>Bild 5-23</b>	Betonausbreitmaß ( $w/z = 0,51$ ; rd. 1800 kg GK) mit PZ oder Hochofenzement mit 80 M.-% Hüttensand S21 (Z80S21) und Fertigteilbeton-PCE22 oder Transportbeton-PCE11 abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement.....	105
<b>Bild 6-1</b>	Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE22 für Fertigteilbeton; <b>A</b> und <b>D</b> : mit PZ; <b>B</b> und <b>E</b> : mit 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand S2 im Zement (Z80S2); <b>C</b> und <b>F</b> : mit 80 M.-% gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1 im Zement (Z80S1).....	108
<b>Bild 6-2</b>	Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE11 für Transportbeton; <b>A</b> und <b>D</b> : mit PZ; <b>B</b> und <b>E</b> : mit 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand S2 im Zement (Z80S2); <b>C</b> und <b>F</b> : mit 80 M.-% gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1 im Zement (Z80S1).....	109
<b>Bild 6-3</b>	Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE22 für Fertigteilbeton; <b>A</b> und <b>D</b> : mit PZ; <b>B</b> und <b>E</b> : mit 35 M.-% calcitischem Kalkstein LL1 im Zement (Z35LL1); <b>C</b> und <b>F</b> : mit 35 M.-% mergeligem Kalkstein LL3 im Zement (Z35LL3) .....	112
<b>Bild 6-4</b>	Schematische Darstellung der Wirkungsweisen von PCE11 für Transportbeton; <b>A</b> und <b>D</b> : mit PZ; <b>B</b> und <b>E</b> : mit 35 M.-% calcitischem Kalkstein LL1 im Zement (Z35LL1); <b>C</b> und <b>F</b> : mit 35 M.-% mergeligem Kalkstein LL3 im Zement (Z35LL3) .....	113
<b>Bild B-1</b>	Infrarotspektrum von PNS ( <b>A</b> ) sowie PCE13 ( <b>B</b> ), PCE21 ( <b>C</b> ), PCE22 ( <b>D</b> ) und PCE11 ( <b>E</b> ) .....	141
<b>Bild B-2</b>	Röntgendiffraktogramme von Hüttensandmehl S21 und S1, mit Phasenzuordnung .....	142
<b>Bild B-3</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Hüttensandmehl S21 ( <b>A</b> und <b>B</b> ), S22 ( <b>C</b> und <b>D</b> ) sowie S1 ( <b>E</b> und <b>F</b> ) .....	142
<b>Bild B-4</b>	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse von Hüttensandmehl S21 ( <b>A</b> ), S22 ( <b>B</b> ) und S1 ( <b>C</b> ) aus <b>Bild B-3 A, C</b> und <b>E</b> .....	143
<b>Bild B-5</b>	Partikelgrößenverteilungen von Hüttensandmehl S21, S22 und S1; <b>A</b> : Summenverteilung $Q_3$ ; <b>B</b> : Dichteverteilung $q_3$ .....	143
<b>Bild B-6</b>	Röntgendiffraktogramme von Kalksteinmehl LL12 und LL3, mit Phasenzuordnung .....	144
<b>Bild B-7</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kalksteinmehl LL11 ( <b>A</b> und <b>B</b> ), LL12 ( <b>C</b> und <b>D</b> ) sowie LL3 ( <b>E</b> und <b>F</b> ) .....	144
<b>Bild B-8</b>	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse von Kalksteinmehl LL11 ( <b>A</b> ), LL12 ( <b>B</b> ) und LL3 ( <b>C</b> ) aus <b>Bild B-7 A, C</b> und <b>E</b> .....	145
<b>Bild B-9</b>	Partikelgrößenverteilungen von Kalksteinmehl LL11, LL12 und LL3; <b>A</b> : Summenverteilung $Q_3$ ; <b>B</b> : Dichteverteilung $q_3$ .....	145
<b>Bild B-10</b>	Röntgendiffraktogramm von PZ, mit Phasenzuordnung.....	146

<b>Bild B-11</b>	Partikelgrößenverteilungen ausgewählter Zemente; <b>A</b> und <b>B</b> : PZ sowie Portlandkalksteinzemente mit 35 M.-% Kalkstein LL11, LL12 oder LL3 (Z35LL11, Z35LL12 oder Z35LL3); <b>C</b> und <b>D</b> : PZ sowie Hochofenzemente mit 80 M.-% Hüttensand S21, S22 oder S1 (Z80S21, Z80S22 oder Z80S1) .....	146
<b>Bild B-12</b>	Zetapotenzial, ZP, der Suspension (w/z = 0,35) mit PZ ( <b>A</b> ) und ionischer Vibrationsstrom, IVI, der wässrigen Lösung ( <b>B</b> ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement und der Messmethodik.....	147
<b>Bild B-13</b>	Stoffmengenkonzentrationen an Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> und OH <sup>-</sup> der wässrigen Lösung der Suspension (t ≈ 15 min) abhängig vom w/f-Wert; <b>A</b> : PZ; <b>B</b> : Hüttensand S21 .....	147
<b>Bild B-14</b>	Stoffmengenkonzentrationen an Na <sup>+</sup> und K <sup>+</sup> ( <b>A</b> ), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( <b>B</b> ) sowie Ca <sup>2+</sup> und OH <sup>-</sup> ( <b>C</b> ) der wässrigen Lösung der Suspension (w/f = 0,45; t ≈ 15 min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Kalkstein im Zement .....	148
<b>Bild B-15</b>	Leitfähigkeit der wässrigen Lösung der Suspension (w/f = 0,35; t ≈ 15 min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....	148
<b>Bild B-16</b>	Stoffmengenkonzentrationen an Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> und SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sowie ggf. Cl <sup>-</sup> und OH <sup>-</sup> der wässrigen Lösung der Suspension (w/z = 0,35) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....	149
<b>Bild B-17</b>	Röntgenografisch mittels Rietveld-Auswertung bestimmte Gehalte an Alit ( <b>A</b> ), Belit ( <b>B</b> ), Aluminat ( <b>C</b> ) und Ferrit ( <b>D</b> ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement (w/z = 0,35) sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....	150
<b>Bild B-18</b>	Mittels DCS bestimmte Gehalte an Portlandit und Syngenit ( <b>A</b> ), Bassanit ( <b>B</b> ) und Dihydrat ( <b>C</b> ) sowie der mittels IR-Detektion bestimmte Gehalt an chemisch gebundenem Wasser ( <b>D</b> ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement (w/z = 0,35) sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement .....	151
<b>Bild B-19</b>	Zetapotenzial der Suspension (w/f = 0,45; t ≈ 15 min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Kalkstein im Zement.....	151
<b>Bild B-20</b>	Zetapotenzial der Suspension (w/f = 0,35) abhängig von der Dauer nach der Wasserzugabe sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand im Zement ( <b>A</b> ) und ionischer Vibrationsstrom, IVI, der wässrigen Lösung ( <b>B</b> ) .....	152
<b>Bild B-21</b>	Relative plastische Viskosität h ( <b>A</b> ) und relative Fließgrenze g ( <b>B</b> ) der Suspension (w/f = 0,45) abhängig von dem Gehalt und der Art an Kalkstein im Zement .....	152
<b>Bild B-22</b>	Relative Fließgrenze g (aus <b>Bild 5-9</b> ) abhängig von der Menge an dispergierend wirkendem freien Wasser, d. h. Differenz der Zugabewassermenge (w/z = 0,35) zum Wasseranspruch des	

	jeweiligen Zements (aus <b>Tabelle 4-3</b> ) als Maß für die Stärke der Gleitwirkung in der Suspension .....	152
<b>Bild B-23</b>	Relative Fließgrenze $g$ ( <b>A</b> ) und relative plastische Viskosität $h$ ( <b>B</b> ) der Suspension abhängig vom w/z-Wert und Gehalt an Hüttensand S22 im Zement .....	153
<b>Bild B-24</b>	Stoffmengenkonzentrationen an $\text{Na}^+$ ( <b>A</b> ), $\text{K}^+$ ( <b>B</b> ), $\text{Ca}^{2+}$ ( <b>C</b> ) und $\text{SO}_4^{2-}$ ( <b>D</b> ) der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dosis und der Art an Fließmittel sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....	153
<b>Bild B-25</b>	<b>A:</b> Affinität von PCE zu Zementpartikeln und Hydratphasen (aus <b>Tabelle 5-3</b> ) abhängig von der wirksamen Ladungsdichte (aus <b>Tabelle 5-2</b> ); <b>B:</b> Affinität abhängig vom Zetapotenzial der jeweiligen fließmittelfreien Suspension (aus <b>Bild 5-4</b> ).....	154
<b>Bild B-26</b>	Röntgendiffraktogramme von bei 40 °C getrockneten Suspensionen aus Kalkstein LL3 und Filtrat (F) gemäß Anhang C im Verhältnis $f/ll3 = 1,02$ ohne und mit PCE13, PCE22 oder PCE11 ( <b>A</b> ) und Ausschnitt des für Interkalation relevanten Winkelbereichs ( <b>B</b> ).....	154
<b>Bild B-27</b>	Fließkurve der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) mit PZ abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff .....	155
<b>Bild B-28</b>	Drehmoment (aus <b>Bild 5-15</b> ) abhängig vom Setzfließmaß (aus <b>Bild 5-14</b> ), der Dosis und der Art an Fließmittel sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; <b>A:</b> PZ; <b>B:</b> Z35LL3; <b>C:</b> Z35S21; <b>D:</b> Z35LL12; <b>E:</b> Z80S21; <b>F:</b> Z80S1.....	156
<b>Bild B-29</b>	Drehmoment (aus <b>Bild 5-15</b> ) abhängig von der sorbierten Wirkstoffmenge (aus <b>Bild 5-11</b> ), der Dosis und der Art an Fließmittel sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; <b>A:</b> PZ; <b>B:</b> Z35LL3; <b>C:</b> Z35S21; <b>D:</b> Z35LL12; <b>E:</b> Z80S21; <b>F:</b> Z80S1 .....	157
<b>Bild B-30</b>	Drehmoment der Suspension mit PZ (aus <b>Bild B-31</b> ) abhängig von dessen Setzfließmaß (aus <b>Bild 5-18</b> ) und der Art an Fließmittel .....	158
<b>Bild B-31</b>	Drehmoment der Suspension mit PZ ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement und der Art an PCE .....	158
<b>Bild B-32</b>	Zetapotenzial ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE .....	158
<b>Bild B-33</b>	Stoffmengenkonzentrationen an $\text{Na}^+$ ( <b>A</b> ), $\text{K}^+$ ( <b>B</b> ), $\text{Ca}^{2+}$ ( <b>C</b> ) und $\text{SO}_4^{2-}$ ( <b>D</b> ) der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, der Art an PCE sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand im Zement.....	159
<b>Bild B-34</b>	TOC-Gehalt im Filtrat (F) der wässrigen Lösung (wL) der Suspension bei $w/z = 0,35$ (035) mit 55 od. 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z55S21 od. Z80S21) und PCE22 für Fertigteilbeton (zur Sorptionsberechnung für <b>Bild 5-19 C</b> ) abhängig von der zum jeweiligen Zeitpunkt wirksamen negativen PCE22-Ladungsdichte (aus <b>Bild 5-20 B</b> ).....	159

<b>Bild B-35</b>	Fotografische Aufnahmen ausgebreiteter Betone ( $w/z = 0,51$ ; rd. 1800 kg GK; $t \approx 5$ min) mit PZ ( <b>A, C, E, G</b> ) oder Hochofenzement Z80S21 ( <b>B, D, F, H</b> ).....	160
<b>Bild C-1</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei $w/z = 0,53, 0,76$ oder $1,71$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	161
<b>Bild C-2</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei $w/z = 0,53, 0,76$ oder $1,71$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S1 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	161
<b>Bild C-3</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei $w/z = 0,53, 0,76$ oder $1,71$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% Kalkstein LL12 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	162
<b>Bild C-4</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei $w/z = 0,53$ oder $0,76$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35 oder 55 M.-% Kalkstein LL3 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	162
<b>Bild C-5</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der S21-Suspension bei $f/s = 1,02, 0,65$ oder $0,44$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	163
<b>Bild C-6</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der S1-Suspension mit 20 bzw. 60 mmol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Korrektursalz bei $f/s = 1,02, 0,65$ oder $0,44$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% korrektursalzfreiem S1 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	163
<b>Bild C-7</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der LL12-Suspension bei $f/ll = 1,02$ oder $0,65$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35 oder 55 M.-% LL12 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	164
<b>Bild C-8</b>	Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der LL3-Suspension bei $f/ll = 1,02$ oder $0,65$ verglichen mit der wässrigen Lösung der Suspension mit 35 oder 55 M.-% LL3 im Zement bei $w/z = 0,35$ (aus <b>Bild 5-1</b> ).....	164
<b>Bild C-9</b>	Zetapotenzial des Zements mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 (aus <b>Bild 5-4</b> ) verglichen mit der Summe der Zetapotenziale von PZ und von S21 ( $\Sigma(\text{PZ}, \text{S21})$ ) sowie dem Zetapotenzial von PZ und von S21 einzeln zzgl. interpoliertem Zetapotenzial ( <b>A</b> ); <b>B</b> bis <b>D</b> : Entsprechendes für S1 bzw. LL12 oder LL3.....	166

## Tabellenverzeichnis

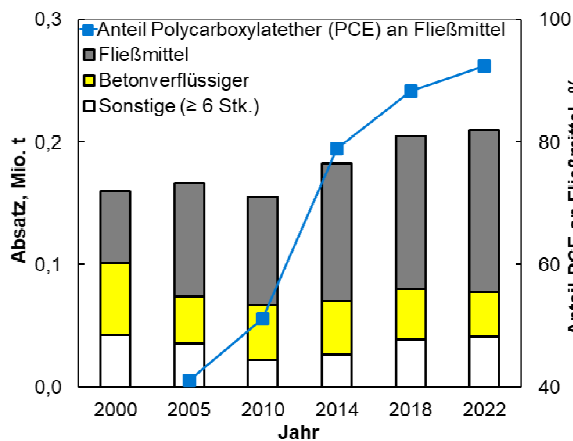
<b>Tabelle 4-1</b>	Wesentliche Kennwerte der Hüttensandmehle zur Ergebnisdiskussion (Kapitel 5) .....	49
<b>Tabelle 4-2</b>	Wesentliche Kennwerte der Kalksteinmehle zur Ergebnisdiskussion (Kapitel 5) .....	50
<b>Tabelle 4-3</b>	Zusammensetzung und Kennwerte von PZ und der kalkstein- bzw. hüttensandhaltigen Zemente .....	52
<b>Tabelle 5-1</b>	Zur Bestimmung von Einflüssen der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente auf die dosisabhängige dispergierende Wirkung der Fließmittel untersuchte Zement-Fließmittel-Kombinationen <sup>1)</sup> .....	78
<b>Tabelle 5-2</b>	Wirksame Ladungsdichte von Fließmittelwirkstoff im Filtrat (F) der wässrigen Lösung (wL) der Suspension ( $t \approx 15$ min) bei $w/z = 0,35$ (035) und PZ oder 35 M.-% Kalkstein LL12 bzw. 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z35LL12 bzw. Z35S21, Z55S21 oder Z80S21) sowie im Filtrat der wässrigen Lösung der PZ-Suspension ( $t \approx 15$ min) bei $w/z = 0,76$ oder 1,71 (076 oder 171) gemäß Anhang C sowie pH-Wert und Leitfähigkeit des jeweiligen Dispersionsmediums.....	79
<b>Tabelle 5-3</b>	Affinität <sup>1)</sup> des Wirkstoffs zu Zementpartikeln und Hydratphasen abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement.....	83
<b>Tabelle 5-4</b>	Zur Bestimmung von Einflüssen der Portlandkalkstein- bzw. Hochofenzemente auf die zeitabhängige dispergierende Wirkung der PCE untersuchte Zement-Fließmittel-Kombinationen.....	96
<b>Tabelle A-1</b>	Für die Analysen angewendete Normen und Methoden sowie deren Bezeichnungen.....	133
<b>Tabelle A-2</b>	Angaben zu den Fließmitteln sowie chemische und physikalische Kennwerte .....	134
<b>Tabelle A-3</b>	Chemisch-mineralogische Zusammensetzung, granulometrische Eigenschaften und mechanisch-physikalische Kennwerte von PZ.....	134
<b>Tabelle A-4</b>	Chemisch-mineralogische Zusammensetzungen, granulometrische Eigenschaften und physikalische Kennwerte der Hüttensandmehle .....	135
<b>Tabelle A-5</b>	Chemisch-mineralogische Zusammensetzungen, granulometrische Eigenschaften und physikalische Kennwerte der Kalksteinmehle .....	136
<b>Tabelle A-6</b>	Granulometrische Eigenschaften sowie mechanisch-physikalische und chemische-mineralogische Kennwerte der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente.....	137
<b>Tabelle A-7</b>	Ionische Zusammensetzungen, Leitfähigkeiten und TOC-Gehalte von wässrigen Lösungen abhängig von der Lagerungsdauer und den Lagerungsbedingungen .....	138
<b>Tabelle A-8</b>	Kritische Dosis der Suspension (aus <b>Bild 5-15</b> ) in M.-% v. z.....	138
<b>Tabelle A-9</b>	Dispergierbarkeit der Suspension (aus <b>Bild 5-15</b> ) in $N \cdot mm \cdot (M.-% v. z)^{-1}$ .....	138
<b>Tabelle A-10</b>	Maximale Fließfähigkeit der Suspension (aus <b>Bild 5-15</b> ) in $N \cdot mm$ .....	139
<b>Tabelle A-11</b>	Sättigungsdosis der Suspension (aus <b>Bild 5-15</b> ) in M.-% v. z .....	139

<b>Tabelle A-12</b>	Kennwerte der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung von PCE11 für Transportbeton und PCE22 für Fertigteilbeton auf Frischbeton und für Festbeton mit PZ zur Bestimmung der Konsistenzveränderung.....	140
<b>Tabelle A-13</b>	Kennwerte der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung von PCE11 für Transportbeton und PCE22 für Fertigteilbeton auf Frischbeton und für Festbeton mit Hochofenzement Z80S21 zur Bestimmung der Konsistenzveränderung .....	140

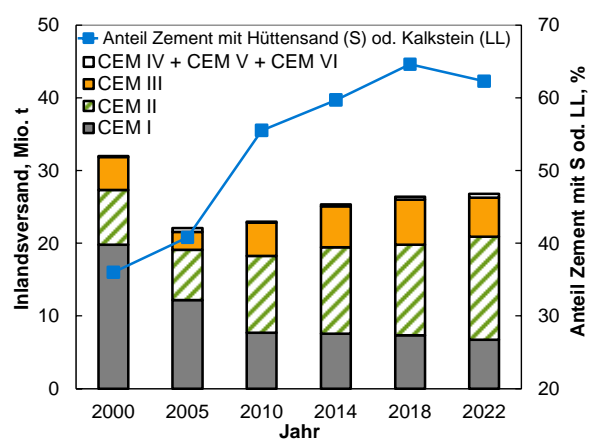


# 1 Einleitung und Problemstellung

Ein wichtiger Bestandteil moderner Betone des Hoch- und Ingenieurbaus sind die Konsistenz steuernde, dispergierend wirkende Zusatzmittel: sog. Betonverflüssiger und die wirksameren Fließmittel. Fließmittel ermöglichen Betone, die bei erheblich verringertem Wasserzementwert und zugleich fließfähiger Konsistenz gut verarbeitbar sind. Insbesondere die Verringerung des Wasserzementwerts erhöht die Dauerhaftigkeit von Beton und fördert so das nachhaltige Bauen mit Beton. Auch deshalb stellt die Wirkungsgruppe der Fließmittel seit mehr als 15 Jahren den Hauptanteil am Zusatzmittelabsatz in Deutschland dar (**Bild 1-1**).



**Bild 1-1** Absatz von Betonzusatzmitteln in Deutschland aus [DBC2023]



**Bild 1-2** Inlandsversand nach Zementart angelehnt an [VDZ2022]

Aus **Bild 1-1** geht ebenfalls hervor, dass der Anteil der Produkte basierend auf dem Wirkstoff Polycarboxylatether (PCE) an der Wirkungsgruppe der Fließmittel seit deren Erfassung im Jahr 2005 sehr deutlich gestiegen ist und im Jahr 2022 rd. 92 % betrug. Dass seit geraumer Zeit somit fast nur Fließmittel auf Basis von PCE eingesetzt werden, ist die Folge der steten Weiterentwicklung der PCE-Technologie. Dadurch lässt sich heutzutage die Wirkungsweise PCE-basierter Fließmittel von extremer Konsistenzhöhung bis zu außerordentlicher Konsistenzbeibehaltung in einem sehr weiten Anwendungsbereich relativ zielsicher für Beton mit Portlandzement einstellen.

Anstatt von Portlandzement CEM I mit Klinker als einzigem Hauptbestandteil bilden jedoch Zemente mit mindestens einem weiteren Hauptbestandteil, d. h. CEM II- bis CEM VI-Zemente, seit mehr als zehn Jahren das Gros des Inlandsversands (**Bild 1-2**). Diese klinkereffizienten Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen und dadurch deutlich geminderter spezifischer CO<sub>2</sub>-Emission sowie wesentlich verringertem Bedarf an natürlichen Ressourcen werden vor dem Hintergrund der zwingend notwendigen Dekarbonisierung sowie Zirkularität von Zement und Beton in den kommenden Jahrzehnten noch bedeutender.

In **Bild 1-2** ist auch ersichtlich, dass der Anteil der Zemente mit Hüttensand (S) oder Kalkstein (LL) als weiterem Hauptbestandteil – neben Klinker – am Inlandsversand in der letzten Dekade sehr deutlich gestiegen ist und im Jahr 2022 mit prognostizierten rd. 63 % knapp zwei Drittel betrug. Daher sind systematisch erlangte Kenntnisse zu den Einflüssen von Hüttensand bzw. Kalkstein in Zement auf die Wirkungsweisen der maßgeblich eingesetzten PCE-basierten

Fließmittel dringend erforderlich, um Fehlreaktionen in Beton, wie z. B. Entmischung oder Konsistenzverlust, vorbeugen zu können.

Demzufolge waren hüttensand- bzw. kalksteinhaltige Zemente und Fließmittel auf Basis von PCE Gegenstand der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit. Als Referenzen dienten ein Portlandzement und ein Fließmittel basierend auf einem „herkömmlichen“ Wirkstoff. Die Untersuchungen wurden auf die ersten zwei Stunden der Zementhydratation, d. h. auf die sehr frühe Phase, begrenzt, da in dieser Zeitspanne Beton für gewöhnliche Anwendungen im allgemeinen Hoch- und Ingenieurbau verarbeitet wird. Um die Untersuchungsergebnisse systematisch diskutieren zu können, wurden auch Einflüsse von Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement auf Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen und deren flüssigen Phasen, d. h. auf die wässrigen Lösungen, bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch Betone mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen durch Fließmittel auf Basis von PCE zielsicher verflüssigt werden können. Untersuchungsergebnisse wurden in den Jahren 2010 bis 2012 u. a. in Tagungsbänden zum 51. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton in Kaiserslautern, zum 13th International Congress on the Chemistry of Cement in Madrid, zur Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete in Prag und zur 18. Internationalen Baustofftagung ibausil in Weimar veröffentlicht. Ein Teil der Ergebnisse stammt aus dem Vorhaben 15876 N der Industriellen Gemeinschaftsforschung, das über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert wurde. Diese Ergebnisse sowie alle weiteren eigenen Ergebnisse sind in der vorliegenden Arbeit nicht mit einer separaten Quellenangabe versehen.

## 2 Stand der Kenntnis

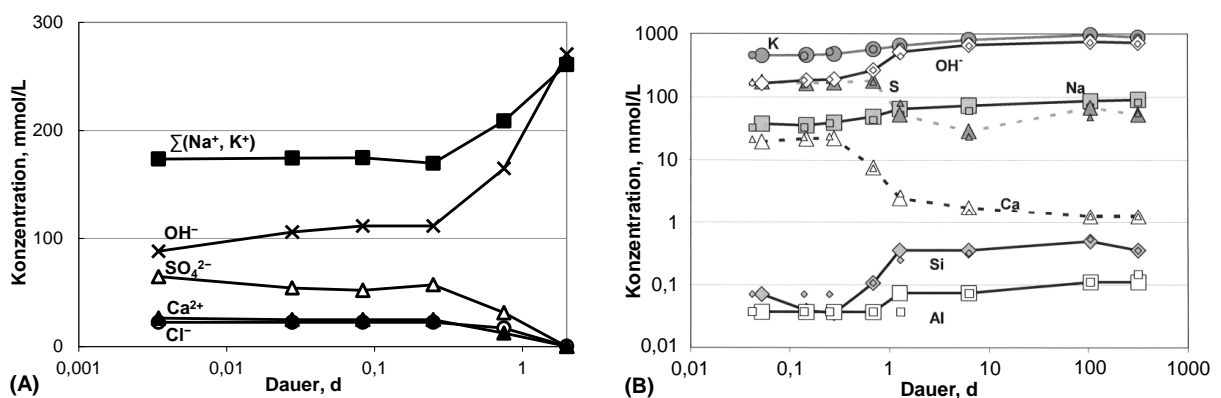
### 2.1 Reaktionen zur sehr frühen Phase der Zementhydratation

#### 2.1.1 Vorbemerkungen

Mit der Zugabe von Wasser zu Zement beginnt die Hydratation; Bestandteile des Zements lösen und Hydratphasen bilden sich. Diese Umsatzreaktionen verlaufen in den ersten Sekunden bis Minuten nach der Wasserzugabe zu Portlandzement mit hoher Geschwindigkeit und unter großer Freisetzung von Hydratationswärme. Diese kurze Zeitspanne der starken Reaktionen wird Anfangsphase oder Prä-Induktionsperiode genannt und dauert etwa fünf bis 15 min [Loc1976]. Daran schließt sich die sog. Induktionsperiode mit vergleichsweise geringer Umsatzrate und von mindestens zwei Stunden Dauer an [Loc1976]. Während dieser Periode wird Beton für gewöhnliche Anwendungen im allgemeinen Hoch- und Ingenieurbau verarbeitet. In den nachfolgenden zwei Abschnitten dieses Kapitels werden jeweils zuerst die Reaktionen in Suspensionen mit Portlandzement in der Prä-Induktionsperiode und die Einflüsse von Hütten sand bzw. Kalkstein im Zement auf diese dargelegt, sowie anschließend Entsprechendes für die Induktionsperiode aufgezeigt.

#### 2.1.2 Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung

Die Konzentrationen der Ionen des Natriums ( $\text{Na}^+$ ), Kaliums ( $\text{K}^+$ ) und Calciums ( $\text{Ca}^{2+}$ ) sowie die des Sulfats ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Chlorids ( $\text{Cl}^-$ ) und Hydroxids ( $\text{OH}^-$ ) der wässrigen Lösung einer Suspension mit Portlandzement während der ersten Stunden der Hydratation sind in **Bild 2-1 A** dargestellt. **Bild 2-1 B** stellt auch die Konzentrationen der Ionen des Siliziums ( $\text{Si}^{4+}$ ) und Aluminiums ( $\text{Al}^{3+}$ ) sowie den Einfluss des Zusatzes eines PCE-basierten Fließmittels auf die Ionenkonzentrationen dar.



**Bild 2-1** **A:** ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension bei  $w/z = 0,65$  abhängig von der Hydratationsdauer angelehnt an [Loc2000] (Konzentrationen von  $\text{mg/L}$  in  $\text{mmol/L}$  umgerechnet); **B:** ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension bei  $w/z = 0,40$  ohne (große Symbole) und mit (kleine Symbole) Zusatz von 0,4 M.-% v. z. eines PCE-basierten Fließmittels aus [Lot2007]

Aus **Bild 2-1** geht hervor, dass  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{OH}^-$  die wässrigen Lösungen der Suspensionen mit *Portlandzement* in der *Prä-Induktionsperiode* dominieren. Die Ionenkonzentrationen ergeben sich vorrangig durch die leicht löslichen Zementbestandteile, dies sind i. W. die Alkalisulfate und -chloride sowie der freie Kalk [Loc2000, Odl1998]. Sie lösen sich mit der Wasserzugabe zu Zement und reichern das Zugabewasser mit Ionen an [Hol2003, Loc1976, Lot2006, Lot2010, Win2003]. Die entstandene wässrige Lösung wird durch die zur Erstarrungsregelung in Zement enthaltenen Calciumsulfate mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bis zur Sättigung angereichert [Odl1998].

Von den vier Hauptphasen des Klinkers lösen sich in der Prä-Induktionsperiode nur geringe Mengen des Alits sowie der Aluminate [Loc2000]. In geringerem Maße als die Aluminate lösen sich die Ferrite [Odl1998, Scr2011]. Belit löst sich in der Prä-Induktionsperiode kaum [Scr2011, Sta2001]. Die sich lösenden Anteile setzen die die Hydratphasen bildenden Ionen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  sowie  $\text{Al}^{3+}$  und Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zzgl. der in technischen Klinkern stets enthaltenen Fremdionen wie z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) frei. Die Konzentrationen an  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  (**Bild 2-1 B**) sowie die an  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  betragen i. Allg. jeweils rd. ein Hundertstel der Konzentrationen an bspw.  $\text{Ca}^{2+}$  [Car2017, Hol2003, Lot2006, Lot2010, Vol2016, Win2003]. Der in [Lot2007] gewählte Zusatz von 0,4 M.-% v. z. PCE-Fließmittel beeinflusste die Ionenkonzentrationen nicht (**Bild 2-1 B**, vgl. kleine Symbole mit großen).

Zusätzlich zur chemisch-mineralogischen Zementzusammensetzung beeinflusst besonders der Wasserzementwert (w/z-Wert) die Ionenkonzentrationen. Mit steigendem w/z-Wert verringern sich die Konzentrationen an  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  [Gun1983, Lot2010, Odl1982, Vol2016, Yam2011], da die leicht löslichen Zementbestandteile zunehmend verdünnt werden (vgl. **Bild 2-1 B**, w/z = 0,4, mit **Bild 2-1 A**, w/z = 0,65). Entsprechend verringern sich die Konzentration an  $\text{OH}^-$  und die Ionenstärke. Geringere  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen stellen sich auch infolge höherer Konzentrationen an bspw.  $\text{Cl}^-$  ein (Elektroneutralität der Lösung). Eine höhere Konzentration an Hydroxid-Ionen trägt zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Sulfat bei [Gun1983]. Bei gleicher Hydroxid-Ionenkonzentration ist gemäß [Loc2000] die Konzentration der Calcium-Ionen in alkalisulfathaltigen Calciumhydroxid-Lösungen höher als in sulfatfreien Lösungen (Einsalzeffekt). Die Calcium-Ionenkonzentration erhöht sich mit sinkender Konzentration an Hydroxid-Ionen bzw. mit steigendem w/z-Wert [Loc1976, Lot2010, Spi1978, Vol2016]. Aufgrund der zweifachen Wertigkeit und der allgemein deutlich höheren Konzentrationen als andere mehrwertige Ionen, wie bspw.  $\text{Al}^{3+}$ , beeinflussen vorrangig  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  die Wechselwirkungen von Partikeln und Hydratphasen sowie deren Wechselwirkungen mit Fließmitteln [Zin2008b].

Mit steigendem Gehalt an zur frühen Phase der Hydratation noch vergleichsweise unlöslichem *Hüttensand* in Zement verringern sich die Konzentrationen an  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  sowie  $\text{OH}^-$  [Lot2010, Lot2011, Vol2016]. Auch in [Gun1983] verringerte sich die  $\text{K}^+$ -Konzentration mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement, wohingegen die Konzentration an  $\text{Na}^+$  keine Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt zeigte. Vergleichbare Ergebnisse sind in [Odl1982] dargestellt. Die zur Elektroneutralität der wässrigen Lösung erforderliche  $\text{OH}^-$ -Konzentration verringert sich gemäß [Lot2011] und [Vol2016] durch leicht lösliche, reduzierte Schwefelverbindungen, wie z. B.  $\text{SO}_3^{2-}$  und/oder  $\text{S}^{2-}$ . Solche Verbindungen können in Hüttensand vorkommen und sind Folge reduzierender Bedingungen im Hochofen.

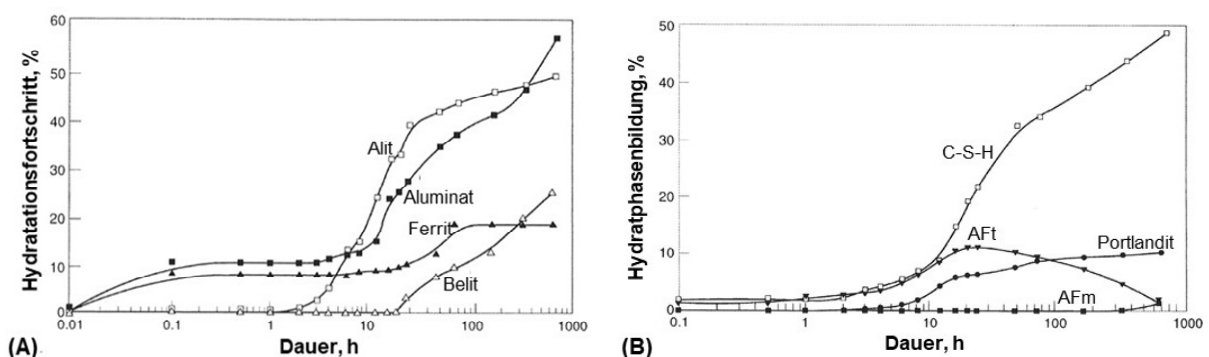
*Kalkstein* bzw. dessen Anteil an Calcit (Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ ) löst sich gemäß [Eri2007] in Wasser nur in geringem Maße in  $\text{Ca}^{2+}$  und Carbonat-Ionen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Die sich lösenden Mengen an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  hängen vom pH-Wert und der  $\text{CO}_2$ -Konzentration ab [Eri2007, Eri2008].

Einflüsse von steigendem Gehalt an *Hüttensand* bzw. *Kalkstein* in Zement auf die Konzentrationen der für Wechselwirkungen maßgebenden Sulfat- und Calcium-Ionen sind in der Literatur teilweise unterschiedlich und in Teilen widersprüchlich beschrieben. Dazu tragen aus Sicht des Verfassers der vorliegenden Arbeit meist die nicht systematisch variierten Arten und Gehalte an Hüttensanden bzw. Kalksteinen sowie insbesondere die unterschiedlichen Klinker und die verschiedenen w/z-Werte bei. Die Konzentrationen der Sulfat-Ionen ändern sich gemäß [Vol2016] durch weitere Zementhauptbestandteile neben Klinker nicht wesentlich, wohingegen sie sich gemäß [Gun1983] und [Odl1982] sowie [Reg2009] und [Hab2015] mit steigendem Hüttensandgehalt verringern. Die wässrigen Lösungen von Suspensionen mit 50 M.-% Hüttensand oder 50 M.-% Kalkstein im Zement wiesen jeweils eine um rd. 50 % geringere Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$  auf als die Referenz mit Portlandzement (Verdünnung) und die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration war jeweils nicht proportional höher als die der Referenz [Sch2017]. In vergleichbarer Weise zeigt sich eine mit steigendem Hüttensandgehalt erhöhende Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  in [Gun1983]. Hingegen verändert sich gemäß [Hab2015] die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration nicht wesentlich mit steigendem Hüttensandgehalt. Hohe Gehalte an Hüttensand in Zement verringern gemäß [Vol2016] tendenziell die Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ .

Die sich in der Prä-Induktionsperiode einstellenden ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen von Suspensionen mit *Portlandzement* verändern sich während der *Induktionsperiode* nicht wesentlich (**Bild 2-1**). Verbräuche an bspw. Sulfat-Ionen zur Bildung von Hydratphasen (Kapitel 2.1.3) und infolge der Adsorption an diesen werden durch Nachlösen von Calciumsulfat ausgeglichen [Odl1998]. Die Lösungszusammensetzungen von Suspensionen mit *hüttensand-* bzw. *kalksteinhaltigen Zementen* veränderten sich in der Induktionsperiode nur geringfügig [Gun1983, Odl1982, Vol2016]. Hingegen verringerten sich in [Sch2017] die Konzentrationen an  $\text{SO}_4^{2-}$  und es erhöhten sich die an  $\text{Ca}^{2+}$  deutlich mit steigender Untersuchungsdauer bis zwei Stunden Hydratation.

### 2.1.3 Phasenentwicklung, spezifische Grenzfläche und Partikelabstand

Den Umsatz der Hauptklinkerphasen von *Portlandzement* in Reaktionsprodukte zeigt **Bild 2-2**.



**Bild 2-2** Umsatz der Hauptklinkerphasen von Portlandzement (A) in Reaktionsprodukte (B) aus [Odl1998]

Erste Reaktionsprodukte (**Bild 2-2 B**) bilden sich bereits in der *Prä-Induktionsperiode*. Es sind kristalline Calciumaluminatferrittrisulfathydrat(AFt)-Phasen und nanokristalline, d. h. röntgenamorphe Calciumsilikathydrat(C-S-H)-Phasen.

AFt-Phasen kristallisieren durch Verbrauch von Calcium- und Sulfat-Ionen aus amorphen, metastabilen Hydroxycalciumaluminatferritmono-Phasen an zumeist aluminatischen Klinkerphasen [Bea2019, Bul2011, Scr2015]. AFt-Phasen, die dem natürlich vorkommenden Mineral Ettringit sehr ähnlich sind, bilden prismatische Stummel der Größe von z. B. 20 nm bis 500 nm Länge und einem Längen-zu-Dicken-Verhältnis von bspw. 0,5 bis 10 [Fyl2011, Hol2003, Loc1976, Sta2003, Zin2008a].

C-S-H-Phasen können aus amorphen metastabilen Kugeln ausfallen [Scr2019]. Die Kugeldurchmesser sind in [Sch2018] mit 20 nm bis 60 nm angegeben. In [Zin2008a] sind 20 nm bis 40 nm genannt. C-S-H-Phasen können sich auch an Grenzflächen der AFt-Phasen bilden oder mit AFt-Phasen verwoben vorkommen [Zin2008a].

Die stöchiometrischen Zusammensetzungen, Fremdionengehalte und Morphologien der Reaktionsprodukte hängen vom jeweils untersuchten System ab [Cha1993, Loc2000, Odl1998]. Die Menge an Hydratphasen vergrößert sich mit steigendem Umsatz an Klinker und dieser mit steigenden Gehalten an Alit und insbesondere Aluminat, mit steigender Umsatzrate des Aluminats, sowie mit steigender Mahlfineinheit des Zements [Loc2000].

Mit steigendem Gehalt an zur frühen Phase der Hydratation nahezu inaktivem weiteren Hauptbestandteil neben Klinker in Zement verringert sich gemäß [Loc2000] die Menge an Hydratphasen und damit die Wasserbindung sowie die spezifische Feststoffgrenzfläche, d. h. die spezifische Grenzfläche der Zementpartikel und Hydratphasen. Der latent-hydraulisch reagierende *Hüttensand* setzt sich in den ersten Stunden der Zementhydratation nur in sehr geringem Maße um [Loc2000, Lot2011, Scr2015, Sch2017]. Vergleichbar mit nahezu inaktivem *Kalkstein* wirkt er in dieser Zeitspanne vorrangig physikalisch, indem er Keimbildungsflächen bietet und die Raumauffüllung zwischen den Klinkerpartikeln steuert [Loc2000]. Erhöht sich die Raumauffüllung, verringert sich der Abstand der Zementpartikel.

Die sich während der *Induktionsperiode* der Hydratation von *Portlandzement* nur geringfügig erhöhende Menge an Reaktionsprodukten (**Bild 2-2 B**) wird auf Umkristallisation bzw. Längenwachstum zurückgeführt [Loc2000, Odl1998], da sich die Gehalte der Hauptklinkerphasen (**Bild 2-2 A**) nicht messbar verringern. Die Hydratphasen wachsen in den mit wässriger Lösung gefüllten Raum zwischen den Zementpartikeln hinein und verringern so den Partikelabstand. Sie vergrößern aufgrund ihrer nanoskaligen Größe die spezifische Feststoffgrenzfläche deutlich [Hol2003]. Die spezifische BET-Oberfläche synthetisierter AFt-Phasen ist in [Pla2007] mit  $5,4 \text{ m}^2/\text{g}$  angegeben. In [Via2001] ist die spezifische BET-Oberfläche von C-S-H-Phasen mit  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  benannt. Zur Einordnung: Die spezifische BET-Oberfläche des in den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit verwendeten Portlandzements war mit rd.  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  (**Tabelle A-3**, Anhang A) wesentlich kleiner. Insbesondere die deutlich vergrößerte spezifische Grenzfläche der hydratisierenden Portlandzementpartikel beeinflusst die Fließmittelwechselwirkungen. Aufgrund der Wasserbindung an sowie in die Hydratphasen, wie bspw. rd.  $0,45 \text{ g H}_2\text{O}$  in  $1 \text{ g}$  Ettringit, verringert sich der Anteil der wässrigen Lösung und dadurch der Partikelabstand weiter.

Die granulometrischen Eigenschaften und die chemisch-mineralogischen Zusammensetzungen der Grenzflächen von *Hüttensand* bzw. *Kalkstein* beeinflussen die Hydratphasenbildung während der *Induktionsperiode* [Ber2014, Kum2013, Lot2011, Oey2015, Ouy2017, Sta2007]. An fein gemahlenem Kalkstein bilden sich C-S-H-Keime in stärkerem Maße und früher als an vergleichbar feinem Hüttensand oder Klinker bzw. Alit. Naheliegend ist demnach, dass die Stoffarten der weiteren Zementhauptbestandteile sowie deren Gehalte und spezifischen Grenzflächen auch die Wechselwirkungen mit Fließmitteln beeinflussen.

#### **2.1.4 Schlussfolgerungen**

Die Alkali-, Calcium-, Sulfat- und Hydroxid-Ionen dominieren die wässrigen Lösungen von Suspensionen mit Portlandzement während der ersten zwei Stunden der Hydratation. Erste Hydratphasen bilden sich bereits in der Prä-Induktionsperiode. Sie kristallisieren in der Induktionsperiode um (Längenwachstum). Die Hydratphasenbildung sowie die Umkristallisation vergrößert die spezifische Feststoffgrenzfläche und verringert Partikelabstände. Die Menge an Hydratphasen und damit die Wasserbindung in diese verringert sich mit steigendem Gehalt an noch vergleichsweise inaktivem Hüttensand bzw. nahezu inaktivem Kalkstein in Zement. Mit sinkendem Hydratphasengehalt verkleinert sich die spezifische Feststoffgrenzfläche, über die die Wechselwirkungen auch mit Fließmitteln erfolgen. Wegen des (noch) unlöslichen Charakters von Hüttensand bzw. Kalkstein verringern sich die Alkali- sowie Hydroxid-Ionenkonzentrationen der wässrigen Lösung (Verdünnung).

Die Konzentrationen der Calcium- und Sulfat-Ionen beeinflussen die Eigenschaften von Zementsuspensionen und die Wirkung von Fließmitteln maßgebend. Die sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein in Zement einstellenden Veränderungen der Calcium- und Sulfat-Ionenkonzentrationen sind teilweise unterschiedlich und in Teilen widersprüchlich beschrieben, da verschiedene Arten und unterschiedliche Gehalte an Hüttensanden bzw. Kalksteinen, verschiedene Klinker sowie unterschiedliche w/z-Werte den Ergebnissen vorangegangener Forschungsarbeiten zugrunde liegen. Dadurch ist eine systematische Auswertung der vorhandenen Ergebnisse nicht möglich. Dementsprechend sollten Einflüsse von verschiedenen Arten und unterschiedlichen Gehalten an Hüttensanden bzw. Kalksteinen in Zementen mit gleichem Klinker auf insbesondere die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der noch fließmittelfreien Suspensionen bestimmt werden, um Wechselwirkungen der Partikel und Hydratphasen von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen sowie deren Wechselwirkungen mit Fließmitteln systematisch analysieren zu können.

## **2.2 Wechselwirkungen in fließmittelfreien Zementsuspensionen**

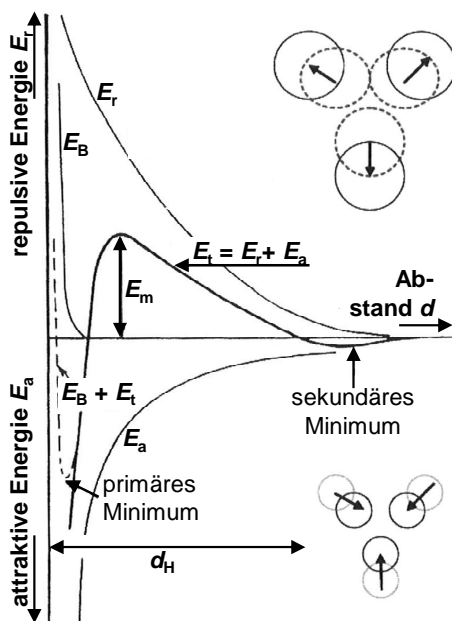
### **2.2.1 DLVO-Theorie und elektrochemische Doppelschicht**

Ohne die dispergierende Wirkung von Fließmitteln dominiert in Zementsuspensionen die anziehend wirkende Energie die abstoßende, sodass Partikel agglomerieren. Die Vorstellungen über die anziehend und abstoßend wirkenden Energien fußen auf der DLVO-Theorie. Die DLVO-Theorie ist nachfolgend kurz wiedergegeben, da sie auf Zementsuspensionen übertragbar ist [Fla2004a] und auch zum Verständnis der Wirkungsweisen von Fließmitteln bei-

trägt. Der Kenntnisstand zur DLVO-Theorie ist [Dör1994] und [Lau2016] entnommen, wenn nicht anders angegeben.

Die klassische DLVO-Theorie wurde von Derjagin und Landau sowie Verwey und Overbeek in den Jahren 1939 bis 1945 zur Stabilität lyophober, ungeschützter Kolloide auf Basis zwischenmolekularer Wechselwirkungen in verdünnten Dispersionen entwickelt. Kolloide sind Teilchen der Größe von 1 nm bis 500 nm. In [Shi2002] sind Teilchengrößen von 1 nm bis 1000 nm angegeben. Der Kontaktradius von Partikeln in Zementsuspensionen beträgt gemäß [Rou2010] rd. 500 nm und entspricht damit kolloider Größe. Die ersten Hydratphasen (Kapitel 2.1.3) sind mit bis zu rd. 500 nm kolloidal.

Gemäß der klassischen DLVO-Theorie agglomerieren Kolloide, die sich im Abstand  $d_H$  zueinander befinden, falls dort die anziehend, d. h. attraktiv, wirkende Energie  $E_a$  größer ist als die abstoßend, d. h. repulsiv, wirkende Energie  $E_r$ . In diesem Fall ist, wie **Bild 2-3** zeigt, die Summe aus der attraktiv wirkenden Energie (negatives Vorzeichen) und der repulsiv wirkenden Energie (positives Vorzeichen), d. h. die Gesamtwechselwirkungsenergie  $E_t$ , negativ.



**Bild 2-3**

Energie-Abstands-Funktion gemäß der DLVO-Theorie zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Kolloiden dispergiert in wässrigen Lösungen angelehnt an [Sac2009]; Kreise oben: Abstoßung infolge dicker diffuser Schichten bzw. geringer Elektrolytkonzentration der wässrigen Lösung (Kapitel 2.2.3); Kreise unten: Anziehung infolge dünner diffuser Schichten bzw. hoher Elektrolytkonzentration

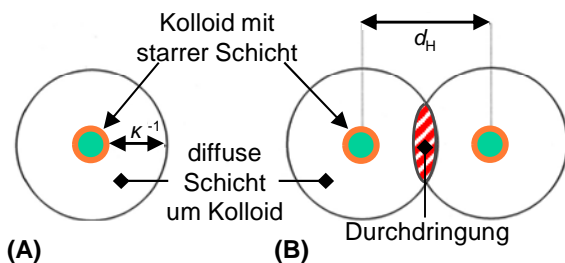
Die Energie  $E_a$  wirkt per definitionem anziehend. Sie basiert auf London-Kräften<sup>1</sup> zwischen induzierten Dipolen. Die London-Kräfte können abstoßend wirken, wenn die disperse Phase aus mindestens zwei festen Phasen besteht und die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase zwischen den Dielektrizitätskonstanten der festen Phasen liegt [Lag1997]. Die Abstoßungsenergie  $E_B$  nach Born<sup>II</sup> darf vernachlässigt werden [Mül1996]. Zwischen monodispersen Kolloiden wirkt die Energie  $E_r$  per definitionem abstoßend. Sie beruht auf elektrostatischen Kräften nach Coulomb ( $\rightarrow$  elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{es}$ ).

<sup>1</sup> Anziehend wirkende Kräfte zwischen polarisierbaren Molekülen nach F. W. London, die zur Gruppe der Anziehungskräfte nach J. D. van der Waals gehören.

<sup>II</sup> Die abstoßend wirkende Energie nach M. Born bildet sich, wenn sich zwei Kolloide einander so nahe kommen, dass sich die Elektronenwolken ihrer äußeren Atome zu überlappen beginnen.



Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{es}$  basiert auf sich durchdringenden Bereichen der elektrochemischen Doppelschichten, die Teilchen kolloider Größe in polaren Dispersionsmedien umgeben (**Bild 2-4 A**).



**Bild 2-4**

**A:** Kolloid mit elektrochemischer Doppelschicht (starre und diffuse Schicht) in polarem Dispersionsmedium; **B:** Durchdringung der diffusen Schichten von zwei Kolloiden im Abstand  $d_H$  als Ursache für elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{es}$  angelehnt an [Dör1994]; grün: Kolloid; orange: starre Schicht;  $\kappa^{-1}$ : Dicke der diffusen Schicht; rot: Durchdringungsbereich der diffusen Schichten

**Bild 2-4 B** zeigt, dass sich ab einem gewissen Abstand der Kolloide die äußeren Bereiche der diffusen Teile der elektrochemischen Doppelschichten durchdringen. Im Durchdringungsbe- reich erhöht sich die Konzentration der elektrischen Ladungen bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration außerhalb der Doppelschicht. Die elektrischen Ladungen weisen bei monodispersen Kolloiden gleiche Beträge und das gleiche Vorzeichen auf. Infolgedessen erzeugt der Konzentrationsunterschied einen osmotischen Druck und die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{es}$  wirkt abstoßend.

In Zementsuspensionen sind die Partikel sowie Hydratphasen chemisch-mineralogisch und granulometrisch polydispers (Kapitel 2.1.3). Dadurch bilden sich die Doppelschichten unterschiedlich aus und  $E_{es}$  wirkt anziehend [Ait1994, Fla2004a, Fla2004b, Gar1994]. Somit wirken sowohl  $E_a$  als auch  $E_r$  in fließmittelfreien Zementsuspensionen anziehend [Fla2004a] und die Partikel sind stets agglomeriert.

Aufgrund ihrer Additivität ist die klassische DLVO-Theorie um sog. Nicht-DLVO-Energien erweiterbar [Fla2004a, Hin1999]. Solche Energien können anziehend oder abstoßend wirken, wie bspw. die anziehend wirkenden Energien aus Ionenkorrelationskräften [Fla2004a, Lag1997, Mik2008] oder die abstoßend wirkenden aus adsorbierten Dispergiernitteln, zu denen Fließmittel zählen.

## 2.2.2 Grenzflächenladung

Zur Bildung der elektrochemischen Doppelschicht (Kapitel 2.2.1) muss die Grenzfläche der dispersen Phase geladen sein. Ist die disperse Phase ein Feststoff, ist deren Grenzfläche i. Allg. geladen, da den Atomen der Grenzfläche, bezogen auf das Innere, Reaktionspartner fehlen. Die Grenzflächenladung von Kolloiden ist hoch, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen groß ist. Geladene Grenzflächen entstehen gemäß [Wei1977] auch durch z. B. Fehler im Kristallgitter und/oder ungleichwertige Substitution von Gitterionen sowie Ionendissoziation und/oder Adsorption von (Fremd-)Ionen aus der flüssigen Phase. All dies liegt in Zementsuspensionen vor.

Grenzflächenladungen werden von polaren Flüssigkeiten ausgeglichen (Elektroneutralität des Systems). Handelt es sich bei der Flüssigkeit um Wasser, dissoziieren Wassermoleküle ( $H_2O$ ) in  $OH^-$  sowie  $H^+$  und bilden hydroxylierte kationische ( $\equiv Kat^{(+)}-OH^{(-)}$ ) sowie protonierte anioni-

sche ( $\equiv\text{An}^{(-)}\text{-H}^{(+)}$ ) Grenzflächenbereiche. Bezogen auf die flüssige Phase stellt sich das Grenzflächenpotenzial  $\psi_0$  ein [Lag1997]. In alkalischen Lösungen deprotonieren die Grenzflächen in  $\equiv\text{Kat-O}^-$  sowie  $\equiv\text{An}^-$  und  $\psi_0$  ist negativ [Lag1997].

Gemäß [Lag1997] sind die Grenzflächen von Metall(Me)-Oxiden, wie bspw.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dispergiert in Wasser, stets hydroxyliert ( $\equiv\text{Me}^{(+)}\text{-OH}^{(-)}$ ;  $\equiv\text{O}^{(-)}\text{-H}^{(+)}$ ) und deprotonieren in alkalischen Lösungen in  $\equiv\text{Me-O}^-$  sowie  $\equiv\text{O}^-$ . Der Ladungsnullpunkt von  $\text{SiO}_2$  liegt im Bereich von pH 2 bis 4, der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von pH 6 bis 9 und der von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von pH 7 bis 9 [Hei2014, Low2013, Sac2009]. Das Grenzflächenpotenzial von Metalloxiden in hochalkalischen Lösungen (pH > 10) ist folglich stark negativ. In den hochalkalischen Lösungen von Portlandzementsuspensionen (Kapitel 2.1.2) weisen die Grenzflächen der silikatischen und aluminatischen Klinkerphasen sowie die der Hydratphasen damit unterschiedlich stark negative Grenzflächenpotenziale auf [Mol2000, Low2013]. Dazu tragen Gitterfehler und/oder ungleichwertige Substitution von Gitterionen bei (vgl. [Wei1977]).

Bei unlöslichen Verbindungen hängt der jeweilige Ladungsnullpunkt nur vom pH-Wert der Lösung ab und entspricht dem isoelektrischen Punkt (IEP). Carbonatische Verbindungen, wie z. B. Kalkstein bzw. Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), sind in geringem Maße löslich [Eri2007] und der IEP wird von den gelösten bzw. resorbierten kristallbildenden Ionen  $\text{Ca}^{2+}$  sowie  $\text{CO}_3^{2-}$  bestimmt [AIM2017, Low2013]. Der pH-Wert und gelöstes  $\text{CO}_2$  bestimmen den IEP indirekt, da sie die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  beeinflussen [Eri2007, Eri2008]. Dies sowie die verschiedenen Modifikationen und Varietäten von  $\text{CaCO}_3$  zzgl. möglicher Gitterfehler ergeben den jeweiligen IEP im Bereich von pH 5,5 bis pH 11 [AIM2017]. Houst et al. geben den IEP von Calcit bei pH 9,6 an [Hou2005] und in [Sac2009] ist er mit pH 9,5 bis pH 11 angegeben.

### 2.2.3 BMD-Modell der elektrochemischen Doppelschicht und Potenzialverlauf

Das Modell von Bockris, Müller und Devanathan (BMD-Modell) ist ein jüngeres Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht um Teilchen kolloider Größe dispergiert in wässrigen Elektrolytlösungen. Das BMD-Modell ist in **Bild 2-5** dargestellt und mit dem zugehörigen Potenzialverlauf nachfolgend erläutert.

Gemäß Kapitel 2.2.2 ist das Grenzflächenpotenzial  $\psi_0$  der meisten Feststoffe in wässriger Lösung negativ. In **Bild 2-5 A** ist ersichtlich, dass sich an der negativ geladenen Grenzfläche stark orientierte Moleküle der flüssigen Phase in einer ersten und zweiten Wasser- bzw. Solvathülle anlagern sowie nicht mehr solvatisierte Anionen<sup>III</sup> spezifisch adsorbieren [Wei1977, Dör1994]. Dies sind gemäß [Lag1997] insbesondere Oxy-Anionen, wie z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{CO}_3^{2-}$ , deren Solvathüllen besonders dünn sind. Die nicht mehr solvatisierten Anionen und die Moleküle der flüssigen Phase bilden die innere Helmholtz-Schicht (**Bild 2-5 A**). Infolge der spezifischen Anionenadsorption ist das Potenzial der inneren Helmholtz-Schicht  $\psi_i$  stärker negativ als  $\psi_0$  (**Bild 2-5 B**).

<sup>III</sup> Die Radien von Anionen sind größer als die von Kationen und so sind deren Solvathüllen dünner [Mül1996]. Solvatisierte Anionen sind daher kleiner als solvatisierte Kationen und können somit Grenzflächen näherkommen. Trotz ggf. elektrostatischer Abstoßung aus negativ geladenen Grenzflächen werden sie aufgrund der bei geringen Abständen dominierenden Van-der-Waals-Kräften stärker von Grenzflächen angezogen. Infolge der Anziehung verlieren die Anionen ihre Solvathüllen, kommen den Grenzflächen besonders nahe und werden fest gebunden.

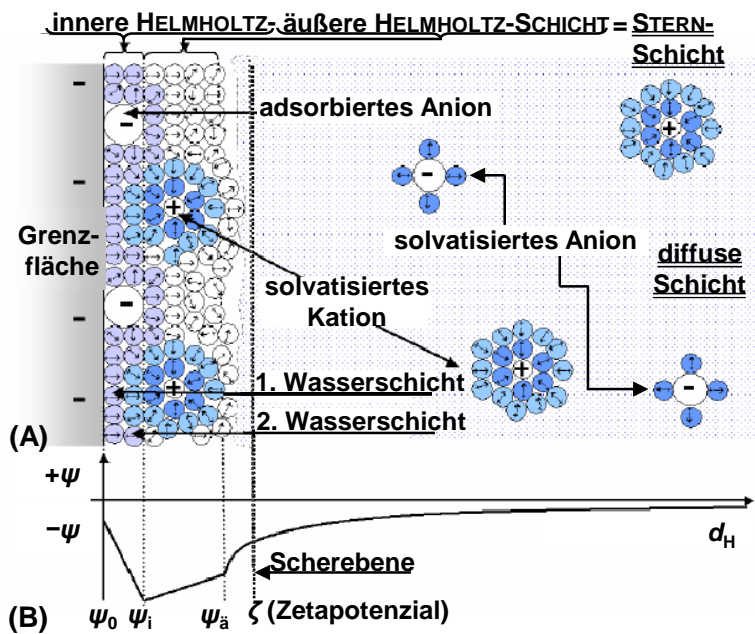


Bild 2-5

BMD-Modell der elektrochemischen Doppelschicht um ein Kolloid in wässriger Lösung (A) und zugehöriger Potenzialverlauf (B) aus [Sac2009]

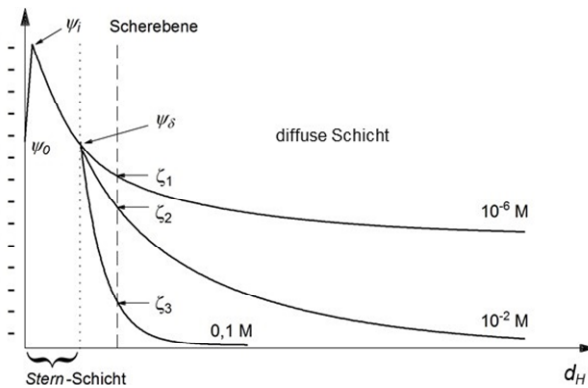
An die innere Helmholtz-Schicht schließt sich die äußere Helmholtz-Schicht an (Bild 2-5 A). In dieser befinden sich weniger stark orientierte Moleküle der flüssigen Phase und elektrostatisch adsorbierte, solvatisierte Gegenionen. Bei negativem  $\psi_i$  sind dies zunächst die mehrwertigen Kationen, wie bspw.  $\text{Ca}^{2+}$  [Mol2000]. Abhängig von der Konzentration, Wertigkeit bzw. Ladungsdichte und dem Platzbedarf der Ionen sowie deren Art (spezifisch adsorbierend, potenzialbestimmend oder indifferent) stellt sich gemäß [Mül1996] ein weniger negatives (Bild 2-5 B) oder positives Potenzial der äußeren Helmholtz-Schicht  $\psi_a$  ein. Die hohen Konzentrationen an insbesondere mehrwertigen Ionen der wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen (vgl. Bild 2-1) führen so meist zu geringen Potenzialen der äußeren Helmholtz-Schicht, die zudem in Vorzeichen und Betrag unterschiedlich sind (chemisch-mineralogische sowie granulometrische Polydispersität der Zementpartikel und Hydratphasen, Kapitel 2.2.1).

Die Helmholtz-Schichten sind nur wenige Ångström (1 Ångström = 0,1 nm) dünn. Sie bilden den ersten Teil der elektrochemischen Doppelschicht. Dieser wird auch Stern-Schicht oder starre Schicht genannt, da die Ionen und Moleküle fest an der Grenzfläche gebunden sind. Das Potenzial der äußeren Helmholtz-Schicht wird auch als Stern-Potenzial  $\psi_s$  bezeichnet. Es ist maßgebend für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{es}$ . Da das Stern-Potenzial nicht gemessen werden kann, wird meist das experimentell bestimmbare Zetapotenzial  $\zeta$  (Kapitel 2.2.4) verwendet. Gemäß [Mol2000] ist das Stern-Potenzial auch maßgebend für Wechselwirkungen mit Fließmittelwerkstoffen, die gemäß [Pla2005] an der Stern-Schicht mittels elektrostatischer Anziehung physikalisch adsorbieren (Elektro- bzw. Physisorption).

Die Kompensation des Stern-Potenzials erfolgt im zweiten Teil der elektrochemischen Doppelschicht. Dieser Teil besteht aus Molekülen der flüssigen Phase sowie solvatisierten Anionen und Kationen (Bild 2-5 A). Die Ionen und Moleküle sind nicht fest gebunden, sondern unterliegen der Diffusion. Daher wird der zweite Teil der elektrochemischen Doppelschicht auch diffuse Schicht genannt. Die Ausdehnung der diffusen Schicht ist unendlich, da sich mit steigendem Abstand von der Stern-Schicht und infolgedessen sinkender elektrostatischer Anziehung die Konzentration der Gegenionen exponentiell verringert (und die der Coionen expo-

nentiell erhöht). Als Maß für die Dicke der diffusen Schicht wird die Debye-Länge  $\kappa^{-1}$  verwendet [Mül1996].

Die Debye-Länge verkürzt sich mit steigender Ionenstärke der flüssigen Phase. Die Ionenstärke erhöht sich mit steigender Konzentration an insbesondere mehrwertigen Gegenionen, da zur Kompensation des gleichen Potentials weniger mehrwertige als einwertige Gegenionen erforderlich sind. Mit steigender Ionenstärke und sich daher verkürzender Debye-Länge verstärkt sich der Potenzialabfall in der diffusen Schicht (**Bild 2-6**).



**Bild 2-6**

Einfluss der Elektrolytkonzentration bzw. Ionenstärke in mol/L (M) auf den Potenzialverlauf in der diffusen Schicht aus [Maz2013]; für Symbolik s. Text zu **Bild 2-5**

Die diffusen Schichten um Partikel und Hydratphasen sind infolge der hohen Ionenstärken in Zementsuspensionen relativ dünn. Unter Verwendung der in **Bild 2-1 A** dargestellten Ionenkonzentrationen der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension zum Untersuchungszeitpunkt von etwa 5 min Hydratation berechnet sich die Ionenstärke  $I$  zu 0,32 mol/L (**Gleichung 2-1**).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i * z_i^2$$

**Gleichung 2-1**

Mit  $I$  als Ionenstärke in mol/L,  $c_i$  als Konzentration des Ions  $i$  in mol/L und  $z_i$  als Wertigkeit des Ions  $i$ .

Die „Dicke“ der diffusen Schicht berechnet sich mit **Gleichung 2-2** zu  $\kappa^{-1} = 0,53$  nm.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 * 10^3 N_A e^2 I}}$$

**Gleichung 2-2**

Mit  $\kappa^{-1}$  als Dicke der diffusen Schicht in nm,  $\epsilon_0$  als elektrischer Feldkonstante,  $\epsilon_r$  als Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase in  $\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $k_B$  als Boltzmann-Konstante,  $T$  als absolute Temperatur in K,  $N_A$  als Avogadro-Konstante,  $e$  als Elementarladung und  $I$  als Ionenstärke in mol/L gemäß **Gleichung 2-1**.

**Gleichung 2-2** gilt für ideale Elektrolytlösungen, d. h. sie sind stark verdünnt und symmetrisch. Mit einem symmetrischen und nicht ganzzahligen Elektrolyten kann **Gleichung 2-2** gemäß [Fla2003b] für die nicht idealen wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen angewendet werden. In [Fla2003b] sind entsprechend 0,67 nm für die Dicke der diffusen Schicht um die Partikel und Hydratphasen einer Portlandzementsuspension angegeben. Dieser Wert passt zu den mit **Gleichung 2-2** berechneten 0,53 nm (s. o.). Solch dünne diffuse Schichten von klei-

ner 1 nm verstärken die infolge der niedrigen Stern-Potenziale geringen elektrostatischen Wechselwirkungsenergien in Zementsuspensionen nicht wesentlich und die Partikel bleiben agglomeriert.

#### 2.2.4 Zetapotenzial

Das zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie  $E_{es}$  erforderliche und für Fließmittelwechselwirkungen maßgebende Stern-Potenzial ist nicht messbar. Anstelle dessen wird das indirekt bestimmbare Zetapotenzial (s. **Bild 2-6**) verwendet. Gemäß [Wei1977] ist es ein Maß für die nach außen wirksame Ladung von Kolloiden in elektrolytischer Umgebung. Somit ist das Zetapotenzial keine Materialkonstante, sondern von den Eigenschaften der Partikelgrenzflächen und der ionischen Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängig.

Das Zetapotenzial ist ein elektrokinetisches Potenzial. Daher kann es aus z. B. der elektrophoretischen Beweglichkeit (Mobilität) berechnet werden. Berechnungsformeln, die Theorie zur elektrophoretischen Mobilität bzw. zum Zetapotenzial verdünnter Dispersionen und Messmethoden sind in Lehrbüchern, wie bspw. [Dör1994] und [Lau2016], sowie in Büchern der Anwendungstechnik, wie z. B. [Lag1997] und [Mül1996], beschrieben. Unterschiedliche Messmethoden können verschiedene Zetapotenziale ein und desselben Stoffs ergeben (vgl. [Sal2012]). Daher sollten Zetapotenziale immer mit einer möglichst vollständigen Beschreibung der Methodik und der Versuchsbedingungen sowie der Eigenschaften der festen und flüssigen Phasen angegeben werden.

Um die elektrokinetische Mobilität zu bestimmen, müssen sich die feste Phase und die flüssige relativ zueinander bewegen. Infolge der relativen Bewegung schert die diffuse Schicht ab. In der Scherebene (vgl. **Bild 2-6**) ist das Teilchen nicht mehr neutral. Der sich dort einstellende Potentialsprung ist das elektrokinetische Potenzial bzw. Zetapotenzial. Ist die Relativbewegung so stark, dass die diffuse Schicht am Übergang zur starren Schicht abschert, ist der Betrag des Zetapotenzials nur geringfügig kleiner als der des Stern-Potenzials. Der Fehler verkleinert sich mit sich verringerndem Potenzialabfall in der diffusen Schicht durch geringere Ionenstärken (**Bild 2-6**).

Den Theorien der *elektrokinetischen Mobilität* folgend wurden Zetapotenziale an (stark) verdünnten Suspensionen mit entsprechend begrenztem Größtkorn, sog. veränderten Systemen, umfangreich bestimmt. Messergebnisse sind bspw. in [Low2013] sowie in [Zin2008b] tabelliert. Die Wasser/Feststoff(w/f)-Verhältnisse dieser Systeme betragen von z. B. 50 [Are2018] bis 10 000 [Gar1994] und das Größtkorn war auf bspw. 20  $\mu\text{m}$  [Pal2009] oder 3  $\mu\text{m}$  [Gar1994] begrenzt. Zum Vergleich: die w/f-Verhältnisse praxisüblich konzentrierter Zementsuspensionen liegen mit rd. 0,5 mindestens um den Faktor Einhundert darunter und das Größtkorn mit bis zu rd. 125  $\mu\text{m}$  mindestens um das rd. Sechsfache darüber. Aufgrund von insbesondere dem Einfluss des Feststoffgehalts der Zementsuspension auf die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung (Kapitel 2.1.2) und deren Einflüsse auf die elektrochemische Doppelschicht (Kapitel 2.2.3) sollten Zetapotenziale an nicht bzw. möglichst wenig veränderten Systemen bestimmt werden (vgl. [Bla2003, Pla2005, Zin2008b]).

Zetapotenziale unveränderter Systeme, d. h. von Zementsuspensionen in Originalkonzentration, können mittels der Theorie der *elektroakustischen Mobilität* bestimmt werden [Gre2003,

Hin2000]. Die elektroakustische Theorie unterscheidet zwei Analogien [Lag1997, Lau2016]: die elektrokinetische Schallamplitude (engl.: *electrokinetic sonic amplitude*, ESA) und das kolloide Vibrationspotenzial (engl.: *colloid vibration potenial*, CVP) bzw. den kolloiden Vibrationsstrom (engl.: *colloid vibration current*, CVI). Vom Verfasser der vorliegenden Arbeit wurde ein Messgerät basierend auf dem CVI-Effekt verwendet (Kapitel 4.3.8). Nach [Low2013] entsprechen mittels Elektroakustik bestimmte Zetapotenziale den Stern-Potenzialen.

## 2.2.5 Zetapotenziale zementärer Suspensionen

### 2.2.5.1 Anwendbarkeit des BMD-Modells

Gemäß NÄGELE kann das BMD-Modell (Kapitel 2.2.3) auf hydratisierende Zementsuspensionen angewendet werden, wenn die Prä-Induktionsperiode beendet ist bzw. in der Induktionsperiode die Reaktionen nahezu im Gleichgewicht ablaufen [Näg1985, Näg1987a]. Dann gilt das Modell sowohl für Suspensionen mit Portlandzement als auch für Suspensionen mit z. B. hüttensandhaltigem Zement [Näg1985, Näg1986, Näg1989].

### 2.2.5.2 Veränderte Systeme

In verdünnten Suspensionen werden die Zetapotenziale von  $C_3S$ , *Alit*, *Klinker* und (synthetisierten) *C-S-H-Phasen* von den Konzentrationen und Wertigkeiten bzw. Ladungsdichten aus den Grenzflächen gelöster und resorbierter oder bereits in der flüssigen Phase enthaltener bzw. zugegebener potenzialbestimmender, spezifisch adsorbierender oder indifferenter Ionen bestimmt [Are2018, Gar1994, Nac1998, Via2001, Yos2002, Zin2008b]. Entsprechendes gilt für  $C_3A$ , *Aluminat* und (synthetisierte) *Aft-Phasen* [Are2018, Spi1978, Spi1979, Yos2002, Zin2008b]. Das Zetapotenzial wasserreicher Suspensionen ( $w/f$ -Verhältnis  $\approx 400$ ) mit bspw.  $C_3S$  oder  $C_3A$  veränderte sich innerhalb des Untersuchungszeitraums bis 100 min nach Wasserzugabe meist nur geringfügig [Yos2002]. Gemäß [Nac1998] ist  $Ca^{2+}$  ein potenzialbestimmendes Ion und  $SO_4^{2-}$  adsorbiert spezifisch. Hingegen sind gemäß [Zin2008b]  $Ca^{2+}$  und  $SO_4^{2-}$  potenzialbestimmende Ionen für sowohl die aluminatischen als auch die silikatischen Klinkerphasen und deren Hydrate.

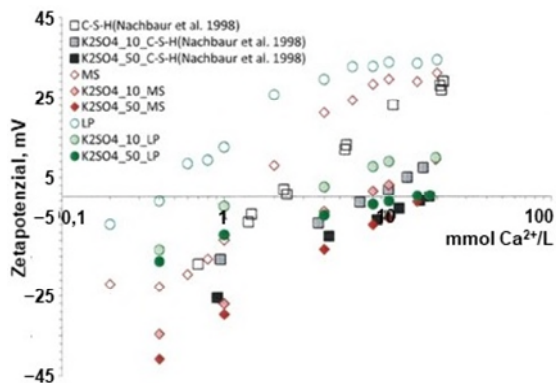
Übereinstimmend mit den in Kapitel 2.2.3 dargelegten Mechanismen führen steigende Konzentrationen an  $OH^-$  zu stärker negativen Zetapotenzialen verdünnter Suspensionen mit *Portland-*, *Portlandhütten-* oder *Hochofenzementen* [Näg1986, Näg1989]. Negative Zetapotenziale werden infolge steigender Konzentrationen an mehrwertigen Kationen, wie bspw.  $Ca^{2+}$ , verringert oder es stellen sich positive Werte ein [Nac1998, Näg1987b, Näg1988, Näg1989]. Diese werden durch mehrwertige Anionen, wie z. B.  $SO_4^{2-}$ , verringert oder es ergeben sich negative Zetapotenziale [Näg1987b, Näg1988, Näg1989].

Zetapotenziale von Portland-, Portlandhütten- und Hochofenzementen mit auf rd. 20  $\mu m$  begrenztem Größtkorn in verdünnten Suspensionen ( $w/z$ -Wert  $\approx 5,3$ ) sind in [Pal2009] angegeben. Der Portlandzement sowie die Hochofenzemente CEM III/A und CEM III/B waren im Handel erhältlich. Handelsübliche Zemente sind auf eine möglichst gleichmäßige Leistungsfähigkeit abgestimmt und unterscheiden sich deshalb meist in mehr als einem Parameter. Die Portlandhüttenzemente wurden durch Mischen des Portlandzements mit einem Hüttensand im Labor hergestellt. Mit auf 75 M.-% steigendem Hüttensandgehalt in den insgesamt als unter-

schiedlich zu bezeichnenden Zementen erhöhte sich das schwach positive Zetapotenzial tendenziell geringfügig von +0,2 mV auf +1,3 mV. Das Zetapotenzial des Hüttensands, dispergiert in entionisiertem Wasser, betrug -2,7 mV. Die Autoren von [Pal2009] erklären die Veränderung des Zetapotenzials mit einer möglicherweise veränderten Zusammensetzung der elektrochemischen Doppelschicht abhängig vom Hüttensandgehalt im Zement. Die die elektrochemischen Doppelschichten wesentlich bestimmenden ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen wurde nicht analysiert. Einflüsse verschiedener Hüttensande wurden nicht untersucht.

Um Kenntnisse über Einflüsse weiterer Hauptbestandteile in Zement auf die Agglomerationsneigung der Partikel zu erlangen, wurden Zetapotenziale von u. a. *Hüttensand* [Ela2009] sowie *Kalkstein* oder *Calcit* [Dal2015a, Mik2008, Ouy2017], dispergiert in wässriger Lösung, ermittelt. Auch die Zetapotenziale dieser Stoffe hingen vom pH-Wert sowie von der Art, Menge und Ladungsdichte der als Salz zugegebenen Ionen und der Zugabereihenfolge ab (vgl. [Näg1986, Näg1987b]). Die Zugabe kristallbildender, d. h. potenzialbestimmender, Ionen beeinflusste das Zetapotenzial maßgebend [Eri2008].

Das Zetapotenzial von Kalkstein (und das von C-S-H-Phasen) wurde mit steigender Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  der wässrigen Lösung stets positiv (**Bild 2-7**).



**Bild 2-7**

Zetapotenzial von Kalksteinmehl (LP), C-S-H und Feinstsand (MS) ohne oder mit 10 bzw. 50 mmol/L Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4_{10}$  bzw.  $\text{K}_2\text{SO}_4_{50}$ ) abhängig von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der flüssigen Phase eingestellt durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus [Ouy2017]

**Bild 2-7** zeigt, dass sich mit steigender Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$  der IEP zu höheren  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen verschob. In den zugrunde liegenden Untersuchungen wurden keine Filtrate der wässrigen Lösungen von Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen verwendet. Durch die Verwendung entsprechender Filtrate, d. h. von realen Dispersionsmedien, könnten die wirklichen ionischen Umgebungen von Hüttensand bzw. Kalkstein in hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen nachgestellt und so Erkenntnisse über die tatsächlichen Agglomerationsneigungen sowie auch zu Fließmittelwechselwirkungen erlangt werden.

### 2.2.5.3 Unveränderte Systeme

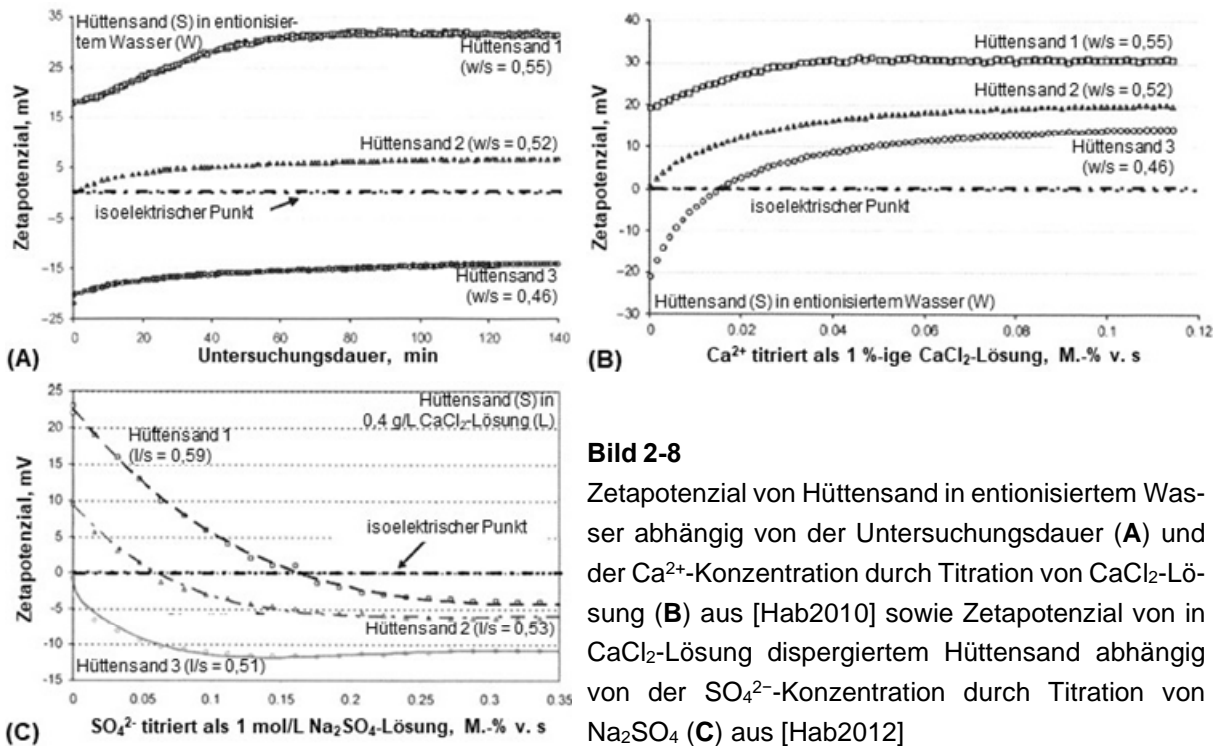
#### *Zementsuspensionen*

Abhängig von der Zementart, der Zementfestigkeitsklasse und dem w/z-Wert konzentrierter Suspensionen ergaben sich positive oder negative Zetapotenziale, die im Untersuchungszeitraum bis eine Stunde Hydratation gleich blieben [Bla2003]. Das Zetapotenzial von Ettringit in wässriger Calciumaluminatsulfat-Lösung ist gemäß [Pla2007] schwach positiv.

### Suspensionen mit Hüttensandmehl

Hüttensand deprotoniert in Wasser [Hab2010]. Bei einem w/f-Verhältnis von 0,45 wurde in [Ric2009] ein schwach positives Zetapotenzial (+5 mV) für einen Hüttensand und für einen anderen ein deutlich negatives (-30 mV) bestimmt. Das Zetapotenzial war jeweils stark negativ (-20 mV), wenn die Hüttensande dispergiert in der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension vermessen wurden [Ric2009].

Abhängig von der Konzentration und Ladungsdichte der aus der Hüttensandgrenzfläche gelösten und resorbierten Ionen sowie der Untersuchungsdauer ergeben sich gemäß [Hab2010] negative oder positive Zetapotenziale von Hüttensanden dispergiert in Wasser (**Bild 2-8 A**).



**Bild 2-8**

Zetapotenzial von Hüttensand in entionisiertem Wasser abhängig von der Untersuchungsdauer (**A**) und der Ca<sup>2+</sup>-Konzentration durch Titration von CaCl<sub>2</sub>-Lösung (**B**) aus [Hab2010] sowie Zetapotenzial von in CaCl<sub>2</sub>-Lösung dispergiertem Hüttensand abhängig von der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration durch Titration von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**C**) aus [Hab2012]

Nach Titration von gelöstem Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>) verringerte sich das negative Zetapotenzial oder es stellten sich positive Werte ein, da Ca<sup>2+</sup> an den deprotonierten Hüttensandgrenzflächen adsorbierte (**Bild 2-8 B**). Aufgrund von adsorbiertem Ca<sup>2+</sup> soll gemäß [Hab2010] und [Sas2011] Hüttensand in Beton stets ein stark positives Zetapotenzial aufweisen.

**Bild 2-8 C** zeigt, dass sich das in CaCl<sub>2</sub>-Lösung positive Zetapotenzial von Hüttensand verringert oder das Vorzeichen wechselt, wenn SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nach Titration von gelöstem Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) adsorbierte. Aufgrund dieser Befunde veränderten die Autoren von [Hab2010] ihr Modell zum Zetapotenzial von Hüttensand in [Hab2012] um den Einfluss der in Zement stets enthaltenen löslichen Sulfatverbindungen dahingehend, dass infolge der Adsorption von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Hüttensand in Beton immer ein negatives Zetapotenzial aufweisen soll. Diese These wurde in [Hab2012] weder in Zementsuspensionen noch in Beton geprüft.

In [Hab2015] ist ersichtlich, dass sich das schwach negative Zetapotenzial von Portlandzement bei 30 M.-% Hüttensand in Portlandhüttenzement verringerte und bei 70 M.-% Hüttensand in Hochofenzement schwach positiv war. Aus [Hab2015] geht auch hervor, dass der jeweils eingesetzte Hüttensand mit steigendem Gehalt im Zement zunehmend das Zetapoten-



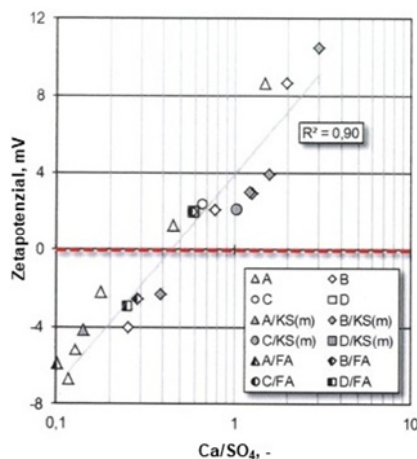
zial bestimmte. Die Ergebnisse aus [Hab2015] und die in [Pal2009] (Kapitel 2.2.5.2) dargestellten sowie die Erkenntnisse zur ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen (Kapitel 2.1.2) verbunden mit denen zum Einfluss der wässrigen Lösung auf die elektrochemische Doppelschicht (Kapitel 2.2.3) legen nahe, dass reale Zetapotenziale von Zementbestandteilen nur im Filtrat der wässrigen Lösung der jeweiligen Zementsuspension bestimmt werden können.

### Suspensionen mit Kalksteinmehl

Das Zetapotenzial von *reinem Kalkstein* bzw. *Calcit*, dispergiert in entionisiertem Wasser, ist infolge von aus den Grenzflächen gelöstem und resorbiertem  $\text{Ca}^{2+}$  sowie der geringen Ionenstärke der wässrigen Lösung stark positiv [Hab2013, Low2017, Pla2006, Ric2009, Sac2008]. In [Ric2009] sind +27 mV und in [Sac2008] +20 mV angegeben.

Der Betrag des Zetapotenzials verringert sich mit steigender Konzentration an  $\text{OH}^-$  und das Zetapotenzial wechselt das Vorzeichen (von +20 mV auf -12 mV in [Sac2008]), da die Anzahl der deprotonierten Grenzflächenbereiche steigt (vgl. Kapitel 2.2.5.2), sich die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration verringert und sich die Ionenstärke erhöht. Negativere Zetapotenziale ergeben sich durch steigende Konzentrationen an Salzen mehrwertiger Oxy-Anionen, wie z. B.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{PO}_4^{3-}$ . In [Pla2006] sind Zetapotenziale bis rd. -55 mV angegeben. Dispergiert in der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension wurden -8 mV ermittelt [Ric2009]. Steigende Konzentrationen an Salzen mehrwertiger Kationen, wie bspw.  $\text{Ca}^{2+}$ , verringern negative Zetapotenziale oder führen zu positiven (von -12 mV auf +36 mV in [Sac2008], vgl. Kapitel 2.2.5.2).

Wurden die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  auf die an  $\text{SO}_4^{2-}$  bezogen dargestellt, lagen die Zetapotenziale unterschiedlicher Portlandzemente sowie verschiedener Portlandzement-Zusatzstoff-Gemische auf einer Hauptkurve und der IEP bei  $\text{Ca}/\text{SO}_4 \approx 0,4$  bis 0,5 (**Bild 2-9**).



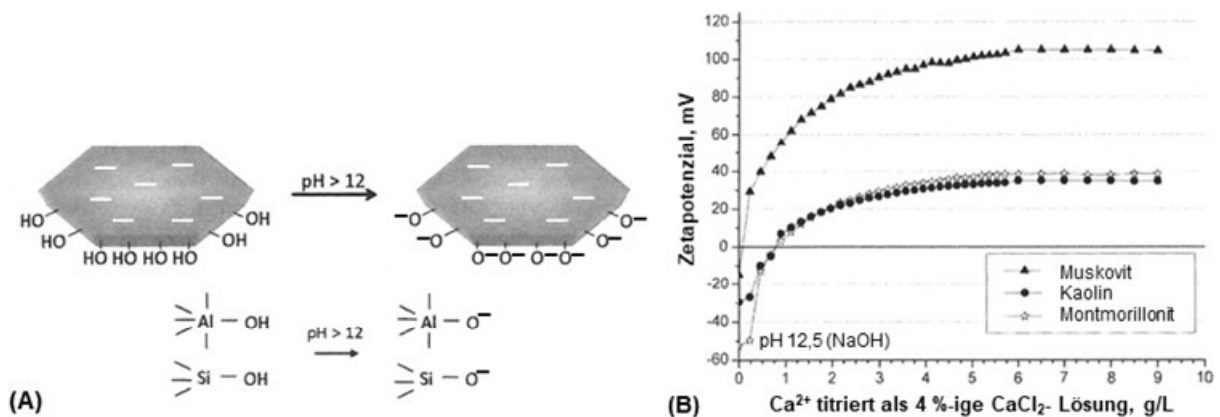
**Bild 2-9**

Zetapotenziale von Portlandzementen „A“ bis „D“ sowie von Gemischen aus jeweils 50 Vol.-% eines dieser Zemente mit 50 Vol.-% mittelfeinem Kalksteinmehl (KS(m)) oder Flugasche (FA) abhängig vom  $\text{Ca}/\text{SO}_4$ -Verhältnis der wässrigen Lösung bei unterschiedlichen w/z-Werten der Suspensionen aus [Low2013]

Daher sind gemäß LOWKE die Calcium- und Sulfat-Ionen auch in konzentrierten Suspensionen potenzialbestimmend [Low2013]. Nach [AIM2017] sind die Sulfat-Ionen nur indirekt potenzialbestimmend, da sie die Konzentrationen der Calcium-Ionen beeinflussen (vgl. Kapitel 2.1.2).

In Wasser können *mergelige Kalksteine* negative Zetapotenziale aufweisen [AIM2017]. Für einen mergeligen Kalkstein, dispergiert in entionisiertem Wasser (Lösung/Feststoff-Verhältnis 0,45), bestimmte RICKERT -35 mV und -33 mV bei Verwendung von wässriger Lösung einer Portlandzementsuspension als Dispersionsmedium [Ric2009].

Mergelige Kalksteine bestehen aus Calciumcarbonat und aluminosilikatischen Verbindungen (Tonminerale). Manche Tonminerale (2:1-Schichtsilikate) weisen infolge von z. B. ungleichwertiger Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch bspw.  $\text{Al}^{3+}$  und/oder von  $\text{Al}^{3+}$  durch z. B.  $\text{Mg}^{2+}$  negativ geladene Flächen auf [Jas1993]. Die Silanol- und Aluminol-Gruppen der Ränder von Tonmineralen liegen in alkalischer Lösung deprotoniert vor [Jas1993, Ng2012]. Durch die in alkalischer Lösung negativ geladenen Ränder sowie die ggf. negativ geladenen Flächen (**Bild 2-10 A**) ergeben sich negative bis stark negative Zetapotenziale von Tonmineralen in entsprechenden Suspensionen.



**Bild 2-10** **A:** schematische Darstellung der Ladungsverteilung und Deprotonierung der OH<sup>-</sup>-Gruppen entlang der Ränder eines Tonmineralplättchens (Montmorillonit) bei pH-Werten > 12 aus [Ng2012]; **B:** Zetapotenziale von hochalkalischen (pH 12,5) Montmorillonit-, Kaolin- oder Muskovit-Suspensionen abhängig von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration durch Titration von  $\text{CaCl}_2$  aus [Lei2014]

An den negativen Ladungen können mehrwertige Kationen, wie bspw.  $\text{Ca}^{2+}$ , adsorbieren, so dass in Zementsuspensionen die Zetapotenziale von Tonmineralen gemäß [Ng2012] und [Lei2014] stark positiv sind (**Bild 2-10 B**). Hinzu kommt die Fähigkeit verschiedener Tonminerale zur Interkalation von Ionen und Wassermolekülen sowie organischen Verbindungen und Makromolekülen unterschiedlicher Art in die Zwischenschichten der Aluminosilikatebenen des Kristallgitters [Jas1993].

## 2.2.6 Schlussfolgerungen

Wechselwirkungen der Partikel und Hydratphasen in Zementsuspensionen können mit der DLVO-Theorie sowie dem BMD-Modell der elektrochemischen Doppelschicht beschrieben werden. Die diffusen Teile der elektrochemischen Doppelschichten von Suspensionen mit Portlandzement sind infolge der hohen Konzentrationen an insbesondere mehrwertigen Ionen der hochalkalischen wässrigen Lösungen sehr dünn und die geringen Potenziale der Sternschichten in Vorzeichen sowie Betrag unterschiedlich. Daher sind die Wechselwirkungsenergien anziehend und Partikel agglomerieren. Sowohl das Stern-Potenzial als auch die „Dicke“ der diffusen Schicht werden von der ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung bestimmt. Calcium-Ionen werden als potenzialbestimmend und Sulfat-Ionen als potenzialbestimmend oder spezifisch adsorbierend angesehen.

Zetapotenziale wurden vorrangig an im Handel erhältlichen hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen, die sich in mehr als einem Parameter unterscheiden, und/oder an veränderten Sys-

temen bestimmt. Die aus solchen Untersuchungen erlangten Erkenntnisse sind nicht übergreifend gültig. Für mechanistische Untersuchungen zu Zetapotenzialen von Hüttensand- bzw. Kalksteinmehlen in entsprechenden Zementen wurden Dispersionsmedien verwendet, deren ionische Zusammensetzungen die der wässrigen Lösungen von realen hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen nicht widerspiegeln. Dadurch ist eine systematische Auswertung der bislang vorhandenen Ergebnisse nur bedingt möglich.

Zur systematischen Beschreibung der Wechselwirkungen in hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen sowie der Wechselwirkungen der Zementpartikel und Hydratphasen mit Fließmitteln sollten Zetapotenziale und diffuse Schichtdicken an unveränderten Systemen mit systematischer Variation eines Parameters, wie bspw. der Art oder des Gehalts an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement, bestimmt werden. Für mechanistische Untersuchungen sollten Dispersionsmedien verwendet werden, die die ionischen Umgebungen der Hüttensande bzw. Kalksteine in der jeweiligen Zementsuspension nachstellen.

## **2.3 Partikeldispersierung in Zementsuspensionen durch Fließmittel**

### **2.3.1 Fließfähigkeit und Dispersiermittel**

Gemäß Kapitel 2.2.1 dominieren in fließmittelfreien Zementsuspensionen die anziehend wirkenden Energien die abstoßenden, sodass Partikel spätestens unmittelbar nach Mischende [Ait1994, Fla2004a, Spa1995a] zu voluminösen Flocken [Tag1993] agglomerieren. Die Flocken bauen in konzentrierten Zementsuspensionen mit üblichen w/z-Werten im Bereich von rd. 0,5 bzw. einem Feststoffanteil von rd. 40 Vol.-% ein Netzwerk auf, d. h. sie bilden eine innere Struktur, die Scherkräfte elastisch aufnehmen kann [Fla2004a, Rou2010]. Es entsteht eine Fließgrenze [Spa2000]. Je höher die Fließgrenze ist, desto geringer ist die Fließfähigkeit der Suspension. Der in die Flockenstruktur eingeschlossene Teil der wässrigen Lösung trägt nicht zur Fließfähigkeit bei [Ait1994].

Die Fließfähigkeit von Zementsuspensionen wird durch den in und an Hydratphasen (Kapitel 2.1.3) gebundenen Teil der wässrigen Lösung sowie durch die infolge der Hydratation aufgeraute und deutlich vergrößerte Feststoffgrenzfläche weiter verringert. Durch Umkristallisation und Längenwachstum der Hydratphasen in der Induktionsperiode verringert sich die Fließfähigkeit langsam weiter [Bea2019, Hol2003, Man2019, Rou2012, Zin2008a, Zin2008b].

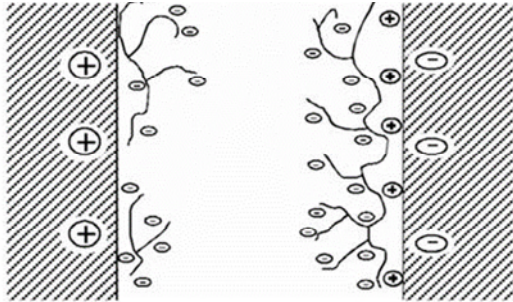
Damit konzentrierte Zementsuspensionen fließen, müssen organische Dispersiermittel zugesetzt werden. Sie werden in der Betontechnologie als Betonverflüssiger bzw. Fließmittel bezeichnet. Die Wirkstoffe von Fließmitteln<sup>IV</sup> im Sinn der vorliegenden Arbeit sind adsorbierende Makromoleküle. Adsorbiert dispergieren sie Partikel mittels elektrostatischer und/oder sterischer Abstoßung. Beide Wirkungsweisen sowie allgemeine Einflüsse auf die Wirksamkeit und Dauer der dispergierenden Wirkung sind nachfolgend erklärt.

---

<sup>IV</sup> Fließmittel wird als Synonym für dispergierend wirkende Betonzusatzmittel der Wirkungsgruppen „Betonverflüssiger“ und „Fließmittel“ verwendet, da die gleichen Wirkstoffe grundsätzlich in beiden Zusatzmittelarten in unterschiedlichen Qualitäten und/oder Konzentrationen vorkommen können.

### 2.3.2 Elektrostatische Abstoßung

Die Partikeldispersierung durch elektrostatische Abstoßung erfolgt mit Makromolekülen, die in den hochalkalischen wässrigen Lösungen der Zementsuspensionen stark negativ geladen sind. Ein Beispiel für vorrangig elektrostatisch wirkende Makromoleküle sind Polynaphthalinsulfonate (Kapitel 2.5.1). Sie adsorbieren mittels der negativen Ladungen gemäß [Spa1995a] bevorzugt an positiv geladenen Bereichen der Partikel- und Hydratphasengrenzschichten (**Bild 2-11**).



**Bild 2-11**

Dispersierung von Partikeln mittels elektrostatischer Abstoßung durch negativ geladene Makromoleküle aus [Ait2008]

Durch die Adsorption gleichen elektrostatisch wirkende Makromoleküle positive Ladungen aus und erhöhen die negativen deutlich [Ait1994, Bla2003, Col2005, DBC2007, Gar1994, Spa1995a]. Bei den chemisch-mineralogisch und granulometrisch polydispersen Zementen weisen auch Grenzschichten mit negativer Gesamtladung positiv geladene Bereiche auf [Hou2005].

An der Adsorptionsstelle wird das Stern-Potenzial (**Bild 2-5**) negativer. Um das negativere Stern-Potenzial auszugleichen, erhöht sich die Anzahl der Gegenionen und/oder Wassermoleküle in der diffusen Schicht. Dadurch entsteht ein osmotischer Druck (Kapitel 2.2.1), wodurch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie dort abstoßend wirkt [Ait1994, Fla1999]. Die insgesamt noch anziehend wirkende elektrostatische Energie verringert sich mit steigender Adsorption der Makromoleküle. Ab einer bestimmten Menge adsorbierter Makromoleküle wirkt die elektrostatische Energie dann insgesamt abstoßend und es baut sich eine Energiebarriere ( $E_m$  in **Bild 2-3 B**) auf.

Mit der sich aufbauenden Energiebarriere verringert sich die Stärke der geflochtenen Struktur (Kapitel 2.3.1), werden die Partikel beweglicher und steigt die Fließfähigkeit der Suspension [Spa2000]. Der vor der Adsorption rheologisch unwirksam in die Flocken eingeschlossene Teil der wässrigen Lösung wird frei und trägt zur Fließfähigkeit bei [Ait1994, Spa1995a].

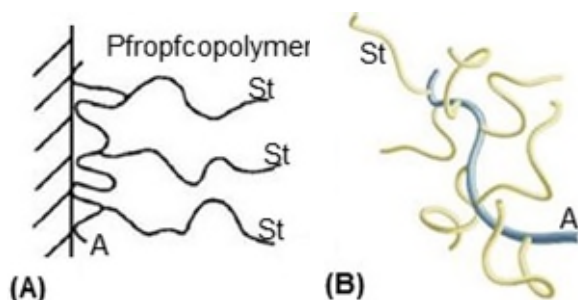
Als Folge der dünnen Schicht an i. Allg. dicht anliegend adsorbierten Makromolekülen verschiebt sich gemäß [Fla2003a] der Beginn der für die elektrostatische Abstoßung maßgebenden diffusen Schicht (**Bild 2-5**) geringfügig von der Feststoffgrenzfläche in die flüssige Phase hinein. Dies verringert etwas den Abstand zwischen zwei Grenzschichten und führt so zu einer geringen sterischen Abstoßung (Kapitel 2.3.3), da der für die London-Anziehung maßgebende Abstand der Grenzflächenatome gleich bleibt [Fla2004b].

Mit steigender Makromoleküladsorption erhöht sich die Ionenstärke der wässrigen Lösung u. a. aufgrund der dissoziierten Gegenionen (Kapitel 2.5.1). Dies verringert die bereits geringe Dicke der diffusen Schicht (**Bild 2-6**), sodass auch wesentlich erhöhte Stern-Potenziale nicht zu besonders starker Partikeldispersierung führen [Kau2005].

Die Dauer der dispergierenden Wirkung durch elektrostatische Abstoßung ist kurz. Insbesondere mehrwertige Gegenionen und neu gebildete Hydratphasen erzeugen durch Partikelverbrückung neue Agglomerate [Kir2004, Spa2000]. Hydratphasen überwachsen die dünnen Schichten adsorbierter Makromoleküle zeitnah [Fla2001]. Je dispergierter die Partikel in den Suspensionen vorliegen, umso größer ist die Gesamtpartikelgrenzschicht und desto schneller verringert sich die dispergierende Wirkung, insbesondere mit sich gleichzeitig verringern dem w/z-Wert infolge Hydratphasenbildung [Col2005, Hew2019].

### 2.3.3 Sterische Abstoßung

Die Partikeldispersierung durch sterische Abstoßung erfolgt mit amphiphilen Copolymeren. Dies sind Makromoleküle, die aus zwei unterschiedlichen Molekülarten bestehen. Die eine Art von Molekülen ist zur festen Phase affin und die andere zur flüssigen Phase [Shi2002]. Die zur festen Phase affinen Moleküle werden als Ankergruppen und die zur flüssigen als Stabilisierungsgruppen bezeichnet. Die Ankergruppen und die Stabilisierungsgruppen können u. a. als Pfropfcopolymer angeordnet sein. Ein Beispiel für vorrangig sterisch wirkende Makromoleküle sind PCE (Kapitel 2.5.2). Deren typische Struktur bzw. die eines Pfropfcopolymers ist in **Bild 2-12** dargestellt.

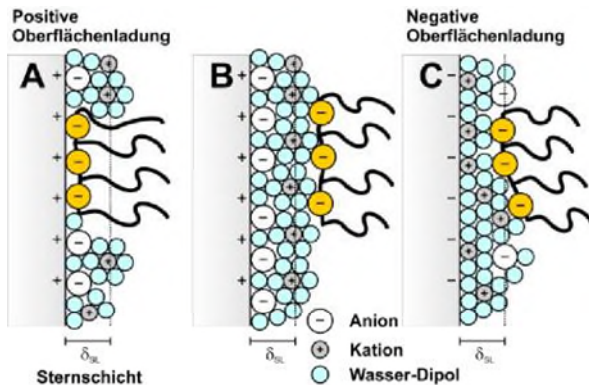


**Bild 2-12**

Pfropfcopolymer im adsorbierten Zustand (A) angelehnt an [Shi2002] und in einem guten Lösungsmittel (B) aus [Mar2017]; A: zur festen Phase affine Ankergruppen; St: zur flüssigen Phase affine Stabilisierungsgruppen

**Bild 2-12** zeigt, dass Pfropfcopolymere aus mehreren Stabilisierungsgruppen (lineare Makromoleküle, sog. Seitenketten) bestehen, die von einem die Ankergruppen enthaltenden Makromolekül (sog. Rückgrat oder Hauptkette) abzweigen. Aufgrund der verzweigten Struktur werden sie auch kammartige Makromoleküle oder Kammpolymere genannt. Die Ankergruppen weisen in den hochalkalischen Lösungen der Zementsuspensionen allgemein eine negative Ladung auf. Infolge der nicht geladenen Seitenketten ist die Gesamtladung der Kammpolymere meist deutlich geringer als die der elektrostatisch wirkenden Makromoleküle (Kapitel 2.3.2).

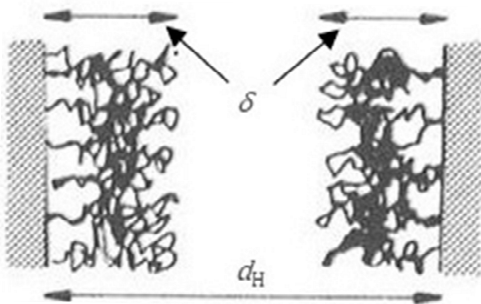
Auch die Kammpolymere adsorbieren mittels der negativ geladenen Ankergruppen. Gemäß [Low2013] können sie direkt an positiv geladenen Bereichen von Grenzflächen (**Bild 2-13 A**) oder an positiv geladenen Stern-Schichtbereichen (**Bild 2-13 B** und **Bild 2-13 C**) adsorbieren.

**Bild 2-13**

Sorption negativ geladener Kammpolymere an positiv geladenen Grenzflächenbereichen (**A**) oder an positiv geladenen Stern-Schichtbereichen (**B** und **C**) aus [Low2013]

Zur Adsorption scheint die Komplexbildung mehrwertiger Kationen, wie bspw.  $\text{Ca}^{2+}$ , an Grenzschichten der festen Phase beizutragen [Hou2005, Sac2009, Sak2003]. Gemäß [Hou2005] adsorbieren Kammpolymere möglicherweise auch mittels Van-der-Waals-Anziehung spezifisch an negativ geladenen Bereichen von Grenzflächen. Dies ist jedoch in Anwesenheit wesentlich kleinerer Anionen, wie bspw.  $\text{SO}_4^{2-}$ , unwahrscheinlich (s. Fußnote III).

Adsorbiert gleichen Kammpolymere positive Ladungen aus, erhöhen die negative Ladung jedoch nicht wesentlich [Bla2003, Col2005, Gar1994, Uch1997, Gel2016]. Die dispergierende Wirkung von Kammpolymeren beruht meist überwiegend auf den ungeladenen, d. h. den nicht-ionischen Seitenketten [Ait2008, Bla2003, Col2005, Fla1999, Gel2016, Hou2005, Shi2002, Spa2000, Uch1997, Yos1997]. Die Seitenketten adsorbierter Kammpolymere ragen in die flüssige Phase hinein, wie u. a. in **Bild 2-13** dargestellt und wie es **Bild 2-14** beispielhaft zeigt.

**Bild 2-14**

Partikelgrenzflächen im Abstand  $d_H$  mit adsorbierten Copolymeren der Schichtdicke  $\delta$  ohne Durchdringung ( $d_H > 2\delta$ ) aus [Lag1997]

Sobald sich die äußeren Segmente der Seitenketten (**Bild 2-13**) bzw. die der in **Bild 2-14** gezeigten Copolymere „verzahnen“, setzt die sterische Abstoßung ein. Mit steigender Verzahnung würde sich die Anzahl der stabilisierend wirkenden Seitenkettensegmente im Durchdringungsbereich vergrößern, wodurch sich dort die Anzahl der Moleküle der flüssigen Phase verringern müsste. Zum Ausgleich der steigenden Segmentanzahl müsste sich die Konformation der Seitenketten ändern [Shi2002], oder es müsste sich gemäß [Lag1997] die Anzahl der Moleküle der flüssigen Phase verringern (Entmischung). Sowohl die Entmischung als auch die Konformationsänderung ist thermodynamisch ungünstig (Entropieverlust), da die wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen gute Lösungsmittel für die Seitenketten der Kammpolymere sind [Hou2005, Fla2009a]. Dementsprechend neigen die Seitenketten adsorbierter Kammpolymere nicht wesentlich dazu, sich zu verzahnen, wodurch die Partikel auf Abstand

gehalten werden. Darum wird die Wirkungsweise der sterischen Abstoßung in der Literatur auch räumliche Trennung oder entropischer Effekt genannt.

Ist eine Mindestbelegung der Grenzschicht mit Kammpolymeren erreicht und/oder weisen deren Seitenketten eine Mindestlänge auf, überwiegt die abstoßend wirkende sterische Energie  $E_{st}$  die London-Anziehung [Shi2002] und  $E_t$  (Kapitel 2.2.1) ist positiv, d. h. abstoßend. Die adsorbierten Kammpolymere wirken auch der Anziehung aus gleichsinnigen Ladungen unterschiedlicher Beträge und der Anziehung aus Ionenkorrelationskräften (Kapitel 2.2.1) entgegen.

Ist der Partikelabstand  $d_H$  geringer als die wirksame Länge  $\delta$  der Seitenketten, werden die Seitenketten komprimiert. Die Kompression führt zu einem sehr großen Entropieverlust und ergibt folglich eine wesentlich stärkere sterische Abstoßung [Lag1997]. Der Entropieverlust aus Kompression bei Annäherung eines bereits mit Wirkstoff belegten Partikels an ein noch unbelegtes Partikel begründet die hohe Wirksamkeit von Kammpolymeren bei geringen adsorbierten Mengen [Shi2002].

Bei geringen adsorbierten Mengen, bei den hohen Feststoffgehalten praxisüblich konzentrierter Zementsuspensionen und den entsprechend hohen Ionenstärken ist die sterische Abstoßung der nicht-ionischen Seitenketten wesentlich wirksamer als die elektrostatische Abstoßung stark negativ geladener Makromoleküle [Kau2005, Kir2004, Spa2000]. Abhängig von der Anzahl und der Länge der Seitenketten bezogen auf die Art und die Menge der Ankergruppen sind Kammpolymere jedoch empfindlicher gegenüber Änderungen der ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung als die wesentlich stärker geladenen und dadurch „robusteren“ elektrostatisch wirkenden Makromoleküle. Kammpolymere sind meist schwächer im Wettbewerb um Adsorptionsplätze als organische und anorganische Anionen [Gar1994].

#### **2.3.4 Zusammenfassung**

In praxisüblich konzentrierten Zementsuspensionen agglomerieren die Partikel und bilden voluminöse Flocken. Das entstehende Partikelnetzwerk und Hydratationsreaktionen führen zur geringen Fließfähigkeit fließmittelfreier Systeme.

Die Dispergierung der Partikel durch elektrostatische Abstoßung erfolgt mit in den hochalkalischen wässrigen Lösungen von Suspensionen mit Portlandzement stark negativ geladenen Makromolekülen, d. h. mit Polyelektrolyten wie z. B. Polynaphthalinsulfonaten. Sie adsorbieren vorrangig an positiv geladenen Bereichen der Partikel und Hydratphasen und erhöhen so die negative Ladung deutlich. Ab einer adsorbierten Mindestmenge verringert sich die Flockenstruktur und die Fließfähigkeit steigt, auch weil der in den Flocken rheologisch unwirksam gebundene Teil der wässrigen Lösung frei wird.

Die Partikeldispergierung durch sterische Abstoßung erfolgt durch die ungeladenen, räumlich trennend wirkenden Seitenketten adsorbierter Kammpolymere, wie bspw. PCE. Insbesondere bei hohen Feststoffkonzentrationen, hohen Ionenstärken und hydratisierenden Systemen ist die Dispergierung von Partikeln mittels der sterischen Abstoßung durch PCE wesentlich wirksamer als die mittels der elektrostatischen durch z. B. Polynaphthalinsulfonate. PCE sind jedoch deutlich empfindlicher gegenüber Änderungen der ionischen Zusammensetzung der

wässrigen Lösung und schwächer im Wettbewerb um Adsorptionsplätze mit z. B. Sulfat-Ionen als Polynaphthalinsulfonate.

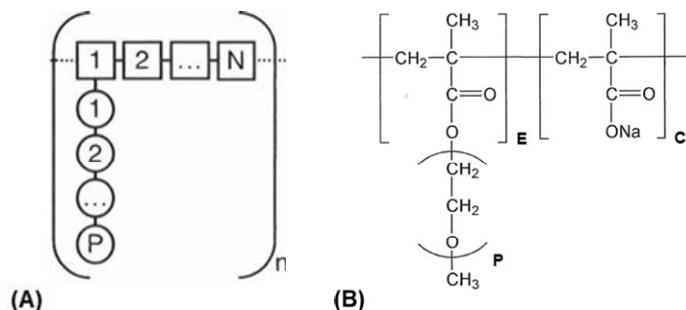
## 2.4 Konformation und Adsorption von Fließmittelwirkstoffen

### 2.4.1 Vorbemerkungen

In Kapitel 2.3 ist die Wirkungsweise der in den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit eingesetzten Fließmittelwirkstoffe allgemein dargelegt. Um wirken zu können, müssen sie sich in der flüssigen Phase lösen, in die Nähe der Partikel und Hydratphasen gelangen, sich zu diesen ausrichten und adsorbieren. Dieser Prozess ist von den Makromolekülen, der wässrigen Lösung, den Partikeln und Hydratphasen sowie der Zeit abhängig. Der Lösungs- und Adsorptionsprozess ist nachfolgend insbesondere für Kammpolymere dargelegt, da sie variabler in ihrer Struktur und empfindlicher sind als stark negativ geladene, elektrostatisch wirkende Makromoleküle.

### 2.4.2 Konformation in wässriger Lösung

Die Konformation eines Kammpolymers in wässriger Lösung wird von der ionischen Lösungszusammensetzung sowie von der molekularen Struktur und Monomerchemie der Makromoleküle bestimmt [Pla2006]. Die molekulare Struktur der Wiederholeinheit eines Kammpolymers und die zugehörigen Strukturparameter sind in **Bild 2-15** dargestellt.



**Bild 2-15**

Strukturparameter (A) aus [Mar2017] sowie molekulare Struktur (B) angelehnt an [Pla2012] der Wiederholeinheit eines Kammpolymers

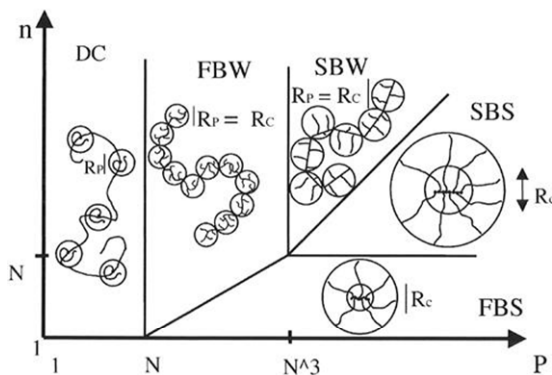
Ein Kammpolymer besteht aus  $n$  Wiederholeinheiten (**Bild 2-15 A**). Jede Wiederholeinheit besteht aus  $N$  Molekülen in der Hauptkette und einer Seitenkette mit  $P$  Molekülen. Auch die Anzahl der Seitenketten im Kammpolymer wird durch den Parameter  $n$  wiedergegeben.

**Bild 2-15 B** verdeutlicht, dass die Seitenketten aus  $P$  Wiederholeinheiten ungeladener Ethylenoxid-Moleküle ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , vgl. Stabilisierungsgruppen St in **Bild 2-12**) und einer Endgruppe (hier:  $-\text{CH}_3$ ) bestehen. Mit  $P$  steigt die nominelle Länge der Seitenketten. Gemäß der Flory-Theorie [Fla2009a] liegen die Seitenketten auch in guten Lösungsmitteln weder ideal gestreckt noch gestaucht, sondern pilzförmig im Zustand der geringsten Entropie vor.

Die Seitenketten sind mittels bspw. Estergruppen ( $\text{R}^1\text{-O-O-R}^2$  in **Bild 2-15 B**) an die Hauptkettenmoleküle E gebunden. Die Hauptkettenmoleküle C sind frei und dissoziationsfähig (vgl. ladungstragende Ankergruppen A in **Bild 2-12**). Der Quotient C/E gibt die nominelle, d. h. die aus der molekularen Struktur theoretisch zu erwartende, Ladungsdichte des Kammpolymers an. Die Summe aus C und E ergibt N.



Die abhängig von den Strukturparametern  $n$ ,  $N$  und  $P$  möglichen Konformationen von Kammpolymeren in guten Lösungsmitteln zeigt **Bild 2-16**.

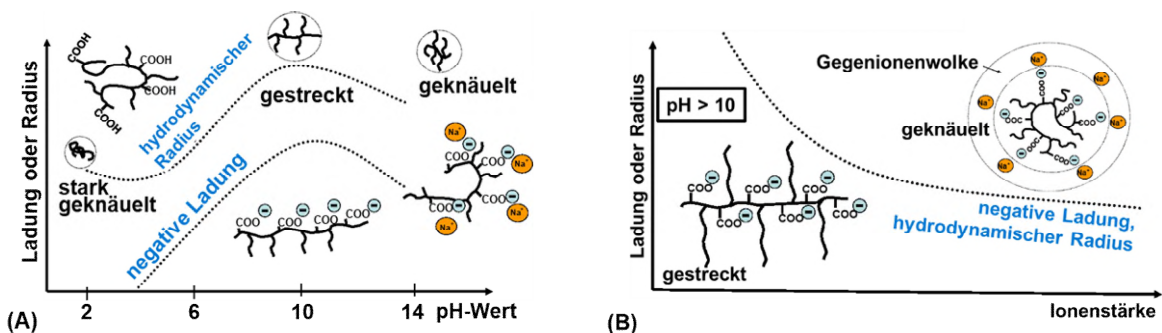


**Bild 2-16**

Konformationen von Kammpolymeren in guten Lösungsmitteln abhängig von den Strukturparametern  $n$ ,  $N$  und  $P$  (**Bild 2-15**) aus [Gay2001]; DC: decorated chain; FBW: flexible backbone worm; FBS: flexible backbone star; SBW: stretched backbone worm; SBS: stretched backbone star

Die möglichen Lösungskonformationen wurden von Gay und Raphael für ungeladene, kammartige Homopolymere in guten Lösungsmitteln entwickelt [Gay2001] sowie von FLATT et al. auf die zur Dispergierung von Partikeln in Zementsuspensionen eingesetzten Kammpolymere erweitert [Fla2009a]. Die Annahme, dass die Kammpolymere annähernd ungeladen sind, ist berechtigt, da deren Ladungsdichte durch die ungeladenen Seitenketten allgemein gering ist (Kapitel 2.3.3) und die Ionenstärke der wässrigen Lösung diese weiter verringert (Kapitel 2.5.2.4). Die Lösungskonformation bestimmt die Steifigkeit und die wirksame Größe des Kammpolymers [Fla2009a, Pla2006]. Die mittels der Strukturparameter berechneten oder mit Molekulardynamik simulierten Lösungskonformationen von Kammpolymeren wurden in wässrigen Lösungen zementärer Suspensionen noch nicht experimentell bestätigt [Liu2019].

Zusätzlich zur molekularen Struktur beeinflusst die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung die Konformation der Kammpolymere. In alkalischen Lösungen dissoziieren die freien Ankergruppenmoleküle (C in **Bild 2-15 B**) und induzieren an der Hauptkette negative Ladungen (Kapitel 2.3.3). Aufgrund der gleichsinnigen und daher abstoßend wirkenden intramolekularen Ladungen der Hauptkette entfaltet sich das Kammpolymer, streckt und versteift sich mit steigender Alkalität (**Bild 2-17 A**). Entsprechend vergrößert sich die wirksame Größe, d. h. der hydrodynamische Radius.



**Bild 2-17** Negative Ladung und hydrodynamischer Radius von Kammpolymeren aus [Sac2009]; **A**: Einfluss steigender pH-Wert; **B**: Einfluss steigende Ionenstärke bei vollständiger Deprotonierung der Ankergruppen ( $\text{pH} > 10$ )

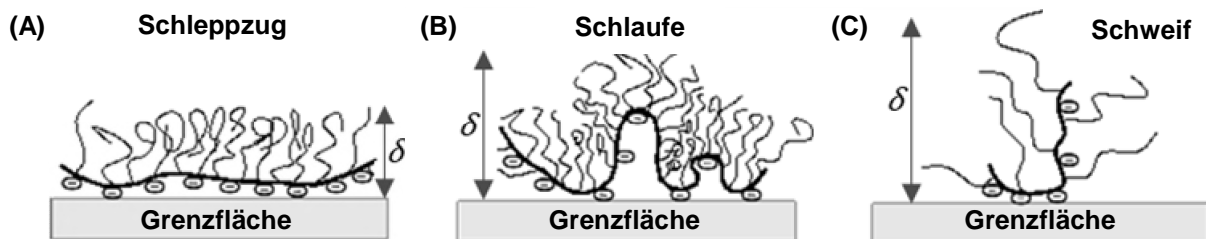
Mit weiter steigender Alkalität ( $\text{pH} > 10$ , **Bild 2-17 A**) sowie mit steigender Ionenstärke (**Bild 2-17 B**) knäuelte sich das Kammpolymer wieder, da vorrangig einwertige Gegenionen um die dissoziierten Ankergruppenmoleküle kondensieren [Kir2004, Sac2009] und die negativen Ladungen

kompensieren (vgl. diffuse Schicht, Kapitel 2.2.3). Mit verringerter wirksamer Ladungsdichte bzw. verkleinertem hydrodynamischen Radius nimmt das Adsorptionsvermögen des Kammpolymers wieder ab.

In Anbetracht der deutlichen Unterschiede der ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen verschiedener Zementsuspensionen (Kapitel 2.1.2) sollten die wirksamen Ladungsdichten und die hydrodynamischen Radien ein und desselben Kammpolymers mehr oder weniger deutlich von den in entionisiertem Wasser gemessenen oder dessen nominellen Werten abweichen. Folglich sollten auch wirksame Ladungsdichten und hydrodynamische Radien von Kammpolymeren in Filtraten der wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen bestimmt werden.

### 2.4.3 Konformation im adsorbierten Zustand

Adsorbiert liegen Kammpolymere bzw. deren *Hauptketten* in Form von Schleppzügen, Schlaufen oder Schweifen vor (**Bild 2-18**).



**Bild 2-18** Schematische Darstellung der möglichen Adsorptionskonformationen Schleppzug (A), Schlaufe (B) und Schweif (C) von Kammpolymeren an Grenzflächen angelehnt an [Maz2013] mit Adsorptionsschichtdicke  $\delta$

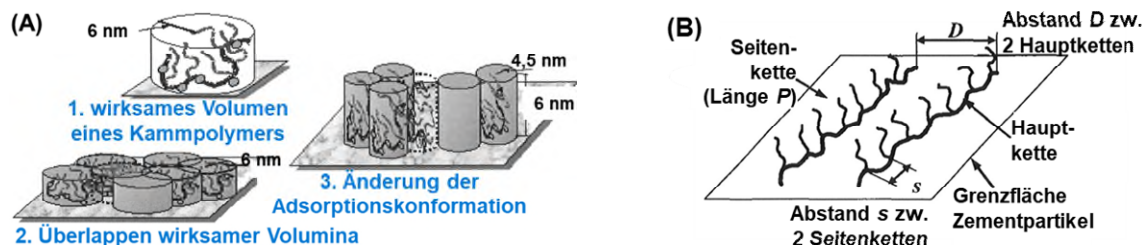
Die Adsorptionskonformation Schleppzug (**Bild 2-18 A**) entspricht einem vollständig adsorbierten Makromolekül (Adsorbat). Schleppzugkonformationen treten bei starker Affinität zwischen dem adsorbierbaren Stoff (Adsorptiv) und der Phase, an der Adsorption erfolgt (Adsorbens), auf (vgl. [Hou2005, Kau2005, Pla2006, Spa2000]). Folglich ist diese Konformation bei den stark negativ geladenen, elektrostatisch wirkenden Makromolekülen (Kapitel 2.3.2) und stark entgegengesetzt geladenen Grenzschichtbereichen sehr wahrscheinlich. Der Großteil der zugesetzten Menge an Makromolekülen ist in diesem Fall adsorbiert (hoher Adsorptionsgrad) und die Ausdehnung der polymeren Hülle ist dünn (geringe Adsorptionsschichtdicke). Dünne Adsorptionsschichten wirken schwächer dispergierend als dickere. Verbunden mit den hohen Adsorptionsgraden ist die Dauer der dispergierenden Wirkung kurz. Zur längeren und/oder stärkeren Wirkung werden größere Mengen zugesetzt und die möglichen Grenzschichtbereiche sind dadurch dichter belegt (hohe Belegungsdichte). Dies kann die Zementhydratation verzögern [Spa2000].

Mit sinkender Affinität zwischen Adsorbens und Adsorptiv ändert sich die Adsorptionskonformation über Schlaufe (**Bild 2-18 B**) zu Schweif (**Bild 2-18 C**) [Kau2005, Pla2006, Spa2000]. Demnach sind Schlaufen- oder schweifartige Konformationen bei schwach geladenen Grenzschichtbereichen und/oder schwächer bis schwach entgegengesetzt geladenen Makromolekülen, wie z. B. den sterisch wirkenden Kammpolymeren (Kapitel 2.3.3), wahrscheinlicher. Der Adsorptionsgrad sinkt, der Belegungsgrad verringert sich und die Adsorptionsschicht

wird molekülbedingt dicker. Dickere Adsorptionsschichten wirken stärker dispergierend. Verbunden mit geringeren Adsorptionsgraden ist die Dauer der dispergierenden Wirkung länger und die geringere Grenzschichtbelegung verzögert die Zementhydratation weniger stark [Spa2000, Win2007].

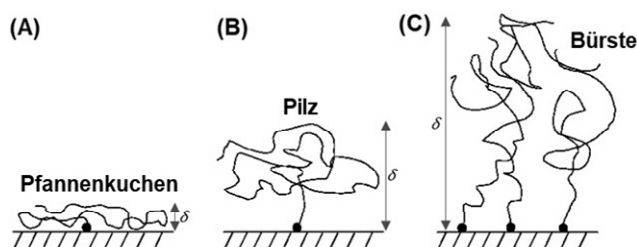
Bei schlaufen- und insbesondere schweiförmiger Adsorptionskonformation sowie starker Gegenionen Kondensation kann sich gemäß [Sac2009] der Adsorptionsgrad erhöhen (engl.: screening-enhanced adsorption regime). Durch die kondensierten Gegenionen (**Bild 2-17**) sind die nicht adsorbierten Teile und Enden adsorbierter Kammpolymere stärker abgeschirmt und stoßen so adsorbierende Kammpolymere weniger stark ab. Infolgedessen und aufgrund des geringeren hydrodynamischen Radius der durch die Gegenionen Kondensation geknäuelten Kammpolymere verringert sich der Platzbedarf eines Kammpolymers und weitere können adsorbieren. Die mit steigender Gegenionen Kondensation sinkende wirksame Ladungsdichte sowie die geringer werdende Ladung der Grenzschicht können gemäß [Sac2009] die Affinität verringern und führen so zu geringeren Adsorptionsgraden (engl.: screening-reduced adsorption regime).

Die Dicke der adsorbierten Schicht steigt gemäß [Bla2003, Kje2006, Yam2000, Yos1997] mit der Länge der *Seitenketten*, d. h. mit der Anzahl der Wiederholeinheiten  $P$  (**Bild 2-15**). Die tatsächliche Seitenkettenkonformation und damit die wirksame Dicke der Adsorptionsschicht bzw. die dispergierende Wirkung wird gemäß Arbeiten von OHTA et al. nicht durch  $P$ , sondern durch das wirksame Volumen des Kammpolymers bestimmt [Oht1997, Oht2000, Sug2003]. Das wirksame Volumen des Kammpolymers ergibt sich aus der molekularen Struktur (Seitenkettenlänge, Seitenkettendichte bzw. Ladungsdichte und Hauptkettenlänge) sowie der Grenzschichtbelegungsdichte (**Bild 2-19 A**).



**Bild 2-19** Wirksame Volumina adsorbierter Kammpolymere abhängig von der molekularen Struktur und der Grenzschichtbelegungsdichte; **A**: aus [Sug2003]; **B**: aus [Naw2006]

**Bild 2-19 B** veranschaulicht den Abstand  $s$  von zwei Seitenketten entlang der Hauptkette eines adsorbierten Kammpolymers und den Abstand  $D$  von zwei adsorbierten Kammpolymeren. Abhängig von  $D$  bzw. der Grenzschichtbelegungsdichte sowie von  $s$  und der Seitenkettenlänge  $P$  liegen die Seitenketten adsorbierter Kammpolymere als Pfannkuchen, Pilze oder Bürsten vor. Diese Konformationen verdeutlicht **Bild 2-20** beispielhaft.



**Bild 2-20** Konformationen Pfannkuchen (**A**), Pilz (**B**) und Bürste (**C**) angelehnt an [Hir2005] mit Adsorptionsschichtdicke  $\delta$

Die Seitenkettenkonformation verändert sich mit steigender Belegungsdichte der Grenzschicht [Hou2005] von pilzförmig (**Bild 2-20 B**) zu bürstenförmig (**Bild 2-20 C**) und vergrößert so die Adsorptionsschichtdicke. Dicken adsorbierter Schichten von rd. 3 nm bis rd. 17 nm sind in [Fla2009a] angegeben. In [Kau2005] wird von Schichtdicken bis zu 5 nm ausgegangen. Solche Adsorptionsschichtdicken entsprechen dem bzw. überschreiten den Wirkungsbereich der London-Anziehung bis 10 nm [Shi2002] und sind i. W. ursächlich für die herausragende dispergierende Wirkung der Kammpolymere.

#### 2.4.4 Schlussfolgerungen

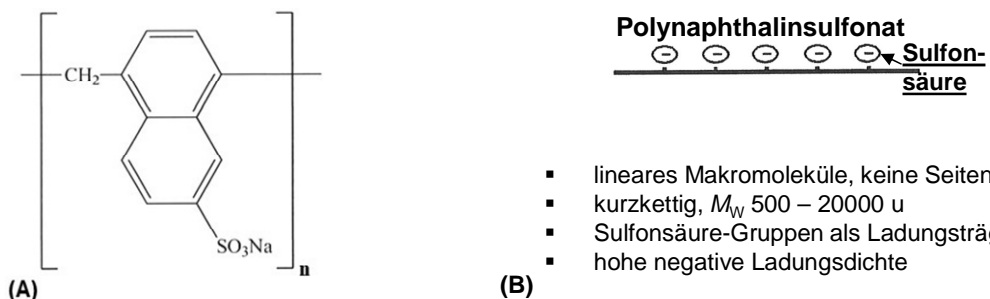
Die ionische Lösungszusammensetzung sowie die Monomerchemie und die molekulare Struktur eines Kammpolymers bedingen dessen Konformation in der wässrigen Lösung einer Zementsuspension. Die Lösungskonformation bestimmt die wirksamen Eigenschaften, wie z. B. die wirksame Ladungsdichte, die von den nominellen Werten abweichen können und für das Adsorptionsverhalten entscheidend sind. Zusätzlich zur Monomerchemie und molekularen Struktur sowie zur ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung wird die Konformation im adsorbierten Zustand durch das Potenzial der Grenzschicht und deren Belegungsdichte beeinflusst. Die Adsorptionskonformation ist entscheidend für die dispergierende Wirkung und die Wirkdauer. Da sowohl die Adsorptions- als auch die Lösungskonformation von u. a. der ionischen Lösungszusammensetzung bestimmt werden, sollten die wirksamen Eigenschaften von Fließmittelwirkstoffen in Filtraten der wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen analysiert werden.

## 2.5 Wirkstoffe der eingesetzten Fließmittel

### 2.5.1 Polynaphthalinsulfonat

Als Wirkstoff für Fließmittel wurde Polynaphthalinsulfonat (PNS) im Jahr 1962 in Japan entwickelt [Sak2006]. PNS wird durch Sulfonierung von Naphthalin mit Schwefelsäure und anschließender Kondensationsreaktion der Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd synthetisiert [Ait2008, Gel2016, Hir2005]. Daher wird PNS auch als Naphthalinsulfonsäureformaldehyd-Kondensationsharz bezeichnet [Pla2012]. Durch die der Sulfonierung ist PNS wasserlöslich [Sch2011].

Die molekulare Struktur der Wiederholeinheit und wichtige Merkmale von PNS zeigt **Bild 2-21**.



**Bild 2-21** Molekulare Struktur der Wiederholeinheit (A) und wichtige Merkmale (B) von PNS angelehnt an [Pla2012]

Nur PNS mit Sulfonierung des Naphthalin-Rings in der  $\beta$ -Position (**Bild 2-21 A**) wirkt dispergierend [Ait2008, Gel2016, Hir2005]. Zusätzlich zur  $\beta$ -Sulfonierung sind dispergierend wirkende PNS unverzweigte, lineare Makromoleküle (Kettenpolymere) mit zwischen 5 und 80 Wiederholeinheiten [Hir2005, Gel2016]. Die typische Anzahl der Wiederholeinheiten ist 5 bis 10 [Hew2019]. Gemäß [Ait2008] und [Hir2005] sind kurze  $\beta$ -PNS mit zehn Wiederholeinheiten die wirksamsten.

Die funktionelle Gruppe von PNS ist die Sulfonsäure ( $R-SO_2-OH$ ). Sie liegt meist als leicht lösliches Natrium(Na)salz ( $R-SO_2-O^{-}-Na^{+}$  bzw.  $R-SO_3^{-}-Na^{+}$  in **Bild 2-21 A**) vor [Pla2012]. Das Na-Sulfonat dissoziiert im Alkalischen zu  $Na^{+}_{(aq)}$  und  $R-SO_3^{-}_{(aq)}$ . Aufgrund der guten Löslichkeit des Natriumsalzes, des stark „anionischen“ Charakters der Sulfonsäure und des großen molaren Anteils an  $SO_3^{-}$  in einer Wiederholeinheit ist die in alkalischer Lösung wirksame spezifische anionische Ladungsmenge, d. h. die wirksame negative Ladungsdichte, von PNS hoch. Sie betrug in Alkalihydroxid-Lösung (pH-Wert = 12,5) rd.  $-4000 \cdot 10^{-6}$  Ladungsäquivalente (eq) je Gramm Wirkstoff [Pla2007, Pla2006]. Die in Wasser wirksame Ladungsdichte eines PNS von  $-4089 \cdot 10^{-6}$  eq/g bzw.  $-4089 \mu eq/g$  verringerte sich auf  $-3911 \mu eq/g$  in einer calciumhaltigen, alkalischen Lösung (pH 13,06) unwesentlich [Lei2014]. Folglich beeinflussen Calcium-Ionen die wirksame negative Ladungsdichte von PNS nicht wesentlich.

Aufgrund der stets hohen wirksamen negativen Ladungsdichte adsorbiert PNS gemäß [Dit2013, Pla2003, Pla2006, Spa1995b, Tor2000] binnen kurzer Zeit nach Zusatz nahezu vollständig (hoher Adsorptionsgrad). Adsorbiert liegt es wahrscheinlich vorrangig als Schleppzug vor (Kapitel 2.4.3), d. h. mit hoher Belegungsdichte und als dünne Schicht. Gemäß Kapitel 2.3.1 wirkt adsorbiertes PNS vorrangig mittels elektrostatischer Abstoßung. Im Vergleich mit anderen kondensationsharzbasierten Wirkstoffen, wie z. B. Polymelaminsulfonat, verzögert PNS die Zementhydratation stärker und ist besser mit Luftporen bildenden Zusatzmitteln verträglich [Ait2008, Gel2016, Hir2005, Pla2012]. Deshalb wird PNS vorrangig im Anwendungsbereich Transportbeton eingesetzt.

Die Wirksamkeit von zur sog. ersten Generation an Wirkstoffen für Fließmittel gehörendem PNS ist bei w/z-Werten von gleich oder kleiner 0,4 gering [Pla2012]. Dies begründet sich in der hohen Ionenstärke bzw. den dünnen diffusen Schichten solch feststoffreicher Suspensionen und der Partikelverbrückung (Kapitel 2.3.2). Die Dauer der dispergierenden Wirkung von PNS ist kurz. In [Pla2012] sind rd. 30 min und in [Bon1974] bis 60 min nach Zugabe angegeben.

## 2.5.2 Polycarboxylatether

### 2.5.2.1 Vorbemerkungen

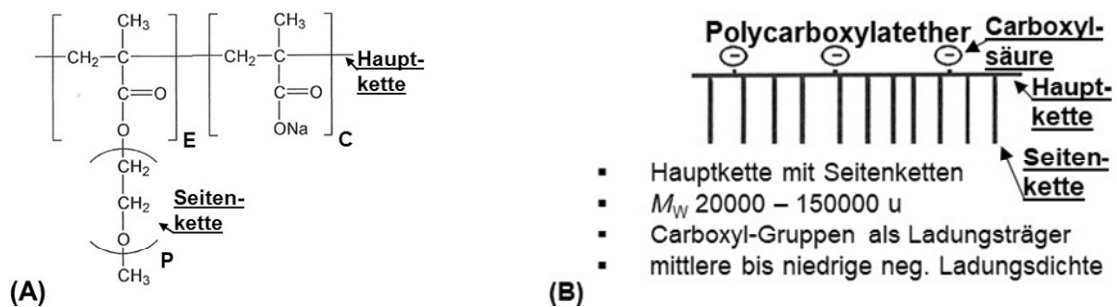
PCE sind die dritte und jüngste Generation an Wirkstoffen für handelsübliche Fließmittel [Sak2006]. Sie entstanden gemäß [Sak2006] und [Pla2008a] durch Kombination von zwei Arten an Fließmittelwirkstoffen der zweiten Generation, namentlich von kettenförmigem Polycarboxylat mit linearen Polyethern. PCE wurden im Jahr 1981 in Japan patentiert [Pla2003]. Das erste kommerziell erhältliche Fließmittel auf Basis von PCE war „FC 500“ [Hüb2005]. Es kam 1986/1987 in Japan auf den Markt [Pla2003, Sak2006]. Seit 1997/1998 sind PCE-basierte Fließmittel im deutschen Markt erhältlich [Sch2010]. Infolge technologischer Weiterentwick-

lungen bilden PCE heutzutage eine eigenständige Klasse an Wirkstoffen für Fließmittel [DBC2007], deren dispergierende Wirkung sich von extremer Konsistenzhöhung bis zu außerordentlicher Konsistenzbeibehaltung in einem sehr weiten Anwendungsbereich einstellen lässt (Kapitel 2.6.1).

### 2.5.2.2 Moleküle, Synthesemethoden, molekulare Strukturen und Eigenschaften

Der Kenntnisstand zu Molekülen, Synthesemethoden, molekularen Strukturen und Eigenschaften von PCE ist bspw. in [Fla2012, Gel2016, Liu2019, Pla2015] dargelegt. Daraus ist zur Ergebnisdiskussion Wichtiges nachfolgend zitiert, wenn nicht anders angegeben.

Die molekulare Struktur der Wiederholeinheit eines PCE und wichtige Merkmale von PCE sind in **Bild 2-22** dargestellt.



**Bild 2-22** A: molekulare Struktur der Wiederholeinheit eines PCE angelehnt an [Pla2015]; B: wichtige Merkmale von PCE angelehnt an [Pla2012]

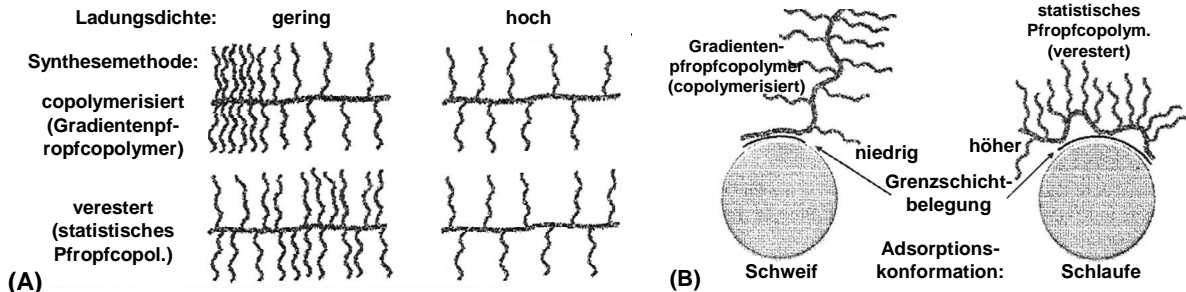
Die Hauptkette des in **Bild 2-22 A** dargestellten PCE besteht aus *Molekülen* der Methacrylsäure (MAS, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), und die Seitenketten aus sich wiederholenden Einheiten an Ethylenoxid (EO bzw. R<sup>1</sup>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>P</sub>-R<sup>2</sup>) mit Methoxy-Endung (R<sup>2</sup>: CH<sub>3</sub>). Abhängig von der Anzahl der Wiederholeinheiten wird Polyethylenoxid (P(EO)) auch als Polyethylenglycol (PEG) bezeichnet.

Die Seitenketten sind bspw. mittels Estergruppen (R<sup>1</sup>-O-O-R<sup>2</sup> in **Bild 2-22 A**) an die Hauptkette gebunden. Aufgrund der Esterbindung sowie der Bestandteile PEG und MAS werden diese PCE auch Polyethylenglycol-Methacrylsäure-Ester-Methacrylat-Copolymer, MPEG-PCE, genannt [Pla2012].

Zur *Synthese* von PCE gibt es die polymeranaloge Reaktion bzw. Veresterung, die freie radikalische Copolymerisation und die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT-Polymerisation). Die freie radikalische Copolymerisation wird vorrangig bei der industriellen Synthese von PCE eingesetzt.

Abhängig von der Synthesemethode ergeben sich unterschiedliche *molekulare Strukturen*. Gemäß [Pic2015] führt die Veresterung zu statistischen Pfropfcopolymeren mit gleichmäßiger Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette und die freie radikalische Copolymerisation zu Gradientenpfropfcopolymeren, bei denen der Anteil der Seitenketten an einem Ende der Hauptkette größer ist (**Bild 2-23 A**). Insbesondere durch die in der Industrie vorrangig angewendete freie radikalische Copolymerisation sind die Makromoleküle bzgl. der C/E-Verhältnisse (**Bild 2-22 A**), d. h. der nominellen Ladungsdichten, sowie der Hauptkettenlängen *N* bzw. der Anzahl der Wiederholeinheiten *n* (**Bild 2-15 A**) stark polydispers [Cho2019, Fla2012, Pla2016]. Beide Strukturen können auch mit der RAFT-Polymerisation gezielt synthetisiert werden [Pou2012].

Ausgeprägte Gradientenpfropfcopolymere bilden sich bei der freien radikalischen Copolymerisation von PCE mit vielen Seitenketten, d. h. mit hoher Seitenkettendichte bzw. geringer Ladungsdichte [Pou2012, Pic2015]. Am gegenüberliegenden Ende der Hauptkette ist die Seitenkettendichte entsprechend gering bzw. die Ladungsdichte hoch und so adsorbieren solche PCE vorrangig schweif förmig (**Bild 2-23 B**).



**Bild 2-23** Struktur von Gradientenpfropfcopolymeren und statistischen Pfropfcopolymeren abhängig von der nominellen Ladungsdichte (A) sowie deren jeweilige Adsorptionskonformation und Grenzschichtbelegung (B) angelehnt an [Pic2015]

Das ist von Vorteil im Wettbewerb um Adsorptionsplätze mit Anionen, wie z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ , verglichen mit statistischen Pfropfcopolymeren gleicher nomineller Ladungsdichte [Pou2012, Pic2015]. Folglich lässt sich durch die Synthesemethode die molekulare Struktur von PCE und so deren Adsorptionsverhalten steuern.

Die *Bindung der Seitenketten* mittels *Estergruppen* an Acrylsäuremoleküle der Hauptkette löst sich mit steigender Alkalität der wässrigen Lösung [Fla2012] und/oder mit steigender Kontaktdauer mit dieser [Hau2000]. Es ist die Rückreaktion der Veresterung (s. o.) und wird auch Hydrolyse des Esters oder Esterspaltung genannt. Dabei verringert sich die Anzahl der Seitenketten im PCE und es erhöht sich dessen Ladungsdichte [Hau2000]. Auch möglich ist, dass die Hauptketten von zwei PCE-Makromolekülen mittels Ester verbunden (engl.: cross-linked) oder die Ankergruppen der Hauptketten mit organischen Ester-Verbindungen „maskiert“ sind [Col2005]. In beiden Fällen lösen sich die Ester im Alkalischen schrittweise und die PCE sind zunehmend adsorptionsfähig (sog. Konsistenzhalter-PCE). Die zeitabhängige Veränderung der molekularen Struktur solcher PCE kann zur Steuerung des Adsorptionsverhaltens und damit für die Dauer der dispergierenden Wirkung genutzt werden (vgl. [Mag2011]). Seitenkettenbindungen mittels *Ethergruppen*, wie z. B. Allyl-, Methallyl-, Vanyl- oder Isoprenyl-Ether, sind relativ hydrolysestabil [Fla2012, Hir2005, Pla2015].

Die *Seitenketten* werden durch freie radikalische Polymerisation synthetisiert. Mehr als 80 % der im Handel erhältlichen PCE haben Seitenketten aus P(EO) [Jek2019]. Den Rest bilden Seitenketten, die bspw. auch Einheiten an Propylenoxid (PO,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) aufweisen, und mit denen sich die Hydrophilie der Seitenketten bzw. die Löslichkeit des PCE (Kapitel 2.4.2) steuern lässt. Je größer das Verhältnis von (hydrophilen) EO- zu (hydrophoben bzw. lipophilen) PO-Gruppen ist, desto hydrophiler ist PCE [Pla2008b] bzw. desto geringer ist die Viskosität der Zementsuspension [Lan2014].

Die Anzahl der EO-Wiederholeinheiten in den Seitenketten von im Labor oder industriell synthetisierten PCE weist mit 7 bis 227 [Fer2011, Fla2009a, Gel2017, Hab2010, Hab2013, Hab2014, Han2013, Hou2005, Kir2004, Kje2006, Lan2015, Les2010, Man2019, Mar2017,

Naw2006, Ng2012, Pla2003, Pla2005, Pla2006, Pla2007, Pla2009, Pla2010a, Sac2008, Sch2012, Win2007, Yam2000, Zin2009] eine große Spannweite auf. Die Art und die Anzahl der Hauptkettenmoleküle variieren ebenfalls in großem Maße.

Auch werden u. a. Seitenketten unterschiedlicher Längen in die Makromoleküle synthetisiert. Dieses sowie das Mischen von verschiedenen strukturierten Makromolekülen mit z. B. unterschiedlich langen Seiten- und/oder Hauptketten ohne oder mit Zusatz an Stoffen anderer Wirkungsgruppen sind vorrangig bei den *im Handel erhältlichen PCE* üblich, um deren Adsorptions- und Wirkverhalten zu steuern [Pla2012, Gel2016, Hou2005]. Solche Formulierungen können ohne die Kenntnis aller Inhaltsstoffe und der Synthesemethode nicht genau analysiert werden.

Die *Ankergruppen* gehören meist zur Familie der Carbonsäuren (R-COOH). Es sind vorrangig Mono-Carbonsäuren. Die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren ist die Carboxy-Gruppe. Sie liegt fast immer als Natriumsalz (R-COO<sup>(-)</sup>-Na<sup>(+)</sup>, **Bild 2-22 A**) vor, das im Alkalischen zu Na<sup>(+)</sup><sub>(aq)</sub> und R-COO<sup>(-)</sup><sub>(aq)</sub> dissoziiert. Ab pH 10 ist das Carboxylat vollständig dissoziiert [Pla2009]. Die nominelle negative Ladungsdichte (C/E-Verhältnis in **Bild 2-22 A**) von im Labor synthetisierten PCE variiert mit 1 bis 21 zu 1 [Fer2011, Fla2009a, Gel2017, Gir2009, Hab2010, Hab2013, Han2013, Kir2004, Les2010, Mar2017, Ng2012, Pla2003, Pla2005, Pla2006, Pla2007, Pla2009, Sch2012, Sug2003, Win2007, Yam2000, Zin2009] sehr stark. Die Enthalpiedifferenz von PCE ist in [Pla2006] mit -5 kJ/mol bis +5 kJ/mol angegeben. Folglich adsorbieren PCE enthalpisch (negatives Vorzeichen) oder entropisch (positives Vorzeichen).

Um die nominelle Ladungsdichte und damit den Sorptionsgrad von PCE bzw. deren *Affinität* zu Grenzschichten zu erhöhen bzw. Desorption zu verringern, werden Di-Carboxylate, wie z. B. Maleinsäure, oder Phosphate bzw. Phosphonate als weitere Ankergruppen in die Hauptkette eingebaut [Dal2015b, Fan2012a, Gel2016, Liu2019, Pla2015]. Insbesondere die zweifach negativen Phosph(on)ate verringern die Empfindlichkeit von PCE im Wettbewerb um Adsorptionsplätze mit bspw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und steigern die Affinität von PCE gegenüber Ca<sup>2+</sup>-haltigen Bereichen der Grenzschichten. Phosph(on)athaltige Stoffe verzögern die Zementhydratation [Ric2002, Ric2005]. Um ohne die Zementhydratation verzögernde Phosph(on)ate die Desorption bzw. Empfindlichkeit zu verringern, werden Organosilane (R-Si-(OH)<sub>3</sub>) in die Hauptkette synthetisiert. Solche PCE adsorbieren mittels chemischer Bindungen (Chemisorption) der Si-Gruppen an C-S-H-Phasen [Fan2012b].

### 2.5.2.3 Struktur-Wirkungs-Beziehungen

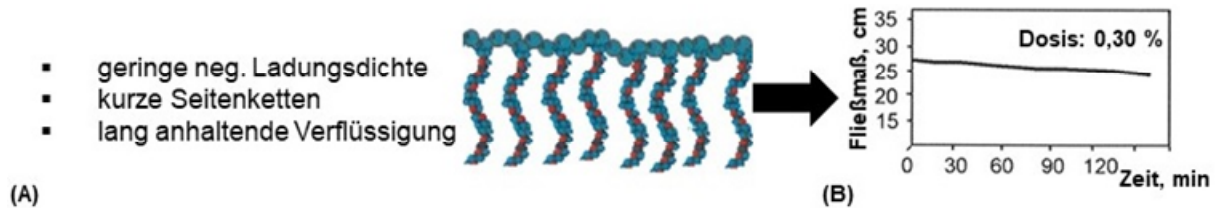
Durch die Vielzahl an unterschiedlichen Molekülen und die sehr variable molekulare Struktur ist es möglich, PCE nicht nur für bestimmte Anwendungsfälle, wie z. B. ultrahochfesten Beton, sondern auch für bestimmte Anwendungsbereiche, wie bspw. Beton für Fertigteile oder Transportbeton, gezielt zu synthetisieren.

#### *PCE für den Anwendungsbereich Transportbeton*

Zur Steuerung der Konsistenz von Transportbeton werden meist PCE mit kurzen Hauptketten, mittellangen bis langen Seitenketten und geringen Ladungsdichten eingesetzt [Hau2004, Sug2003]. Infolge der geringen Ladungsdichten und der langen Seitenketten sind die Sorpti-



onsgrade sowie die Sorptionsraten sog. Transportbeton-PCE gering [Col2005]. Gemäß [Jek2019] und [Pla2003] weisen PCE für den Anwendungsbereich Transportbeton lange Hauptketten, kurze Seitenketten mit 50 bis 15 EO-Einheiten und geringe nominelle Ladungsdichten von 3,5 bis 1,5 zu 1 auf (**Bild 2-24**).



**Bild 2-24** Struktur und Eigenschaften (A) sowie dosis- und zeitabhängige dispergierende Wirkung (B) von PCE für den Anwendungsbereich Transportbeton angelehnt an [Hir2005]

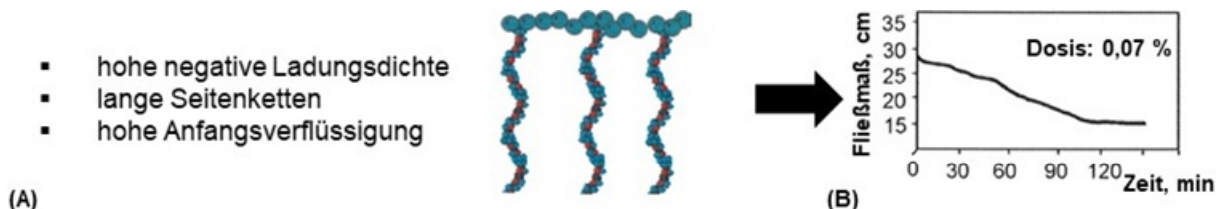
PLANK gibt den Sorptionsgrad von Transportbeton-PCE mit 40 bis 50 % an [Pla2008a]. Aufgrund der geringen Sorptionsgrade sind gemäß [Hau2004] und [Sch2006] große Mengen entsprechend strukturierter Wirkstoffe zu dosieren, um eine fließfähige Betonkonsistenz mit PCE für Transportbeton einzustellen.

Trotz des wesentlich geringeren Sorptionsgrads ist die dispergierende Wirkung von PCE für Transportbeton infolge der sterisch wirkenden Seitenketten stärker als die von PNS (Kapitel 2.5.1). Aufgrund des geringen Sorptionsgrads verbleibt der dosierte Wirkstoff zunächst mehrheitlich in der wässrigen Lösung [Dit2013, Hau2004, Hüb2005, Sch2006] und bildet dort ein Depot, woraus Transportbeton-PCE mit der Zeit an sich bildenden Hydratphasen adsorbieren. Dadurch behält Beton die eingestellte Konsistenz lange bei [Hau2004]. Die Konsistenzbeibehaltung ist in [DBC2007] mit mindestens einer Stunde nach Zugabe angegeben. In [Hüb2005] sowie in [Pla2003] und [Pla2012] sind bis zu zwei Stunden genannt. Formulierungen mit Konsistenzhalter-PCE (Kapitel 2.5.2.2) ermöglichen die Konsistenzbeibehaltung länger als zwei Stunden [Col2005, Jek2019, Liu2017, Mag2011].

Im Vergleich mit PNS belegen Transportbeton-PCE die Partikel und Hydratphasen in geringerem Maße. Dadurch verzögern sie die Zementhydratation deutlich weniger [Spa2000]. Die geringe verzögernde Wirkung kann durch geeignete betontechnologische Maßnahmen, wie z. B. verringerte w/z-Werte, ausgeglichen oder überkompensiert werden.

#### *PCE für den Anwendungsbereich Beton für Fertigteile*

Verglichen mit Transportbeton-PCE weisen PCE für den Anwendungsbereich Beton für Fertigteile meist kürzere Hauptketten, höhere Ladungsdichten und längere Seitenketten auf (vgl. **Bild 2-25 A** mit **Bild 2-24 A**).



**Bild 2-25** Struktur und Eigenschaften (A) sowie dosis- und zeitabhängige dispergierende Wirkung (B) von PCE für den Anwendungsbereich Beton für Fertigteile angelehnt an [Hir2005]

Die nominellen Ladungsdichten sog. Fertigteilbeton-PCE betragen von 3 bis 7 zu 1 und die Seitenketten bestehen aus 50 bis 130 EO-Einheiten [Jek2019, Pla2003]. Infolge der höheren nominellen Ladungsdichte ist der Sorptionsgrad von PCE für Fertigteilbeton meist deutlich höher als der von Transportbeton-PCE. Der Sorptionsgrad von Fertigteilbeton-PCE ist in [Pla2008a] mit 70 bis 90 % angegeben. Aufgrund der größeren Anzahl der EO-Einheiten in den Seitenketten kann die adsorbierte Schicht dicker sein (Kapitel 2.4.3).

Als Folge der dickeren Adsorptionsschicht und/oder der höheren Sorptionsgrade ist die dispergierende Wirkung von PCE für Fertigteilbeton wesentlich stärker als die der gleichen Dosis an Wirkstoff eines Transportbeton-PCE. Daher sind bedeutend geringere Mengen an Fertigteilbeton-PCE zu dosieren, um fließfähige Betonkonsistenzen einzustellen. Für das gleiche Fließmaß bzw. die gleiche Konsistenz betrug die Dosis an Fertigteilbeton-PCE rd. ein Viertel der an Transportbeton-PCE (vgl. **Bild 2-25 B** mit **Bild 2-24 B**).

Mit geringfügig höheren Dosen an Fertigteilbeton-PCE sind sehr fließfähige Betonkonsistenzen oder selbstverdichtende Betoneigenschaften möglich. Die im Vergleich mit Transportbeton-PCE noch immer geringen Dosen an PCE für Fertigteilbeton verbunden mit den hohen Sorptionsgraden führen zu einem deutlich kleineren Depot in der wässrigen Lösung. Der Rückgang der eingestellten Konsistenz ist wesentlich stärker [Sch2006]. Aufgrund der geringen Dosen an Fertigteilbeton-PCE und der langen Seitenketten (intra- und intermolekulare Abstoßung, Kapitel 2.4.3) ist der Grenzflächenbelegungsgrad gering [Hau2004, Spa2000]. Dadurch und durch die besonders stark dispergierten Partikel wird die Zementhydratation nicht wesentlich verzögert.

#### 2.5.2.4 Wirksame Eigenschaften

Zusätzlich zu den durch die molekulare Struktur und Monomerchemie zu erwartenden, nominellen Eigenschaften von PCE gibt es die in Dispersionsmedien wirksamen. Von den wirksamen Eigenschaften werden die für die Ergebnisauswertung wichtigsten nachfolgend erläutert.

##### *Wirksame Seitenkettenlänge*

Wirksame Längen von Seitenketten im Zustand der geringsten Entropie (vgl. Kapitel 2.4.3) mit 23 EO-Wiederholeinheiten wurden zu rd. 1,7 nm berechnet und mit 46 zu rd. 2,6 nm [Gir2009]. In [Kau2005] sind die wirksamen Seitenkettenlängen mit zwischen 1,5 nm und 5 nm angegeben. Bei vollständiger Grenzschichtbelegung beträgt die rechnerisch wirksame Länge von Seitenketten rd. 2 nm bei 7 EO-Einheiten, nm bei 34 und rd. 9 nm bei 90 [Naw2006]. Eine wirksame Seitenkettenlänge bis rd. 10 nm liegt am oberen Ende des Wirkungsbereichs der London-Anziehung (Kapitel 2.3.3).

##### *Hydrodynamischer Radius*

Der hydrodynamische Radius  $R_h$  beschreibt die wirksame Größe von PCE in Lösung (Kapitel 2.4.2). Es handelt sich stets um einen Mittelwert, da PCE polydispers sind (Kapitel 2.5.2.2). Der hydrodynamische Radius von im Labor synthetisierten MPEG-PCE ist mit rd. 4 nm bis rd. 27 nm angegeben [Gel2017, Hab2010, Hab2013, Han2013, Hir2017, Pla2005, Pla2009, Pla2010a]. Zur Einordnung: die wirksame Größe eines PCE-Makromoleküls von bspw. 10 nm entspricht rd. einem Zehntel bis rd. einem Fünfzigstel von Ettringit in der (Prä-)Induktionsperi-

ode (Kapitel 2.1.3) und einem Tausendstel eines nicht hydratisierten Zementpartikels mit 10 µm Äquivalentdurchmesser. Mit bspw. 10 nm beträgt die wirksame Größe eines PCE-Makromoleküls rd. das Zwanzigfache solvatisierter Ionen, wie z. B. Sulfat-Ionen, deren Solvatationsradien in z. B. [Low2013] mit rd. 300 pm bis rd. 200 pm angegeben sind.

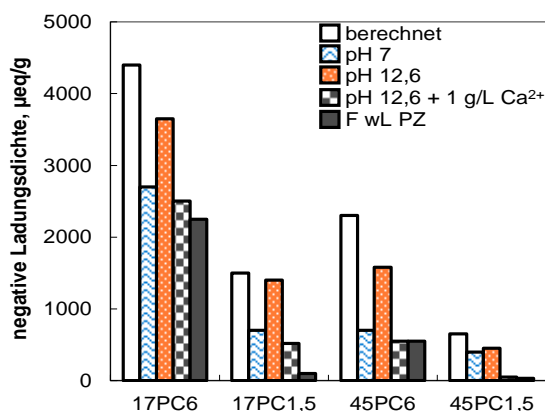
### Wirksame Ladungsdichte

Die wirksame Ladungsdichte ist die im jeweiligen Dispersionsmedium wirksame Anzahl an Ladungsäquivalenten je Gramm Wirkstoff in der Einheit eq/g (vgl. Kapitel 2.5.1). Die in Wasser wirksame Ladungsdichte eines im Handel erhältlichen PCE betrug mit  $-1843 \mu\text{eq/g}$  weniger als die Hälfte der eines PNS mit  $-4089 \mu\text{eq/g}$  [Lei2014]. Die i. Allg. geringeren wirksamen Ladungsdichten von PCE beruhen auf den ungeladenen Seitenketten (Kapitel 2.3.3).

Mit von 6 auf 3 auf 1,5 zu 1 sinkender nomineller Ladungsdichte von drei MPEG-PCE gleicher Seitenkettenlänge verringerten sich die in einer nicht genau beschriebenen wässrigen Lösung wirksamen Ladungsdichten von  $-1340$  auf  $-980$  auf  $-430 \mu\text{eq/g}$  nicht linear [Pla2007]. Demnach weisen verschieden strukturierte PCE im gleichen Dispersionsmedium erwartungsgemäß unterschiedliche wirksame Ladungsdichten auf. Die wirksamen PCE-Ladungsdichten betrugen rd. 35 % bis rd. 11 % der in der gleichen Lösung wirksamen Ladungsdichte von einem PNS mit  $-3780 \mu\text{eq/g}$ .

In [Hab2012] wurden die in wasserähnlichen Dispersionsmedien wirksamen Ladungsdichten von einem PCE mit hoher (6 zu 1) und einem mit geringer (1,5 zu 1) nomineller Ladungsdichte bestimmt. Auch die in einem Medium, das die wässrige Lösung üblicher Portlandzementsuspensionen bei einem w/z-Wert von 0,5 simulieren sollte, wirksamen Ladungsdichten wurden bestimmt. Bei Verwendung der wasserähnlichen Dispersionsmedien veränderten sich die wirksamen Ladungsdichten des jeweiligen PCE (rd.  $-1250 \mu\text{eq/g}$  bzw.  $-300 \mu\text{eq/g}$ ) nicht deutlich. Bei Verwendung der simulierten wässrigen Lösung von Portlandzementsuspensionen verringerte sich die wirksame Ladungsdichte des nominell hoch geladenen PCE von rd.  $-1250 \mu\text{eq/g}$  auf  $-1200 \mu\text{eq/g}$  unwesentlich, wohingegen sich die des nominell gering geladenen von rd.  $-300 \mu\text{eq/g}$  auf  $-175 \mu\text{eq/g}$  deutlich verringerte. Folglich beeinflusst das Dispersionsmedium insbesondere die wirksamen Ladungsdichten von PCE mit geringer nomineller Ladungsdichte.

Gemäß [Pla2009] sind die in alkalischer Lösung wirksamen Ladungsdichten von im Labor synthetisierten PCE meist geringer als die aus der molekularen Struktur berechneten (**Bild 2-26**).



**Bild 2-26**

Aus der molekularen Struktur berechnete und in unterschiedlichen Dispersionsmedien wirksame Ladungsdichten von im Labor synthetisierten MPEG-PCE („PC“) angelehnt an [Pla2009]; Seitenkettenlänge: 17 oder 45 EO-Einheiten („17“ bzw. „45“); nominelle Ladungsdichte: 6 zu 1 oder 1,5 zu 1 („6“ bzw. „1,5“); „F wL PZ“: Filtrat der wässrigen Lösung einer Portlandzementsuspension bei w/z = 0,5

**Bild 2-26** zeigt auch, dass sich durch  $\text{Ca}^{2+}$  die wirksamen Ladungsdichten weiter verringern. Im Filtrat (F) der wässrigen Lösung (wL) einer Suspension mit Portlandzement (PZ) bei einem w/z-Wert von 0,5 war für die zwei PCE mit geringer nomineller Ladungsdichte von 1,5 zu 1 eine sehr geringe (rd.  $-100 \mu\text{eq/g}$ ) oder keine wirksame Ladungsdichte bestimmbar. Ob die Ladungsdichten aufgrund von bspw. zunehmender Gegenionen Kondensation und/oder  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung so gering waren, wurde nicht untersucht. Auch nicht untersucht wurde, ob das infolge der vermutlich hohen Ionenstärken dieser Lösungen zur Messung erforderliche elektrische Feld (Kapitel 4.3.1) zusammengebrochen war.

Festzuhalten ist, dass sich die in einem Dispersionsmedium wirksame Ladungsdichte eines PCE aus der Molekülstruktur (Anzahl und Länge der ungeladenen Seitenketten) und der Monomerchemie (Art und Anzahl dissoziationsfähiger Ankergruppen) sowie der ionischen Zusammensetzung des Mediums (Dissoziation, Komplexierung und/oder Ionenkondensation) ergibt. Daher sollten die wirksamen Eigenschaften von PCE immer in der wässrigen Lösung der jeweiligen Zementsuspension bestimmt werden.

### 2.5.3 Zusammenfassung

Dispergierend wirkendes PNS ist ein vergleichsweise kurzes Kettenpolymer geringer Variationsmöglichkeiten und hoher negativer Ladungsdichte. Infolge der auch in alkalischen, calciumhaltigen Lösungen hohen wirksamen Ladungsdichte adsorbiert es mit der Zugabe nahezu vollständig und liegt an Grenzschichten dicht an. Aufgrund der dünnen Adsorptionsschicht ist die dispergierende Wirkung von PNS gering und durch den hohen Sorptionsgrad relativ kurz.

PCE sind kammartige Makromoleküle vielfältiger Monomerchemie und mannigfacher molekularer Strukturen. Im Handel erhältliche Produkte sind meist Formulierungen, um u. a. das Sorptionsverhalten und damit die dispergierende Wirkung gezielt für die Anwendung in bspw. Fertigteil- oder Transportbeton einstellen zu können. PCE zur Anwendung in Transportbeton kennzeichnet ein geringer Sorptionsgrad verbunden mit einer moderaten dispergierenden Wirkung sowie eine geringe Sorptionsrate verbunden mit einer langen Wirkdauer. Ein vergleichsweise hoher Sorptionsgrad verbunden mit einer stark dispergierenden Wirkung von kurzer Dauer kennzeichnet PCE zur Anwendung in Beton für Fertigteile. Das wirkliche Sorptionsverhalten bzw. die tatsächliche dispergierende Wirkung ein und desselben PCE wird durch die jeweils wirksamen Eigenschaften bestimmt und diese auch durch den jeweils verwendeten Zement beeinflusst.

## 2.6 Wechselwirkungen zwischen Fließmitteln und Zementen bzw. deren Bestandteilen

### 2.6.1 Portlandzement

#### 2.6.1.1 Fließmittel- und zementseitige Einflussparameter

Wechselwirkungen zwischen PCE und Portlandzement wurden umfassend untersucht und sind bspw. in [Alo2009, Alo2013, Lud2006, Mor2011, Mag2003, Mag2009, Sch2006, Win2007, Yam2001c, Zem2011, Zin2009] ausführlich beschrieben. Die Untersuchungsergebnisse bestätigen die Ausführungen in Kapitel 2.3 bis Kapitel 2.5 zu den Einflüssen der Monomerchemie und molekularen Strukturen von PCE auf die dispergierende Wirkung. Zementseitig beeinflussen vorrangig die Mahlfineinheit, der Gehalt und die Umsatzrate des Aluminats sowie der Sulfat- und Calcium-Ionengehalt der wässrigen Lösung die Wechselwirkungen.

#### 2.6.1.2 Unwirksamer und wirksamer Verbrauch an Fließmittelwirkstoff

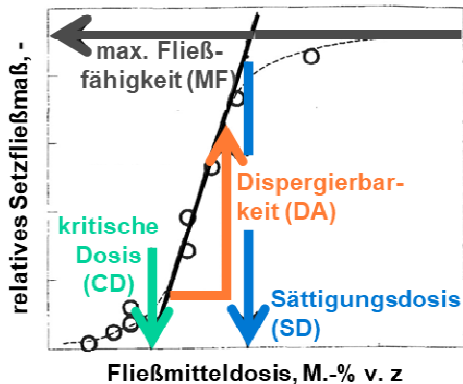
*Unwirksam* verbrauchter Fließmittelwirkstoff dispergiert Zementpartikel nicht [Spa1995a]. Der Anteil des unwirksam verbrauchten Wirkstoffs an der dosierten Wirkstoffmenge ist groß, wenn das Fließmittel im Zugabewasser gelöst dem trockenen Zement zugegeben wird. Dadurch lagert sich Wirkstoff in die sich bildenden Hydratphasen ein [Fla2001]. Von der Einlagerung betroffen sind sowohl PNS [Die2006, Hab2014, Kim2000, Tag1993] als auch PCE [Die2006, Gir2009, Gir2011, Hab2014, Han2013, Kel2007, Pla2010b]. Die Produkte werden Organomineralphasen (OMP) genannt. Sie bilden sich bei der Hydratation der aluminatischen [Fla2001, Tag1993] und der silikatischen [Fla2001, Zho2019] Klinkerphasen.

Gemäß [Lan2015] verringert der Zusatz von PCE gelöst im Zugabewasser zu aluminatreichem Zement die Größe der in der Prä-Induktionsperiode gebildeten Ettringit-Kristalle und vergrößert dadurch deren spezifische Grenzfläche deutlich, sodass wesentlich mehr Wirkstoff für die gleiche Belegungsdichte und damit zur entsprechenden Dispergierung erforderlich ist. Vergleichbare Ergebnisse zeigen die Autoren von [Dal2015c]. Da weniger Grenzfläche mit Wirkstoff zu belegen ist und weniger Wirkstoff in bspw. OMP unwirksam verbraucht wird, ist es effizienter, das Fließmittel nach der Wasserzugabe zum Zement der Suspension bzw. dem Beton zuzusetzen [Bla2003, Fla2001, Hab2014, Kel2007, Lan2015, Spa1995a, Yam2002] und homogen zu mischen.

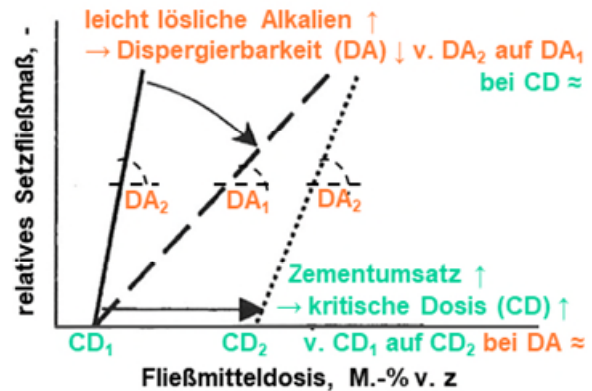
*Wirksam* verbraucht bedeutet, dass der Fließmittelwirkstoff an Partikeln und Hydratphasen adsorbiert ist. Nur der adsorbierte Teil der dosierten Wirkstoffmenge wirkt dispergierend [Ait1994, Fla2001, Spa1995a]. Gemäß [Fla2001] kann mittels der gängigen und so auch bei den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit angewendeten Verarmungsmethode (Kapitel 4.3.2) nicht zwischen wirksamem und unwirksamem Verbrauch, d. h. nicht zwischen adsorbiertem Wirkstoff und absorbiertem bzw. eingelagertem, unterschieden werden. Daher wird für verbrauchten Wirkstoff der Begriff „sorbiert“ nachfolgend verwendet.

### 2.6.1.3 Kennwerte der dispergierenden Fließmittelwirkung

YAMADA et al. definierten vier Kennwerte der dispergierenden Wirkung von Fließmitteln [Yam2001a], die in **Bild 2-27** dargestellt sind.



**Bild 2-27** Kennwerte der dispergierenden Wirkung von Fließmitteln angelehnt an [Yam2001b]



**Bild 2-28** Einflüsse von Alkalisulfaten und Zementumsatz auf Kennwerte (aus **Bild 2-27**) angelehnt an [Yam2001a]

Die „kritische Dosis“ (engl.: critical dosage, CD, **Bild 2-27**) ist gemäß [Yam2001a] die zur messbaren Dispergierung von Partikeln erforderliche Mindestmenge an Wirkstoff. Wirkstoffdosen oberhalb der kritischen Dosis steigern die Partikeldispergierung nahezu linear [Yam2001a]. Die Stärke der Partikeldispergierung ist gemäß [Yam2001a] die „Dispergierbarkeit“ (engl.: dispersing ability, DA, Steigung der Ausgleichsgeraden in **Bild 2-27**).

Gemäß [Yam2001a] erhöht sich die kritische Dosis CD (von  $CD_1$  auf  $CD_2$  in **Bild 2-28**) mit steigender Umsatzrate des Zements, d. h. mit der sich vergrößernden Partikel- und Hydratphasengrenzfläche sowie mit steigendem unwirksamen Verbrauch (Kapitel 2.6.1.2). Die Dispergierbarkeit DA verringert sich mit steigendem Gehalt an Alkalisulfaten (von  $DA_2$  auf  $DA_1$  in **Bild 2-28**) bzw. mit steigender Konzentration an  $SO_4^{2-}$ , das mit negativ geladenen Fließmittelwirkstoffen im Wettbewerb um Sorptionsplätze steht (Kapitel 2.4.3). Die Wettbewerbsorption betrifft insbesondere Fließmittel mit geringer wirksamer Ladungsdichte, wie bspw. Transportbeton-PCE (Kapitel 2.5.2.3). Die Empfindlichkeit von PCE gegenüber  $SO_4^{2-}$  ist anhand deren molekularen Strukturen abschätzbar [Fla2009b] und verstärkt sich erwartungsgemäß mit sinkender negativer Ladungsdichte, d. h. mit steigender Seitenkettenlänge und/oder steigender Seitenkettenanzahl [Lud2006, Zim2009]. Leicht lösliche Calciumverbindungen verringern die Konzentration an  $SO_4^{2-}$  und es steigt der Sorptionsgrad von PCE und somit die Partikeldispergierung [Yam2001a, Yam2001c].

In **Bild 2-27** sind auch die Kennwerte „maximale Fließfähigkeit“ (engl.: maximum flowability, MF) und die dazugehörige „Sättigungsdosis“ (engl.: saturation dosage, SD) dargestellt. Die Sättigungsdosis ist die Dosis, ab der sich die Partikel nicht mehr wesentlich besser dispergieren lassen und sich deren Beweglichkeit nicht mehr bedeutend steigern lässt [Ait1994, Spa1995a]. Dosen an Wirkstoff oberhalb der Sättigungsdosis können zur Sedimentation von Partikeln bzw. Entmischung der Suspension führen [Die2006, Fla1999, Spa1995a], da die anziehend wirkenden Energien (Kapitel 2.2.1) so weit verringert sind, dass die Gravitation überwiegt [Rou2010]. Die vier Kennwerte der dispergierenden Fließmittelwirkung hängen nicht nur

von der jeweiligen Kombination aus Fließmittel und Zement, sondern von der Gesamtheit der Versuchsbedingungen ab, wie bspw. dem w/z-Wert, der Temperatur, der Mischhistorie und dem Prüfzeitpunkt sowie dem verwendeten Messsystem.

#### **2.6.1.4 Unverbraucher Wirkstoff**

Der weder wirksam noch der unwirksam verbrauchte Teil der dosierten Menge an Fließmittelwirkstoff ist unverbraucht in der wässrigen Lösung deponiert. Das Depot bildet sich abhängig von der Art bzw. molekularen Struktur des Wirkstoffs, ohne dass die möglichen Grenzschichtbereiche vollständig belegt sind [Fla2001]. Aus dem Depot heraus sorbiert der Wirkstoff mit der Zeit mehr oder weniger ausgeprägt an den Grenzschichten von insbesondere neu gebildeten Hydratphasen (Kapitel 2.1.3) und hält so die Partikel dispergiert. Die dispergierende Wirkung bleibt umso länger erhalten, je größer das Wirkstoffdepot und je geringer die Sorptionsrate des Wirkstoffs ist. Geringe Sorptionsraten ergeben sich bei hohen Gehalten an Calciumsulfat bzw. Halbhydrat [Lud2006]. In OMP eingelagerter Wirkstoff (Kapitel 2.6.1.2) kann sich mit der Hydratationsdauer gegen  $\text{SO}_4^{2-}$  austauschen [Pla2010b]. Der freigesetzte Wirkstoff kann sorbieren und die dispergierende Wirkung sowie die Wirkdauer verändern.

### **2.6.2 Hüttensandmehl und hüttensandhaltige Zemente**

#### **2.6.2.1 Hüttensandmehl**

An Hüttensandmehl, dispergiert in entionisiertem Wasser, sorbierten zwei PCE unabhängig von der Höhe der nominellen Ladungsdichte in vergleichbar starkem Maße [Sas2011], da um Sorptionsplätze konkurrierende Anionen, wie bspw.  $\text{SO}_4^{2-}$ , fehlten. Mit steigender Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$  verringerte sich in [Reg2009] die an Hüttensandmehlen, dispergiert in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung, sorbierte Menge eines im Handel erhältlichen PCE.

Gemäß [Hab2010] und [Hab2012] steht Hüttensandmehl mit der Portlandzementkomponente in hüttensandhaltigen Zementen im „Wettbewerb“ um PCE. Die Autoren von [Hab2010] folgerten, dass die Höhe der positiven Ladungsdichte von Hüttensandmehl (Kapitel 2.2.5.3) und dessen Gehalt im Zement die zur Dispergierung der Partikel in Beton erforderliche Menge an PCE bestimmen, die größer oder kleiner sein kann als die für Beton mit Portlandzement erforderliche. Jene Modellvorstellung erweiterten die Autoren von [Hab2010] in [Hab2012] um den Einfluss von  $\text{SO}_4^{2-}$  und die wirksame negative Ladungsdichte von PCE. Gemäß [Hab2012] können nur ausreichend negativ geladene Wirkstoff  $\text{SO}_4^{2-}$  desorbieren und so an den positiv geladenen Bereichen der Hüttensandpartikel sorbieren, um diese zu dispergieren. Die Ergebnisse wurden nicht mit hüttensandhaltigem Zement bzw. nicht in Beton überprüft.

#### **2.6.2.2 Portlandhütten- und Hochofenzement**

Wechselwirkungen zwischen einem PCE und sechs Portlandhüttenzementen mit jeweils 30 M.-% Hüttensand wurden in [Neu2009] untersucht. Die Zemente wurden aus drei unterschiedlichen Hüttensandmehlen und zwei verschiedenen Klinkermehlen mit auf den jeweiligen Klinker bezogenem Calciumsulfat-Zusatz im Labor hergestellt. Systematische Zusammenhänge zwischen der Art und dem Gehalt an Hüttensand im Zement sowie der zur Dispergierung erforderlichen Wirkstoffdosis und der Konsistenzbeibehaltung konnten nicht ermittelt wer-

den. Einflüsse höherer Gehalte an Hüttensand, wie sie z. B. in Hochofenzement üblich sind, wurden nicht untersucht.

Gemäß zwei Veröffentlichungen einer japanischen Forschergruppe dispergieren PCE mit hoher negativer Ladungsdichte die Partikel in Beton unabhängig vom Hüttensandgehalt im Zement, da sie sowohl am Klinker als auch am Hüttensand sorbieren [Sas2011, Tam2015]. Hingegen sorbieren PCE mit geringer Ladungsdichte nur am Hüttensand, dessen Grenzschicht infolge von adsorbiertem  $\text{Ca}^{2+}$  positiv geladenen sein soll [Sas2011]. Abhängig vom Hüttensandgehalt im Zement kann dies zu unterschiedlicher Wirksamkeit von PCE mit geringer Ladungsdichte führen [Sas2011].

Die dispergierende Wirkung von einem PCE in Suspensionen mit im Labor aus Portlandzement als Vorprodukt und 50 oder 70 M.-% Hüttensand hergestellten Hochofenzementen war stärker als die in Portlandzementsuspensionen [Reg2009]. Aus dieser Beobachtung bildeten REGNAUD et al. folgendes Modell: Mit steigendem Gehalt an zur frühen Phase der Hydratation noch vergleichsweise inaktivem Hüttensand im Zement bzw. sinkendem Gehalt der reaktiven Komponente Klinker verringert sich die Menge an OMP (Kapitel 2.6.1.2) und so der unwirksame Verbrauch an PCE sowie die mit Wirkstoff zu belegende Hydratphasengrenzschicht und die Menge der mit PCE um Sorptionsplätze konkurrierenden leicht löslichen Sulfatverbindungen [Reg2009]. Anzumerken ist, dass die Modellbildung auf Ergebnissen von Untersuchungen an Hochofenzementen mit jeweils verschiedenen Hüttensanden und unterschiedlichen Portlandzementen sowie nur einem PCE basiert. Die Allgemeingültigkeit darf hinterfragt werden.

Mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement verringerten sich die sorbierten Mengen von bis zu drei im Handel erhältlichen PCE geringfügig, jedoch erhöhte sich deren jeweilige dispergierende Wirkung deutlich [Alo2013, Pal2009]. Die mit geringerer sorbierter PCE-Menge stärkere dispergierende Wirkung führen die Autoren von [Pal2009] auf den mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement sinkenden Gehalt an Klinker bzw.  $\text{C}_3\text{A}$  zurück, der PCE auch unwirksam verbraucht (vgl. [Reg2009] und Kapitel 2.6.1.2). Bei gleicher Wirkstoffdosis erhöht sich so der wirksame Verbrauch an PCE und dadurch steigt die dispergierende Wirkung [Pal2009]. Die diesem Modell zugrunde liegenden Ergebnisse zur Sorption und dispergierenden Wirkung wurden an Suspensionen mit deutlich unterschiedlichen, teilweise praxisunüblichen Feststoffgehalten sowie an hüttensandhaltigen Zementen mit teilweise unterschiedlichen Klinkern und/oder Hüttensanden ermittelt, was eine systematische Auswertung erschwert. Die zur zielsicheren Anwendung von PCE mindestens ebenso wichtigen Einflüsse auf die Konsistenzbeibehaltende Wirkung wurden nicht untersucht.

### **2.6.3 Kalksteinmehl und Portlandkalksteinzement**

#### **2.6.3.1 Kalksteinmehl**

In Untersuchungen mittels Fluoreszenzmikroskopie war zu „sehen“, dass PCE an Kalksteinmehlen sorbieren [Are2016, Wet2015]. Vergleichsweise unabhängig von der Monomerchemie, Molekülstruktur und Synthesemethode (Kapitel 2.5.2.2) sorbierten PCE in hohem Maße an Kalksteinmehl sowie an Calcit, dispergiert in entionisiertem Wasser [Hab2013, Mik2008, Sak2003] oder in Calciumhydroxid-Lösung [Dal2015a, Mik2008], da in diesen Dispersionsme-



dien die Stern-Schichten positiv geladen sind und anionische „Wettbewerber“ fehlen (Kapitel 2.2.5).

Mit steigender Konzentration mehrwertiger Anionen verringerte sich vorrangig der Sorptionsgrad von schwach negativ geladenem PCE [Com2003, Dal2015a, Hab2013, Pou2012, Sak2003]. Mit verringertem Sorptionsgrad sank die Belegungsdichte der Kalksteinmehle mit PCE und so verringerten sich die Fließfähigkeiten der Suspensionen [Com2003, Dal2011, Hab2013, Sak2003].

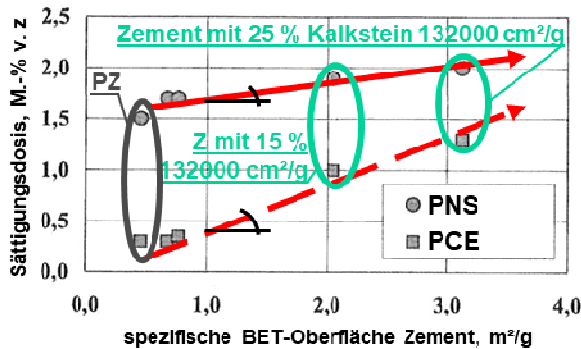
Festzustellen ist, dass in den genannten Veröffentlichungen wirksame PCE-Ladungsdichten nicht angegeben sind. Daher können die enthalpischen Beiträge zur Sorption nicht abgeschätzt werden. Zetapotenziale sind nur in [Sak2003] angegeben, und die ionische Lösungszusammensetzung ist nur in [Hab2013] beschrieben. Als Dispersionsmedium wurden keine Filtrate wässriger Lösungen von Suspensionen mit Portlandkalksteinzement verwendet. Ob die verwendeten Kalksteine überhaupt zur Zementherstellung eingesetzt werden, ist unklar.

### **2.6.3.2 Portlandkalksteinzement**

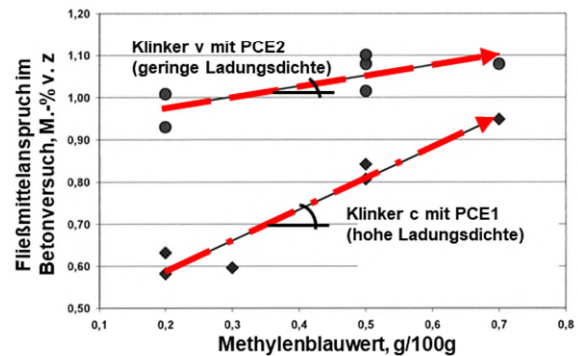
Wechselwirkungen zwischen einem Portlandkalksteinzement und vier im Handel erhältlichen Fließmitteln (u. a. ein PCE und ein PNS) wurden von BURGOS-MONTES et al. untersucht. In der Suspension mit Portlandkalksteinzement war sowohl das PNS als auch das PCE wirksamer als in der Portlandzementsuspension [Bur2012]. Begründet wird dies mit der stärkeren Affinität der Wirkstoffe zu Kalkstein als zu Portlandzement. Die stärkere Affinität führen die Autoren von [Bur2012] auf das deutlich stärker positive Zetapotenzial des Kalksteinmehls zurück. Sowohl das Zetapotenzial des Kalksteinmehls als auch die Sorption der Fließmittel am Kalksteinmehl wurden jedoch in Suspensionen mit entionisiertem Wasser bestimmt. Ein Dispersionsmedium, das die wässrige Lösung der Suspension mit Portlandkalksteinzement nachstellt, oder ein Filtrat der wässrigen Lösung der Zementsuspension wurde nicht verwendet.

Während in [Bur2012] verschiedene Arten an Fließmittelwirkstoffen untersucht wurden, untersuchten ALONSO et al. drei im Handel erhältliche PCE und einen handelsüblichen Portlandkalksteinzement. Auch gemäß [Alo2013] sind PCE affiner zu Kalksteinmehl als zu Portlandzement. Trotz der stärkeren Affinität, d. h. den höheren Sorptionsgraden, wirkten die PCE in der Suspension mit Portlandkalksteinzement weniger stark dispergierend als in der Portlandzementsuspension. Die Autoren von [Alo2013] begründen die geringere Wirksamkeit der PCE mit der höheren Mahlfineinheit des Portlandkalksteinzements und dem dadurch erhöhten Fließmittelbedarf, dem i. Allg. stärkeren Klinkerumsatz in Portlandkalksteinzementen sowie dem „Wettbewerb“ von Kalkstein und Zement um PCE. Anzumerken ist, dass der Portlandkalksteinzement nicht den Klinker und nicht das Calciumsulfat des als Referenz verwendeten Portlandzements enthielt. Er enthielt auch nicht das Kalksteinmehl ( $\text{CaCO}_3$  rd. 91 M.-%, Rest vorrangig alumosilikatische Bestandteile), an dem die Sorption der PCE bestimmt wurde. Unwirksamer Verbrauch von Wirkstoff in alumosilikatischen Bestandteilen (s. u.) kann die geringere Wirkung der PCE bei höheren Sorptionsgraden erklären. Ebenfalls ist anzumerken, dass sowohl in [Alo2013] als auch in [Bur2012] die sich ergänzenden Untersuchungen zur Sorption, zum Zetapotenzial und zur dispergierenden Wirkung an verschiedenen Suspensionen mit deutlich unterschiedlichen w/f-Verhältnissen von 2, rd. 5,3 und 0,45 durchgeführt wurden. Aus Ergebnissen solcher Untersuchungen sind allgemein übertragbare Erkenntnisse nur bedingt ableitbar.

DIETERMANN und HAUSCHILDT untersuchten Einflüsse des Gehalts an Kalksteinmehl sowie dessen spezifischer BET-Oberfläche auf die Sättigungsdosen von Suspensionen mit Portlandkalksteinzement und einem PCE bzw. PNS [Die2006]. Sowohl die Sättigungsdosen der Suspensionen mit PCE als auch die der Suspensionen mit PNS erhöhten sich mit auf 15 oder 25 M.-% steigendem Kalksteinmehlgehalt im Zement sowie mit der spezifischen BET-Oberfläche des jeweiligen Kalksteinmehls von 13 200 cm<sup>2</sup>/g auf 132 000 cm<sup>2</sup>/g (**Bild 2-29**).



**Bild 2-29** Sättigungsdosen von Suspensionen mit PNS oder PCE abhängig von der spezifischen BET-Oberfläche des Zements angelehnt an [Die2006]



**Bild 2-30** PCE-Dosis für gleiche Konsistenz von Beton mit Portlandkalksteinzement abhängig vom Methylenblauwert des Kalksteins angelehnt an [Neu2009]

Der Wirksamkeitsverlust der Fließmittel bzw. die für die gleiche Wirkung erforderliche höhere Wirkstoffmenge mindern die Wirtschaftlichkeit und so die Akzeptanz von Zementen mit höheren Gehalten entsprechender Kalksteine in der Baupraxis. Warum das in Kombination mit Portlandzement („PZ“ in **Bild 2-29**) deutlich stärker dispergierend wirkende PCE mit steigendem Gehalt an Kalksteinmehl mit 132 000 cm<sup>2</sup>/g spezifischer BET-Oberfläche deutlicher an Wirksamkeit verlor als das PNS (Höhe der Kreise und Steilheiten der Pfeile in **Bild 2-29**), wurde in [Die2006] nicht geklärt.

**Bild 2-30** zeigt, dass sich der Bedarf an PCE für eine gleiche Konsistenz von Beton mit Portlandkalksteinzement mit steigendem Methylenblauwert des Kalksteins, d. h. mit steigendem Tonmineralgehalt, deutlich erhöhte [Neu2009]. Mit steigendem Gehalt der i. Allg. sehr feinen Tonminerale erhöht sich die spezifische BET-Oberfläche von Kalkstein. Die in **Bild 2-30** dargestellten Ergebnisse unterstützen die aus **Bild 2-29** und legen nahe, dass Tonminerale in der Kalksteinkomponente von Portlandkalksteinzement die Wirksamkeit von PCE deutlich verringern können. Wie aus **Bild 2-30** hervorgeht, können davon insbesondere PCE mit hoher Ladungsdichte für den Anwendungsbereich Fertigteilebeton (Strichpunkt-Pfeil) betroffen sein.

Der starke Rückgang der dispergierenden Wirkung von PCE in Anwesenheit von Tonmineralen beruht gemäß [Jek2003] auf der sehr großen spezifischen Grenzfläche der sehr feinen Tonminerale sowie auf der Interkalation von Seitenketten aus PEG in quellfähige Tonminerale, wie z. B. Montmorillonit. An der durch adsorbierte Kationen positiv geladenen Stern-Schicht (**Bild 2-10**) sorbieren sowohl PCE als auch PNS [Jek2003]. Geringe Mengen an Tonmineralen in der Kalksteinkomponente von Portlandkalksteinzement verringern so die Belegungsichte der Partikel und Hydratphasen und dadurch die dispergierende Wirkung von sowohl PCE als auch PNS deutlich. Die interkalierten, d. h. eingelagerten PEG-Seitenketten der PCE wirken

nicht mehr dispergierend [Jek2003]. Bereits geringe Menge an quellfähigen Tonmineralen reichen aus, damit die üblicherweise in nur geringer Menge dosierten PCE (Kapitel 2.5.2.3) deutlich bis vollständig ihre dispergierende Wirkung verlieren. PNS sind davon nicht betroffen, wodurch deren Verlust an Wirksamkeit geringer ausfällt. Die Einlagerung bzw. Chemisorption und damit der Wirksamkeitsverlust von PCE erhöhen sich mit steigender Seitenkettenlänge und/oder mit steigender Seitenkettendichte [Ng2012].

Auch in [Tor2000] wird über das deutliche Nachlassen der dispergierenden Wirkung eines PCE in Kombination mit Portlandkalksteinzement mit mehr als 20 M.-% Kalkstein und weniger als 90 M.-%  $\text{CaCO}_3$  im Kalkstein berichtet. Kalksteingehalte in Zement von mehr als 20 M.-% sind zur weiteren Dekarbonisierung der Betonbauweise jedoch anzustreben. Kalksteine mit 90 M.-%  $\text{CaCO}_3$  und weniger sind bisher üblich [Die2017, Spr1991]. Die Kenntnis der genauen Ursachen der genannten Wirksamkeitsverluste ist von großem Interesse, um Betone mit entsprechenden Portlandkalksteinzementen und angepasster Betontechnologie mit vergleichsweise geringen PCE-Zugabemengen zielsicher verflüssigen zu können.

#### **2.6.4 Zusammenfassung und Bewertung**

Der Kenntnisstand zu Wechselwirkungen zwischen PCE und hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen lässt sich wie folgt zusammenfassen.

- Ein die Wirkungsweisen von PCE-basierten Fließmitteln mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen umfassend beschreibendes Modell liegt nicht vor.
- In den den vorhandenen Modellansätzen zugrunde liegenden Untersuchungen wurden die Art und der Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie die PCE meist nicht systematisch variiert, sich ergänzende Untersuchungen an teilweise verschiedenen Suspensionen mit unterschiedlichen w/f-Verhältnissen durchgeführt oder Dispersionsmedien eingesetzt, die die wässrigen Lösungen von Suspensionen mit hütten- bzw. kalksteinhaltigen Zementen nicht korrekt nachstellten.
- Mit steigendem Gehalt an Hüttensand in Zement scheint sich die dispergierende Wirkung der gleichen Dosis an ein und demselben PCE zu verstärken.
- Aus Ergebnissen mechanistischer Untersuchungen an Hüttensandmehlen dispergiert in Elektrolytlösungen werden geringere Wirksamkeiten abgeleitet, d. h. höhere erforderliche Dosen an PCE zur Dispergierung der Partikel in Beton mit Hochofenzement vermutet.
- Auch in Suspensionen mit Portlandkalksteinzement kann die gleiche Dosis an ein und demselben PCE stärker oder schwächer dispergierend wirken als in Portlandzementsuspensionen.
- Ein deutlicher Rückgang der Wirksamkeit von PCE wurde bei mergeligen Kalksteinen und deren steigenden Gehalten in Zementen beobachtet.
- Die gleiche Dosis an ein und demselben PCE kann verglichen mit Portlandzement bei hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen zu einer Über- oder Unterdosierung führen und so zu Fehlreaktionen, wie z. B. Entmischung oder Konsistenzverlust von Beton.

- Ergebnisse von Untersuchungen an Suspensionen wurden bisher nicht immer in Beton überprüft.
- Einflüssen von Hüttensand bzw. Kalkstein in Zement auf die Dauer der dispergierenden Wirkung von PCE wurde bislang keine wesentliche Aufmerksamkeit gewidmet.

Somit ist der Kenntnisstand zu Einflüssen von Hüttensand bzw. Kalkstein in Zement auf die dispergierende Wirkung von PCE teilweise lückenhaft und zum Teil widersprüchlich. Um Lücken schließen und Widersprüche ausräumen zu können, sind in zusammenhängenden sowie systematisch durchgeführten Untersuchungen erlangte, wissenschaftlich begründete und übergreifend anwendbare Erkenntnisse zu Wechselwirkungen zwischen PCE und hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen dringend erforderlich. Durch sie sollte es möglich sein, Wechselwirkungen zwischen den heutzutage auch normalen Betonen des allgemeinen Hoch- und Ingenieurbaus in großem Maße zugesetzten Fließmitteln auf Basis von PCE und hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen zielsicherer vorhersagen, den Prüfaufwand deutlich verringern und Fehlreaktionen vorbeugen zu können.

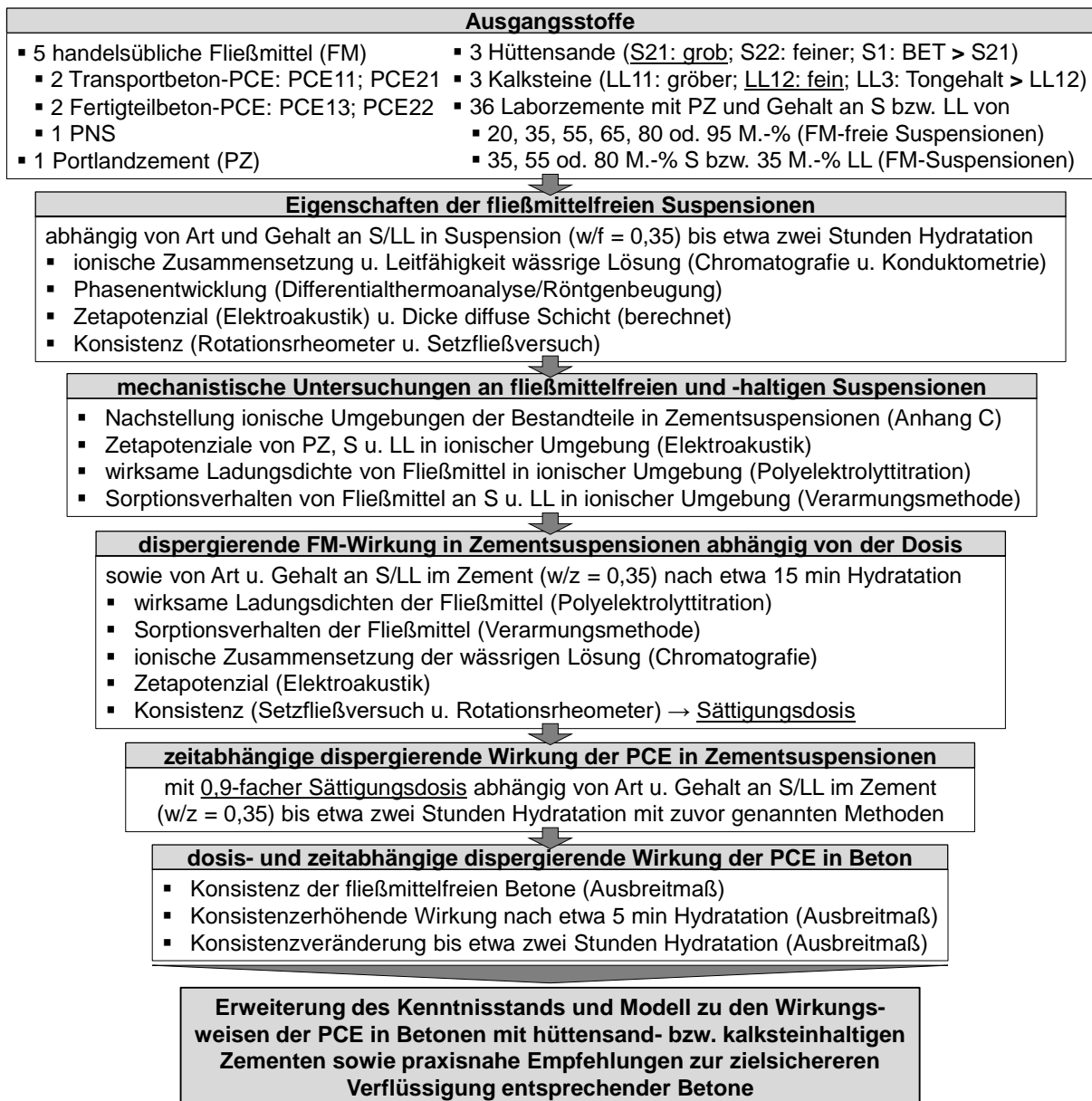
Forschungsbedarf besteht insbesondere hinsichtlich folgender Fragestellungen.

- Welche Erkenntnisse können durch Zemente mit gleicher chemisch-mineralogischer und granulometrischer Basis, d. h. mit gleichem Klinker, und systematischer Variation der Art sowie des Gehalts an Hüttensand bzw. Kalkstein hinsichtlich der dispergierenden Wirkung von PCE erlangt werden?
- Wie wirken sich unterschiedliche Feinheiten bzw. BET-Oberflächen der zur frühen Phase der Zementhydratation noch nahezu inaktiven Hüttensande auf die Wechselwirkungen zwischen insbesondere Hochofenzementen und PCE aus?
- Welche Erkenntnisse bezüglich des Wirksamkeitsverlusts von PCE bei Tonmineralen können durch den gezielten Einsatz von mergeligem Kalkstein, der nicht selten in Portlandkalksteinzement enthalten ist, erlangt werden? Dazu sollten Zemente mit mehr als den bislang noch allgemein üblichen, höchstens rd. 15 M.-% Kalkstein geprüft und reine Kalksteine, die sich zusätzlich in den granulometrischen Eigenschaften unterscheiden, einbezogen werden.
- Wie beeinflussen hüttensand- bzw. kalksteinhaltige Zemente die dosis- sowie die zeitabhängige dispergierende Wirkung von im Handel erhältlichen und in der Praxis üblicherweise eingesetzten PCE-Fließmitteln zur Anwendung in Fertigteil- bzw. Transportbeton?
- Wie wirkt sich die Durchführung von sich ergänzenden Untersuchungen an Teilproben ein und derselben praxisüblich konzentrierten Suspension auf die Ergebnisse aus?
- Wie beeinflussen Dispersionsmedien, die die ionischen Umgebungen der Bestandteile von Zementsuspensionen richtig nachstellen, mechanistische Untersuchungsergebnisse?
- Inwieweit kann anhand von Ergebnissen aus Suspensionsuntersuchungen auf Zement-Fließmittel-Wechselwirkungen in Beton geschlossen werden?

### 3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen ist es, den Kenntnisstand zu Einflüssen von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen auf sowohl die dosisabhängige als auch die zeitabhängige dispergierende Wirkung von Fließmitteln basierend auf PCE zur Anwendung in Beton für Fertigteile bzw. Transportbeton zu erweitern. Ein Modell soll entwickelt werden, mit dem die Wirkungsweisen der PCE erklärt werden können. Betontechnologinnen und -technologe sollen praxisnahe Empfehlungen gegeben werden, Betone mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen zielsicherer zu verflüssigen und so das Potenzial dieser klinkereffizienten Zemente noch umfangreicher ausschöpfen zu können.

Der zur Zielerreichung gewählte Untersuchungsumfang ist in **Bild 3-1** schematisch dargestellt und nachfolgend erläutert.



**Bild 3-1** Schematische Darstellung des Untersuchungsumfangs zur Zielerreichung

In der Praxis eingesetzte PCE-Fließmittel sind meist Formulierungen (Kapitel 2.5.2.2). Sie lassen sich grob in Produkte zur Anwendung in Fertigteil- oder Transportbeton einteilen (Kapitel 2.5.2.3). Um möglichst allgemeinverwertbare Erkenntnisse erlangen zu können, werden daher vier im Handel erhältliche, übliche PCE verwendet, von denen zwei zur Anwendung in Beton für Fertigteile und zwei für Transportbeton empfohlen werden. Die PCE je Anwendungsbereich sollen von verschiedenen Herstellern stammen, um möglichst unterschiedliche molekulare Strukturen und/oder chemische Zusammensetzungen zu erhalten. Als Referenz wird ein „herkömmliches“ Fließmittel auf Basis des Wirkstoffs PNS eingesetzt.

Gemäß Kapitel 2.6.2.2 und Kapitel 2.6.3 fehlen systematisch erlangte Kenntnisse zu Zement-Fließmittel-Wechselwirkungen, da in vorangegangenen Forschungsarbeiten teilweise handelsübliche Zemente mit dadurch unterschiedlichen Klinkern und/oder Hüttensanden bzw. Kalksteinen untersucht wurden. Deshalb werden die hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente, die in den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit eingesetzt werden, im Labor aus Hüttensand- bzw. Kalksteinmehl und einem Portlandzement als Vorprodukt hergestellt. Der Portlandzement soll durchschnittlich fein sein und dessen Klinker einen vergleichsweise hohen Gehalt an Aluminat (reaktive Phase) in der üblicherweise vorherrschenden kubischen Modifikation aufweisen. Durch den einheitlichen Klinker haben die Zemente die gleiche chemisch-mineralogische und granulometrische Basis. Infolgedessen sollte es möglich sein, Ergebnisse zu vergleichen und übergreifend gültige Erkenntnisse zu erlangen. Die Art und der Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein in den Zementen werden systematisch variiert. Die verwendeten drei Hüttensande sollen sich primär in der Feinheit bzw. spezifischen BET-Oberfläche unterscheiden, über die Wechselwirkungen mit der wässrigen Lösung und den Fließmitteln erfolgen. Die eingesetzten drei Kalksteine sollen sich vorrangig in der Feinheit bzw. im Tongehalt unterscheiden, was die Wirksamkeit von insbesondere PCE für Fertigteilbeton beeinflussen kann. Die sechs Stoffe sollen zur Herstellung von Zement im Werk verwendeten werden.

Hüttensand bzw. Kalkstein in Zement beeinflusst die Hydratphasenbildung sowie die Konzentrationen an u. a. Calcium- und Sulfat-Ionen (Kapitel 2.1.2). Deren Konzentrationen wirken sich auf das Zetapotenzial (Kapitel 2.2.5) und damit auf die Fließmittelwirkung aus (Kapitel 2.3 bis 2.5). Um Einflüsse der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel überhaupt systematisch diskutieren zu können, werden die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen, die Phasenentwicklungen, die Zetapotenziale und die Konsistenzen der fließmittelfreien Suspensionen bis etwa zwei Stunden Hydratation bestimmt. Ein Modell zu den Potenzialverläufen und elektrochemischen Doppelschichten in Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen soll entwickelt werden.

In Kapitel 2.2.5 ist dargelegt, dass mechanistische Untersuchungen zu Zetapotenzialen von Hüttensanden bzw. Kalksteinen in Dispersionsmedien erfolgen sollten, die die wässrige Lösung der jeweiligen Zementsuspension nachstellen. Eine Methode soll erarbeitet werden, die wässrigen Lösungen nachzustellen, und die Zetapotenziale der Zementbestandteile, dispergiert in diesen Lösungen, sollen ermittelt werden. Auch sollen in diesen Lösungen wirksame Ladungsdichten von Fließmittelwirkstoffen (vgl. Kapitel 2.5.2.4) und das Sorptionsverhalten der Wirkstoffe an Hüttensand (vgl. Kapitel 2.6.2.1) bzw. Kalkstein (vgl. Kapitel 2.6.3.1) bestimmt werden.

Da Fließmittelwirkstoffe aus der flüssigen Phase mit den mehlfinen Bestandteilen in Beton wechselwirken, werden vorrangig Suspensionen und deren wässrige Lösungen untersucht. In Kapitel 2.2.5, 2.6.2 und 2.6.3 ist dargelegt, dass systematisch erlangte Kenntnisse auch deshalb fehlen, weil in vorangegangenen Forschungsarbeiten untersuchte Suspensionen verändert sowie sich ergänzende Untersuchungen an verschiedenen Suspensionen mit unterschiedlichen und teilweise praxisunüblichen w/f-Verhältnissen durchgeführt wurden. Deshalb werden die sich ergänzenden Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit an Teilproben gleicher, unveränderter Suspensionen mit üblicher Feststoffkonzentration durchgeführt. Das w/f-Verhältnis der Suspensionen wird zu 0,35 gewählt, um einerseits den Zementen so viel Wasser zuzugeben, wie sie in etwa zur vollständigen Hydratation benötigen, und andererseits so wenig, dass eine dispergierende Wirkung der hochleistungsfähigen PCE zuverlässig beobachtet werden kann.

Die dispergierende Wirkung der Fließmittel abhängig von der Dosis an Wirkstoff wird an Suspensionen nach etwa fünfzehn Minuten Hydratation bestimmt. Dieser Zeitpunkt entspricht dem Übergang von der Prä-Induktionsperiode in die bis zu mehreren Stunden andauernde Induktionsperiode (Kapitel 2.1.1), weshalb für die vergleichsweise kurze Untersuchungsdauer zur dosisabhängigen dispergierenden Fließmittelwirkung von meist nur wenigen Minuten von relativ konstanten Bedingungen ausgegangen werden kann. Das Sorptionsverhalten der Wirkstoffe sowie die Veränderungen der ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen, der Zetapotenziale und der Konsistenzen werden ermittelt. Aus den Ergebnissen sollen Kennwerte der Fließmittelwirkung, wie z. B. die Sättigungsdosis, abgeleitet werden.

Die zeitabhängige dispergierende Wirkung der PCE wird mit Wirkstoffdosen von 90 % der Sättigungsdosis der jeweiligen Suspension bestimmt, um bei möglichst geringem Sedimentationsrisiko eine möglichst maximale Wirksamkeit der Fließmittel bestimmen zu können. Es werden die wirksamen Ladungsdichten und das Sorptionsverhalten der Wirkstoffe sowie die Veränderungen der ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen, der Zetapotenziale und der Konsistenzen während der ersten etwa zwei Stunden Hydratation des jeweiligen Zements ermittelt. In dieser Zeitspanne werden die meisten Betonierarbeiten i. d. R. beendet.

Die in den Untersuchungen an Suspensionen und wässrigen Lösungen erhaltenen Ergebnisse zur zeit- und dosisabhängigen dispergierenden Wirkung der PCE werden mit ausgewählten Zement-Fließmittel-Kombinationen in Beton überprüft.

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Ausgangsstoffe

#### 4.1.1 Vorbemerkungen

Die Fließmittel wurden von der bauchemischen Industrie und die pulverförmigen Stoffe von der Zementindustrie zur Verfügung gestellt. Die pulverförmigen Stoffe wurden jeweils in einem Pflugscharmischer mit 200 L Nenninhalt homogenisiert und in Spanndeckelweithalsfässern gelagert. Die Fassdeckel waren mit Dichtringen ausgestattet, um mögliche Alterung bzw. Vorhydratation und/oder Carbonatisierung der Stoffe während der Untersuchungsphase zu verringern. Waren aufgrund der jeweiligen Gesamtmenge mehrere Homogenisierungsschritte mit dem Pflugscharmischer erforderlich, wurde die jeweils homogenisierte Menge gleichmäßig auf die für die Gesamtmenge erforderliche Anzahl an Spanndeckelweithalsfässern aufgeteilt und der Inhalt jedes Fasses zusätzlich in einem Rhönradmischer homogenisiert.

Ergebnisse der Analysen an den Ausgangsstoffen sind in Anhang A in **Tabelle A-2** bis **Tabelle A-6** sowie in Anhang B in **Bild B-1** bis **Bild B-11** enthalten. Die zur Diskussion der Untersuchungsergebnisse (Kapitel 5) wesentlichen Kennwerte der Ausgangsstoffe sind in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels enthalten und werden erörtert.

#### 4.1.2 Fließmittel

Fünf Fließmittel gemäß DIN EN 934-2 wurden verwendet. Ein Fließmittel basierte auf dem Wirkstoff Polynaphthalinsulfonat und ist im Folgenden mit „PNS“ abgekürzt. Die übrigen vier Fließmittel waren PCE-basiert und wurden von zwei verschiedenen Herstellern bezogen, um möglichst unterschiedlich strukturierte Wirkstoffe zu erhalten. Je Hersteller war ein PCE zur Anwendung in Beton für Fertigteile und eines für Transportbeton empfohlen. Sie wurden mit „PCE“ sowie mit zwei nachfolgenden Ziffern bezeichnet. Die erste Ziffer stand für den Hersteller (1: Hersteller 1; 2: Hersteller 2) und die zweite für den Anwendungsbereich (1: Transportbeton; 2: bzw. 3: Fertigteilbeton). Folglich waren PCE11 und PCE21 für Transportbeton sowie PCE13 und PCE22 für Fertigteilbeton empfohlen.

Infrarot(IR)spektren der Fließmittel sind in Anhang B in **Bild B-1** enthalten. Das IR-Spektrum in **Bild B-1 A** zeigt die charakteristischen Banden der C=C-Valenzschwingungen des aromatischen Rings von Naphthalinsulfonat bei rd. 1500, rd. 1460 und rd. 1370  $\text{cm}^{-1}$ . In **Bild B-1 B** bis **Bild B-1 E** sind die charakteristischen Banden von PCE bei rd. 1700  $\text{cm}^{-1}$  für die Valenzschwingung der C=O-Bindung und bei rd. 1110  $\text{cm}^{-1}$  für die der C-O-C-Gruppen zu sehen.

Chemische und physikalische Kennwerte der Fließmittel sind in Anhang A in **Tabelle A-2** angegeben. Die TOC-Gehalte der Fließmittel wurden an Verdünnungsreihen bestimmt. Die dazu geprüften Konzentrationen deckten den Bereich der in den Untersuchungen verwendeten Fließmitteldosen ab. Um die jeweilige Konzentration einzustellen, wurde das Fließmittel gravimetrisch entionisiertem Wasser zugegeben, da die volumetrische Zugabe mit Pipette aufgrund der Viskosität von bspw. PNS zu Fehlbestimmungen geführt hätte. Die Feststoffgehalte waren für im Handel erhältliche Fließmittel üblich. Die Mittelwerte sowie die Zahlenmittel der molekulu-



laren Massen und damit die Polydispersitätsindexe der PCE lagen in einem zu erwartenden Bereich. Die hydrodynamischen Radien passen zu Literaturangaben (Kapitel 2.5.2.4) und unterschieden sich nicht deutlich.

#### 4.1.3 Portlandzement

Ein Portlandzement CEM I 42,5 R gemäß DIN EN 197-1 wurde verwendet und ist nachfolgend mit „PZ“ abgekürzt. Analysenergebnisse sind in Anhang A in **Tabelle A-3** sowie in Anhang B in **Bild B-10** angegeben. Der PZ wies einen relativ hohen Gehalt der reaktiven Phase  $C_3A$  von rd. 12,6 M.-% auf, die zu rd. 86 % in der kubischen Modifikation vorlag. Der Alit-Gehalt betrug rd. 62 M.-%. Es waren rd. 1,6 M.-% Alkalisulfate, rd. 4 M.-% Calcit als Nebenbestandteil und rd. 4,5 M.-% Calciumsulfat zur Erstarrungsregelung enthalten. Die Mahlfineinheit nach Blaine war mit 3 650  $cm^2/g$  durchschnittlich. Der PZ wurde als Vorprodukt zur Herstellung der hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente eingesetzt.

#### 4.1.4 Hüttensandmehle

Drei Hüttensandmehle wurden verwendet, die sich in der Feinheit oder im Glasgehalt bzw. im Gehalt an Vorhydratationsprodukten und dadurch in der spezifischen Oberfläche nach BET unterschieden. So konnten Einflüsse der granulometrischen Eigenschaften sowie der chemisch-mineralogischen Zusammensetzungen der Hüttensande auf Eigenschaften der fließmittelfreien Zementsuspensionen und die dispergierende Wirkung der Fließmittel systematisch bestimmt werden.

Die Hüttensandmehle wurden mit „S“ sowie mit bis zu zwei nachfolgenden Ziffern bezeichnet. Die erste Ziffer stand für den Glasgehalt (2: durchschnittlich hoch; 1: niedriger) und die zweite für die Feinheit (1: normal grob; 2: feiner). Demnach wies bspw. der Hüttensand S21 einen hohen Glasgehalt auf und war normal grob gemahlen.

Ergebnisse der Hüttensandanalysen sind in Anhang A in **Tabelle A-4** und in Anhang B in **Bild B-2** bis **Bild B-5** angegeben. Die Hüttensandmehle erfüllten die Anforderungen der DIN EN 197-1 an Hüttensand zur Verwendung als Hauptbestandteil in Zement. Die zur Diskussion der Untersuchungsergebnisse (Kapitel 5) wesentlichen Kennwerte der Hüttensandmehle sind in **Tabelle 4-1** enthalten.

**Tabelle 4-1** Wesentliche Kennwerte der Hüttensandmehle zur Ergebnisdiskussion (Kapitel 5)

	CO <sub>2</sub> M.-%	H <sub>2</sub> O M.-%	Glas <sup>1)</sup> %	Blaine <sup>2)</sup> cm <sup>2</sup> /g	x' <sup>3)</sup> µm	n' <sup>4)</sup> –	BET <sup>5)</sup> cm <sup>2</sup> /g	WA <sup>6)</sup> M.-%
S21	0,1	0,2	98	2 945	23,2	0,84	6 030	27,5
S22	0,2	0,2	97	3 570	18,6	0,82	7 150	26,5
S1	1,0	0,6	89	3 565	23,1	0,90	12 030	31,0

<sup>1)</sup> Glasgehalt ([Dri1994]); <sup>2)</sup> Mahlfineinheit nach Blaine (DIN EN 196-6); <sup>3)</sup> u. <sup>4)</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Verteilung; <sup>5)</sup> spezifische Oberfläche nach BET (ISO 9227, N<sub>2</sub>); <sup>6)</sup> Wasseranspruch (DIN EN 196-3)

Die Hüttensandmehle S21 und S22 stammten aus demselben Werk. Sie wiesen die gleiche chemische Zusammensetzung auf (**Tabelle A-4**) und waren fast vollkommen glasig (**Bild B-2** bzw. **Tabelle 4-1**). S22 war feiner als S21. Die spezifischen BET-Oberflächen unterschieden sich geringfügig, waren jedoch relativ klein. Für eine deutlich größere spezifische BET-Ober-

fläche (mögliche Keimbildung und Fließmittel-Wechselwirkungen) wurde das Hüttensandmehl S1 eines anderen Werks beschafft. Dessen spezifische BET-Oberfläche war nahezu doppelt so groß wie die von S21 (**Tabelle 4-1**). Die größere spezifische BET-Oberfläche von S1 wird auf feine, kristalline Bestandteile (**Bild B-2** bzw. **Tabelle A-4**) zurückgeführt, die gemäß [Dri1994] als nicht glasig zu werten sind. Es scheint sich um Vorhydratationsprodukte (VHP → „gealterter Hüttensand“) [Ehr2012, Ehr2018] zu handeln, welche auch die verglichen mit S21 höheren Gehalte an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (**Tabelle 4-1**) bedingen.

#### 4.1.5 Kalksteinmehle

Drei Kalksteinmehle wurden verwendet, die sich in der Feinheit oder im Gehalt an Tonmineralen und dadurch in der spezifischen BET-Oberfläche unterschieden. So konnten Einflüsse der granulometrischen Eigenschaften sowie der chemisch-mineralogischen Zusammensetzungen der Kalksteine auf Eigenschaften der fließmittelfreien Zementsuspensionen und die dispergierende Wirkung der Fließmittel systematisch bestimmt werden.

Die Kalksteinmehle wurden mit „LL“ sowie mit bis zu zwei nachfolgenden Ziffern bezeichnet. Die erste Ziffer stand für den Gehalt an Tonmineralen (1: sehr niedrig; 3: deutlich höher) und die zweite für die Feinheit (1: gröber; 2: durchschnittlich fein). Demnach wies z. B. der Kalkstein LL12 einen sehr niedrigen Tonmineralgehalt auf und war durchschnittlich fein gemahlen.

Ergebnisse der Kalksteinanalysen sind in Anhang A in **Tabelle A-5** und in Anhang B in **Bild B-6** bis **Bild B-9** angegeben. Die Kalksteinmehle erfüllten die Anforderungen der DIN EN 197-1 an Kalkstein zur Verwendung als Hauptbestandteil in Zement. Die zur Diskussion der Untersuchungsergebnisse (Kapitel 5) wesentlichen Kennwerte der Kalksteinmehle sind in **Tabelle 4-2** enthalten.

**Tabelle 4-2** Wesentliche Kennwerte der Kalksteinmehle zur Ergebnisdiskussion (Kapitel 5)

	CaCO <sub>3</sub> M.-%	MBW <sup>1)</sup> g/100 g	Blaine <sup>2)</sup> cm <sup>2</sup> /g	x' <sup>3)</sup> µm	n' <sup>4)</sup> –	BET <sup>5)</sup> cm <sup>2</sup> /g	WA <sup>6)</sup> M.-%
LL11	96,8	0,07	3 175	24,8	0,83	7 389	23,5
LL12	97,1	0,03	3 980	18,4	0,82	9 662	24,0
LL3	85,0	0,61	4 100	16,8	0,89	68 101	29,0

<sup>1</sup> Methylenblau-Wert (DIN EN 933-9); <sup>2</sup> Mahlfeinheit nach Blaine (DIN EN 196-6); <sup>3</sup> u. <sup>4</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Verteilung; <sup>5</sup> spezifische Oberfläche nach BET (ISO 9227, N<sub>2</sub>); <sup>6</sup> Wasseranspruch (DIN EN 196-3)

Die Kalksteinmehle LL11 und LL12 stammten aus demselben Steinbruch. Sie wiesen die gleiche chemische Zusammensetzung auf (**Tabelle A-5**) und bestanden nahezu ausschließlich aus Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>). Der aus dem CaO-Gehalt berechnete Gehalt an CaCO<sub>3</sub> betrug rd. 97 M.-% (**Tabelle 4-2**). Röntgenografisch wurden rd. 97 M.-% Calcit ermittelt (**Bild B-6** bzw. **Tabelle A-5**). LL11 war gröber als LL12 (**Tabelle 4-2**). Für Kalkstein mit höherem Gehalt an Tonmineralen bzw. aluminosilikatischen Bestandteilen wurde das Kalksteinmehl LL3 eines anderen Steinbruchs beschafft. Die Blaine-Feinheit von LL3 war mit der von LL12 vergleichbar. Der berechnete CaCO<sub>3</sub>-Gehalt von LL3 betrug rd. 85 M.-%. Röntgenografisch wurden rd. 88 M.-% Calcit, rd. 4 M.-% Quarz sowie rd. 6 M.-% zum Teil quellfähige Tonminerale mit teilweise Wechsellagerungsstruktur, wie z. B. rd. 3 M.-% Muskovit/Illit, < 2 M.-% Feldspatgruppe und rd. 1 M.-% Chloritgruppe, ermittelt (**Bild B-6** bzw. **Tabelle A-5**). Das Vorhandensein (quellfähiger)

Tonminerale im demnach mergeligen Kalkstein LL3 bestätigt der vergleichsweise hohe Methylblau-Wert (**Tabelle 4-2**). Die Tonminerale, d. h. die sehr feinen Partikel kolloider Größe [Jas1993], trugen vorrangig zur wesentlich größeren spezifischen BET-Oberfläche von LL3 und zu dessen höherem Wasseranspruch verglichen mit ähnlich feinem LL12 bei.

#### 4.1.6 Hüttensand- bzw. kalksteinhaltige Zemente

Die hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente wurden im Labor durch intensives Mischen und Homogenisieren des Portlandzements (Kapitel 4.1.3) mit einem der drei Hüttensandmehle (Kapitel 4.1.4) bzw. Kalksteinmehle (Kapitel 4.1.5) als weiterem Zementhauptbestandteil hergestellt. Dadurch hatten die Zemente die gleiche chemisch-mineralogische und granulometrische Basis (gleicher Klinker). So konnten Einflüsse der Art und des Gehalts an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement auf Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen sowie auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel systematisch bestimmt werden.

Die Zemente zur Ermittlung von Einflüssen der Art und des Gehalts der Hauptbestandteile auf Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen wurden jeweils zu rd. 5 kg in einem Mischbehälter aus Kunststoff mit rd. 6 L Nenninhalt in einem Taumelmischer hergestellt. Die Zemente zur Bestimmung der Fließmittelwirkung wurden jeweils zu rd. 60 kg in einem Mischbehälter aus Edelstahl mit 100 L Nenninhalt und einem Dreiflügelmischeinsatz in einem Rhönradmischer hergestellt. Die zur Herstellung eines Zements erforderlichen Mengen der einzelnen Bestandteile wurden jeweils zu drei Dritteln abgewogen. Der im PZ enthaltene Calciumsulfat-Gehalt wurde so berücksichtigt, dass die Summe an Klinker und Hüttensand bzw. Kalkstein (Haupt- und Nebenbestandteile) 100 % betrug. Drittelsweise wurden die einzelnen Bestandteile nacheinander in den jeweiligen Mischbehälter gefüllt und jeweils mit einem Löffel bzw. einer Schaufel vorgemischt. Die anschließende Mischdauer im Taumelmischer betrug 15 min und die im Rhönradmischer rd. 120 min. Die Homogenität der Zemente wurde mit dem „Uhrenplastest“ geprüft. Die Homogenität der im Rhönradmischer hergestellten Zemente wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt.

Die hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente wurden mit einem „Z“ sowie mit dem Gehalt und der Art an weiterem Hauptbestandteil neben Klinker bezeichnet. Beispiel: Zement mit 35 M.-% Hüttensand S21 → Z35S21. Ergebnisse der granulometrischen sowie physikalischen und mechanischen Analysen der Zemente zur Bestimmung der Fließmittelwirkung sind in Anhang A in **Tabelle A-6** angegeben. Die Zemente erfüllten die Anforderungen der DIN EN 197-1 an Normalzement. Die Zusammensetzungen und ausgewählte Kennwerte der Zemente sind in **Tabelle 4-3** mit den entsprechenden Kennwerten des Portlandzements enthalten.

Mit steigendem Gehalt an Hüttensand S21 oder S22 bzw. Kalkstein im Zement verringerte sich das Steigungsmaß  $n'$  der Partikelgrößenverteilung (**Tabelle 4-3**), d. h. die Verteilung der Partikelgrößen wurde breiter. Breitere Partikelgrößenverteilungen weisen einen höheren Raumausfüllungsgrad auf. Dadurch ist die Menge an Wasser geringer, die notwendig ist, um das zwischen den Partikeln verbliebene Volumen zu füllen. Da Zemente mit höchstens zwei Hauptbestandteilen (Klinker und Hüttensand oder Kalkstein), d. h. binäre Zemente, Untersuchungsgegenstand waren, wurde keine Optimierung der Partikelgrößen- und Komponentenverteilung hinsichtlich des  $M^3K$ -Konzepts [Wol2009] durchgeführt. Zusätzlich zur Raumausfüll-

lung wird der Wasseranspruch von Zement durch die Form der Partikel und die Rauigkeit der Partikelgrenzflächen sowie durch die Umsatzrate des Zements (Hydratphasenbildung → spezifische Grenzfläche vergrößert sich deutlich) beeinflusst.

**Tabelle 4-3** Zusammensetzung und Kennwerte von PZ und der kalkstein- bzw. hüttensandhaltigen Zemente

Zementart	Bezeichnung	Zusammensetzung, M.-%			x' <sup>1)</sup> µm	n' <sup>2)</sup> –	BET <sup>3)</sup> cm <sup>2</sup> /g	WA <sup>4)</sup> M.-%
		Klinker	LL <sup>5)</sup> oder S <sup>6)</sup>					
		Anteil	Anteil	Art				
CEM I	PZ <sup>7)</sup>	100	0	–	20,8	0,84	12 478	27,5
CEM II/B-LL	Z35LL11	65	35	LL11	20,1	0,80	8 903	27,5
CEM II/B-LL	Z35LL12	65	35	LL12	18,3	0,76	9 275	28,0
CEM II/B-LL	Z35LL3	65	35	LL3	19,1	0,75	21 724	29,5
CEM II/B-S	Z35S21	65	35	S21	18,5	0,81	9 610	27,5
CEM II/B-S	Z35S22	65	35	S22	16,7	0,81	9 715	27,5
CEM II/B-S	Z35S1	65	35	S1	19,1	0,86	10 960	31,5
CEM III/A	Z55S21	45	55	S21	19,3	0,81	8 860	26,5
CEM III/B	Z80S21	20	80	S21	21,7	0,83	7 228	26,0
CEM III/B	Z80S22	20	80	S22	19,2	0,72	7 972	24,5
CEM III/B	Z80S1	20	80	S1	23,5	0,86	10 736	30,0

<sup>1)</sup> u. <sup>2)</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Verteilung; <sup>3)</sup> spezifische Oberfläche nach BET (ISO 9227, N<sub>2</sub>); <sup>4)</sup> Wasseranspruch (DIN EN 196-3); <sup>5)</sup> Kalksteinmehl (Kapitel 4.1.5); <sup>6)</sup> Hüttensandmehl (Kapitel 4.1.4); <sup>7)</sup> Portlandzement (Kapitel 4.1.3)

#### 4.1.7 Zugabewasser

Suspensionen wurden mit entionisiertem Wasser hergestellt. Dessen Ionenkonzentrationen betragen < 10 µmol/L Na<sup>+</sup>, < 10 µmol/L K<sup>+</sup>, < 10 µmol/L Ca<sup>2+</sup> und < 20 µmol/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie i. M. rd. 230 µmol/L Cl<sup>-</sup> bei drei Messungen. Der TOC-Gehalt betrug von 18,5 bis 31,0 mg/L. Zur Betonherstellung wurde Wasser aus dem Leitungsnetz der Stadt Düsseldorf verwendet.

#### 4.1.8 Gesteinskörnung

Die Art und Zusammensetzung der Gesteinskörnung (GK) orientierte sich an Vorgaben der DIN EN 480-1 zur Prüfung von Betonzusatzmitteln. Gemäß dieser Norm wurde natürliche Normalgesteinskörnung nach DIN EN 12620 verwendet. Abweichend von DIN EN 480-1 entsprach die Kornzusammensetzung der oberflächentrockenen Gesteinskörnung (Rheinkies-sand) der Sieblinie A/B gemäß DIN 1045-2 mit einem in der Praxis üblicheren Größtkorn von 16 mm.

## 4.2 Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung von Proben

### 4.2.1 Wässrige Lösungen

*Wässrige Lösungen zur Analyse* der ionischen Zusammensetzung (Kapitel 4.3.5), der Leitfähigkeit und des pH-Werts (Kapitel 4.3.4) sowie des TOC-Gehalts (Kapitel 4.3.3) wurden etwa 5, 15, 30, 60, 90 und 120 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement für rd. 60 s mittels Unterdruck filtriert („Vakuumfiltration“). In zwei Siebtrichter aus Laborporzellan (Nenndurchmesser 94 mm) war je ein Rundfilter aus Zellstoff mit einem Aschegehalt von kleiner 0,01 % und einem Rückhaltebereich von größer 2  $\mu\text{m}$  (äquivalent Blauband) eingelegt. Die Rundfilter waren mit entionisiertem Wasser angemessen angefeuchtet, um im Kontaktbereich zur Suspension deren Wassergehalt möglichst nicht zu verändern. Das Filtrat wurde in Zentrifugenröhren aus Polyethylen (Nenninhalt 50 mL) sukzessive aufgefangen und danach vereint. Es wurde mittels 5-mL-Einmalspritzen mit Spritzenvorsatzfilter (Porenweite der Polytetrafluorethylen-Membran 0,45  $\mu\text{m}$ ) in eine 50-mL-Zentrifugenröhre mit Stehrand filtriert. Nach der Bestimmung der Leitfähigkeit und des pH-Werts wurde das Filtrat in 15-mL-Zentrifugenröhren aus Polypropylen überführt, mit Argon überschichtet und verschlossen bei rd. 8 °C dunkel bis zum Beginn der weiteren Analysen binnen rd. zwei Wochen gelagert. Die ionischen Zusammensetzungen, Leitfähigkeiten und TOC-Gehalte wässriger Lösungen veränderten sich während rd. vier Wochen Lagerung fast nicht (Anhang A, **Tabelle A-7**).

*Wässrige Lösungen zur Verwendung als Dispersionsmedium* für Hüttensand- bzw. Kalksteinmehl (Kapitel 4.2.2) sowie für die Bestimmung von bspw. Zetapotenzialen (Kapitel 4.3.8) oder wirksamen Ladungsdichten von Fließmitteln (Kapitel 4.3.1) wurden rd. 15 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement für rd. 60 s mittels Unterdruck filtriert. In die Siebtrichter aus Laborporzellan (Nenndurchmesser 155 mm) waren mit entionisiertem Wasser angemessen angefeuchtete Blaubandfilter eingelegt. Das Filtrat wurde in Saugflaschen aus Borosilikatglas aufgefangen und mittels einer Schlitzsiebnutsche aus Borosilikatglas mit eingelegtem Polytetrafluorethylenfilter in Enghalsflaschen aus Polyethylen filtriert, mit Argon überschichtet und verschlossen bei rd. 20 °C bis zur Verwendung binnen zwei Tage gelagert.

### 4.2.2 Suspensionen

Die Ausgangsstoffe sowie die Gerätschaften und der Mischer zur Herstellung von Suspensionen wurden mindestens 24 Stunden auf rd. 20 °C temperiert. Die Suspensionen wurden bei rd. 20 °C Lufttemperatur hergestellt, gelagert und untersucht. Es wurde so viel Probe hergestellt, um die sich ergänzenden Untersuchungen zu Einflüssen der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente auf die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung, das Zetapotenzial und die Konsistenz der jeweiligen fließmittelfreien Suspension an Teilproben der gleichen Mischung ermitteln zu können. Ebenfalls an Teilproben der gleichen Mischung wurden die sich ergänzenden Untersuchungen zum Sorptionsverhalten des jeweiligen Fließmittelwirkstoffs sowie die zur ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung, zum Zetapotenzial und zur Konsistenz abhängig von der Fließmitteldosis durchgeführt. Die zeitabhängige Fließmittelwirkung wurde auch an Teilproben der gleichen Mischung bestimmt. Daher können die Ergebnisse der jeweiligen Untersuchungen direkt miteinander verglichen werden.

Die Suspensionen wurden im gleichen Mischer gemäß DIN EN 196-1 mit gleichem Mischwerkzeug bei niedriger Geschwindigkeit (Rotation rd.  $140 \text{ min}^{-1}$  und Planetenbewegung rd.  $62 \text{ min}^{-1}$ ) hergestellt. Wenn nicht anders angegeben, wurden 595 g Zugabewasser und 1700 g Hüttensand, Kalkstein oder Zement ( $w/f = 0,35$ ) verwendet. Die Verwendung der nahezu gleichen Füllmenge sowie des gleichen Mixers mit dem gleichen Mischwerkzeug und der gleichen Werkzeuggeschwindigkeit verringerten etwaige Einflüsse der Mischintensität auf bspw. die Konsistenz oder die Fließmittelsorption.

Die Innenseite der Mischschüssel und die Oberfläche des Mischwerkzeugs wurden vergleichbar vorgefeuchtet (mattfeucht, entionisiertes Wasser). Das Zugabewasser wurde in die Schüssel vorgelegt und Hüttensand, Kalkstein oder Zement hinzugegeben. Wurde anstelle von Zugabewasser wässrige Lösung (Kapitel 4.2.1) verwendet, wurde diese nach dem Einfüllen in die Mischschüssel mit Argon überschichtet. Die Mischschüssel wurde binnen 5 s in den Mischer eingebaut und es wurde 30 s gemischt. Innerhalb einer Pause von rd. 30 s wurden Anhaftungen vom Mischgut am Boden und an der Wandung der Schüssel sowie am Mischwerkzeug mit einem Teigspatel mit einem Blatt aus Silikon gelöst. Es wurde weitere 30 s gemischt. In einer Pause von etwa 5 s wurde das Fließmittel mit Einzelspritzen möglichst gleichmäßig auf die Suspension verteilt. Fließmittel und Suspension wurden 60 s gemischt. Mit und ohne Fließmittel betrug die Gesamtmischzeit 120 s.

Die im Fließmittel enthaltene Menge an Flüssigkeit wurde von der Menge an Zugabewasser abgezogen, um mit unterschiedlichen Zugabemengen an Fließmittel oder verschiedenen Wirkstoffgehalten der Fließmittel den Wassergehalt der Suspension möglichst nicht zu verändern. Das in der Spritzenspitze enthaltene „Totvolumen“ wurde austariert. Angaben zu Fließmittelmengen erfolgen als Wirkstoffmengen (Masse an Feststoff) im Fließmittel und beziehen sich auf die Masse an Hüttensand, Kalkstein oder Zement. Der Feststoffgehalt des Fließmittels wurde dem Gehalt an Wirkstoff gleichgesetzt. Ergebnisse zu Fließmitteln mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten können so direkt miteinander verglichen werden. Je Fließmittelzugabemenge wurde eine neue Suspension frisch hergestellt, um Sorptions- und Hydratationsprozesse so vergleichbar wie möglich erfassen zu können.

Die Suspensionen lagerten in einer Schüssel aus Polyethylen bis zum jeweiligen Prüftermin von etwa 5, 15, 30, 60, 90 und 120 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement. Um Verdunstung und Carbonatisierung zu verringern, war die Schüssel mit einem angefeuchteten Papiertuch abgedeckt. Kurz vor dem jeweiligen Termin wurden die Suspensionen per Hand mit dem Teigspatel homogenisiert.

### 4.2.3 Betone

Die Fließmittelwirkung in Beton mit PZ wurde gemäß DIN EN 934-2, Tabelle 3.2 geprüft, d. h. mit gleichbleibendem  $w/z$ -Wert. Dazu wurde der Referenzbeton Nr. IV gemäß DIN EN 480-1, Tabelle 2 hergestellt. Der Zementgehalt betrug 355 kg je Kubikmeter Frischbeton. Das Ausbreitmaß der Kontrollmischung, d. h. von Beton ohne Fließmittelzusatz, muss  $(350 \pm 20)$  mm betragen. Dies entspricht einer Betonkonsistenz am unteren Ende der Klasse F2 (plastisch) der DIN EN 206 bzw. DIN 1045-2. Dazu wurden der Kontrollmischung rd. 180 kg Wasser und

rd. 1 800 kg Gesteinskörnung<sup>V</sup> zugegeben. Da mit gleichbleibendem w/z-Wert geprüft wurde, betrug auch die w/z-Werte der Prüfmischungen, d. h. von Betonen mit Fließmittelzusatz, jeweils rd. 0,51. Um Ergebnisse vergleichen zu können, betrug der Zementgehalt von Beton mit Hochofenzement ebenfalls 355 kg/m<sup>3</sup> und dessen w/z-Wert auch 0,51. Der Hochofenzementbeton enthielt mit rd. 1 782 kg Gesteinskörnung etwas weniger als der Beton mit PZ, da die Reindichte des Hochofenzements geringer war.

Bei rd. 20 °C Lufttemperatur wurde Beton in einem Ringtellermischer mit 75 L Nennvolumen angelehnt an das in DIN EN 480-1 beschriebene Verfahren gemischt. Abweichend davon war das Fließmittel nicht in der zweiten Hälfte des Zugabewassers enthalten, sondern wurde 10 s nach der Zugabe der zweiten Wasserhälfte bei sich drehendem Mischwerkzeug über eine Dosieröffnung mittels Einmalspritzen („Totvolumen“ der Spritzenspitze austariert) gleichmäßig binnen 5 s auf den Beton gegeben. Dies soll insbesondere bei geringen Wirkstoffdosen sicherstellen, dass möglichst die gesamte Menge an Wirkstoff dem Beton zugegeben wurde. Je Fließmittelzugabemenge wurde ein neuer Beton frisch hergestellt, um Sorptions- und Hydrationsprozesse so vergleichbar wie möglich erfassen zu können.

Es wurde der gleiche Mischer und nahezu die gleiche Füllmenge verwendet, die im Fließmittel enthaltene Flüssigkeitsmenge wurde von der Zugabewassermenge abgezogen. Angaben zu Fließmittelzugabemengen erfolgen als Wirkstoffmasse im jeweiligen Fließmittel und sind auf die Zementmasse bezogen. Die Frischbetonprüfungen (Kapitel 4.3.12 und Kapitel 4.3.13) erfolgten bei rd. 20 °C Lufttemperatur. Zwischen den Prüfterminen lagerte der Frischbeton bei rd. 20 °C in einem Baustelleneimer aus Kunststoff bis zum jeweiligen Prüftermin von etwa 5, 15, 30, 60, 90 und 120 min. Um die Verdunstung zu verringern, war der Eimer mit einem feuchten Jutetuch abgedeckt. Kurz vor dem jeweiligen Termin wurde der Beton per Hand mit einer Schaufel homogenisiert.

Probekörper aus Beton zur Bestimmung der Rohdichte und der Druckfestigkeit wurden gemäß DIN EN 12390-2 hergestellt. Sie wurden für  $(24 \pm 2)$  h in den Formen bei rd. 20 °C vor Zugluft und Austrocknung geschützt gelagert. Nach dem Entformen wurden die Probekörper sechs Tage bei  $(20 \pm 2)$  °C und  $> 95$  % relativer Feuchte gelagert. Danach wurden sie bis zum Alter von 28 Tagen bei  $(20 \pm 2)$  °C und  $(65 \pm 5)$  % relativer Feuchte gelagert.

## **4.3 Untersuchungsmethoden und -verfahren**

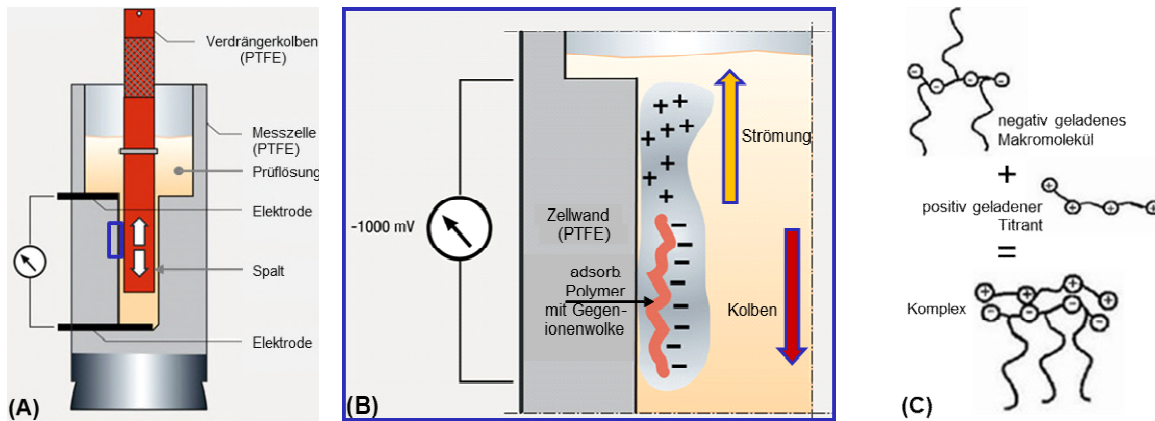
### **4.3.1 Wirksame Ladungsdichte**

Die wirksame Ladungsdichte von Fließmittelwirkstoff wurde mit einem Partikelladungsdetektor „Mütek PCD-04“ der Fa. BTG Instruments GmbH, Herrsching, Deutschland bestimmt. Die Konzentration an Fließmittelwirkstoff betrug angelehnt an [Pla2009] rd. 0,2 g PNS oder rd. 1,0 g PCE je Liter Prüflösung. Zur Herstellung der Prüflösung wurde die erforderliche Menge an Fließmittel in eine 5-mL-Einmalspritze und rd. 50 mL an wässriger Lösung als Dispersionsmedium (Kapitel 4.2.1) in ein 100-mL-Becherglas eingewogen. Die Menge an Flüssigkeit im Fließmittel wurde von der Menge an Dispersionsmedium abgezogen. Die Spritzenspitze wurde in

<sup>V</sup> Abweichend von DIN EN 480-1 mit Sieblinie A/B und praxisüblicherem Größtkorn von 16 mm (Kapitel 4.1.8).

das Dispersionsmedium getaucht und die Spritze in dieses entleert. Durch dreimaliges Aufziehen und Entleeren der Spritze wurde das Fließmittel mit dem Dispersionsmedium zur Prüflösung vermischt. Von der Prüflösung wurden sofort 10 mL in die Messzelle des Partikelladungsdetektors (PLD) pipettiert und mit Argon überschichtet. Die im Becherglas verbliebene Prüflösung wurde ebenfalls mit Argon überschichtet. Das Becherglas lagerte mit einem Uhrglas abgedeckt bis zu den weiteren Untersuchungszeitpunkten rd. 30, 60 und 120 min nach Fließmittelzugabe bei rd. 20 °C Lufttemperatur.

In die die 10 mL Prüflösung enthaltende Messzelle (**Bild 4-1 A**) vom PLD wurde ein Verdrängerkolben eingeführt und beides in das Messgerät eingebaut.



**Bild 4-1** Schematische Darstellung der Bestandteile des Partikelladungsdetektors (**A**) und des Messprinzips (**B**) angelehnt an [BTG2012] sowie der Komplexierung von Makromolekülen durch den Titranten (**C**) aus [Pla2009]

Die Fließmittelwirkstoffe bzw. allgemein Makromoleküle adsorbieren mittels Van-der-Waals-Kräfte an der Grenzfläche der Messzelle und der des Kolbens [Mül1996]. **Bild 4-1 B** zeigt, dass die adsorbierten Makromoleküle jeweils von einer Wolke aus freien Gegenionen umgeben sind (vgl. diffuse Schicht, Kapitel 2.2.3). Zwischen der Innenwandung der Messzelle und dem Kolben ist ein enger, mit Prüflösung gefüllter Spalt (**Bild 4-1 A**). Nach dem Anschalten des PLD bewegt sich der Kolben in vertikaler Richtung oszillierend. Im Spalt entsteht eine starke, entgegengesetzt gerichtete Flüssigkeitsströmung, der die freien Gegenionen nicht folgen können (**Bild 4-1 B**). Es kommt zu einem, zumindest teilweisen, Abscheren der Gegenionenwolke. Dies induziert einen Wechselstrom, der über Elektroden gemessen und in ein Strömungspotenzial (Vorzeichen und Betrag) gewandelt angezeigt wird.

Das Vorzeichen des Strömungspotenzials gibt an, ob die Makromoleküle positiv oder negativ geladen sind. Durch Titration einer entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytlösung komplexieren die adsorbierten und die ggf. nicht adsorbierten Makromoleküle (**Bild 4-1 C**). Es wird davon ausgegangen, dass sich 1:1-Komplexe bilden.

Für ein stabileres Strömungspotenzial wurde 30 s gewartet, bevor die Titration des Gegen-elektrolyts begann. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC) mit einer Konzentration an positiven Ladungen von 0,001 eq/L wurde verwendet. Die Zugabe an P-DADMAC erfolgte dynamisch und adaptiv mit einem automatischen Titrator „T3“ der Fa. BTG Instruments. Es wurde das Programm „LabX“ (Version 1.00.001) von BTG Instruments verwendet.



Mit der Komplexierung der adsorbierten Makromoleküle verringert sich das Strömungspotenzial zum IEP (0 mV). Anhand der zur Neutralisation des Strömungspotenzials verbrauchten Menge an Gegenelektrolyt und dessen Konzentration an Ladungsäquivalenten wurde die im jeweiligen Dispersionsmedium zum jeweiligen Untersuchungszeitpunkt wirksame Ladungsdichte des untersuchten Fließmittelwirkstoffs gemäß **Gleichung 4-1** berechnet.

$$q = \frac{1000 * (V - V_0) * c * F}{m} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Mit  $q$  als wirksamer Ladungsdichte des Fließmittels in  $\mu\text{eq/g}$ ,  $V$  als verbrauchter Menge an P-DADMAC zur Neutralisation des Strömungspotenzials der Prüflösung in mL,  $V_0$  als verbrauchter Menge an P-DADMAC zur Neutralisation des Strömungspotenzials des Dispersionsmediums ohne Fließmittel (Blindwert) in mL,  $c$  als Konzentration des P-DADMAC in  $\text{eq/L}$ ,  $F$  als Korrekturfaktor der Charge an P-DADMAC und  $m$  als Masse des in der Prüflösung enthaltenen Fließmittelwirkstoffs in g.

Gemäß Herstellerangaben beträgt die Standardabweichung der Titration von polyethylensulfonsaurem Natrium gegen P-DADMAC weniger als 0,1 %. Eigene Untersuchungen mit neun Messungen ergaben 0,31 %. Folglich konnte das Gerät einwandfrei bedient werden. In der Betriebsanleitung des Messgeräts [BTG2012] sind 2 S/m als obere Grenze der Leitfähigkeit uneingeschränkt messbarer Proben genannt. Eigene Untersuchungen ergaben, dass mit der Leitfähigkeit von rd. 3,2 S/m die Normal-Konzentration des P-DADMAC bei der Titration von polyethylensulfonsaurem Natrium um rd. 6 % vom Soll-Wert (0,001 g/L, s. o.) abwich. Bei höherer Leitfähigkeit konnte kein stabiles Strömungspotenzial gemessen werden. Die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung von Portlandzementsuspensionen kann bis zu bspw. rd. 4,4 S/m (**Tabelle 5-2**) betragen.

#### 4.3.2 Sorbierte Wirkstoffmenge

Die sorbierte Menge an Fließmittelwirkstoff war die Differenz aus dem TOC-Gehalt wässriger Lösung und der mit dem Fließmittel der Suspension zugegebenen Menge an TOC (Verarmungsmethode). Der TOC-Gehalt der wässrigen Lösung wurde gemäß Kapitel 4.3.3 bestimmt. Der Gehalt an TOC der wässrigen Lösung ohne Fließmittelzusatz (Blindwert) wurde abgezogen. Die TOC-Gehalte der Fließmittel sind in **Tabelle A-2** in Anhang A angegeben. Da mit der Verarmungsmethode nicht zwischen wirksamem und unwirksamem Verbrauch, d. h. nicht zwischen absorbiertem, eingelagertem und adsorbiertem Wirkstoff, unterschieden werden kann (Kapitel 2.6.1.2), wird für verbrauchten Wirkstoff der Begriff „sorbiert“ verwendet.

#### 4.3.3 TOC-Gehalt

Der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) wässriger Lösung wurde mit einem „liqui TOC II“ der Fa. Elementar, Hanau, Deutschland von Laborpersonal gemäß DIN EN 1484 bestimmt.

#### 4.3.4 Leitfähigkeit und pH-Wert

Die Leitfähigkeit wässriger Lösung wurde mit einem Konduktometer „LF 537“ der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (WTW), Weilheim, Deutschland bestimmt und auf 20 °C bezogen angegeben. Deren pH-Wert wurde mit einem pH-Meter „pH 330/SET“ der Fa. WTW mit einer Präzisions-Einstabmesskette mit Temperatursensor bei rd. 20 °C ermittelt. Die Elektrode war mittels Pufferlösungen mit pH 9,2, 10,0 und 12,4 kalibriert.

#### 4.3.5 Ionische Zusammensetzung

An einer Teilprobe der wässrigen Lösung wurden die Massenkonzentrationen der Kationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  chromatografisch mit einem „DIONEX ICS 1000“ der Fa. ThermoFisher bestimmt. Die Teilprobe war mit 65 %-iger Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) angesäuert. An einer anderen Teilprobe wurden die Massenkonzentrationen der Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  ebenfalls chromatografisch mit einem „DIONEX DX 500“ der Fa. ThermoFisher ermittelt. Die Analysen wurden von Laborpersonal durchgeführt.

Aus den Massenkonzentrationen wurden anhand der jeweiligen molaren Masse die Stoffmengenkonzentrationen gemäß **Gleichung 4-2** berechnet:

$$c(i)_n = \frac{c(i)_m}{M_i} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

mit  $c(i)_n$  als Stoffmengenkonzentration des Ions  $i$  in mol/L,  $c(i)_m$  als Massenkonzentration des Ions  $i$  in g/L und  $M_i$  als molarer Masse des Ions  $i$  in g/mol.

Die Stoffmengenkonzentration an  $\text{OH}^-$  der wässrigen Lösung der Suspension mit PZ wurde durch Säure-Base-Titration mittels eines Titrators „DL 55“ der Fa. Mettler Toledo mit einer pH-Elektrode „DG 111“ an einer dritten Teilprobe bestimmt. Es wurde 0,1-molare Salzsäure (HCl) titriert. Die Elektrode war mit pH 12,0, 12,7, 13,0 und 13,7 kalibriert. Die Analysen wurden von Laborpersonal durchgeführt. Die  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen der wässrigen Lösungen von Suspensionen mit anderem Zement, Hüttensand- oder Kalksteinmehl wurden gemäß **Gleichung 4-3** abgeschätzt.

$$c(\text{OH}^-) = 10^{(\text{pH}-14,167)} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Mit  $c(\text{OH}^-)$  als  $\text{OH}^-$ -Konzentration in mol/L und pH als pH-Wert gemäß Kapitel 4.3.4.

#### 4.3.6 Äquivalentes Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis

Um einen Kennwert zur Charakterisierung der ionischen Zusammensetzungen wässriger Lösung (Kapitel 4.3.5) zu erhalten, wurde anlehnend an **Bild 2-9** das äquivalente Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis  $(\text{Ca}^{2+}/\text{An}^-)_{\text{eq}}$  definiert. Es ist das Verhältnis der Äquivalentkonzentration an potenzialbestimmendem  $\text{Ca}^{2+}$  zur Summe der Äquivalentkonzentrationen der Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{OH}^-$ .

Das äquivalente Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis wurde gemäß **Gleichung 4-4** kalkuliert:

$$(Ca^{2+}/An^{-})_{eq} = \frac{c(Ca^{2+})_{eq}}{\sum(c(SO_4^{2-})_{eq}, c(Cl^{-})_{eq}, c(OH^{-})_{eq})} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

mit  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  als äquivalentem Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis,  $c(Ca^{2+})_{eq}$  als äquivalenter Konzentration an  $Ca^{2+}$  in mol/L,  $c(SO_4^{2-})_{eq}$  als äquivalenter Konzentration an  $SO_4^{2-}$  in mol/L,  $c(Cl^{-})_{eq}$  als äquivalenter Konzentration an  $Cl^{-}$  in mol/L und  $c(OH^{-})_{eq}$  als äquivalenter Konzentration an  $OH^{-}$  in mol/L.

Die äquivalente Konzentration eines Ions  $i$  wurde gemäß **Gleichung 4-5** berechnet.

$$c(i)_{eq} = c(i)_n * z_i \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Mit  $c(i)_{eq}$  als äquivalenter Konzentration eines Ions  $i$  in mol/L,  $c(i)_n$  als Stoffmengenkonzentration des Ions  $i$  in mol/L gemäß **Gleichung 4-2** und  $z_i$  als Wertigkeit des Ions  $i$ .

#### 4.3.7 Hydratphasen

In ein Schnappdeckelgefäß wurde Zement eingewogen und die für einen w/z-Wert von 0,35 erforderliche Menge an entionisiertem Wasser hinzugegeben. Wasser und Zement wurden mit einem Spatel zur Suspension vermischt. Die Suspension wurde mit Argon überschichtet und das Gefäß verschlossen. Es lagerte bis zum Untersuchungszeitpunkt von etwa 5, 15, 30, 60, 90 oder 120 min nach Wasserzugabe zum Zement bei 20 °C. Zum jeweiligen Untersuchungszeitpunkt wurde in einem Abzug die Suspension in der dreifachen Menge an Aceton aufgemischt sowie das Aceton über eine Glasfritte abgesaugt und durch Spülen mit Diethylether entfernt. Der Diethylether verdampfte. Der hydratisierte Zement wurde in ein Schraubdeckelgefäß aus Kunststoff gefüllt, mit Argon überschichtet und verschlossen bis zur Analyse gelagert.

Die Gehalte an Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und chemisch gebundenem Wasser ( $H_2O$ ) wurden infrarotspektrometrisch mit einem  $CO_2$ - $H_2O$ -Analysator „CW-800M“ der Fa. Eltra durch thermische Dissoziation bei 950 °C bestimmt. Die Phasenentwicklung wurde mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Auswertung ermittelt. Dafür wurde die Probe als Presstablette an einem Röntgendiffraktometer „X’Pert PRO MPD“ mit Kupfer-Röhre der Fa. Malvern Panalytical in einem Winkelbereich von 5–80° (2 Theta) gemessen. Die quantitative Rietveld-Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm „Topas-R“ der Fa. Bruker durch Wissenschaftliche Mitarbeitende. Die Phasenentwicklung wurde auch mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) bestimmt. Dazu wurden rd. 10 mg Probe in einem Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel in ein Differentialkalorimeter „DSC 821e“ der Fa. Mettler Toledo mit einer Heizrate von 30 K/min aufgeheizt und im Temperaturbereich von 25 °C bis 600 °C gemessen.

### 4.3.8 Zetapotenzial

Das Zetapotenzial wurde mit einem elektroakustischen Messgerät „DT 310“ der Fa. Dispersion Technology Inc., Bedford Hills, NY, USA bestimmt. Das Gerät basiert auf der elektroakustischen Theorie des kolloiden Vibrationsstroms (CVI-Theorie, Kapitel 2.2.4). Die Theorie und das Messprinzip sind ausführlich in [Duk2001] beschrieben. Die Zetapotenzial-Sonde wurde mit kolloidalem Silika „Ludox“ des Geräteherstellers kalibriert.

Um die Suspension im Auswerteprogramm des Messgeräts zu definieren, wurde der Feststoffgehalt des noch nicht hydratisierten Systems von rd. 74 M.-% ( $w/f = 0,35$ ) verwendet. Zur Definition der flüssigen Phase wurde das in der Datenbank hinterlegte Medium „Wasser“ ausgewählt. Die feste Phase wurde mittels hinterlegter Feststoffe (PZ → „Cement, Portland“ und Kalkstein → „Calcium Carbonate“) oder vom Verfasser der vorliegenden Arbeit angelegter Feststoffe definiert. Dazu diente als Vorlage „Cement, Portland“. Er wurde übernommen und die Reindichte je nach zu prüfendem Stoff angepasst. Die Reindichten der Zemente, Hütten- sande und Kalksteine wurden gemäß DIN EN 196-6 bestimmt. Für den mittleren Partikeldurchmesser (size  $d_{50}$ ) und die Breite der Partikelgrößenverteilung ( $st.dev. = \frac{1}{2} \text{LOG}_{10}(d_{84}/d_{16})$ ) wurde die mittels Laserbeugung bestimmte Verteilung der Partikelgrößen (dispergiert in Ethanol) gemäß der Fraunhofer-Theorie ausgewertet sowie logarithmisch normalverteilt dargestellt. Es wurde von vereinzelt Partikeln ausgegangen, was bei Zugabe von Fließmittel zutreffend ist.

Sofort nach Mischende wurde die Suspension in einen Probenbehälter aus Polytetrafluorethylen gefüllt und mittels eines Propellerrührers bis nach Ende der Messung in Bewegung gehalten, um Entmischung zu begrenzen. Entmischt die Suspension bzw. sedimentieren Partikel, verändert sich der Feststoffgehalt in der Messebene, der in die Berechnung des Zetapotenzials eingeht (s. o.), wodurch das Ergebnis verfälscht wird. Zusätzlich zur Zetapotenzial-Sonde waren die Sonden zur Leitfähigkeits- und Temperaturmessung in die Probe getaucht, um die Einflüsse der Leitfähigkeit und der Temperatur auf das Zetapotenzial zu erfassen (sog. advanced theory mit Temperaturkompensation).

Vor der Zetapotenzialbestimmung wurde der elektroakustische Hintergrund, d. h. der ionische Vibrationsstrom (ionic vibrational current, IVI), der flüssigen Phase ermittelt. Dazu wurde die wässrige Lösung einer gemäß Kapitel 4.2.2 hergestellten Suspension aus 600 g Hütten- sand, Kalkstein oder Zement und der dem jeweiligen w/f-Verhältnis entsprechenden Menge an entionisiertem Wasser rd. 14 min nach Wasserzugabe für rd. 60 s gemäß Kapitel 4.2.1 filtriert. Am Filtrat wurde der IVI bestimmt. Der IVI wurde in der Recheneinheit des Geräts hinterlegt und bei der nachfolgenden Bestimmung des Zetapotenzials vom jeweils gemessenen Gesamtsignal (total vibrational current, TVI) automatisch abgezogen (sog. online-Korrektur). Vorversuche ergaben, dass sich der IVI der wässrigen Lösung mit steigender Zugabemenge an Fließmittel zur Suspension nicht messbar verändert. Vorversuche ergaben auch, dass sich der IVI von wässriger Lösung, die bis etwa 120 min Zementhydratation filtriert wurde, nicht deutlich verändert (**Bild B-12 B** in Anhang B).

### 4.3.9 Setzfließmaß

Das Setzfließmaß wurde etwa 5, 15, 30, 60, 90 und 120 min nach Wasserzugabe zum Zement mit dem Setzfließversuch angelehnt an DIN EN 12350-8 bestimmt. Es wurde eine Hohlkegelstumpfform gemäß DIN EN 1015-3 (Setztrichter nach Haegermann) sowie eine quadratische Platte aus Fensterglas mit 60 cm Kantenlänge und rd. 1 cm Stärke verwendet. Haegermann-Trichter und Glasplatte waren trocken. Die Glasplatte war auf einem Tisch horizontalisiert.

### 4.3.10 Fließkurve und rheometrische Kennwerte

Die Fließkurven von Zementsuspensionen und die von Suspensionen mit Hüttensand bzw. Kalkstein wurden mit einem Rotationsrheometer „Viskomat NT“ der Fa. Schleibinger Geräte Teubert und Greim GmbH, Buchbach, Deutschland bei vorgegebener Anzahl an Umdrehungen je Minute bestimmt. Das Rheometer wurde explizit zur Untersuchung von feststoffreichen, heterogenen Baustoff Suspensionen entwickelt, wodurch keine physikalisch definierten Größen wie bspw. die Fließgrenze in der Einheit Pascal bestimmt werden können.

Sofort nach Mischende wurde die zu untersuchende Suspension in den Messtopf des Geräts eingefüllt, dieser alsdann in das Gerät eingebaut und die Messung 30 s nach Mischende gestartet. Nach dem Start der Messung taucht der Messkörper (Stator) in die Probe ein und der Messtopf (Rotor) dreht mit dem vorgegebenen Messprofil. Es wurde der Messkörper für Suspensionen verwendet. Abhängig von dem Messprofil und den Eigenschaften der Suspension wird der Messkörper von der untersuchten Probe verdreht. Das Drehmoment wird von einer elektronischen Steuereinheit aufgezeichnet und ergibt abhängig von der Umdrehungsanzahl je Minute die Fließkurve.

Um Einflüsse des Zements auf die *fließmittelfreie Suspension* sowie auf die *dosisabhängige dispergierende Wirkung von Fließmittel* zu bestimmen, drehte sich der Messtopf stufenweise mit  $n_t = 60, 80$  und  $100$  U/min (Belastung) sowie mit  $n_t = 80$  und  $60$  U/min (Entlastung) für jeweils 5 min. Die von der Suspension übertragenen Drehmomente  $T_t$  in der Einheit N·mm wurden gemäß [Spa1995a] bei Entlastung ausgewertet. Unter Annahme des Fließverhaltens nach Bingham wurden so die rheometrischen Kennwerte relative plastische Viskosität  $h$  und relative Fließgrenze  $g$  gemäß **Gleichung 4-6** berechnet.

$$T_t = g + h * n_t \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Mit  $T_t$  als Drehmoment in N·mm zum Untersuchungszeitpunkt  $t \approx 19$  min oder  $\approx 24$  min,  $g$  als relativer Fließgrenze in N·mm,  $h$  als relativer plastischer Viskosität in min·N·mm und  $n_t$  als Umdrehungsanzahl in  $\text{min}^{-1}$  zum jeweiligen Untersuchungszeitpunkt  $t$ .

Die *zeitabhängige dispergierende Wirkung von Fließmittel* wurde bei konstanter Umdrehungsanzahl von  $n_t = 10$  U/min für 120 min bestimmt.

### 4.3.11 Kennwerte der Fließmittelwirkung

Zur Ermittlung der Kennwerte der Fließmittelwirkung angelehnt an Kapitel 2.6.1.3 wurde das Drehmoment  $T_t$  der fließmittelhaltigen Suspension bei  $n_t = 100$  U/min nach etwa 12 min Messdauer verwendet.

#### **4.3.12 Ausbreitmaß**

Das Ausbreitmaß von Beton wurde sofort, rd. 12, 27, 42, 87 und 117 min nach Mischende mit dem Ausbreitversuch gemäß DIN EN 12350-5 bestimmt. Die Zeiten entsprechen etwa 5, 15, 30, 45, 90 und 120 min nach Zementzugabe zur vorgefeuchteten Gesteinskörnung.

#### **4.3.13 Frischbetonrohichte und Luftgehalt**

Die Frischbetonrohichte wurde gemäß DIN EN 12350-6 und der Luftgehalt mit dem Druckausgleichsverfahren gemäß DIN EN 12350-7 binnen 30 min nach Mischende von Laborpersonal bestimmt.

#### **4.3.14 Rohichte von Festbeton und Druckfestigkeit**

Die Rohichte von Festbeton wurde gemäß DIN EN 12390-7 und die Druckfestigkeit gemäß DIN EN 12390-3 im Alter von 1, 2, 7 und 28 Tagen bestimmt.

## 5 Darstellung und Erörterung der Untersuchungsergebnisse

### 5.1 Einflüsse von Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement auf Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen

#### 5.1.1 Vorbemerkungen

Eigenschaften der fließmittelfreien PZ-Suspension und die sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement einstellenden Veränderungen wurden bestimmt, um Einflüsse der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3 systematisch diskutieren zu können. In den nachfolgenden Darstellungen bedeutet der Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein von 0 M.-%, dass es sich um Ergebnisse zum PZ handelt. Der Hüttensand- bzw. Kalksteingehalt von 100 M.-% bedeutet, dass eine Suspension mit Hüttensand oder Kalkstein und entionisiertem Wasser untersucht wurde.

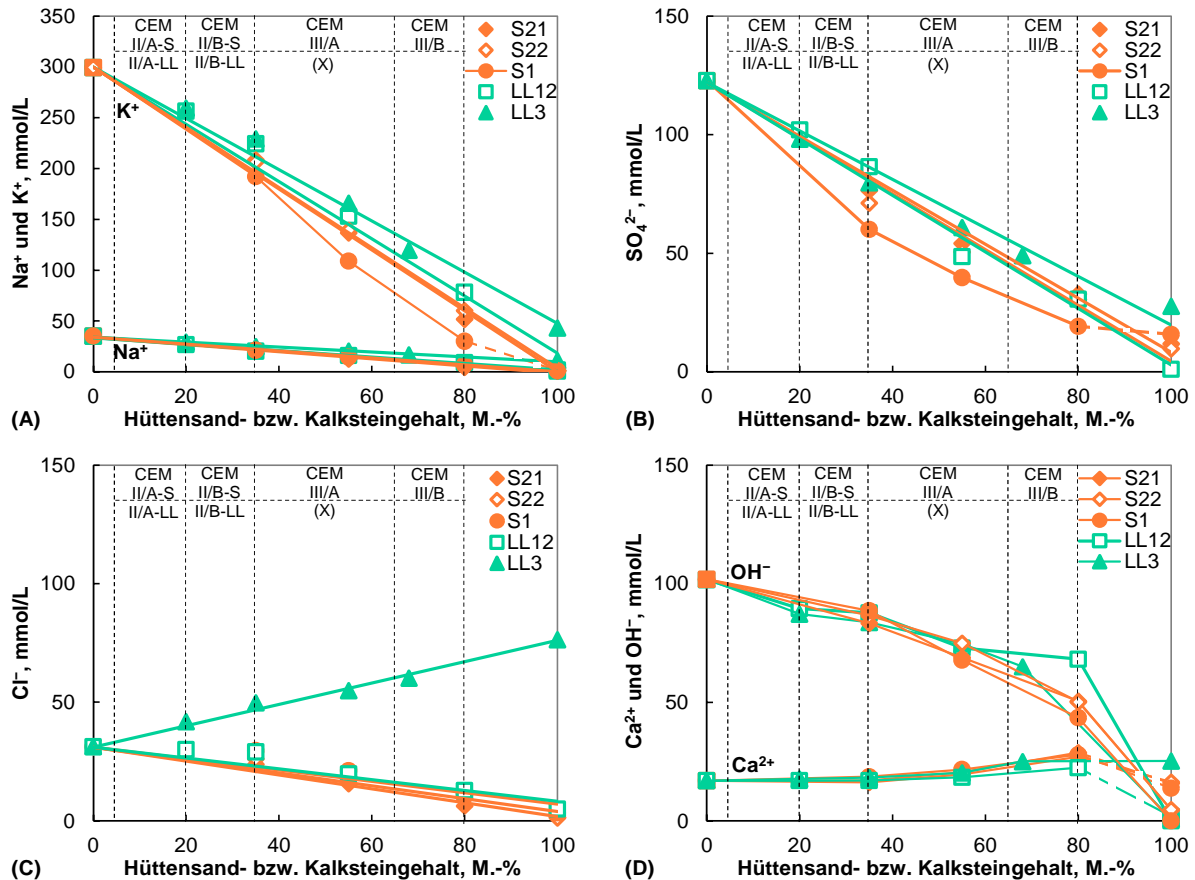
Die Ergebnisse zur PZ-Suspension sind Mittelwerte aus jeweils sechs oder sieben Einzelwerten, wenn nicht anders angegeben. Die Standardabweichungen sind im Text genannt. Die Ergebnisse zu den Suspensionen mit Hüttensand S21 oder S1 im Zement sind Mittelwerte aus jeweils zwei Einzelwerten. Die übrigen Ergebnisse basieren auf Einzelmessungen, wenn nicht anders angegeben. Einzelmessungen reichten aus, da die Ergebnisse zu den zuvor genannten Stoffen reproduzierbar waren und sich meist funktionale Zusammenhänge ergaben.

Der Kalksteingehalt von Portlandkalksteinzement gemäß DIN EN 197-1 ist auf 35 M.-% begrenzt. Höhere Kalksteingehalte sind in Kombination mit verringerten w/z-Werten zur weiteren Dekarbonisierung der Branche denkbar und wurden daher auch untersucht.

#### 5.1.2 Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung

Die Stoffmengenkonzentrationen der gemäß Kapitel 4.3.5 analysierten Ionen der wässrigen Lösung nach etwa 15 min Hydratation abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sind in **Bild 5-1** dargestellt. Die Standardabweichungen der Ionenkonzentrationen der wässrigen Lösung der PZ-Suspension betragen rd. 7 % für Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> sowie rd. 12 % für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Die Konzentrationen an Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> (**Bild 5-1 A**), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (**Bild 5-1 B**) sowie Cl<sup>-</sup> (**Bild 5-1 C**) verringerten sich wie erwartet mit steigendem Gehalt an zur frühen Phase der Hydratation vergleichsweise unlöslichem Hüttensand im Zement. Bei Verwendung von Zement mit *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22 (Kapitel 4.1.4) verringerten sich die Konzentrationen der genannten Ionen jeweils nahezu linear. Der Unterschied der mit der wässrigen Lösung wechselwirkenden spezifischen BET-Oberflächen der chemisch-mineralogisch gleichen, unterschiedlich fein gemahlenden Hüttensande S21 und S22 (**Tabelle 4-1**) von 1 120 cm<sup>2</sup>/g beeinflusste die Ionenkonzentrationen nicht deutlich.



**Bild 5-1** Stoffmengenkonzentrationen an Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> (A), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (B), Cl<sup>-</sup> (C) sowie Ca<sup>2+</sup> und OH<sup>-</sup> (D) der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/f = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; Ordinatenachsenskalierung der Lesbarkeit angepasst

Mit steigendem Gehalt an *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1 (Kapitel 4.1.4) im Zement verringerten sich die Konzentrationen an K<sup>+</sup> (**Bild 5-1 A**) und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (**Bild 5-1 B**) stärker als die jeweilige lineare Verdünnung. Eine kaliumsulfathaltige Hydratphase, wie z. B. Syngenit, war mittels DSC nicht nachweisbar. Vermutlich bildete SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sekundären Gips (Kapitel 5.1.3) und K<sup>+</sup> adsorbierte in der Grenzschicht von S1 (Kapitel 5.1.6).

**Bild 5-1 D** zeigt, dass sich die Konzentration an OH<sup>-</sup> mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement verringerte und sich die an Ca<sup>2+</sup> erhöhte. Dies war unabhängig von der Art an Hüttensand und bestätigt die Befunde in [Loc2000] zur höheren Konzentration an Ca<sup>2+</sup> bei geringerer OH<sup>-</sup>-Konzentration, insbesondere in Anwesenheit von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Kapitel 2.1.2). Die sich erhöhende Ca<sup>2+</sup>-Konzentration beruht nicht auf in höherem Maße gelöstem Hüttensand, sondern auf verstärktem In-Lösung-Gehen der PZ-Komponente (**Bild B-13**, Anhang B) infolge der mit steigendem Hüttensandgehalt zunehmenden Verdünnung der wässrigen Lösung bzw. Verringerung des pH-Werts, d. h. der OH<sup>-</sup>-Konzentration.

Der Kalkstein LL12 bestand fast nur aus Calcit (**Tabelle 4-2**), der nahezu unlöslich ist (Kapitel 2.1.2). Daher verringerten sich mit steigendem Gehalt an nahezu unlöslichem *calcitischen Kalkstein* LL12 im Zement die Konzentrationen an K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> (**Bild 5-1 A**), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (**Bild 5-1 B**) sowie Cl<sup>-</sup> (**Bild 5-1 C**) jeweils annähernd linear auf fast null. Wie LL12 beeinflusste der chemisch-mineralogisch gleiche, gröber gemahlene Kalkstein LL11 (**Tabelle 4-2**) die Konzentrationen

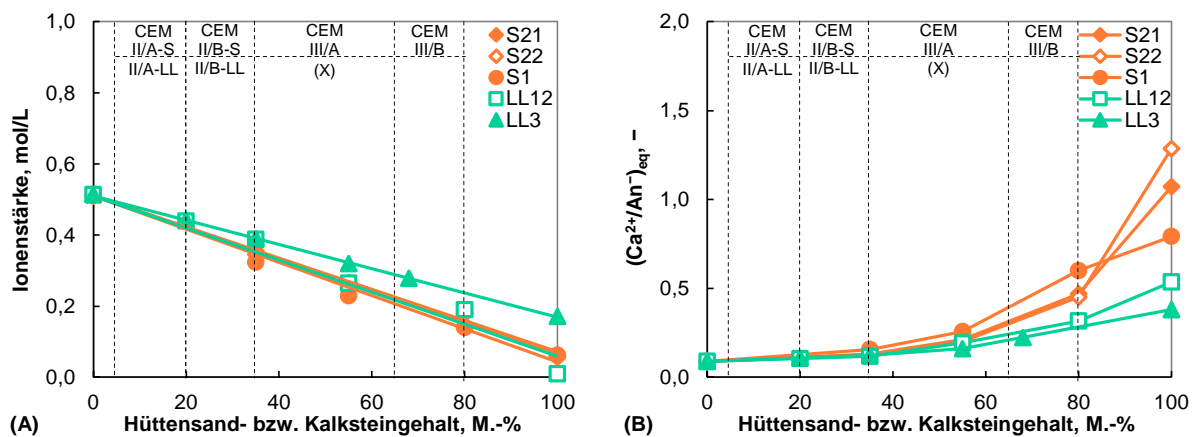


onen der Ionen (**Bild B-14**, Anhang B). Der Unterschied der spezifischen BET-Oberflächen von LL11 und LL12 von rd. 2 300 cm<sup>2</sup>/g beeinflusste die Ionenkonzentrationen nicht wesentlich.

In **Bild B-14 C** in Anhang B und in **Bild 5-1 D** ist jeweils ersichtlich, dass sich die Konzentration an Ca<sup>2+</sup> mit steigendem Gehalt an LL11 oder LL12 im Zement erhöhte. Dies wird auf den in höherem Maße gelösten Klinker zurückgeführt (s. Erläuterungen zu Hüttensand zwei Absätze zuvor). Die Ca<sup>2+</sup>-Konzentration der wässrigen Lösung der Suspension mit hohem Gehalt an calcitischem Kalkstein im Zement von bspw. 80 M.-% war geringer als die der Suspension mit gleichem Gehalt an Hüttensand, da die OH<sup>-</sup>-Konzentration höher war (**Bild 5-1 D**).

Der Kalkstein LL3 war mergelig (Kapitel 4.1.5), d. h. er enthielt Calcit und alumosilikatische Bestandteile bzw. Tonminerale. Mit steigendem Gehalt an *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement verringerten sich die Konzentrationen an K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> sowie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> weniger deutlich als bei gleichem Gehalt an LL11 oder LL12 (**Bild 5-1** bzw. **Bild B-14**). Die schwächer ausgeprägte Verdünnung der Ionenkonzentrationen beruht auf leicht löslichen Alkalisalzen in LL3 (**Tabelle A-5**, Anhang A). Mit steigendem Gehalt an LL3 im Zement erhöhte sich die Konzentration an Cl<sup>-</sup> deutlich (**Bild 5-1 C**). Demzufolge lag das Chlorid (**Tabelle A-5**) als leicht lösliches Salz in LL3 vor.

Durch die sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement verringernden Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Konzentrationen sowie durch die sich in Summe verringernden Konzentrationen der Anionen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> reduzierten sich die Leitfähigkeit (**Bild B-15**, Anhang B) und die gemäß **Gleichung 2-1** berechnete Ionenstärke (**Bild 5-2 A**) wesentlich.



**Bild 5-2** Ionenstärke gemäß **Gleichung 2-1** (A) sowie äquivalentes Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  gemäß **Gleichung 4-4** (B) aus **Bild 5-1** abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement

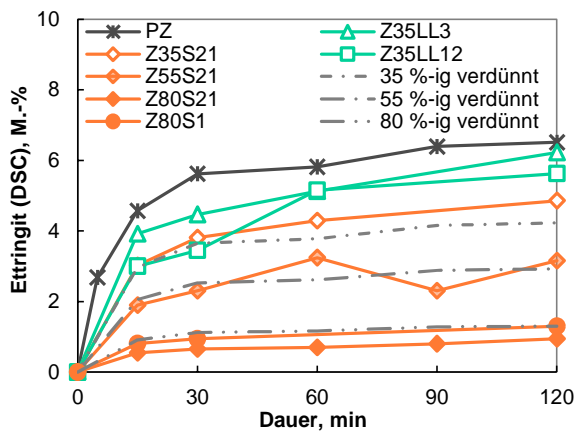
Aus **Bild 5-2 B** geht hervor, dass sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement das gemäß **Gleichung 4-4** berechnete äquivalente Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  deutlich erhöhte, da sich, zusätzlich zur geringeren Summe der Anionenkonzentrationen, die Konzentration an Ca<sup>2+</sup> erhöhte (vgl. **Bild 5-1**). Sowohl das erhöhte Verhältnis der Calcium-Ionen zu den Anionen als auch die verringerte Ionenstärke sollten das Zetapotenzial (Kapitel 5.1.4) und die Fließmittelwirkung (Kapitel 5.2) beeinflussen. Die unterschiedliche Mineralogie der Kalksteine sollte sich zusätzlich auswirken.

Die Konzentrationen an  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  der wässrigen Lösungen, die bis etwa 120 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement filtriert wurden, veränderten sich nicht wesentlich (**Bild B-16**, Anhang B). Die Summe der Äquivalentkonzentration der Anionen entsprach der der Kationen (Elektroneutralität der Lösung). Während der ersten zwei Stunden der Hydratation blieb die wässrige Lösung der jeweiligen Suspension mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigem Zement demnach hochalkalisch, mit geringerer Ionenstärke sowie erhöhtem Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis.

### 5.1.3 Phasengehalte, Wasserbindung und spezifische Feststoffgrenzfläche

Die Gehalte der Hauptklinkerphasen abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sind in Anhang B in **Bild B-17** dargestellt. Die gemäß Kapitel 4.3.7 röntgenografisch mittels Rietveld-Auswertung experimentell bestimmten Hauptklinkerphasengehalte der nicht hydratisierten hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente entsprachen erwartungsgemäß den durch die prozentuale Verringerung des Klinkergehalts im jeweiligen Zement berechneten Phasengehalten (**Bild B-17**). Bis zum Ende der Untersuchungen etwa 120 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement veränderten sich die experimentell bestimmten Hauptklinkerphasengehalte nicht wesentlich, was mit der Literatur (Kapitel 2.1.3) übereinstimmt.

Der gemäß Kapitel 4.3.7 mittels DSC bestimmte Gehalt an Ettringit abhängig von der Dauer der Hydratation sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement ist in **Bild 5-3** dargestellt. Die Ergebnisse zu den hydratisierten PZ-Proben und die zu den hydratisierten Proben mit 80 M.-% Hüttensand S21 oder 80 M.-% Hüttensand S1 im Zement (Z80S21 oder Z80S1) sind Mittelwerte von jeweils zwei Einzelwerten. Die übrigen Ergebnisse basieren auf Einzelmessungen.



**Bild 5-3**

Mittels DSC bestimmter Gehalt an Ettringit abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement ( $w/z = 0,35$ ) sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; hellgraue Linien: berechnete Verdünnung des Ettringit-Gehalts der PZ-Probe anteilig des Hüttensand- bzw. Kalksteingehalts im Zement

Der Gehalt an Ettringit erhöhte sich bis etwa 15 min Hydratation des jeweiligen Zements wie erwartet relativ deutlich (**Bild 5-3**) und nahm verglichen damit bis zum Untersuchungsende im Alter von etwa 120 min in wesentlich geringerem Maße zu (Umkristallisation und Längenwachstum, Kapitel 2.1.3). Die Ettringit-Gehalte der hydratisierten PZ-Proben passen zu den in [Lud2006] dargestellten Gehalten.

**Bild 5-3** zeigt, dass sich sowohl die Zunahme des Gehalts an *Ettringit* in der Zeitspanne von größer 15 min bis etwa 120 min Hydratationsdauer als auch die zu den einzelnen Untersuchungszeitpunkten ermittelten Ettringit-Gehalte mit steigendem Gehalt an noch nahezu inaktivem *Hüttensand* im Zement erwartungsgemäß verringerten. Dadurch verkleinert sich die spezifische Grenzfläche des Feststoffs, d. h. die spezifische Grenzfläche der Zementpartikel und Hydratphasen. Der Ettringit-Gehalt der hydratisierten Probe mit Z80S21 war je Untersuchungszeitpunkt etwas geringer als der der hydratisierten Probe mit Z80S1, der der berechneten Verdünnung entsprach.

Die Ettringit-Gehalte der hydratisierten Proben mit 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL12 im Zement (Z35LL12) lagen zu den Untersuchungszeitpunkten größer 30 min und die der hydratisierten Proben mit gleichem Gehalt an *mergeligem Kalkstein* LL3 (Z35LL3) zu allen Untersuchungszeitpunkten oberhalb der entsprechenden Verdünnungslinie (**Bild 5-3**). Insbesondere die Proben mit Z35LL3 erreichten meist fast den Wert der jeweiligen PZ-Probe. Dies bestätigt Literaturergebnisse zum stärkeren Umsatz kalksteinhaltiger Zemente verglichen mit hütten-sand haltigen (Kapitel 2.1.3).

Die gemäß Kapitel 4.3.7 mittels DSC bestimmten Gehalte an Portlandit, Syngenit, Bassanit und Gips sowie der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser (IR-Detektion) sind in **Bild B-18** in Anhang B dargestellt. Die Gehalte an chemisch gebundenem Wasser und Portlandit sind um den jeweiligen Gehalt des nicht hydratisierten Zements (**Tabelle A-6**, Anhang A) korrigiert.

Die Portlandit-Gehalte (**Bild B-18 A**) der hydratisierten Proben verringerten sich wie erwartet mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement. C-S-H-Phasen waren in den der Portlandit-Gehaltsbestimmung zugrunde liegenden DSC-Diagrammen nicht erkennbar, dürften sich aber proportional zum Portlandit-Gehalt verringert haben.

**Bild B-18 A** zeigt auch, dass Syngenit nur in den hydratisierten Proben mit Z35LL3 bestimmbar war. Dies wird, unterstützt durch die aus LL3 gelösten Alkalisalze (Kapitel 5.1.2), vorrangig mit der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Syngenit durch Wasserentzug aufgrund von aktiven Tonmineralen in mergeligem Kalkstein LL3 (Kapitel 4.1.5) begründet. Der Entzug von Wasser wird durch die mit steigendem Gehalt an LL3 im Zement steifere Konsistenz (Kapitel 5.1.8) belegt. Carboaluminathydratphasen waren in den DSC-Diagrammen der hydratisierten Proben mit Z35LL3 oder Z35LL12 jeweils nicht erkennbar. Röntgenografisch wurden nur sehr geringe Mengen dieser Phasen von höchstens 0,6 M.-% bestimmt.

Der Gehalt an Bassanit (**Bild B-18 B**) verringerte sich bis etwa 15 min Hydratationsdauer deutlich und danach in wesentlich geringerem Maße. Zusätzlich zum Beitrag des Bassanits, d. h. Halbhydrat, zur Ettringit-Bildung (**Bild 5-3**) rehydrierte dieser während der ersten etwa 15 min der Zementhydratation zu Gips, d. h. Dihydrat (**Bild B-18 C**). Die erhöhten Gips-Mengen bauten sich danach mehrheitlich wieder ab.

Der *chemisch gebundene Wassergehalt* (**Bild B-18 D**) der hydratisierten Proben und damit der *Umsatz* des jeweiligen Zements verringerte sich erwartungsgemäß mit steigendem Gehalt an noch nahezu inaktivem *Hüttensand* bzw. nahezu inaktivem *Kalkstein* im Zement, d. h. mit dem sich verringenden Gehalt der reaktiven Komponente Klinker. Ein geringerer Umsatz verringert

die Menge an ab- sowie adsorbiertem Wasser und der Anteil an freiem Wasser in der Suspension vergrößert sich. Freies Wasser wirkt dispergierend (Kapitel 5.1.9).

Je hydratisierter Probe nahm der *chemisch gebundene Wassergehalt* und damit der *Umsatz* bis etwa 120 min geringfügig zu (**Bild B-18 D**). Die Zunahme verringerte sich wie erwartet mit steigendem Gehalt an *Hüttensand* im Zement. Die im Vergleich mit Z80S1 geringeren Gehalte an chemisch gebundenem Wasser der hydratisierten Proben mit Z80S21 passen zu den geringeren Ettringit-Gehalten (**Bild 5-3**). Die Gehalte an chemisch gebundenem Wasser der hydratisierten Proben mit 35 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement waren geringfügig höher als die der hydratisierten Proben mit gleichem Gehalt an *calcitischem Kalkstein* LL12 (**Bild B-18 D**) und korrelieren so mit den tendenziell höheren Gehalten an Ettringit (**Bild 5-3**) und den höheren Syngenit-Gehalten (**Bild B-18 A**). Die experimentell bestimmten Gehalte an chemisch gebundenem Wasser genügten stets der berechneten Summe aus im Ettringit, Syngenit, Portlandit, Bassanit und Gips stöchiometrisch enthaltenem Wasser.

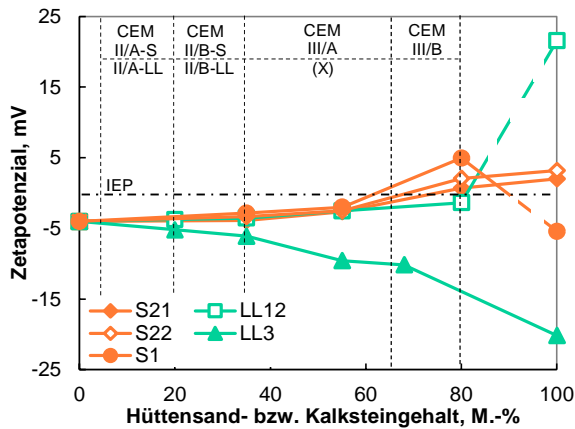
Die für Wechselwirkungen der Zementpartikel und Hydratphasen sowie deren Wechselwirkungen mit Fließmitteln maßgebenden spezifischen Feststoffgrenzflächen wurden experimentell nicht bestimmt, da die Trocknung bzw. Entgasung hydratisierter Proben die spezifische Oberfläche verändern kann [Man2015, Man2016, Yam2011], manche Oberflächen für das Adsorptiv Stickstoff nicht zugänglich sind [Odl1972] und dessen Platzbedarf an Oberflächen nicht mit dem von Fließmittelwirkstoffen vergleichbar sein muss [Yam2011].

Dass sich die *spezifische Feststoffgrenzfläche* der hydratisierenden Proben mit steigendem Gehalt an *Hüttensand* im Zement verkleinert, zeigen die Ergebnisse zum verringerten Umsatz bzw. zu den geringeren Mengen an C-S-H-Phasen und Ettringit. Für die gleiche Belegungsdichte kleinerer Grenzflächen sind weniger Wassermoleküle und Ionen sowie weniger Fließmittelmakromoleküle erforderlich. Die sehr große spezifische BET-Oberfläche von *mergeligem Kalkstein* LL3 verbunden mit den vergleichsweise hohen Ettringit-Gehalten der hydratisierten Proben mit Z35LL3 führt allgemein zu größeren spezifischen Feststoffgrenzflächen der hydratisierenden Proben als bspw. Proben mit gleichem Gehalt an *calcitischem Kalkstein* LL12 oder *Hüttensand* S21.

#### 5.1.4 Zetapotenzial und Dicke der diffusen Schicht

Das Zetapotenzial wurde nach etwa 15 min Hydratation bestimmt. Dieser Zeitpunkt entspricht dem Übergang von der Prä-Induktionsperiode in die Induktionsperiode (Kapitel 2.1.1), und für die vergleichsweise kurze Dauer der Zetapotenzialbestimmung bis rd. fünf Minuten kann daher von relativ konstanten Messbedingungen ausgegangen werden (Kapitel 2.2.5.1). Das gemäß Kapitel 4.3.8 bestimmte Zetapotenzial abhängig von dem Gehalt und der Art an *Hüttensand* bzw. *Kalkstein* im Zement ist in **Bild 5-4** dargestellt.

In **Bild 5-4** ist ersichtlich, dass das Zetapotenzial von PZ rd.  $-4$  mV betrug. Die Standardabweichung betrug rd.  $\pm 1$  mV. Mit steigendem Gehalt an *Hüttensand* im Zement verringerte sich das Zetapotenzial zum IEP. Der IEP lag relativ einheitlich zwischen 63 und 75 M.-% *Hüttensand* im Zement.

**Bild 5-4**

Zetapotenzial ( $w/f = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; Strichpunktlinie: IEP

Die Zetapotenziale der Zemente mit 80 M.-% *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22 waren schwach positiv (**Bild 5-4**). Der Unterschied der spezifischen BET-Oberflächen der chemisch-mineralogisch gleichen, unterschiedlich fein gemahlene Hüttensande S21 und S22 beeinflusste das Zetapotenzial nicht wesentlich. Etwas positiver war das Zetapotenzial des Zements mit 80 M.-% *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1.

Das mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement weniger negative bzw. positivere Zetapotenzial (**Bild 5-4**) überträgt die in [Pal2009] an verdünnten Suspensionen mit begrenztem Größtkorn ermittelten Ergebnisse auf praxisübliche Suspensionen und bestätigt in [Hab2015] enthaltene Ergebnisse. Wie in [Hab2015] wirkte sich die Art an Hüttensand im Zement nur bei hohem Gehalt auf das Zetapotenzial aus.

Aus **Bild 5-4** geht ebenfalls hervor, dass sich auch mit steigendem Gehalt an *calcitischem Kalkstein* LL12 im Zement das negative Zetapotenzial zum IEP verringerte. Mit 80 M.-% LL12 im Zement war das Zetapotenzial schwach negativ, im Gegensatz zu den Hüttensanden. Wie LL12 beeinflusste der chemisch-mineralogisch gleiche, gröber gemahlene Kalkstein LL11 das Zetapotenzial (**Bild B-19**, Anhang B). Mit steigendem Gehalt an *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement erhöhte sich das negative Zetapotenzial deutlich (**Bild B-19** und **Bild 5-4**, Erklärung in Kapitel 5.1.7).

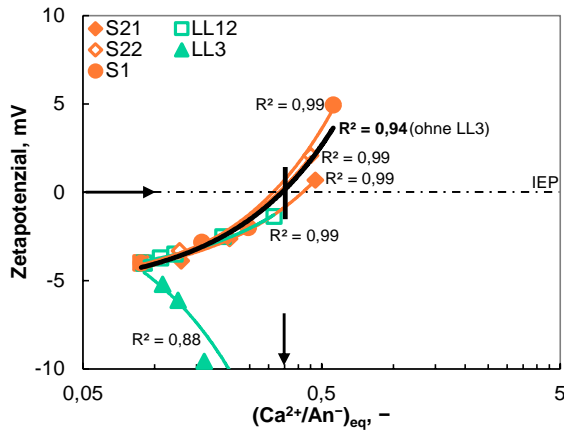
Die mittels **Gleichung 2-2** berechnete Dicke der diffusen Schicht verdoppelte sich in etwa von rd. 0,42 nm (PZ-Suspension) infolge der sich verringernenden Ionenstärke (**Bild 5-2 A**) auf höchstens rd. 0,81 nm (Suspension mit 80 M.-% S1 im Zement). Diffuse Schichten mit Dicken kleiner 1 nm sind jedoch wesentlich dünner als die Reichweite der London-Anziehung von bis 10 nm [Shi2002]. Dies führt in Kombination mit den Zetapotenzialen nahe am IEP (**Bild 5-4**) zur Agglomeration von Partikeln und zur Bildung voluminöser Flocken, in denen ein Teil des Zugabewassers rheologisch unwirksam gebunden ist. Die Einflüsse der Hüttensand- und Kalksteinmehle auf die rheologischen Eigenschaften und die Konsistenz der Zementsuspensionen sind in Kapitel 5.1.8 dargestellt und werden in Kapitel 5.1.9 vertiefend behandelt.

**Bild B-20** in Anhang B zeigt, dass sich die Zetapotenziale während der ersten zwei Stunden der Zementhydratation nicht wesentlich veränderten. Das ist plausibel, da in dieser Zeitspanne die jeweiligen Hydratphasen (Kapitel 5.1.3) und die ionische Zusammensetzung der jeweiligen wässrigen Lösung (Kapitel 5.1.2) annähernd gleich blieben. Da sich die ionischen Lösungszu-

sammensetzungen und damit die Ionenstärken nicht wesentlich veränderten, blieb die Dicke der jeweiligen diffusen Schicht nahezu gleich.

### 5.1.5 Verknüpfung des Zetapotenzials mit der wässrigen Lösung

Um das Zetapotenzial (Kapitel 5.1.4) mit der ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung (Kapitel 5.1.2) zu verknüpfen, wurde das äquivalente Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  ausgewählt. Davon abhängig ist das Zetapotenzial in **Bild 5-5** dargestellt.



**Bild 5-5**

Zetapotenzial aus **Bild 5-4** abhängig vom Verhältnis  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  aus **Bild 5-2 B**; Strichpunktlinie: IEP

Mit steigendem  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$ , d. h. mit steigendem Verhältnis der potenzialbestimmenden Calcium-Ionen zu den Anionen, veränderten sich die Zetapotenziale der Zemente mit calcitischem Kalkstein sowie die der Portlandhütten- und Hochofenzemente jeweils von schwach negativ zum IEP bzw. zu schwach positiv (**Bild 5-5**). Der IEP lag bei einem  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  von i. M. rd. 0,35. Die Ergebnisse der systematisch durchgeführten Untersuchungen bestätigen die in Kapitel 2.2.5 enthaltenen Einzelergebnisse. Sie zeigen, dass das äquivalente Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis geeignet ist, das Zetapotenzial der Partikel und Hydratphasen von hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigem Zement zu beschreiben.

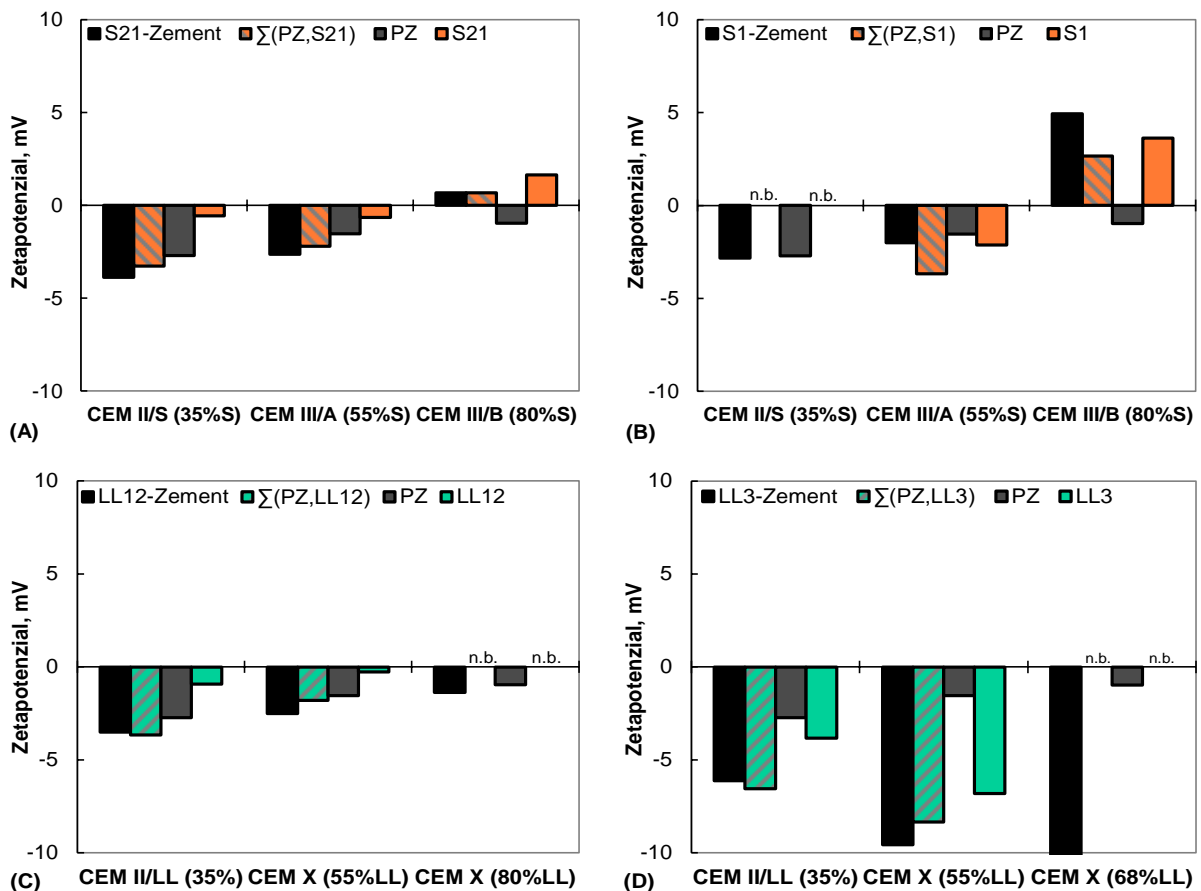
Die Zetapotenziale veränderten sich vergleichsweise unabhängig davon, ob *Hüttensand* S21, S22 oder S1 bzw. *calcitischer Kalkstein* LL11 oder LL12 im Zement enthalten war. Somit konnte systematisch belegt werden, dass die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen von Suspensionen mit Hüttensand bzw. calcitischem Kalkstein im Zement die Zetapotenziale und dadurch die Wechselwirkungen der Partikel und Hydratphasen dieser Zemente sowie deren Wechselwirkungen mit Fließmitteln maßgebend bestimmen.

Interessant ist auch, dass sich trotz steigendem  $(Ca^{2+}/An^{-})_{eq}$  das negative Zetapotenzial mit steigendem Gehalt an *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement deutlich erhöhte – im Gegensatz zu calcitischem Kalkstein (**Bild 5-5**). Folglich dominieren alumosilikatische Bestandteile bzw. Tonminerale in bspw. Kalkstein das Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis der wässrigen Lösung und damit das Zetapotenzial von Zementpartikeln und Hydratphasen.

### 5.1.6 Zetapotenziale der Zementhauptbestandteile

Um Wechselwirkungen der verschiedenen Partikel und Hydratphasen in Suspensionen mit hüttenessand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen sowie deren Wechselwirkungen mit Fließmitteln beschreiben zu können, ist die Kenntnis der Zetapotenziale von Klinker und den weiteren Zementhauptbestandteilen erforderlich. Gemäß Kapitel 2.2.3 sowie Kapitel 2.2.5 wird das Zetapotenzial überwiegend von der ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung bestimmt, die sich mit steigendem Gehalt an Hüttenessand bzw. Kalkstein im Zement verändert (Kapitel 5.1.2). Folglich sollte die ionische Zusammensetzung des Dispersionsmediums für Hüttenessand bzw. Kalkstein sowie die des Dispersionsmediums für Klinker, d. h. für die PZ-Komponente, der ionischen Umgebung des jeweiligen Bestandteils in der jeweiligen Zementsuspension entsprechen. Die Nachstellung der ionischen Umgebungen der Bestandteile in Suspensionen mit hüttenessand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen sowie die Bestimmung von Zetapotenzialen und die Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse sind in Anhang C dargelegt.

Die gemäß Anhang C bestimmten Zetapotenziale von PZ und Hüttenessand bzw. Kalkstein wurden angelehnt an [Näg1989] addiert. Die Summe der Zetapotenziale und die Zetapotenziale der beiden Summanden PZ und Hüttenessand bzw. Kalkstein sowie das Zetapotenzial des entsprechenden hüttenessand- bzw. kalksteinhaltigen Zements (aus Bild 5-4) zeigt Bild 5-6.



**Bild 5-6** A: Zetapotenzial des Zements mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttenessand S21 (aus Bild 5-4) verglichen mit der Summe der gemäß Anhang C bestimmten Zetapotenziale von PZ und S21 ( $\Sigma(\text{PZ}, \text{S21})$ ) sowie den Zetapotenzialen der Summanden PZ und S21 (Anhang C); B: entsprechend für Zement mit 55 oder 80 M.-% Hüttenessand S1; C und D: entsprechend für Zement mit 35 oder 55 M.-% Kalkstein LL12 bzw. LL3; n. b.: nicht bestimmt

**Bild 5-6 A** zeigt, dass die Summe der gemäß Anhang C bestimmten Zetapotenziale von PZ und *Hüttensand* S21 jeweils dem Zetapotenzial des Zements mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 entsprach (vgl. „ $\Sigma(\text{PZ}, \text{S21})$ “ mit „S21-Zement“). Folglich können die Zetapotenziale der Hauptbestandteile der hüttensandhaltigen Zemente mit der erarbeiteten Methode (Anhang C) bestimmt werden.

Das Zetapotenzial von S21 war jeweils weniger negativ bzw. positiver als das von PZ (vgl. „S21“ mit „PZ“ in **Bild 5-6 A**), weil an S21 mehr  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbierte als an PZ. Die Ergebnisse von S21 sind auf Hüttensand S22 übertragbar, da beide Hüttensande das Zetapotenzial (**Bild 5-4**) und die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung (**Bild 5-1**) vergleichbar beeinflussten. An weniger negativ bzw. positiver geladenen Grenzschichtbereichen sorbieren insbesondere schwächer negativ geladene Fließmittelwirkstoffe in größerem Maße und führen so zu größeren Bedarfen an Fließmittel, denen die kleineren spezifischen BET-Oberflächen der Hüttensande (**Tabelle 4-1**) bzw. die kleineren spezifischen Grenzflächen der hydratisierenden Hochofenzemente (Kapitel 5.1.3) entgegenwirken. Das sollte das Sorptionsverhalten der PCE (Kapitel 5.2.4) wesentlich beeinflussen.

Bei 80 M.-% Hüttensand war das Zetapotenzial von S21 weniger positiv als das von S1 (vgl. „S21“ in **Bild 5-6 A** mit „S1“ in **Bild 5-6 B**), weil in der äußeren Helmholtz-Schicht von S1 zzgl. zu  $\text{Ca}^{2+}$  vermutlich auch  $\text{K}^+$  vorhanden war (Kapitel 5.1.2). In Suspensionen mit 80 M.-% Hüttensand S1 im Zement sollten PCE daher in größerem Maße sorbieren als in Suspensionen mit gleichem Gehalt an S21 (Kapitel 5.2.4), zumal die spezifische BET-Oberfläche von S1 deutlich größer war als die von S21 (**Tabelle 4-1**).

Aus **Bild 5-6 C** geht hervor, dass die gemäß Anhang C bestimmte Summe der Zetapotenziale von PZ und *calcitischem Kalkstein* LL12 jeweils dem Zetapotenzial des Zements mit 35 oder 55 M.-% LL12 entsprach (vgl. „ $\Sigma(\text{PZ}, \text{LL12})$ “ mit „LL12-Zement“). Gleiches gilt für LL3 (**Bild 5-6 D**). Folglich können auch die Zetapotenziale der Hauptbestandteile der kalksteinhaltigen Zemente mit der erarbeiteten Methode (Anhang C) bestimmt werden.

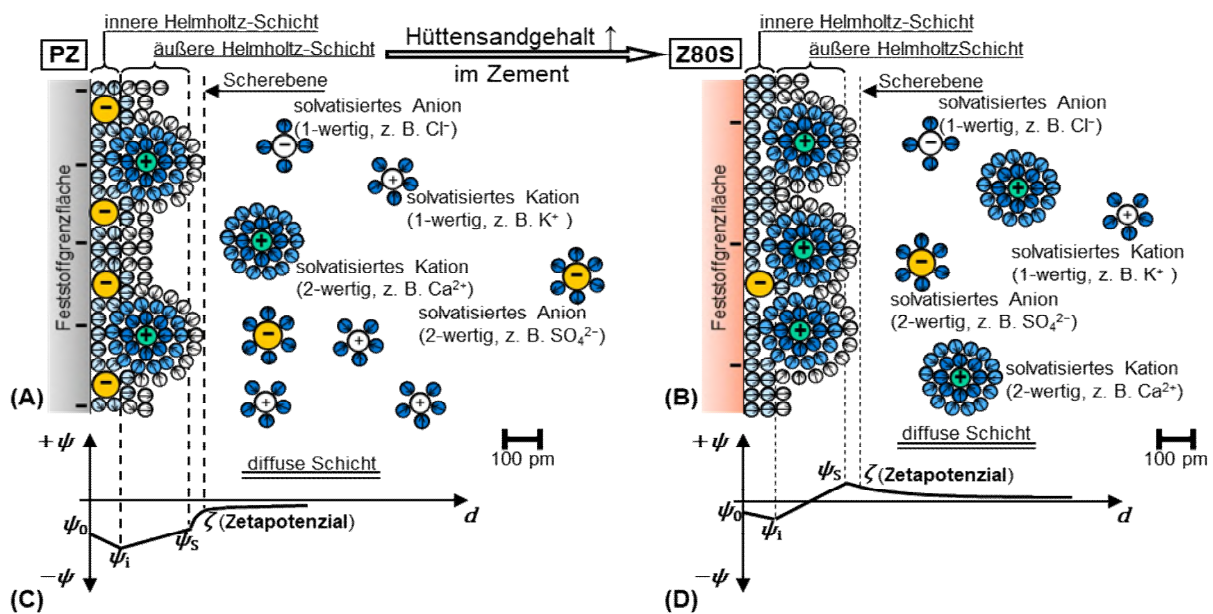
Das Zetapotenzial von LL12 war jeweils weniger negativ als das von PZ (vgl. „LL12“ mit „PZ“ in **Bild 5-6 C**), da  $\text{Ca}^{2+}$  bevorzugt an Calcit sorbierte. An Calcium sorbieren PCE spezifisch [Hou2005, Sac2009, Sak2003]. Die Ergebnisse von LL12 sind auf Kalkstein LL11 übertragbar, weil beide Kalksteine das Zetapotenzial (Kapitel 5.1.4) und die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung (Kapitel 5.1.2) vergleichbar beeinflussten.

In **Bild 5-6 D** ist ersichtlich, dass das Zetapotenzial von *mergeligem Kalkstein* LL3 jeweils stärker negativ war als das von PZ (vgl. „LL3“ mit „PZ“). Es war wesentlich stärker negativ als das Zetapotenzial von LL12 (vgl. „LL3“ in **Bild 5-6 D** mit „LL12“ in **Bild 5-6 C**). Dafür ursächlich waren die Tonminerale in LL3, die in alkalischer Umgebung stark negativ geladen sind (**Bild 2-10**). Da bei negativem Zetapotenzial noch  $\text{Ca}^{2+}$  im Dispersionsmedium vorhanden war (**Bild C-8**, Anhang C), lagerten sich nicht alle Calcium-Ionen in die Tonmineralzwischenschichten ein bzw. wechselwirkte  $\text{Ca}^{2+}$  nicht mit allen negativ geladenen Grenzflächenbereichen von LL3. Ein stärker negatives Zetapotenzial erfordert allgemein weniger Fließmittel. Die große spezifische Partikel- und Hydratphasengrenzfläche der Zemente mit mergeligem Kalkstein LL3 (Kapitel 5.1.3) und/oder eine mögliche Interkalation von PCE-Seitenketten in Tonminerale von LL3 (Kapitel 2.6.3.2) können den Fließmittelbedarf erhöhen (Kapitel 5.2).



### 5.1.7 Modell zum Zetapotenzial von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigem Zement

Basierend auf Ergebnissen aus Kapitel 5.1.2 bis Kapitel 5.1.6 wurde das in **Bild 2-5** enthaltene Modell zum Potenzialverlauf und zur elektrochemischen Doppelschicht von Portlandzement auf hüttensand- bzw. kalksteinhaltige Zemente weiterentwickelt. Die sich mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement einstellenden Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht und des Potenzialverlaufs sind in **Bild 5-7** für PZ sowie für Hochofenzement mit 80 M.-% Hüttensand (Z80S) schematisch dargestellt<sup>VI</sup> und nachfolgend erläutert. Die kalksteinhaltigen Zemente schließen sich an.



**Bild 5-7** Schematische Darstellung der Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht (A sowie B) und des Potenzialverlaufs (C sowie D) durch 80 M.-% Hüttensand im Zement (Z80S) basierend auf **Bild 2-5**; A und C: PZ; B und D: Z80S

Mit steigendem Gehalt an zur frühen Phase der Hydratation vergleichsweise unlöslichem *Hüttensand* im Zement verringerte sich die Konzentration an  $OH^-$  der wässrigen Lösung (Kapitel 5.1.2), was zu in geringerem Maße deprotonierten Grenzflächen der Partikel und Hydratphasen von Z80S führt (vgl. Anzahl „-“ in **Bild 5-7 B** mit **Bild 5-7 A**). So ist das Grenzflächenpotential  $\psi_0$  von Z80S (**Bild 5-7 D**) weniger negativ als das von PZ (**Bild 5-7 C**).

Infolge der sich mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement deutlich verringerten Konzentrationen an spezifisch adsorbierendem  $SO_4^{2-}$  und  $Cl^-$  (Kapitel 5.1.2) ist deren Konzentration in der inneren Helmholtz-Schicht der Partikel und Hydratphasen von Z80S geringer als in der von PZ (vgl. **Bild 5-7 B** mit **Bild 5-7 A**). Dadurch steigt das negative Potenzial der inneren Helmholtz-Schicht  $\psi_i$  von Z80S (**Bild 5-7 D**) weniger stark an als das von PZ (**Bild 5-7 C**).

Die  $Ca^{2+}$ -Konzentration der wässrigen Lösung erhöhte sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement (Kapitel 5.1.2) und in der äußeren Helmholtz-Schicht der Partikel und Hydratphasen von Z80S lagert sich mehr  $Ca^{2+}$  an als in der von PZ (vgl. **Bild 5-7 B** mit **Bild 5-7 A**).

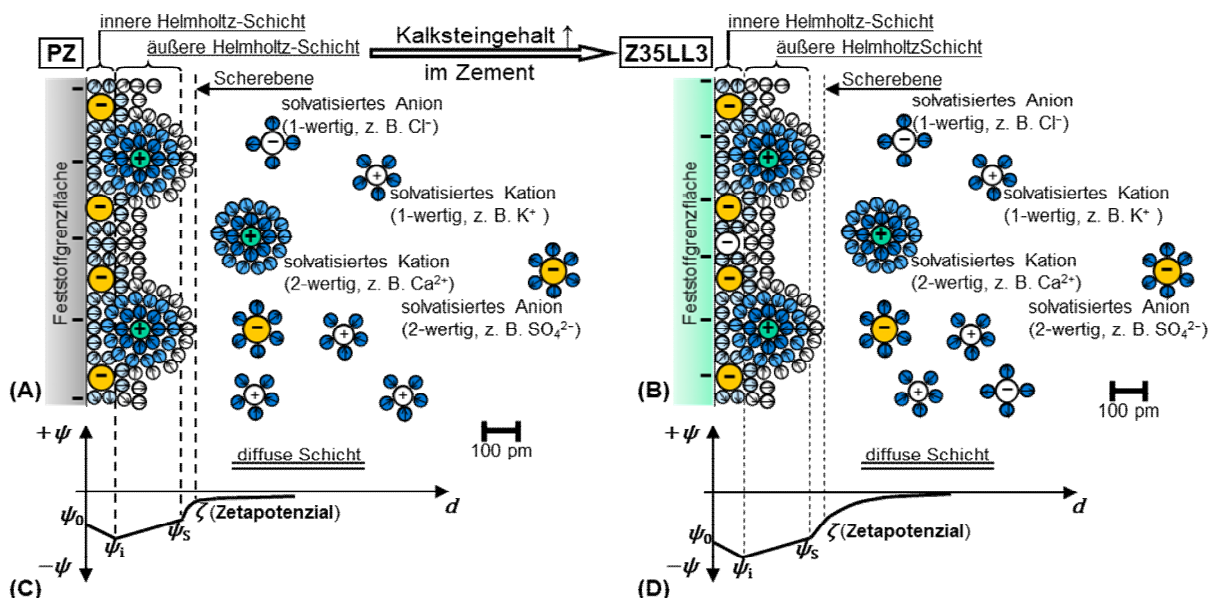
<sup>VI</sup> In der Darstellung wird nicht zwischen Klinker- und Hydratphasen unterschieden, da zum einen das Zetapotenzial ein Summenparameter ist sowie zum anderen die fest-flüssig Grenzschicht in der Größenordnung von Pikometern gezeigt wird und z. B. Ettringit mit rd. 20 nm bis rd. 500 nm (Kapitel 2.1.3) somit rd. 1000-fach größer ist. Daher wird bei Z80S auch nicht zwischen der PZ-Komponente und Hüttensand unterschieden.

Aufgrund dessen ist das Stern-Potenzial  $\psi_s$  bzw. das in der Scherebene gemessene Zetapotenzial  $\zeta$  bei Z80S (**Bild 5-7 D**), insbesondere durch den Beitrag des Hüttensands (Kapitel 5.1.6), positiv und das von PZ negativ (**Bild 5-7 C**).

Die Änderung im Vorzeichen des Zetapotenzials bzw. die Umladung der Stern-Schicht ins Positive wird durch die sich mit steigendem Gehalt an noch nahezu inaktivem Hüttensand im Zement verkleinernde spezifische Feststoffgrenzfläche (Kapitel 5.1.3) begünstigt, da eine kleinere Grenzfläche des Feststoffs zu einer höheren Belegungsdichte mit  $\text{Ca}^{2+}$  führt. Mit *gealtertem*, VHP enthaltendem Hüttensand S1 im Z80S ist das Zetapotenzial positiver als bei gleichem Gehalt an *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22, da in der äußeren Helmholtz-Schicht von S1 vermutlich auch  $\text{K}^+$  vorhanden war (Kapitel 5.1.6).

Das für noch vergleichsweise unlöslichen Hüttensand entwickelte Modell (**Bild 5-7**) gilt grundsätzlich auch für die nahezu unlöslichen *calcitischen Kalksteine* LL11 und LL12. Als Folge der spezifischen Adsorption von  $\text{CO}_3^{2-}$ , zusätzlich zu bspw.  $\text{SO}_4^{2-}$ , in der inneren Helmholtz-Schicht steigt deren negatives Potenzial  $\psi_i$  jeweils stärker an als das von PZ. Mit steigendem Gehalt an LL11 oder LL12 im Zement verringerte sich die Konzentration an  $\text{OH}^-$  weniger deutlich und die an  $\text{Ca}^{2+}$  war geringer als bei gleichem Gehalt an Hüttensand (Kapitel 5.1.2). Dadurch waren die äquivalenten Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnisse geringer und bei 80 M.-% LL12 im Zement das Zetapotenzial noch negativ (Kapitel 5.1.4).

Die sich mit steigendem Gehalt an *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement einstellenden Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht und des Potenzialverlaufs sind in **Bild 5-8** für PZ sowie für Portlandkalksteinzement mit 35 M.-% LL3 (Z35LL3) schematisch dargestellt und nachfolgend erläutert. Die Unterscheidung zwischen der PZ-Komponente und LL3 bzw. den einzelnen Bestandteilen von LL3 erfolgt im Text.



**Bild 5-8** Schematische Darstellung der Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht (A sowie B) und des Potenzialverlaufs (C sowie D) durch 35 M.-% mergeligen Kalkstein LL3 im Zement (Z35LL3) basierend auf **Bild 2-5**; A und C: PZ; B und D: Z35LL3

In den alkalischen Lösungen von Zementsuspensionen sind auch die Ränder der Tonminerale in LL3 deprotoniert (vgl. **Bild 2-10**). Der Gehalt an Tonmineralen in der Suspension erhöht sich

mit steigendem Gehalt an LL3 im Zement. Aufgrund der Alkalität liegen auch die Grenzflächen der übrigen Bestandteile von LL3 sowie die der PZ-Komponente und Hydratphasen deprotoniert vor. Das Grenzflächenpotenzial  $\psi_0$  der Partikel und Hydratphasen von Z35LL3 ist dadurch negativer (**Bild 5-8 D**) als das von PZ (**Bild 5-8 C**).

Die leicht löslichen Salze in LL3 verringerten die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration der wässrigen Lösung weniger stark und erhöhten die Konzentration an  $\text{Cl}^-$  (Kapitel 5.1.2). Dies führt, verbunden mit wahrscheinlich ebenfalls adsorbiertem  $\text{CO}_3^{2-}$ , zu einem negativeren Potenzial  $\psi_i$  der inneren Helmholtz-Schicht von Z35LL3 (**Bild 5-8 D**) im Vergleich mit PZ (**Bild 5-8 C**). Das negativere  $\psi_i$  wird durch in der äußeren Helmholtz-Schicht der Partikel und Hydratphasen von Z35LL3 adsorbiertes  $\text{Ca}^{2+}$  (**Bild 5-8 B**) weniger stark verringert als das von PZ (**Bild 5-8 A**) und so ist das Zetapotenzial  $\zeta$  von Z35LL3 (**Bild 5-8 D**) stärker negativ als das von PZ (**Bild 5-8 C**).

### 5.1.8 Rheometrische Kennwerte und Setzfließmaß

Die gemäß **Gleichung 4-6** berechneten rheometrischen Kennwerte relative plastische Viskosität und relative Fließgrenze der Suspension abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sind in **Bild 5-9** dargestellt. Zur weiteren Beschreibung der Konsistenz ist das Setzfließmaß (SFM) der Suspensionen mit Hüttensand S21 bzw. Kalkstein LL12 im Zement in cm in **Bild 5-9 B** und **Bild 5-9 D** angegeben.

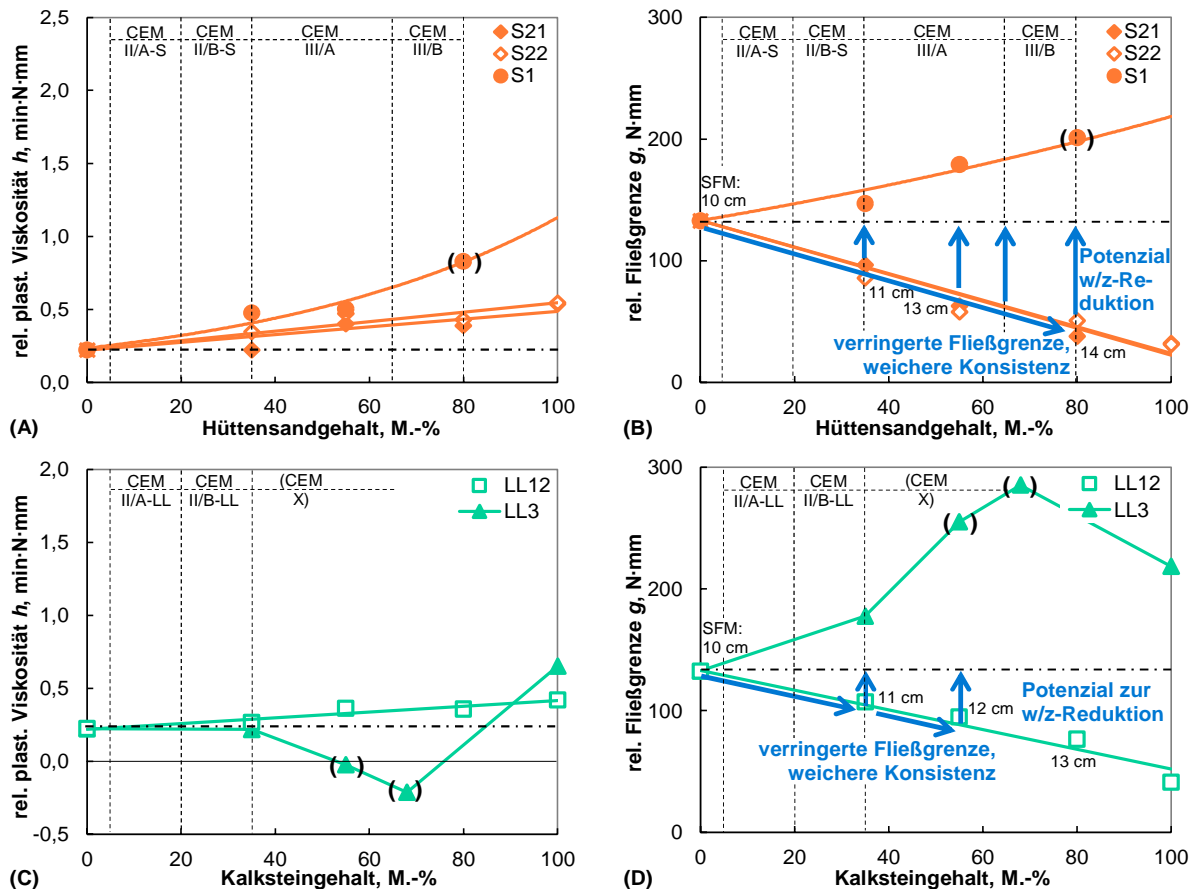
Die Standardabweichung der relativen plastischen Viskosität der PZ-Suspension betrug rd.  $\pm 4\%$  und die der relativen Fließgrenze rd.  $\pm 6\%$ . Die Verwendung der Zemente mit chemisch-mineralogisch gleichem, unterschiedlich fein gemahlenem Hüttensand S21 oder S22 bzw. Kalkstein LL12 oder LL11 beeinflusste die rheometrischen Kennwerte nicht wesentlich (**Bild 5-9** bzw. **Bild B-21**, Anhang B). Daher werden sie nachfolgend gemeinsam besprochen.

Die *relative plastische Viskosität* der Suspension erhöhte sich nur geringfügig mit steigendem Gehalt an *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22 im Zement (**Bild 5-9 A**) bzw. *calcitischem Kalkstein* LL12 (**Bild 5-9 C**). Dies beruht vermutlich auf dem sich mit steigendem Hüttensand- bzw. Kalksteingehalt im Zement etwas erhöhenden Feststoffvolumenanteil der Suspension (Reindichte von Hüttensand bzw. Kalkstein geringer als von Portlandzement).

Mit S21 oder S22 verglichen erhöhte sich durch den gleichen Gehalt an *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1 im Zement die *Viskosität* meist deutlicher (**Bild 5-9 A**). Die rheometrischen Kennwerte der Suspension mit 80 M.-% S1 im Zement (s. eingeklammerte Marker in **Bild 5-9 A** und **Bild 5-9 B**) sollten nur orientierend gewertet werden, da die der Berechnung mittels **Gleichung 4-6** zugrunde liegenden Drehmomente am oberen Ende des Messbereichs lagen. Die Suspension mit S1 war beim w/f-Verhältnis von 0,35 und dem gewählten Messprofil (Kapitel 4.3.10) zu steif für Messungen im Rotationsrheometer.

**Bild 5-9 C** zeigt, dass die *Viskositäten* der Suspensionen mit 55 oder 65 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement negativ waren (eingeklammerte Marker). Sie werden daher nicht weiter ausgewertet. Die zugrunde liegenden Drehmomente lagen am oberen Ende des Messbereichs. Dafür ursächlich war der hohe Wasseranspruch des jeweiligen Zements mit LL3 infolge von u. a. der Wasserbindung in und an dessen Tonminerale. Allgemein verbessern Tonminerale das Wasserrückhaltevermögen von Portlandkalksteinzement und erhöhen so die

Entmischungsstabilität bzw. Robustheit von Beton hinsichtlich schwankender Wassergehalte (geringere Blutneigung, vgl. z. B. [Neu2009]) und/oder schwankender Fließmitteldosen.



**Bild 5-9** Relative plastische Viskosität  $h$  (A und C) sowie relative Fließgrenze  $g$  (B und D) der Suspension ( $w/f = 0,35$ ) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; SFM: Setzfließmaß der Suspension mit Hüttensand S21 bzw. Kalkstein LL12 im Zement (Suspensionen mit Hüttensand S1 bzw. Kalkstein LL3 im Zement zu steif zur Setzfließmaßbestimmung); Strichpunktlinie:  $h$  bzw.  $g$  der PZ-Suspension

Die *relative Fließgrenze* der Suspension erhöhte sich mit steigendem Gehalt an S1 im Zement (**Bild 5-9 B**), was aufgrund der Anmerkungen zur Viskosität (s. o.) nicht weiter diskutiert wird. Mit steigendem Gehalt an S21 oder S22 im Zement (**Bild 5-9 B**) bzw. LL12 (**Bild 5-9 D**) verringerte sich die Fließgrenze jeweils nahezu linear und war bei 80 M.-% S21 oder S22 im Zement jeweils rd. zwei Drittel geringer als die der PZ-Suspension. Auch das sich vergrößernde Setzfließmaß (**Bild 5-9 B** und **Bild 5-9 D**) zeigt die mit steigendem Gehalt an fast vollkommen glasigem Hüttensand bzw. calcitischem Kalkstein im Zement weicher werdende Konsistenz der Suspension.

### 5.1.9 Gleitwirkung und Potenzial zur w/z-Wert-Reduktion

Die weicheren Konsistenzen der Suspensionen mit *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22 bzw. *calcitischem Kalkstein* LL11 oder LL12 im Zement (Kapitel 5.1.8) beruhen auf dem geringeren Wasseranspruch des jeweiligen Zements (**Tabelle 4-3**). Der Wasseranspruch verringerte sich als Folge des sich mit steigendem Gehalt an S21 oder S22 bzw. LL11 oder LL12 verringerten Umsatzes des Zements (geringere Wasserbindung in sowie an Hydrat-

phasen, Kapitel 5.1.3), der sich meist erhöhenden Raumauffüllung (Kapitel 4.1.6) und den geringeren spezifischen BET-Oberflächen dieser Hüttensande bzw. Kalksteine (**Tabelle 4-1** bzw. **Tabelle 4-2**). Mit geringerem Wasseranspruch des Zements und bei gleichbleibendem w/z-Wert der Suspension war der Anteil an freiem, d. h. dispergierend wirkendem Wasser größer (Gleitwirkung, vgl. [Kre1987]). Die Gleitwirkung sollte sich in den hydratisierenden Zementen mit bspw. 80 M.-% Hüttensand S21 oder S22 bis zum Ende der Untersuchungen nicht wesentlich abschwächen, da der Zementumsatz in dieser Zeitspanne noch nicht deutlich zunahm (Kapitel 5.1.3).

Dass sich mit der sich verstärkenden Gleitwirkung, d. h. mit der steigenden Menge an dispergierend wirkendem freien Wasser in der Suspension, die in **Bild 5-9** dargestellte relative Fließgrenze verringerte, geht aus **Bild B-22** in Anhang B hervor. Mit der sich verstärkenden Gleitwirkung vergrößerte sich der Abstand der Partikel bzw. verringerte sich die Anzahl der direkten Partikelkontakte, wodurch die anziehend wirkende Energie (Kapitel 2.2.1 bzw. Kapitel 2.3.1) schwächer wurde. Entsprechend verstärkte sich die Beweglichkeit der Zementpartikel, obwohl sich der Betrag des Zetapotenzials nicht wesentlich erhöhte und die diffuse Schicht nicht wesentlich dicker wurde (Kapitel 5.1.4). Die Dicke der diffusen Schicht und das Zetapotenzial sind unter den gewählten Versuchsbedingungen folglich nicht direkt maßgebend für die rheologischen Eigenschaften von fließmittelfreien Zementsuspensionen.

Infolge der verstärkten Gleitwirkung können die w/z-Werte von Suspensionen mit entsprechenden hüttensand- bzw. hoch kalksteinhaltigen Zementen verringert werden, ohne die Fließgrenze der PZ-Suspension zu übersteigen (nach oben gerichtete Pfeile in **Bild 5-9 B** und **Bild 5-9 D**). Geringere w/z-Werte erhöhen besonders die Frühfestigkeit von Beton [Wis1963]. So kann insbesondere die Leistungsfähigkeit klinkereffizienter Zemente mit höheren Gehalten an weiteren Hauptbestandteilen gesteigert werden. Deren Frühfestigkeit wird in der Praxis bislang oft als zu gering für wirtschaftliches Bauen mit Beton angesehen. Folglich können höhere Frühfestigkeiten die baupraktische Akzeptanz dieser Zemente steigern.

Daher wurde untersucht, inwieweit sich der w/z-Wert der Suspension mit 55 oder 80 M.-% S22 im Zement (Z55S22 oder Z80S22) verringern lässt, ohne die relative Fließgrenze der PZ-Suspension zu übersteigen. Die relative Fließgrenze und die relative plastische Viskosität der Suspension abhängig vom w/z-Wert sowie vom Gehalt an S22 im Zement sind in Anhang B in **Bild B-23** dargestellt. Ohne die relative Fließgrenze der PZ-Suspension bei einem w/z-Wert von 0,35 zu übersteigen, war es möglich, den w/z-Wert der Suspension mit Z55S21 bzw. Z80S21 von 0,35 auf rd. 0,31 bzw. rd. 0,29 zu verringern (**Bild B-23 A**). Angelehnt an [Wis1963] ergibt dies eine rd. 12 % bzw. rd. 19 % höhere Druckfestigkeit des Betons im Alter von einem Tag. Wie sich die verringerten w/z-Werte und damit die erhöhten Feststoffvolumenanteile auf das Zetapotenzial bzw. die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung auswirken, ist zu untersuchen. Das äquivalente Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis sollte sich verringern und dadurch das Zetapotenzial negativer werden. **Bild B-23 B** zeigt, dass sich mit sinkendem w/z-Wert und steigendem Hüttensandgehalt im Zement die relative plastische Viskosität der Suspension erhöhte. Viskosere Systeme sind grundsätzlich entmischungsstabiler. Die Ergebnisse zur Viskosität und Fließgrenze können auf Beton mit höherem Kalksteingehalt im Zement übertragen werden und der w/z-Wert von Beton mit entsprechendem kalksteinhaltigen Zement

kann verringert werden. Dies ergibt u. a. höhere Frühfestigkeiten und verbesserte Dauerhaftigkeitseigenschaften [Pal2016].

## 5.2 Einflüsse von Portlandkalkstein- bzw. Portlandhütten- oder Hochofenzement auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel abhängig von der Dosis

### 5.2.1 Vorbemerkungen

Einflüsse von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen auf die dosisabhängige dispergierende Wirkung der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen fünf Fließmittel wurden unter Verwendung der in **Tabelle 4-3** gelisteten elf Zemente bestimmt. Die untersuchten Kombinationen aus Zement und Fließmittel sind in **Tabelle 5-1** angegeben. Die Zahlen geben die den Ergebnissen jeweils zugrunde liegende Anzahl der Einzelwerte an, wenn im jeweiligen Abschnitt nicht anders angegeben.

**Tabelle 5-1** Zur Bestimmung von Einflüssen hüttensand- bzw. kalksteinhaltiger Zemente auf die dosisabhängige dispergierende Wirkung der Fließmittel untersuchte Zement-Fließmittel-Kombinationen<sup>1)</sup>

	PNS	PCE13 <sup>2)</sup>	PCE21 <sup>3)</sup>	PCE22 <sup>2)</sup>	PCE11 <sup>3)</sup>
PZ	≤ 3	1	1	≤ 3	≤ 3
Z35LL11	–	1	–	1	1
Z35LL12	1	1	1	1	1
Z35LL3	1	1	1	1	1
Z35S21	1	1	1	1	1
Z35S22	–	1	1	1	1
Z35S1	–	1	1	1	1
Z55S21	1	–	–	1	1
Z80S21	1	1	1	1	1
Z80S22	–	1	1	1	1
Z80S1	–	1	1	1	1

<sup>1)</sup> Zahlen geben die den Ergebnissen jeweils zugrunde liegende Einzelwertanzahl an, wenn im jeweiligen Abschnitt nicht anders angegeben; <sup>2)</sup> für Fertigteilbeton; <sup>3)</sup> für Transportbeton; –: nicht untersucht

Einzelmessungen reichten aus, da sich funktionale Zusammenhänge zwischen den Fließmitteldosen und den Messwerten ergaben (s. **Bild 5-11** bis **Bild 5-15**), sowie die Wiederholungsmessungen der Kombinationen mit PZ reproduzierbare Ergebnisse lieferten.

### 5.2.2 Wirksame Ladungsdichte

Die wirksamen Ladungsdichten von PNS, PCE13, PCE22 und PCE11 wurden gemäß Kapitel 4.3.1 bestimmt. Als Dispersionsmedien für die Fließmittelwirkstoffe wurden Filtrate der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit PZ, 35 M.-% calcitischem Kalkstein LL12 bzw. 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z35LL12 bzw. Z35S21, Z55S21 oder Z80S21) bei einem w/z-Wert von 0,35 verwendet. Des Weiteren wurden als Dispersionsmedien Filtrate der wässrigen Lösungen der PZ-Suspensionen bei einem w/z-Wert von 0,76 oder 1,71 gemäß Anhang C eingesetzt, die die ionischen Zusammensetzungen von Filtraten der wässrigen Lö-

sungen der Suspensionen mit Z55S21 oder Z80S21 bei einem w/z-Wert von 0,35 nachstellen. Die wirksamen Ladungsdichten sind mit Standardabweichungen in **Tabelle 5-2** angegeben. Es sind Mittelwerte von jeweils drei Einzelwerten.

**Tabelle 5-2** Wirksame Ladungsdichte von Fließmittelwirkstoff im Filtrat (F) der wässrigen Lösung (wL) der Suspension ( $t \approx 15$  min) bei w/z = 0,35 (035) und PZ oder 35 M.-% Kalkstein LL12 bzw. 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z35LL12 bzw. Z35S21, Z55S21 oder Z80S21) sowie im Filtrat der wässrigen Lösung der PZ-Suspension ( $t \approx 15$  min) bei w/z = 0,76 oder 1,71 (076 oder 171) gemäß Anhang C sowie pH-Wert und Leitfähigkeit des jeweiligen Dispersionsmediums

Dispersionsmedium	pH <sup>1)</sup> –	LF <sup>2)</sup> S/m	wirksame Ladungsdichte, $\mu\text{eq/g}$			
			PNS	PCE13 <sup>3)</sup>	PCE22 <sup>3)</sup>	PCE11 <sup>4)</sup>
F_wL_035_PZ	13,0	4,4	n. bb.	n. bb.	n. bb.	n. bb.
F_wL_035_Z35LL12	12,8	3,1	n. b.	$-163 \pm 15$	$-28 \pm 16$	$-148 \pm 30$
F_wL_035_Z35S21	12,8	3,1	$-2420 \pm 20$	$-104 \pm 14$	$-73 \pm 49$	$-184 \pm 28$
F_wL_035_Z55S21	12,7	2,5	$-2402 \pm 98$	$-152 \pm 18$	$-170 \pm 43$	$-234 \pm 41$
F_wL_076_PZ (Anhang C)	12,6	2,6	$-2429 \pm 26$	n. b.	$-61 \pm 16$	n. b.
F_wL_035_Z80S21	12,5	1,7	$-2327 \pm 6$	$-1032 \pm 254$	$-97 \pm 39$	$-234 \pm 17$
F_wL_171_PZ (Anhang C)	12,4	1,7	$-2386 \pm 19$	n. b.	$-77 \pm 15$	n. b.

<sup>1</sup> pH-Wert des Dispersionsmediums; <sup>2</sup> Leitfähigkeit des Dispersionsmediums; <sup>3</sup> für Fertigteilbeton; <sup>4</sup> für Transportbeton; n. bb.: nicht bestimmbar; n. b.: nicht bestimmt

Bei einem w/z-Wert von 0,35 konnten im Filtrat der wässrigen Lösung der PZ-Suspension wirksame Ladungsdichten der geprüften Fließmittelwirkstoffe nicht bestimmt werden (**Tabelle 5-2**). Das vom Messgerät angezeigte Vorzeichen des sehr geringen Strömungspotenzials alternierte, sodass der entgegengesetzt geladene Polyelektrolyt nicht titriert werden konnte. Die hohe Leitfähigkeit des Filtrats von rd. 4,4 S/m verhinderte den Aufbau eines elektrischen Felds (Kapitel 4.3.1). Das Filtrat wurde nicht verdünnt, da dies die ionische Zusammensetzung verändert hätte.

Aufgrund der geringeren Leitfähigkeiten der anderen Filtrate konnten in diesen wirksame Ladungsdichten der Fließmittelwirkstoffe bestimmt werden. **Tabelle 5-2** zeigt, dass die wirksamen Ladungsdichten von PNS erwartungsgemäß stark negativ waren. Dies weist auf dessen vorrangig elektrostatische Wechselwirkungen mit Zementpartikeln und Hydratphasen hin. Die Größenordnung der wirksamen PNS-Ladungsdichten passt zu Literaturangaben (Kapitel 2.5.2.4). Verbunden mit den geringen Standardabweichungen von umgerechnet rd. 0,3 % bis rd. 4,1 % waren wirksame Ladungsdichten mit dem verwendeten Gerät und der angewendeten Methodik folglich einwandfrei bestimmbar.

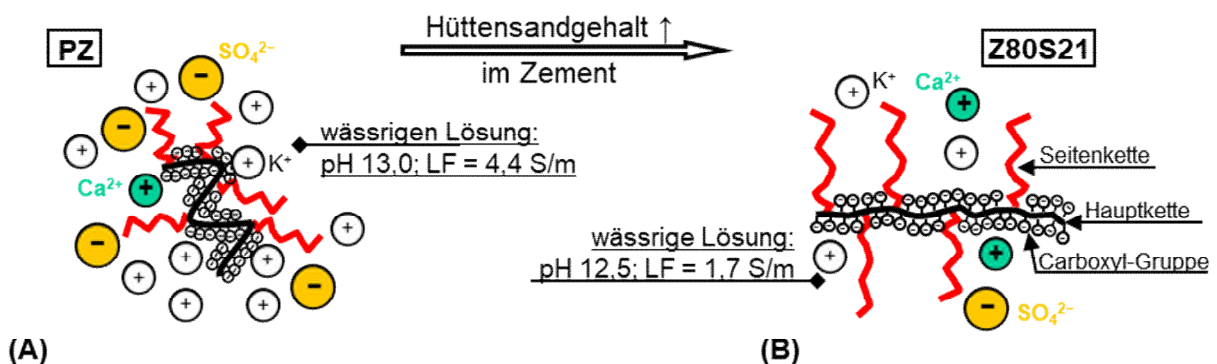
Die in den Filtraten der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit Z55S21 oder Z80S21 wirksamen Ladungsdichten von PNS entsprachen denen in den Filtraten gemäß Anhang C (**Tabelle 5-2**). Dies gilt im Großen und Ganzen auch für PCE22. Die Filtrate gemäß Anhang C können folglich auch als Dispersionsmedien für Fließmittel zur Bestimmung der in wässrigen Lösungen von Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen wirksamen Ladungsdichten verwendet werden.

Die wirksamen Ladungsdichten der geprüften PCE waren meist schwach negativ (**Tabelle 5-2**). Somit sind schwache elektrostatische Wechselwirkungen dieser PCE mit Zementpartikeln und

Hydratphasen zu erwarten. Die Größenordnung der PCE-Ladungsdichten passt zu Literaturangaben über in alkalischen, calciumhaltigen Dispersionsmedien wirksamen Ladungsdichten (Kapitel 2.5.2.4). Die prozentualen Standardabweichungen der PCE-Ladungsdichten waren höher als die von PNS (**Tabelle 5-2**). Dies kann mit der feingliedrigeren Struktur der PCE-Makromoleküle begründet werden, aber auch mit den niedrigeren Absolutwerten.

Aus **Tabelle 5-2** geht ebenfalls hervor, dass die im Filtrat der wässrigen Lösung der Suspension mit Z35LL12 wirksame PCE-Ladungsdichte mit der im Filtrat der wässrigen Lösung der Suspension mit Z35S21 vergleichbar war. Das war zu erwarten, da sich die ionischen Zusammensetzungen der beiden wässrigen Lösungen nicht deutlich unterschieden (**Bild 5-1**). Diese Ergebnisse untermauern die enorme Bedeutung der Lösungszusammensetzung auf die wirksamen Eigenschaften von Makromolekülen.

Die sich mit steigendem Hüttensandgehalt im zugrunde liegenden Zement erhöhende wirksame Ladungsdichte von *PCE13* für *Fertigteilbeton* (**Tabelle 5-2**) wird auf die sich deutlich verringende Leitfähigkeit bzw. Ionenstärke der noch immer hochalkalischen wässrigen Lösung zurückgeführt. Mit der sich verringenden Ionenstärke reduziert sich gemäß Kapitel 2.4.2 die Kondensation von Gegenionen an den dissoziierten Ankergruppenmolekülen. Dadurch erhöhte sich die wirksame Ladungsdichte von *PCE13* und die Makromoleküle lagen weniger geknäuelt vor (**Bild 5-10**).



**Bild 5-10** Schematische Darstellung der Konformation und wirksamen Ladungsdichte von *PCE13* in der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) mit PZ (**A**) sowie mit 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand S21 im Zement (Z80S21, **B**) angelehnt an **Bild 2-17**

Als Folge der höheren wirksamen negativen Ladungsdichten verbunden mit den positiveren Zetapotenzialen der Zemente mit 80 M.-% Hüttensand (**Bild 5-4**) sind höhere Sorptionsgrade von *PCE13* in Suspensionen mit Hochofenzement zu erwarten (Kapitel 5.2.4).

Die wirksamen Ladungsdichten des ebenfalls für *Fertigteilbeton* empfohlenen *PCE22* von zu meist nahe null (**Tabelle 5-2**) deuten auf eine vorrangig entropisch getriebene Sorption hin. Die vom zugrunde liegenden Zement relativ unabhängige wirksame Ladungsdichte von *PCE22* und die sich mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement nur geringfügig erhöhende wirksame Ladungsdichte von *PCE11* für *Transportbeton* (**Tabelle 5-2**) würden auf ein relativ gleichmäßiges Verhalten der jeweiligen Makromoleküle in Kombination mit unterschiedlichen Zementen hinweisen – wenn dafür nur die wirksame Ladungsdichte maßgebend wäre (s. Kapitel 5.2.4).



### 5.2.3 Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung

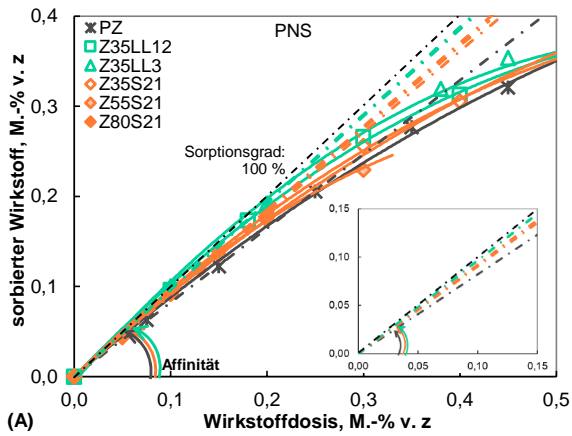
Die gemäß Kapitel 4.3.5 berechneten Stoffmengenkonzentrationen an  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  der wässrigen Lösung der Suspension abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sind in Anhang B in **Bild B-24** dargestellt. Mit steigender Dosis an PNS erhöhte sich die  $\text{Na}^+$ -Konzentration der jeweiligen wässrigen Lösung linear (**Bild B-24 A**), da sich die zur Kompensation der negativen Ankergruppenladungen eingesetzten Natrium-Ionen lösten (Kapitel 2.5.1). Die Konzentrationen der anderen Ionen veränderten sich nicht wesentlich mit steigender Dosis an PNS (**Bild B-24 B** bis **Bild B-24 D**). Mit steigender Dosis der ausgewählten PCE veränderten sich die Konzentrationen der analysierten Ionen fast nicht (**Bild B-24 A** bis **Bild B-24 D**).

### 5.2.4 Sorptionsverhalten

#### *Sorption in Zementsuspensionen*

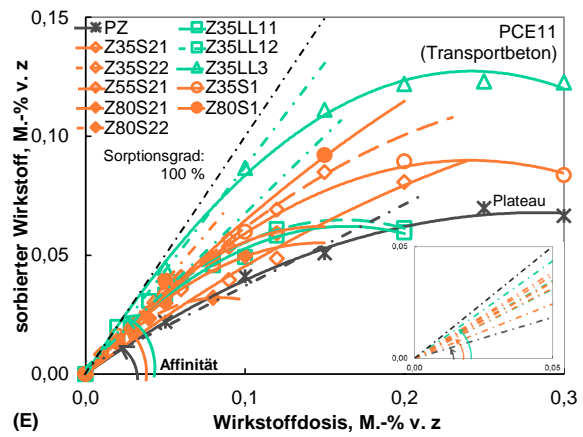
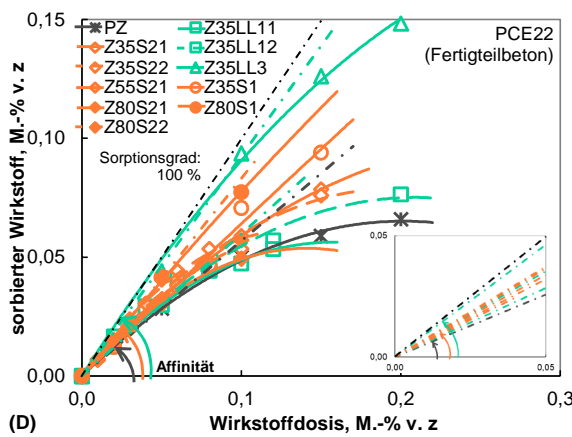
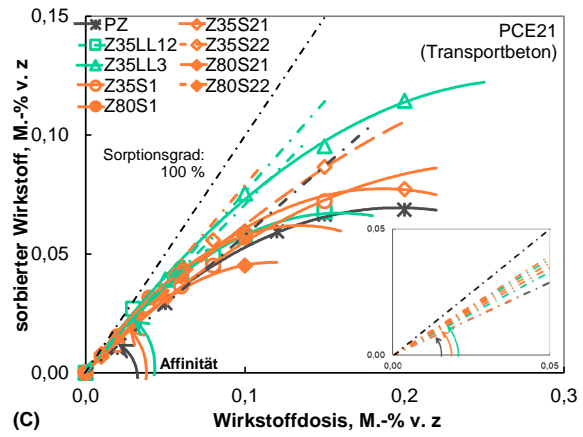
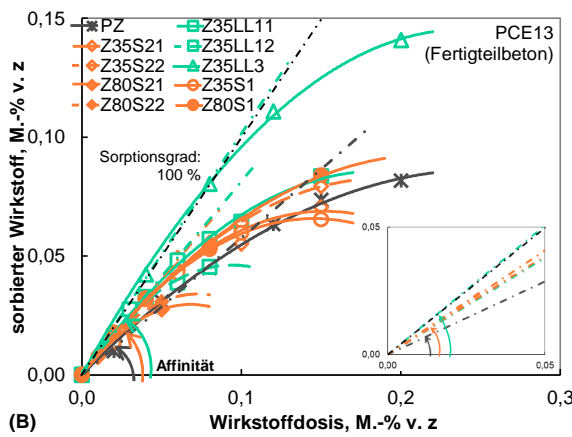
Die sorbierte Menge an Wirkstoff wurde gemäß Kapitel 4.3.2 berechnet. Sie ist abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement in **Bild 5-11** dargestellt. Die sorbierte Wirkstoffmenge bezogen auf die dosierte ist der Sorptionsgrad. Den Sorptionsgrad von 100 %, d. h. die vollständige Sorption des dosierten Wirkstoffs, zeigen die schwarzen Strichpunktlinien an. Wird durch die tatsächlichen Sorptionsgrade im linearen Anstiegs-Bereich der Dosis-Sorptions-Kurve eine Ausgleichsgerade gelegt (als farbige Strichpunktlinien auch in den Ausschnittsvergrößerungen dargestellt), entspricht deren Steilheit  $m_A$  der Affinität des jeweiligen Wirkstoffs zu den Partikeln und Hydratphasen des jeweiligen Zements (vgl. S. 162 bis 170 in [Fla2012]). Die Steilheit  $m_A$  ist gleich dem Quotienten  $(y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$  zweier Punkte  $(x_1|y_1)$  und  $(x_2|y_2)$  der Ausgleichsgeraden. Sind die möglichen Grenzschichtbereiche der Zementpartikel und Hydratphasen vollständig mit Wirkstoff belegt, verläuft die Dosis-Sorptions-Kurve zunächst parallel zur Abszissenachse (s. „Plateau“ in **Bild 5-11 A**).

Das PNS (**Bild 5-11 A**) sorbierte wie erwartet nahezu vollständig in der PZ-Suspension. Die Sorptionsgrade von stark negativ geladenem PNS (**Tabelle 5-2**) waren entsprechend nahe an 100 % und dessen Affinität zu den Zementpartikeln und Hydratphasen demnach stark. Die Sorptionsgrade passen zu Literaturangaben (Kapitel 2.5.1). In den Suspensionen mit *hüttensand-* bzw. *kalksteinhaltigen Zementen* waren die PNS-Sorptionsgrade höher (**Bild 5-11 A**). Mit den untersuchten Zementen und den geprüften Dosen an PNS stellte sich kein asymptotischer Verlauf bzw. kein Plateau ein, d. h. die sorbierten Makromoleküle belegten die möglichen Bereiche der Grenzschichten nicht vollständig. Obwohl die vollständige Belegung der möglichen Grenzschichtbereiche (maximale Belegungsdichte) mit PNS noch nicht erreicht war, entmischten die Suspensionen infolge der koagulierenden Fließmittelwirkung. Folglich treten Entmischung bzw. Sedimentation ein, bevor die Belegungsdichte maximal ist.



**Bild 5-11**

Sorbiertes Wirkstoff in Suspension ( $w/z = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hütten- sand bzw. Kalkstein im Zement; Affinität = Steilheit der Ausgleichsgeraden der Sorptionsgrade im linearen Anstiegs-Bereich der Dosis-Sorptions- Kurve (s. Ausschnittsvergrößerung); Achsenska- lierung der Lesbarkeit angepasst



**Bild 5-11 B** bis **Bild 5-11 E** zeigen, dass sich bei Verwendung von *PCE* meist ein Plateau bzw. eine maximal sorbierte Menge des jeweiligen Wirkstoffs in der Suspension mit *PZ* ergab (s. beispielhaft **Bild 5-11 E**) oder zumindest andeutete. Belegungsdichten oder Belegungsgrade der Grenzschichten mit *PCE* sowie Dicken sorbierter Schichten können nicht angegeben werden, da weder die spezifische Grenzfläche der mit Wirkstoff belegten Zementpartikel und Hydratphasen bekannt ist, noch die Monomerchemie und die molekulare Struktur des jeweiligen *PCE* im Detail analysiert werden konnte.

In den Suspensionen mit *hütten sandhaltigem Zement* konnten maximal sorbierte Mengen an *PCE* mit den geprüften Wirkstoffdosen meist nicht ermittelt werden (**Bild 5-11 B** bis **Bild 5-11 E**). Obwohl die maximale Belegungsdichte noch nicht erreicht war, entmischten die Suspensionen. Daher wurden höhere Dosen an *PCE* nicht geprüft. Demnach können auch Suspensionen

mit PCE entmischen, bevor die möglichen Grenzschichtbereiche vollständig belegt sind. Dies sollte bei z. B. der Simulation oder Berechnung von bspw. Sorptionsschichtdicken bzw. Sorptionskonformationen berücksichtigt werden.

Maximal sorbierte Wirkstoffmengen waren in den Suspensionen mit *kalksteinhaltigem Zement* und *PCE11* (**Bild 5-11 E**) bestimmbar. In den Suspensionen mit *PCE13*, *PCE21* oder *PCE22* (**Bild 5-11 B bis Bild 5-11 D**) und 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL11 oder LL12 im Zement (Z35LL11 oder Z35LL12) deutete sich jeweils ein Plateau an. In den Suspensionen mit diesen PCE und 35 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 im Zement (Z35LL3) war das nicht der Fall, obgleich auch diese Suspensionen bei höheren PCE-Dosen entmischten.

Aus **Bild 5-11 B bis Bild 5-11 E** geht hervor, dass sich die Sorptionsgrade der PCE mit steigendem Hüttensand- bzw. Kalksteingehalt im Zement teilweise deutlich erhöhten. Folglich verstärkte sich die Affinität des jeweiligen Wirkstoffs zu den jeweiligen Zementpartikeln und Hydratphasen zum Teil wesentlich. Die Affinitäten der Wirkstoffe, d. h. die Steilheiten der Ausgleichsgeraden der Sorptionsgrade im linearen Anstiegs-Bereich der Dosis-Sorptions-Kurve (aus **Bild 5-11**), abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sind in **Tabelle 5-3** angegeben.

**Tabelle 5-3** Affinität<sup>1)</sup> des Wirkstoffs zu Zementpartikeln und Hydratphasen abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement

Zement	PNS	PCE13 <sup>2)</sup>	PCE21 <sup>3)</sup>	PCE22 <sup>2)</sup>	PCE11 <sup>3)</sup>
PZ	0,82	0,60	0,58	0,51	0,42
Z35S21	0,90	0,72	0,63	0,64	0,60
Z35S22	n. b.	0,74	0,62	0,64	0,64
Z35S1	n. b.	0,74	0,60	0,62	0,60
Z55S21	0,91	n. b.	n. b.	0,69	0,68
Z80S21	0,92	0,77	0,70	0,74	0,71
Z80S22	n. b.	0,83	0,75	0,72	0,68
Z80S1	n. b.	0,81	0,79	0,81	0,77
Z35LL11	n. b.	0,82	n. b.	0,71	0,79
Z35LL12	0,97	0,83	0,73	0,60	0,72
Z35LL3	0,97	1,00	0,76	0,87	0,87

<sup>1)</sup> Steilheit der Ausgleichsgeraden der Sorptionsgrade im linearen Anstiegs-Bereich der Dosis-Sorptions-Kurve (**Bild 5-11**);

<sup>2)</sup> für Fertigteilbeton; <sup>3)</sup> für Transportbeton; n. b.: nicht bestimmt

Mit steigendem Gehalt an *Hüttensand* im Zement verstärkten sich insbesondere die Affinitäten der *PCE* (**Tabelle 5-3**). Die Zunahme der Affinität von *PCE11* für *Transportbeton* war am größten (vgl. große „Auffächerung“ der Ausgleichsgeradenschar in **Bild 5-11 E**). Ursächlich für die stärkeren Affinitäten der *PCE* war vorrangig das mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement positiver werdende Zetapotenzial (**Bild 5-4**) und weniger deren jeweils wirksame negative Ladungsdichte, die sich im Falle von *PCE11* nur geringfügig erhöhte (**Tabelle 5-2**).

Mit 80 M.-% Hüttensand im Zement waren die *PCE* vergleichbar affin (**Tabelle 5-3**), trotz der deutlich höheren wirksamen negativen Ladungsdichte von *PCE13* verglichen mit der von *PCE11* (**Tabelle 5-2**). Folglich bestimmen nicht die wirksamen Ladungsdichten bzw. wirksamen Eigenschaften der Makromoleküle, sondern vorrangig das Zetapotenzial der Partikel und Hydratphasen und damit der Gehalt an Hüttensand im Zement die Affinitäten der *PCE*.

Dass die Affinitäten der PCE zu Zementpartikeln und Hydratphasen in deutlich geringerem Maße von der jeweils wirksamen Ladungsdichte abhängen als vom Zetapotenzial der jeweiligen fließmittelfreien Suspension, zeigt der Vergleich von **Bild B-25 A** mit **Bild B-25 B** in Anhang B. Obwohl die wirksamen Ladungsdichten der PCE in Dispersionsmedien bestimmt wurden, die die realen ionischen Umgebungen der Wirkstoffe in den Zementsuspensionen nachstellen (Kapitel 5.2.2), sind auch so ermittelte wirksame Ladungsdichten folglich kein ausreichendes Kriterium zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens von PCE. Eine stärkere Affinität bzw. ein höherer Sorptionsgrad verstärkt die dispergierende Wirkung und verringert das Wirkstoffdepot. Dies sollte vorrangig die dispergierende Wirkung der PCE für Transportbeton beeinflussen (Kapitel 5.2.6).

Die Verwendung der Zemente mit *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22 beeinflusste die Affinitäten der PCE nicht wesentlich (**Tabelle 5-3**). Tendenziell deutlich affiner als zu den Partikeln und Hydratphasen der Zemente mit 80 M.-% S21 oder S22 (Z80S21 oder Z80S22) waren die PCE zu denen der Zemente mit gleichem Gehalt an *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1 (Z80S1), da das Zetapotenzial von S1 stärker positiv (vgl. **Bild 5-6 A** mit **Bild 5-6 B**) und dessen spezifische BET-Oberfläche (**Tabelle 4-1**) größer war als die von S21 oder S22. Demnach beeinflusst die Beschaffenheit des Hüttensands bei hohem Gehalt im Zement das Sorptionsverhalten der PCE maßgebend. Folglich wirken sich die vermutlich unterschiedlichen molekularen Strukturen der handelsüblichen PCE weniger deutlich auf das Sorptionsverhalten und damit auf die dispergierende Wirkung in Suspensionen mit hochhüttensandhaltigen Zementen aus als in Suspensionen mit Portlandzement.

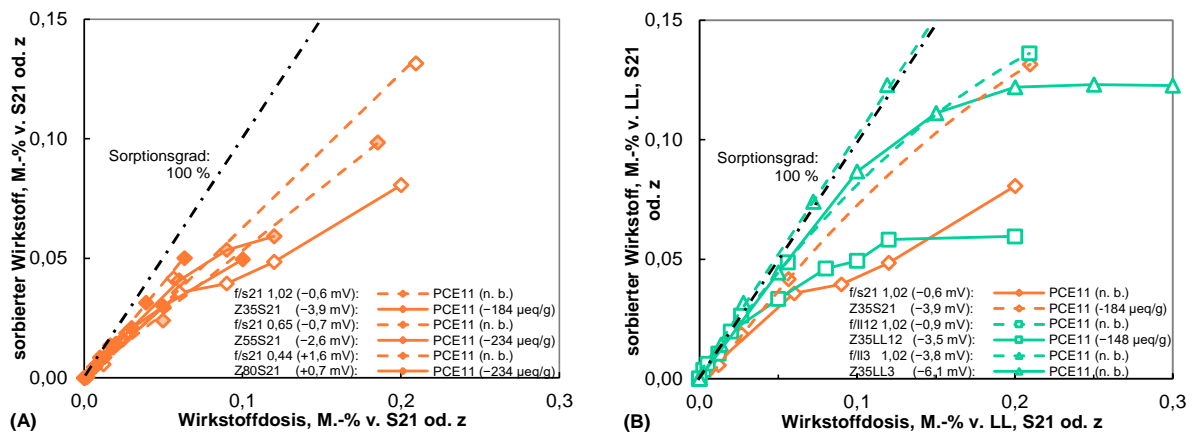
Affiner als zu den Partikeln und Hydratphasen der Zemente mit 35 M.-% Hüttensand waren die PCE zu denen der Zemente mit 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL11 oder LL12 (Z35LL11 oder Z35LL12, **Tabelle 5-3**), obwohl die wirksamen Ladungsdichten (**Tabelle 5-2**) und die Zetapotenziale (**Bild 5-6**) vergleichbar negativ waren. Dies weist auf eine spezifische Sorption der Wirkstoffe an Calcit hin. Dadurch waren die PCE zu Z35LL11 und Z35LL12 meist ungefähr so affin wie aus elektrostatischen Gründen zu den Zementen mit 80 M.-% Hüttensand (**Tabelle 5-3**).

In **Tabelle 5-3** ist ersichtlich, dass die PCE zum Zement mit 35 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 (Z35LL3) am affinsten waren, trotz des am stärksten negativen Zetapotenzials (**Bild 5-6**). Ursächlich können sein: spezifische Sorption an calcitischen Bestandteilen von LL3, elektrostatische Sorption an positiv geladenen Bereichen der deutlich größeren spezifischen Grenzfläche der Partikel und Hydratphasen von Z35LL3 bzw. LL3 (Kapitel 5.1.3) und/oder unwirksame Sorption, wie z. B. Interkalation in bspw. Tonminerale von LL3.

#### *Sorption an Hüttensand bzw. Kalkstein dispergiert in wässriger Lösung*

Basierend auf den in **Tabelle 5-3** enthaltenen Ergebnissen zur stärkeren Affinität von insbesondere PCE11 zu Partikeln und Hydratphasen der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente wurde dessen Sorptionsverhalten in Suspensionen mit ausschließlich Hüttensand S21 bzw. Kalkstein LL12 oder Kalkstein LL3 bestimmt. Als Dispersionsmedien wurden die entsprechenden Filtrate gemäß Anhang C verwendet. Die Ergebnisse sind in **Bild 5-12** im Vergleich mit dem Sorptionsverhalten von PCE11 in der jeweiligen hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Ze-

mentsuspension (aus **Bild 5-11**) dargestellt. In der Legende zu **Bild 5-12** angegeben sind auch das Zetapotenzial von S21 bzw. LL12 oder LL3 im jeweiligen Filtrat (aus **Bild 5-6**), das Zetapotenzial der jeweiligen Zementsuspension (aus **Bild 5-4**) sowie die jeweils wirksame Ladungsdichte von PCE11 (aus **Tabelle 5-2**).



**Bild 5-12** An Hüttensand S21 (A) bzw. Kalkstein LL12 oder Kalkstein LL3 im Vergleich mit S21 (B), dispergiert in Filtraten (F) gemäß Anhang C, sorbierte Mengen an PCE11 (Strichlinien) abhängig von der Wirkstoffdosis verglichen mit den in den entsprechenden Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 bzw. 35 M.-% LL12 oder LL3 im Zement (Z35S21, Z55S21 oder Z80S21 bzw. Z35LL12 oder Z35LL3 aus **Bild 5-11**) sorbierten Wirkstoffmengen (durchgezogene Linien); Klammerwerte: Zetapotenziale in mV aus **Bild 5-6** und **Bild 5-4** sowie Ladungsdichte in  $\mu\text{eq/g}$  aus **Tabelle 5-2**

PCE11 sorbierte an *fast vollkommen glasigem Hüttensand S21* (**Bild 5-12 A**, Strichlinien). Höhere Sorptionsgrade und eine stärkere Affinität von PCE11 ergaben sich infolge von weniger negativem bzw. positiverem Zetapotenzial. Dies bestätigt i. W. das Sorptionsverhalten von PCE11 in der jeweiligen Zementsuspension (durchgezogene Linien).

**Bild 5-12 B** zeigt, dass PCE11 zu *calcitischem Kalkstein LL12* affiner war als zu S21 (Strichlinien). Die Ergebnisse bestätigen das Sorptionsverhalten von PCE11 in den Suspensionen mit Z35LL12 bzw. Z35S21 (durchgezogene Linien) und untermauern so die These einer spezifischen Sorption von PCE an Calcit.

In der Suspension mit *mergeligem Kalkstein LL3* sorbierte PCE11 vollständig im geprüften Dosierbereich (Strichlinien in **Bild 5-12 B**), obwohl das Zetapotenzial von LL3 deutlich negativer war als das von LL12. Demnach konnte auch durch die mechanistischen Untersuchungen noch nicht abschließend geklärt werden, ob für die vollständige Sorption spezifische Sorption von PCE11 an calcitischen Bestandteilen von LL3, elektrostatische Sorption an positiv geladenen Bereichen von dessen deutlich größerer spezifischer BET-Oberfläche und/oder unwirksame Sorption, wie z. B. Interkalation in bspw. dessen Tonminerale, ursächlich war.

Um eine mögliche Interkalation von Fließmittelwirkstoff zu prüfen, wurde der LL3 im Verhältnis  $f/ll = 1,02$  im entsprechenden Filtrat (F) gemäß Anhang C dispergiert und mit unterschiedlichen Dosen an PCE11, PCE22 oder PCE13 vermischt. Die geprüften Wirkstoffdosen betragen rd. 0,04, rd. 0,1 und rd. 0,3 M.-% v. LL3 an PCE13 oder rd. 0,3 M.-% v. LL3 an PCE22 bzw. PCE11. Etwa 15 min nach der jeweiligen PCE-Zugabe wurde die flüssige Phase gemäß Kapitel 4.2.1 getrennt und der Rückstand bei rd. 40 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der

Trockenrückstand wurde gemäß Kapitel 4.3.7 röntgenografisch analysiert. Die Röntgendiffraktogramme sind in Anhang B in **Bild B-26** dargestellt. Sie zeigen keinen stichhaltigen Nachweis dafür, dass große Mengen der geprüften PCE in quellfähige Tonmineralstrukturen eingelagert wurden. In den relevanten Winkelbereichen ( $< 5^\circ$   $2\theta$  für quellfähige Chlorite oder Montmorillonite bzw. 7 bis  $8,5^\circ$   $2\theta$  für quellfähige Anteile mit Wechsellagerungsstruktur) sind keine systematischen Erhöhungen des Untergrunds oder der Peaks zu erkennen (**Bild B-26 B**). So hat die Probe Nr. 3 mit der geringsten Wirkstoffdosis der fließmittelhaltigen Proben noch die geringfügig höchsten Intensitäten aufzuweisen. Zur weiteren Prüfung sollte an Suspensionen aus Kalkstein LL3 sowie Filtrat ohne und mit PCE eine in situ-RBA durchgeführt werden, die gemäß [Bor2019] deutlichere Ergebnisse liefert als die RBA an getrockneten, pulverförmigen Proben. Mit der Implementierung einer Methodik für in situ-Messungen wurde begonnen. Erste in situ-Messergebnisse widersprechen den an getrockneten Proben erhaltenen Ergebnissen nicht.

### 5.2.5 Zetapotenzial

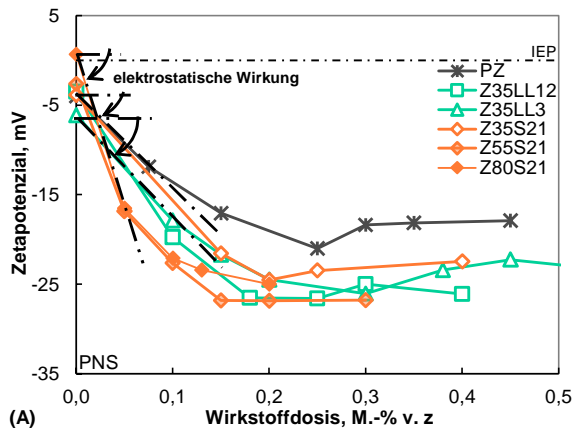
Das gemäß Kapitel 4.3.8 bestimmte Zetapotenzial der Suspension abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement ist in **Bild 5-13** dargestellt.

Mit steigender Wirkstoffdosis veränderte sich das Zetapotenzial (**Bild 5-13**). Die Veränderung hing von der Wirkstoffart ab und zeigt die unterschiedlichen Wirkungsweisen der Wirkstoffe (elektrostatisch oder sterisch, s. beispielhaft **Bild 5-13 A** und **Bild 5-13 E**).

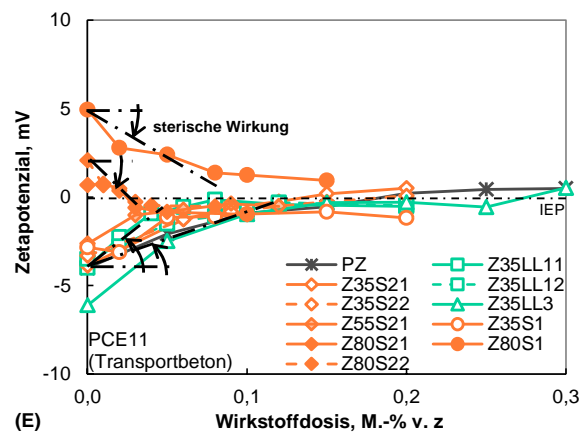
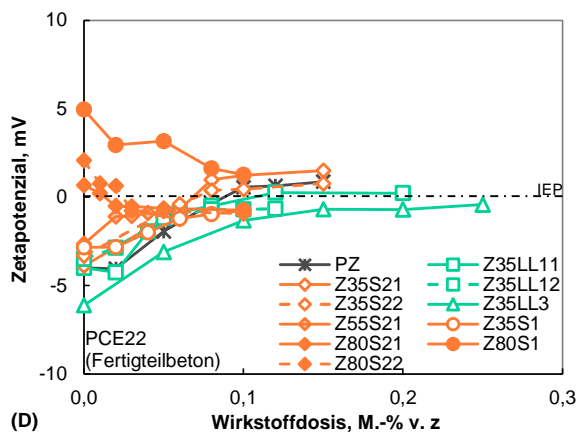
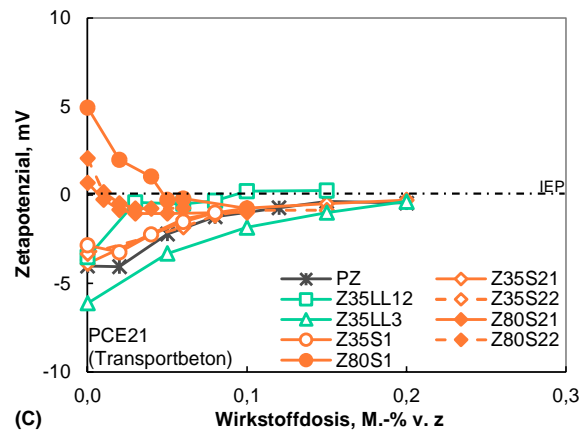
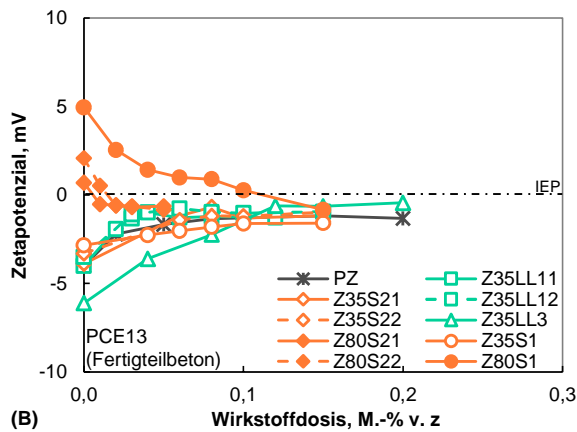
Mit steigender Dosis an PNS wurde das Zetapotenzial stark negativ (**Bild 5-13 A**). Verbunden mit den hohen Sorptionsgraden (**Bild 5-11 A**) an stark negativ geladenem PNS (**Tabelle 5-2**) ist dessen Wirkungsweise folglich erwartungsgemäß vorrangig elektrostatisch.

In **Bild 5-13 A** ist ersichtlich, dass sich mit Dosen an PNS von bspw. mindestens 0,3 M.-% v. z zu der Suspension mit PZ, größer als 0,2 M.-% v. z zu der mit Z35S21 oder größer als 0,3 M.-% v. z zu der mit Z35LL3 der Betrag des negativen Zetapotenzials verringerte. Dafür ursächlich waren vermutlich sedimentierte Partikel, die nicht mehr zum elektroakustischen Signal beitragen (Kapitel 4.3.8). Demnach tritt Partikelsedimentation teilweise bereits auf, bevor die möglichen Sorptionsplätze vollständig belegt sind (s. Text zu **Bild 5-11 A**).

Mit steigender Dosis an PCE (**Bild 5-13 B** bis **Bild 5-13 E**) verringerte sich das Zetapotenzial zum IEP. Dies war unabhängig davon, ob das Zetapotenzial der fließmittelfreien Suspension positiv oder negativ war (s. beispielhaft **Bild 5-13 E**). Die Verringerung zum IEP beruht auf der Verschiebung der Scherebene, in der das Zetapotenzial bestimmt wird (Kapitel 2.2.4), durch die nicht-ionischen Seitenketten sorbierter PCE-Makromoleküle. Verbunden mit den niedrigen Sorptionsgraden (**Bild 5-11 B** bis **Bild 5-11 E**) der meist schwach negativ geladenen PCE (**Tabelle 5-2**) ist deren Wirkungsweise folglich wie erwartet vorrangig sterisch.

**Bild 5-13**

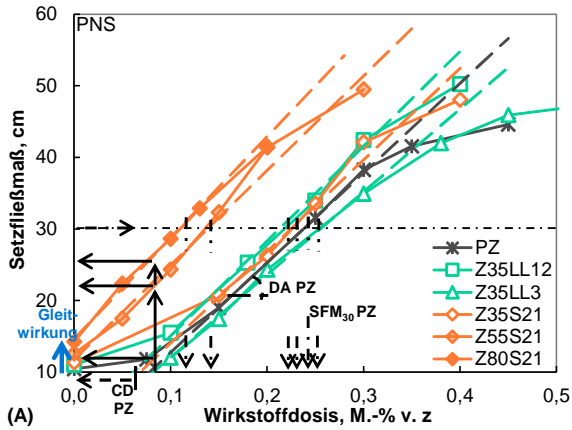
Zetapotenzial ( $w/z = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; Strichpunktlinie: IEP; Pfeile zeigen die elektrostatistische oder sterische Wirkung der Fließmittel; Achsskalierung der Lesbarkeit angepasst



**Bild 5-13 B bis Bild 5-13 E** zeigt, dass sich das negative Zetapotenzial vom Zement mit 35 M.-% mergeligem Kalkstein LL3 (Z35LL3) bei geringen Dosen an PCE von bspw. 0,04 M.-% v. z. bereits deutlich zum IEP veränderte. Dies ist ein Hinweis darauf, dass nicht viel Wirkstoff unwirksam sorbierte (Kapitel 5.2.4). Um eine unwirksame Sorption nachweisen und ggf. deren Ausmaß quantifizieren zu können, sollte das Zetapotenzial von Z35LL3 bei geringeren PCE-Dosen als 0,04 M.-% v. z. bestimmt werden. Auch sollte das Zetapotenzial von Kalkstein LL3 dispergiert im entsprechenden Filtrat gemäß Anhang C abhängig von vorrangig geringen Dosen an insbesondere PCE13 und PCE22 für Fertigteilbeton untersucht werden. Dabei sollten ebenfalls das Sorptionsverhalten der Wirkstoffe an LL3 und die Fließkurven der Suspensionen ermittelt werden.

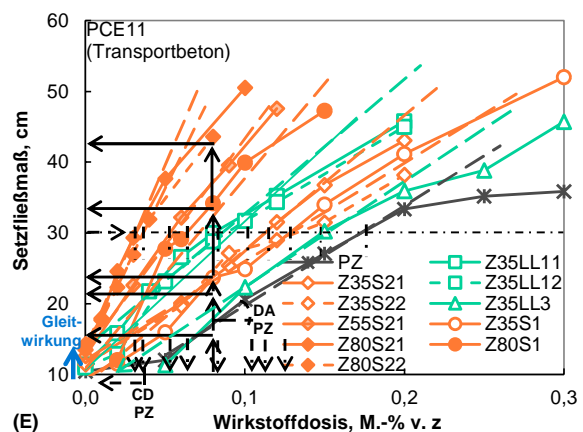
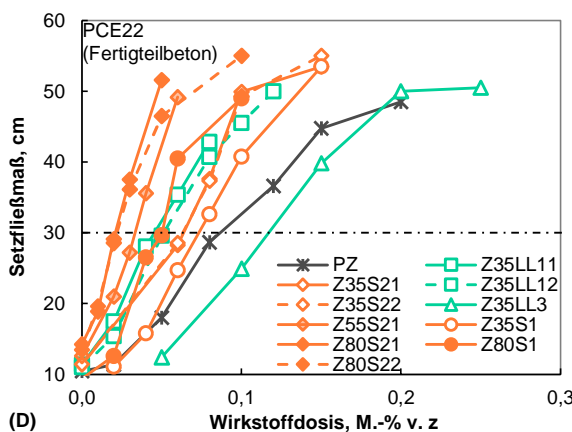
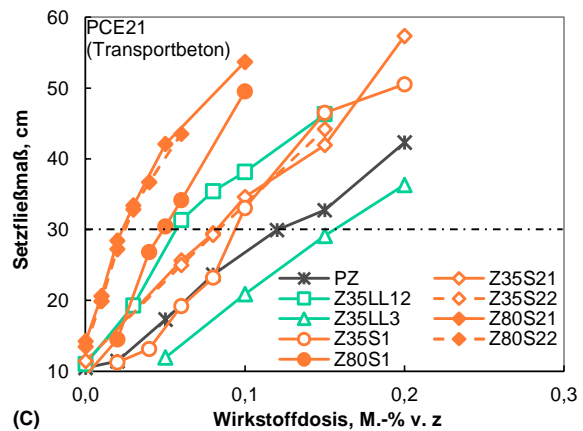
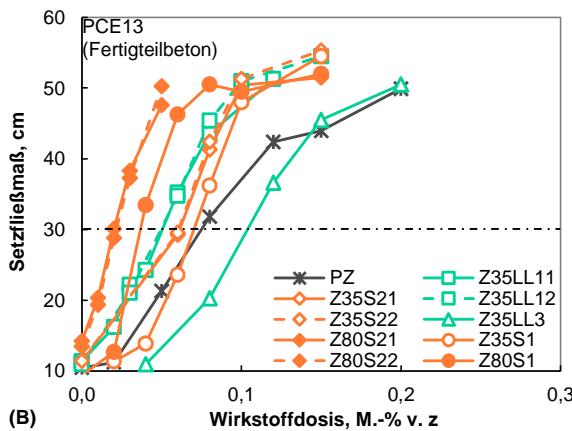
### 5.2.6 Setzfließmaß

Das gemäß Kapitel 4.3.9 ermittelte Setzfließmaß der Suspension abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement ist in **Bild 5-14** dargestellt.



**Bild 5-14**

Setzfließmaß der Suspension ( $w/z = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; Strichpunktlinie: Konsistenz, die 30 cm Setzfließmaß entspricht; SFM<sub>30</sub>: Dosis für 30 cm Setzfließmaß (SFM); CD: kritische Dosis; DA: Dispergierbarkeit; Abszissenachsenskalerung der Lesbarkeit angepasst



Mit steigender Dosis an Wirkstoff vergrößerte sich das Setzfließmaß (**Bild 5-14**). Infolge der elektrostatischen Wirkungsweise (Kapitel 5.2.5) war die dispergierende Wirkung von PNS (**Bild 5-14 A**) in Kombination mit den untersuchten Zementen erwartungsgemäß schwächer als die der sterisch wirkenden PCE (**Bild 5-14 B bis Bild 5-14 E**).



Um die dispergierende Wirkung von Fließmitteln zu quantifizieren, werden in der Literatur (Kapitel 2.6.1.3) die Kennwerte kritische Dosis CD, Dispergierbarkeit DA, maximale Fließfähigkeit MF und Sättigungsdosis SD verwendet. In **Bild 5-14** ist ersichtlich, dass die maximale Fließfähigkeit und damit die Sättigungsdosis meist nicht eindeutig oder gar nicht mit dem angewendeten Setzfließversuch bestimmbar war. Ursache ist, dass in Zementsuspensionen keine sedimentationsfähigere Gesteinskörnung enthalten ist und so der Beginn von Entmischung bzw. Sedimentation nicht genau feststellbar war. Aufgrund dessen wurden die Kennwerte der Fließmittelwirkung mittels Rotationsrheometer weiter bestimmt und werden in Kapitel 5.2.9 (CD, DA und MF) bzw. Kapitel 5.2.10 (SD) abhängig von der Art und dem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement diskutiert.

Die Ergebnisse des Setzfließversuchs (**Bild 5-14**) zeigen allerdings sehr anschaulich, dass sich mit steigendem Gehalt an *Hüttensand* im Zement das Setzfließmaß der Suspension mit der gleichen Dosis an ein und demselben Fließmittelwirkstoff deutlich vergrößerte. Dies ist beispielhaft in **Bild 5-14 A** und **Bild 5-14 E** mit den nach oben und dann nach links gerichteten Pfeilen für bspw. 0,08 M.-% v. z. PNS bzw. PCE11 dargestellt. Folglich sind Suspensionen mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement mit der gleichen Wirkstoffdosis wirkungsvoller zu verflüssigen. Für eine gleiche Konsistenz ist deutlich weniger Wirkstoff zu Suspensionen mit Hochofenzement zu dosieren als zu Portlandzementsuspensionen. So war für die Konsistenz, die einem Setzfließmaß von z. B. 30 cm entspricht (Strichpunktlinien in **Bild 5-14**), der Suspension mit PZ bspw. rd. 0,17 M.-% v. z. PCE11 (**Bild 5-14 E**) zu dosieren und für die mit 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z80S21) mit rd. 0,03 M.-% v. z. PCE11 nur rd. 20 % der Wirkstoffmenge erforderlich (nach links und dann nach unten gerichtete Pfeile). In [Her2019a] ist gezeigt, dass auch zu im Werk hergestelltem Portlandhütten- und Hochofenzement stets weniger Fließmittel zu dosieren ist als zu Portlandzement.

Bei Verwendung der Zemente mit *fast vollkommen glasigem Hüttensand* S21 oder S22 waren die Dosen an PCE für eine gleiche Konsistenz der Suspensionen jeweils geringer als bei Zement mit gleichem Gehalt an *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1 (**Bild 5-14 B** bis **Bild 5-14 E**). Mit 80 M.-% Hüttensand im Zement waren die Wirkstoffdosen für eine gleiche Konsistenz jeweils nahezu unabhängig von der Art an PCE. Mit steigendem Gehalt an Hüttensand in Zement bestimmen folglich weniger die Eigenschaften von PCE, sondern mehr die des Hüttensands die für eine gleiche Konsistenz erforderliche Wirkstoffmenge.

Aus **Bild 5-14 B** bis **Bild 5-14 E** geht auch hervor, dass für eine gleiche Konsistenz weniger PCE zu den Suspensionen mit 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL11 oder LL12 im Zement (Z35LL11 oder Z35LL12) zu dosieren war als zu denen mit gleichem Gehalt an Hüttensand (Z35S21, Z35S22 oder Z35S1). Für eine gleiche Konsistenz der Suspensionen mit 35 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 (Z35LL3) war mehr PCE zuzugeben. Bis auf PCE11 (**Bild 5-14 E**) waren die Dosen an Wirkstoff für eine gleiche Konsistenz der Suspensionen mit Z35LL3 höher als die für die PZ-Suspensionen (**Bild 5-14 B** bis **Bild 5-14 D**).

### 5.2.7 Fließkurve und rheometrische Kennwerte

Beispielhaft ist die gemäß Kapitel 4.3.10 bestimmte Fließkurve der Suspension mit PZ abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff in Anhang B in **Bild B-27** dargestellt.

Aus **Bild B-27 D** geht hervor, dass vergleichsweise geringe Dosen an PCE22 stark dispergierend wirkten und die Drehmomente kurz nach Messbeginn deutlich verringert waren. Während der folgenden fünf Minuten erhöhten sich die Drehmomente, obwohl die Umdrehungsanzahl je Minute konstant blieb. Innerhalb dieser sehr kurzen Zeit ließ die starke dispergierende Wirkung der geringen Dosen an PCE22 somit wesentlich nach. Dies ist bei der Bewertung der bisher dargestellten Ergebnisse zur dosisabhängigen dispergierenden Wirkung zu beachten, die etwa 15 min nach Wasserzugabe zum Zement ermittelt wurden, und auch für die Untersuchungen zur zeitabhängigen dispergierenden Wirkung der PCE (Kapitel 5.3) sehr interessant.

Infolge des schnellen Nachlassens der starken dispergierenden Wirkung geringer bis mittlerer Dosen an bspw. PCE22 (**Bild B-27 D**) und PNS (**Bild B-27 A**) erhöhten sich die Drehmomente während der gesamten Messdauer von etwa 25 min. Daher waren die aus den Drehmomenten nach etwa 19 min und etwa 24 min Messdauer (vertikale Linien in **Bild B-27**) gemäß **Gleichung 4-6** berechneten relativen plastischen Viskositäten der fließmittelhaltigen Suspensionen teilweise negativ und die damit berechneten relativen Fließgrenzen dann höher als die der jeweiligen fließmittelfreien Suspension. Auf die Auswertung der rheometrischen Kennwerte fließmittelhaltiger Zementsuspensionen wurde daher verzichtet. Anstelle dessen wurden die Drehmomente nach etwa 12 min Messdauer (vertikale Schraffur in **Bild B-27**) ausgewertet, d. h. nach etwa 15 min Hydratation – so wie die Ergebnisse zu sorbierten Wirkstoffmengen, Zeta-potenzialen und Setzfließmaßen. Die Drehmomente sind in Kapitel 5.2.8 dargestellt und besprochen.

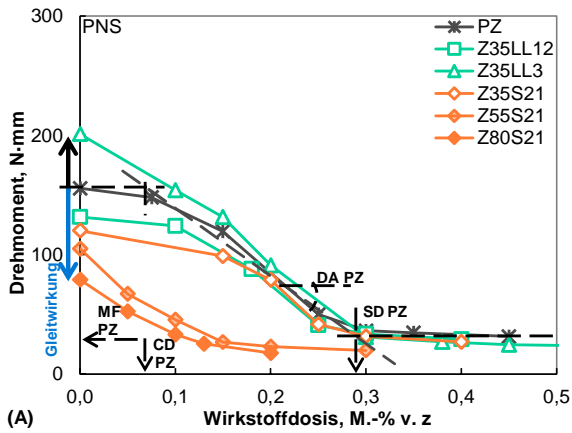
### 5.2.8 Drehmoment

Das gemäß Kapitel 4.3.10 nach etwa 15 min Hydratation gemessene Drehmoment der jeweiligen Suspension abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement ist in **Bild 5-15** dargestellt.

Die Ergebnisse der Messungen mittels Rotationsrheometer (**Bild 5-15**) spiegeln wie erwartet weitestgehend die Ergebnisse des Setzfließversuchs (**Bild 5-14**) wider. Da jeweils Teilproben der gleichen Suspension untersucht wurden (Kapitel 4.2.2), können die Ergebnisse korreliert werden. Die Korrelation zwischen Setzfließmaß und Drehmoment zeigt **Bild B-28** in Anhang B der Übersicht wegen nur für sechs Zementsuspensionen. Ein geringeres Drehmoment entspricht einem größeren Setzfließmaß und damit einer stärkeren dispergierenden Wirkung der jeweiligen Fließmitteldosis.

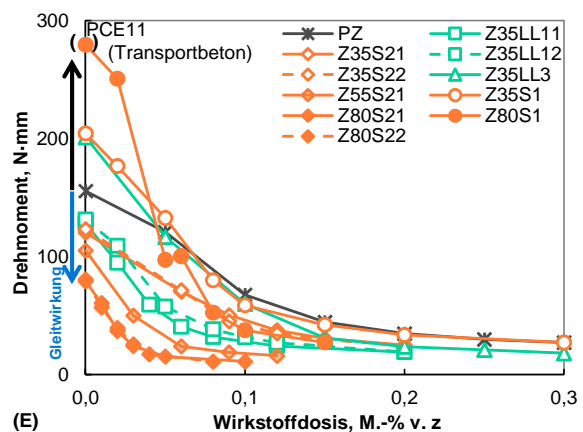
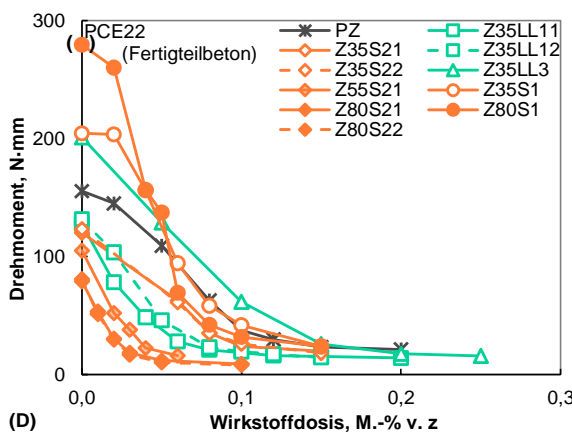
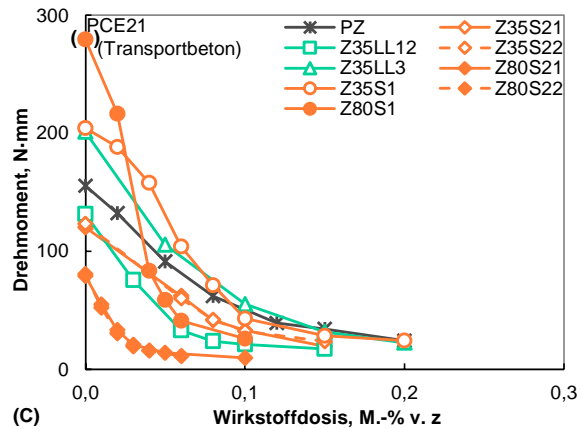
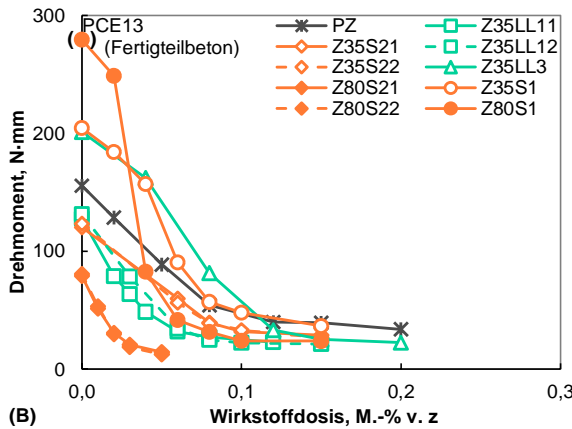
Die Verläufe der Drehmomente (**Bild 5-15**) bestätigen die in **Bild 5-11** dargestellten Ergebnisse der Sorptionsmessungen. Je höher die sorbierte Wirkstoffmenge, desto geringer das Drehmoment (**Bild B-29**, Anhang B). Die Ergebniskorrelation ist infolge der Untersuchungen von Teilproben der gleichen Suspension möglich. Bezogen auf die je Zement sorbierte Wirkstoffmenge (**Bild B-29 A** bis **Bild B-29 F**) unterschied sich das Drehmoment und damit die dispergierende Wirkung der PCE nicht mehr wesentlich. Folglich ist für die dispergierende Wirkung der im

Handel erhältlichen PCE die sorbierte Wirkstoffmenge vorrangig maßgebend und weniger deren molekulare Struktur bzw. Konformation im sorbierten Zustand. Das bedeutet, dass sich die Sorptionskonformationen entweder nicht wesentlich auf die dispergierende Wirkung der handelsüblichen PCE unterschiedlicher Hersteller auswirkten oder sie nahezu identisch waren.



**Bild 5-15**

Drehmoment der Suspension ( $w/z = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min;  $n_t = 100$  U/min) abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; CD: kritische Dosis; DA: Dispergierbarkeit; MF: maximale Fließfähigkeit; SD: Sättigungsdosis; Abszissenachsenkalierung der Lesbarkeit angepasst



**Bild 5-15 C** und **Bild 5-15 E** zeigen, dass sich mit steigender Dosis an *PCE21* bzw. *PCE11* für *Transportbeton* das Drehmoment der Suspension mit *PZ* jeweils moderat verringerte, da die Affinitäten der Transportbeton-PCE zu den Zementpartikeln und Hydratphasen (**Tabelle 5-3**) schwach und aufgrund dessen die Sorptionsgrade (**Bild 5-11 C** bzw. **Bild 5-11 E**) gering waren. Moderater dispergierend wirkende PCE sind robuster gegenüber Fehldosierungen, d. h. Unter- oder Überdosierung durch bspw. schwankende Wassergehalte der Betonrezeptur aufgrund von z. B. unterschiedlichen Sandfeuchten.

### 5.2.9 Kritische Dosis, Dispergierbarkeit und maximale Fließfähigkeit

Die Kennwerte kritische Dosis CD, Dispergierbarkeit DA und maximale Fließfähigkeit MF sind gemäß Kapitel 4.3.11 aus **Bild 5-15** entnommen, in Anhang A in **Tabelle A-8** bis **Tabelle A-10** angegeben, sowie abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement nachfolgend diskutiert. Der u. a. für die Verarbeitbarkeit wichtigen Sättigungsdosis widmet sich Kapitel 5.2.10. Die Pfeile an der Ordinatenachse in **Bild 5-15 A** zeigen beispielhaft für die fünf Teilbilder die dispergierende Wirkung von mehr freiem Wasser (verstärkte Gleitwirkung, Kapitel 5.1.9) in den Suspensionen mit Hüttensand S21 oder S22 bzw. Kalkstein LL11 oder LL12 im Zement.

Mit der sich verstärkenden Gleitwirkung verringerte sich besonders die *kritische Dosis CD* der Suspensionen mit *PNS* (**Tabelle A-8**). Zur verringerten kritischen Dosis trug die in der Literatur (Kapitel 2.6.2.2) genannte, sich mit steigendem Hüttensandgehalt in Zement verringernde Organomineralphasenbildung nicht maßgebend bei, da die Fließmittel in den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit nicht mit dem Zugabewasser dem trockenen Zement, sondern der Suspension zugesetzt wurden (Kapitel 4.2.2). Je geringer die kritische Dosis, desto höher der dispergierend wirkende Anteil der dosierten Wirkstoffmenge.

**Tabelle A-9** zeigt, dass die *Dispergierbarkeiten DA* der Suspensionen mit *PNS* und steigendem Hüttensand- bzw. Kalksteingehalt im Zement nahezu gleich blieben, da sich die Affinitäten von *PNS* zu den Zementpartikeln und Hydratphasen (**Tabelle 5-3**) nicht wesentlich veränderten. Hingegen erhöhten sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement die Dispergierbarkeiten der Suspensionen mit *PCE* (**Tabelle A-9**) als Folge der verstärkten Affinitäten (**Tabelle 5-3**) verbunden mit den sich verkleinernden spezifischen Feststoffgrenzflächen (Kapitel 5.1.3).

Die verglichen mit *fast vollkommen glasigem Hüttensand S21* oder *S22* höheren *Dispergierbarkeiten* der Suspensionen mit gleichem Gehalt an *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1* im Zement (**Tabelle A-9**) begründen sich durch die stärkeren Affinitäten der *PCE* zum *S1* (**Tabelle 5-3**) und die dispergierende Wirkung von in den Suspensionen mit *S1* im Zement in höherem Maße freiwerdendem Zugabewasser, das vor der Fließmittelzugabe stärker rheologisch unwirksam gebunden war (Kapitel 5.1.9).

Aus **Tabelle A-9** geht auch hervor, dass verglichen mit 35 M.-% Hüttensand *S21* oder *S22* im Zement (*Z35S21* oder *Z35S22*) die *Dispergierbarkeiten* der Suspensionen mit gleichem Gehalt an *calcitischem Kalkstein LL11* oder *LL12* (*Z35LL11* oder *Z35LL12*) und *PCE* höher waren. Dies wird auf die höheren Affinitäten (**Tabelle 5-3**) der *PCE* zu calcitischem Kalkstein infolge der spezifischen Sorption an Calcit (Kapitel 5.2.4) zurückgeführt. Die geringeren Dispergierbarkeiten der Suspensionen mit gleichem Gehalt an *mergeligem Kalkstein LL3* (*Z35LL3*) und *PCE* ergaben sich trotz der stärkeren Affinitäten (**Tabelle 5-3**) vorrangig aus der größeren, mit Wirkstoff zu belegenden spezifischen Grenzfläche der Partikel und Hydratphasen von *Z35LL3* (Kapitel 5.1.3).

Geringere Drehmomente entsprechen höheren Fließfähigkeiten. Die *maximale Fließfähigkeit MF* (**Tabelle A-10**) erhöhte sich vermutlich mit der sich erhöhenden Raumauffüllung (Kapitel 4.1.6). Ob mit der maximalen Fließfähigkeit einer Suspension tatsächlich auf die Raumauffüllung im dispergierten Zustand geschlossen werden kann, sollte untersucht werden.

### 5.2.10 Sättigungsdosis

Die Sättigungsdosis SD ergibt sich aus der maximalen Fließfähigkeit MF (Parallele zur Abszissenachse in **Bild 5-15**), der Dispergierbarkeit DA (Neigung der Ausgleichsgeraden in **Bild 5-15**) und der ggf. vorhandenen kritischen Dosis CD (Schnittpunkt mit der Abszissenachse in **Bild 5-15**) gemäß Kapitel 4.3.11. Die Sättigungsdosen sind in Anhang A in **Tabelle A-11** angegeben und abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement nachfolgend erörtert.

#### *Suspensionen mit PZ*

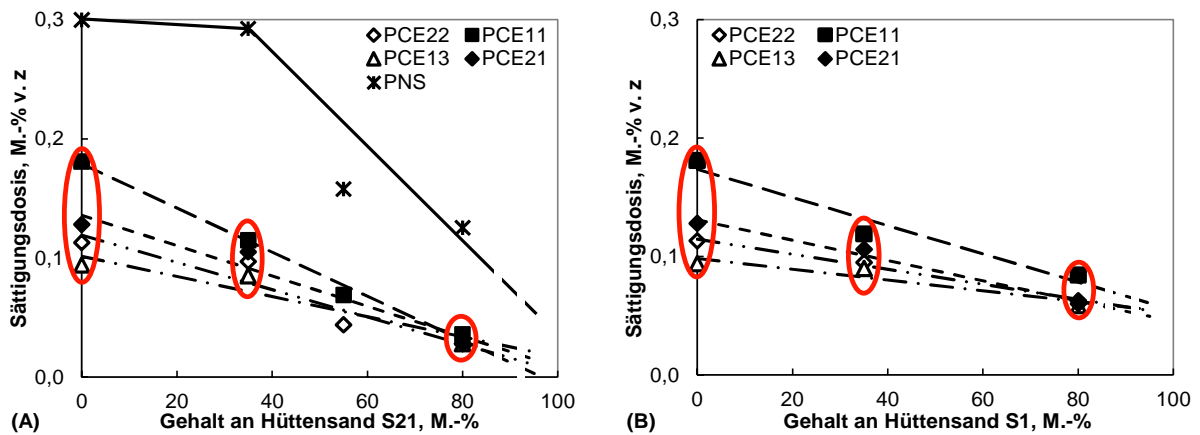
Durch die geometrische Bestimmungsmethode und mit den gewählten Versuchsbedingungen (Kapitel 4.2.2 und Kapitel 4.3.10) betrug die Sättigungsdosis der Suspension mit PZ und PNS rd. 0,3 M.-% v. z (**Tabelle A-11**). Sie war damit bis zu rd. dreimal höher als die Sättigungsdosen der PZ-Suspensionen mit PCE, was die geringere Wirksamkeit der elektrostatischen Abstoßung durch PNS verglichen mit der sterischen durch PCE bestätigt (Kapitel 5.2.5).

**Tabelle A-11** zeigt, dass sich die Sättigungsdosen der Suspensionen mit PZ und PCE mit rd. 0,18 M.-% v. z PCE11 für Transportbeton bis rd. 0,09 M.-% v. z PCE13 für Fertigteilbeton um den Faktor zwei unterschieden und so die den unterschiedlichen Anwendungsbereichen geschuldete, erwartete große Spannweite (Kapitel 2.5.2.3) aufwies. Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit PCE zur Anwendung in Beton für *Fertigteile* (PCE13 und PCE22) waren erwartungsgemäß relativ einheitlich. Als Folge der moderaten dispergierenden Wirkung von PCE11 und PCE21 für *Transportbeton* (Kapitel 5.2.8) stellte sich in der PZ-Suspension insbesondere bei Verwendung von PCE11 eher ein Sättigungsdosierbereich ein (**Bild 5-15 E** und **Bild 5-15 C**) als eine „scharfe“ Sättigungsdosis – wie es bei PCE13 (**Bild 5-15 B**) und bei PCE22 (**Bild 5-15 D**) für Fertigteilbeton jeweils der Fall war.

#### *Suspensionen mit Portlandhütten- oder Hochofenzement*

Die Sättigungsdosis der jeweiligen Suspension (aus **Tabelle A-11**) abhängig von dem Gehalt an Hüttensand S21 oder S1 im Zement sowie der Art an Wirkstoff ist in **Bild 5-16** dargestellt. Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit Hüttensand S22 im Zement sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt, da sie aufgrund der vergleichbaren Einflüsse der Hüttensande S22 und S21 auf die Suspension (Kapitel 5.1) denen mit S21 entsprachen.

Die Sättigungsdosis verringerte sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement nahezu linear (**Bild 5-16**). Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit PNS (**Bild 5-16 A**) verringerten sich vorrangig infolge der sich verändernden kritischen Dosen bei nahezu gleichbleibenden Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9).



**Bild 5-16** Sättigungsdosis der Suspension (aus **Tabelle A-11**) abhängig von dem Gehalt an Hüttensand S21 (**A**) oder S1 (**B**) im Zement sowie der Art an Wirkstoff. Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit Hüttensand S22 im Zement entsprachen denen der mit S21 und sind daher der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Hingegen verringerten sich die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PCE* (**Bild 5-16**) vorrangig aufgrund der sich mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement deutlich erhöhenden Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9). Die kritischen Dosen waren bei den gewählten Versuchsbedingungen von untergeordneter Bedeutung für die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PCE* und Portlandhütten- oder Hochofenzement.

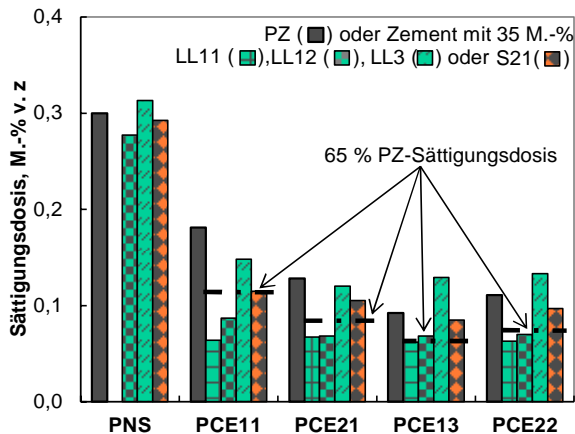
Die in den PZ-Suspensionen vorhandenen Sättigungsdosierbereiche der *PCE* für *Transportbeton* (*PCE11* und *PCE21*) veränderten sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement infolge der sich erhöhenden Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9) in jeweils eine vergleichsweise „scharfe“ Sättigungsdosis (**Bild 5-15**), was bei der Fließmittelzugabe beachtet werden muss.

Aus dem Vergleich von **Bild 5-16 B** mit **Bild 5-16 A** ist ersichtlich, dass die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PCE* und *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1* im Zement trotz der höheren Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9) höher waren als die der Suspensionen mit gleichem Gehalt an *fast vollkommen glasigem Hüttensand S21* oder *S22*. Dies ist die Folge der größeren, mit Wirkstoff zu belegenden spezifischen Partikel- und Hydratphasengrenzflächen der Suspensionen mit *S1* im Zement (mehr Ettringit, Kapitel 5.1.3, und größere spezifischen BET-Oberfläche von *S1*, **Tabelle 4-1**).

Die Kreise in **Bild 5-16 A** und **Bild 5-16 B** zeigen, dass sich die Spannweiten der Sättigungsdosen mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement wesentlich verringerten. Bei 80 M.-% Hüttensand im Zement waren sie nahezu unabhängig von der Art, d. h. der molekularen Struktur bzw. dem empfohlenen Anwendungsbereich der *PCE*. Folglich bestimmen weniger die molekularen Strukturen von *PCE* als vielmehr die Eigenschaften von Zement bzw. vom jeweils eingesetzten Hüttensand die Sättigungsdosen von Suspensionen mit Hochofenzement. Die in **Bild 5-16** dargestellten Sättigungsdosen, d. h. die Sättigungsdosen im rheologischen Sinn, waren meist deutlich geringer als die zur maximalen Belegung erforderlichen Wirkstoffdosen (Kapitel 5.2.4), da die anziehend wirkenden Energien bereits soweit verringert waren, dass Gravitation überwog und Partikel sedimentierten.

### Suspensionen mit Portlandkalksteinzement

Die Sättigungsdosis der Suspension mit 35 M.-% Kalkstein im Zement (aus **Tabelle A-11**) ist abhängig von der Art an Wirkstoff sowie verglichen mit der Sättigungsdosis der Suspension mit gleichem Gehalt an Hüttensand S21 und der der PZ-Suspension in **Bild 5-17** dargestellt.



**Bild 5-17**

Sättigungsdosis der Suspension mit 35 M.-% Kalkstein im Zement (aus **Tabelle A-11**) abhängig von der Art an Wirkstoff sowie verglichen mit der Sättigungsdosis der Suspension mit gleichem Gehalt an Hüttensand S21 und der der PZ-Suspension; Strichpunktlinien: prozentuale „Verdünnung“ der Sättigungsdosen der PZ-Suspensionen

Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PNS* unterschieden sich kaum (**Bild 5-17**). Mit bis zu 35 M.-% weiterem Hauptbestandteil im Zement waren die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PNS* daher vergleichsweise unabhängig von der Art der Zementhauptbestandteile.

Aus **Bild 5-17** geht auch hervor, dass die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PCE* und 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL11 oder LL12 im Zement (Z35LL11 oder Z35LL12), infolge der höheren Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9), deutlich geringer waren als die Sättigungsdosis der jeweiligen PZ-Suspension. Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit Z35LL11 waren meist etwas geringer als die der Suspensionen mit Z35LL12 (**Bild 5-17**), da die mit Wirkstoff zu belegende spezifische BET-Oberfläche von LL11 kleiner war als die von LL12 (**Tabelle 4-2**). Insbesondere mit für *Transportbeton* empfohlenem *PCE11* waren die Sättigungsdosen geringer als die prozentuale Verdünnung der Sättigungsdosis der PZ-Suspension (Strichpunktlinien in **Bild 5-17**), d. h. die verstärkte Affinität bzw. spezifische Sorption an Calcit wirkte sich bei Verwendung von *PCE11* in besonderem Maße aus. Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit *PCE* und 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* im Zement waren geringer als die der Suspensionen mit gleichem Gehalt an Hüttensand S21, da die Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9) höher waren.

Höher als die Sättigungsdosen der Suspensionen mit 35 M.-% LL11 oder LL12 im Zement waren die der Suspensionen mit gleichem Gehalt an *mergeligem Kalkstein* LL3 (Z35LL3) und *PCE* (**Bild 5-17**), da die Dispergierbarkeiten (Kapitel 5.2.9) geringer bzw. die mit Wirkstoff zu belegende spezifische Partikel- und Hydratphasengrenzfläche größer war (mehr Ettringit/Syngenit, Kapitel 5.1.3, und größere BET-Oberfläche von LL3, **Tabelle 4-2**). Die Sättigungsdosen der Suspensionen mit Z35LL3 und *PCE13* oder *PCE22* für *Fertigteilbeton* (**Bild 5-17**) waren höher als die Sättigungsdosis der jeweiligen PZ-Suspension, obwohl die Dispergierbarkeiten (**Tabelle A-9**) höher und die spezifische Feststoffgrenzfläche (Kapitel 5.1.3) kleiner war. Zur Ursachenermittlung sollten die Prüfungen gemäß den Anmerkungen am Ende von Kapitel 5.2.5 beitragen.

## 5.3 Einflüsse von Portlandkalkstein- bzw. Hochofenzement auf die zeitabhängige dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether

### 5.3.1 Vorbemerkungen

Gemäß Kapitel 5.2.6 können sowohl Suspensionen mit 35 M.-% Hüttensand im Zement als auch mit 80 M.-% Hüttensand S21 oder S22 relativ unabhängig von der Art des jeweiligen PCE mit jeweils nahezu der gleichen Wirkstoffdosis verflüssigt werden (s. **Bild 5-14**). Entsprechendes gilt für Suspensionen mit 35 M.-% Kalkstein LL11 oder LL12 im Zement. Daher wurde die Untersuchungsmatrix zur Bestimmung der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung der PCE auf die in **Tabelle 5-4** angegebenen Zement-Fließmittel-Kombinationen verringert. Die Zahlen geben die den Ergebnissen jeweils zugrunde liegende Anzahl der Einzelwerten an, wenn im jeweiligen Abschnitt nicht anders angegeben.

**Tabelle 5-4** Zur Bestimmung von Einflüssen der Portlandkalkstein- bzw. Hochofenzemente auf die zeitabhängige dispergierende Wirkung der PCE untersuchte Zement-Fließmittel-Kombinationen<sup>1)</sup>

	PNS	PCE13 <sup>2)</sup>	PCE21 <sup>3)</sup>	PCE22 <sup>2)</sup>	PCE11 <sup>3)</sup>
<b>PZ</b>	–	1	1	2	2
<b>Z55S21</b>	–	–	–	1	1
<b>Z80S21</b>	–	1	1	1	1
<b>Z80S1</b>	–	1	1	1	1
<b>Z35LL12</b>	–	1	–	1	1
<b>Z35LL3</b>	–	1	–	1	1

<sup>1)</sup> Zahlen geben die den Ergebnissen jeweils zugrunde liegende Einzelwertanzahl an, wenn im jeweiligen Abschnitt nicht anders angegeben; <sup>2)</sup> für Fertigteilbeton; <sup>3)</sup> für Transportbeton; –: nicht untersucht

Einzelmessungen reichten aus, da sich funktionale Zusammenhänge zwischen der Untersuchungsdauer und den Messwerten ergaben (s. **Bild 5-18** und **Bild 5-19**), sowie die Wiederholungsmessungen der Kombinationen mit PZ reproduzierbare Ergebnisse lieferten.

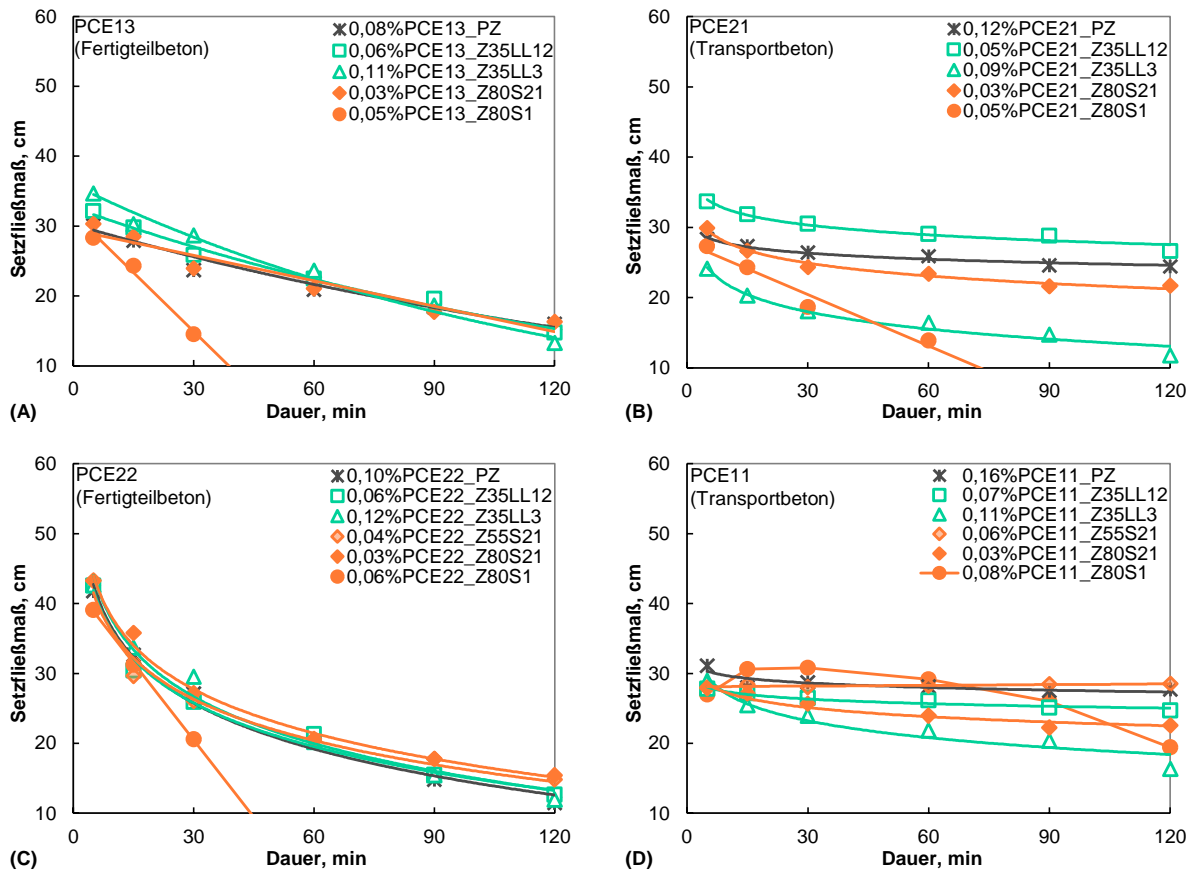
Die zeitabhängige dispergierende Wirkung der PCE wurde mit Wirkstoffdosen von 90 % der Sättigungsdosis der jeweiligen Suspension (**Tabelle A-11**, Anhang A) ermittelt, um bei möglichst geringem Sedimentationsrisiko die möglichst maximale Wirksamkeit der Fließmittel bestimmen zu können. Die auf die Zementmasse bezogenen Wirkstoffdosen sind in den Legenden der nachfolgenden Darstellungen angegeben.

Vom Aufbau des Kapitels 5.2 abweichend ist in Kapitel 5.3 aus didaktischen Gründen zunächst die Veränderung der Konsistenz anhand des Setzfließmaßes dargestellt (Kapitel 5.3.2). Die Setzfließmaßveränderung korreliert sehr gut mit der Veränderung des Drehmoments (s. beispielhaft **Bild B-30**, Anhang B). Daher wird die Drehmomentveränderung nicht separat diskutiert. In Kapitel 5.3.3 wird das Zetapotenzial sowie die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung behandelt, die sich bis zum Ende der Untersuchungen etwa 120 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement jeweils nicht wesentlich veränderten. In Kapitel 5.3.4 ist das Sorptionsverhalten dargestellt und erörtert sowie daran die Veränderung des Setzfließmaßes erklärt. Die Veränderung der wirksamen Ladungsdichte ausgewählter PCE ist in Kapitel 5.3.5 dargestellt und diskutiert.



### 5.3.2 Setzfließmaß

Das Setzfließmaß wurde gemäß Kapitel 4.3.9 bestimmt. Es ist abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE in **Bild 5-18** dargestellt und danach beschrieben. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.3.4.



**Bild 5-18** Setzfließmaß der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE; Wirkstoffdosen (0,9-fache Sättigungsdosen, **Tabelle A-11**, Anhang A) in M.-% v. z

**Bild 5-18** zeigt eine den Versuchsbedingungen, wie z. B. geprüfte Wirkstoffdosen entsprechen 90 % der jeweiligen Sättigungsdosis, geschuldete und daher nachvollziehbare Spreizung der Setzfließmaße nach etwa 15 min Hydratation.

In den Suspensionen mit *PZ* wiesen die PCE bei 0,9-facher Sättigungsdosis eine für den jeweiligen Anwendungsbereich erwartete Wirkung auf. Die starke dispergierende Wirkung der vergleichsweise geringen Dosis an *PCE13* (**Bild 5-18 A**) oder *PCE22* (**Bild 5-18 C**) für *Fertigteilbeton* verringerte sich schnell und entsprechend zeitnah ging das relativ große Setzfließmaß deutlich zurück. Diese für PCE zur Anwendung in Beton für Fertigteile typische Wirkung (Kapitel 2.5.2.3) war bei *PCE22* ausgeprägter als mit vergleichbar dosiertem *PCE13*.

Die moderatere dispergierende Wirkung der in Kombination mit *PZ* höher dosierten, für *Transportbeton* empfohlenen *PCE21* (**Bild 5-18 B**) und *PCE11* (**Bild 5-18 D**) ließ bis zum Untersuchungsende nach etwa 120 min Hydratation jeweils nicht wesentlich nach. Ausgeprägter als

mit PCE21 war diese für PCE zur Anwendung in Transportbeton typische Wirkung (Kapitel 2.5.2.3) bei PCE11. Eine geringere Dosis an Wirkstoff von bspw. der 0,75-fachen Sättigungsdosis sollte die Wirkung der vier PCE jeweils entsprechend verringern, aber nicht erheblich verändern.

Mit den geprüften Wirkstoffdosen von 90 % der Sättigungsdosis der jeweiligen Suspension konnten die Suspensionen mit für den Anwendungsbereich *Beton für Fertigteile* empfohlenem PCE13 (Bild 5-18 A) oder PCE22 (Bild 5-18 C) und 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL12 oder 35 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 bzw. 55 oder 80 M.-% *fast vollkommen glasigem Hütten-sand* S21 im Zement (Z35LL12 oder Z35LL3 bzw. Z55S21 oder Z80S21) wie die jeweilige PZ-Suspension verflüssigt und somit entsprechende Konsistenzrückgänge eingestellt werden. Verglichen mit dem Rückgang der Konsistenz der Suspension mit PZ war der Konsistenzrückgang der Suspension mit Z35LL3 tendenziell etwas stärker und der der Suspension mit Z80S21 tendenziell etwas schwächer ausgeprägt.

Die konsistenzbeibehaltende Wirkung von PCE21 (Bild 5-18 B) oder PCE11 (Bild 5-18 D) für *Transportbeton* in der Suspension mit PZ glich der jeweiligen Konsistenzbeibehaltung der Suspensionen mit Z35LL12 bzw. Z55S21 oder Z80S21. Damit verglichen verringerte sich die konsistenzbeibehaltende Wirkung vom jeweiligen Transportbeton-PCE in der Suspension mit Z35LL3 deutlicher. Die Wirksamkeit von PCE11 ließ mit steigender Untersuchungsdauer in geringerem Maße nach als die von PCE21, und die Setzfließmaßverläufe der Suspensionen mit PCE11 waren einheitlicher als die mit PCE21.

Durch Verwendung von Zement mit 80 M.-% *gealtertem, VHP enthaltendem Hütten-sand* S1 (Z80S1) verstärkte sich der Konsistenzrückgang der Suspensionen mit PCE13 (Bild 5-18 A) oder PCE22 (Bild 5-18 C) für *Fertigteilbeton* deutlich und es verringerte sich die konsistenzbeibehaltende Wirkung von PCE21 für *Transportbeton* (Bild 5-18 B) wesentlich. Das Setzfließmaß der Suspension mit Z80S1 und PCE11 für *Transportbeton* (Bild 5-18 D) vergrößerte sich bis etwa 30 min nach Wasserzugabe zum Zement (Nachverflüssigung) und nahm danach ab. Folglich beeinflussen die Art und der Gehalt an Hütten-sand in Zement auch die zeitabhängige Veränderung der Konsistenz deutlicher als der vom Hersteller empfohlene Anwendungsbereich der PCE erwarten lässt.

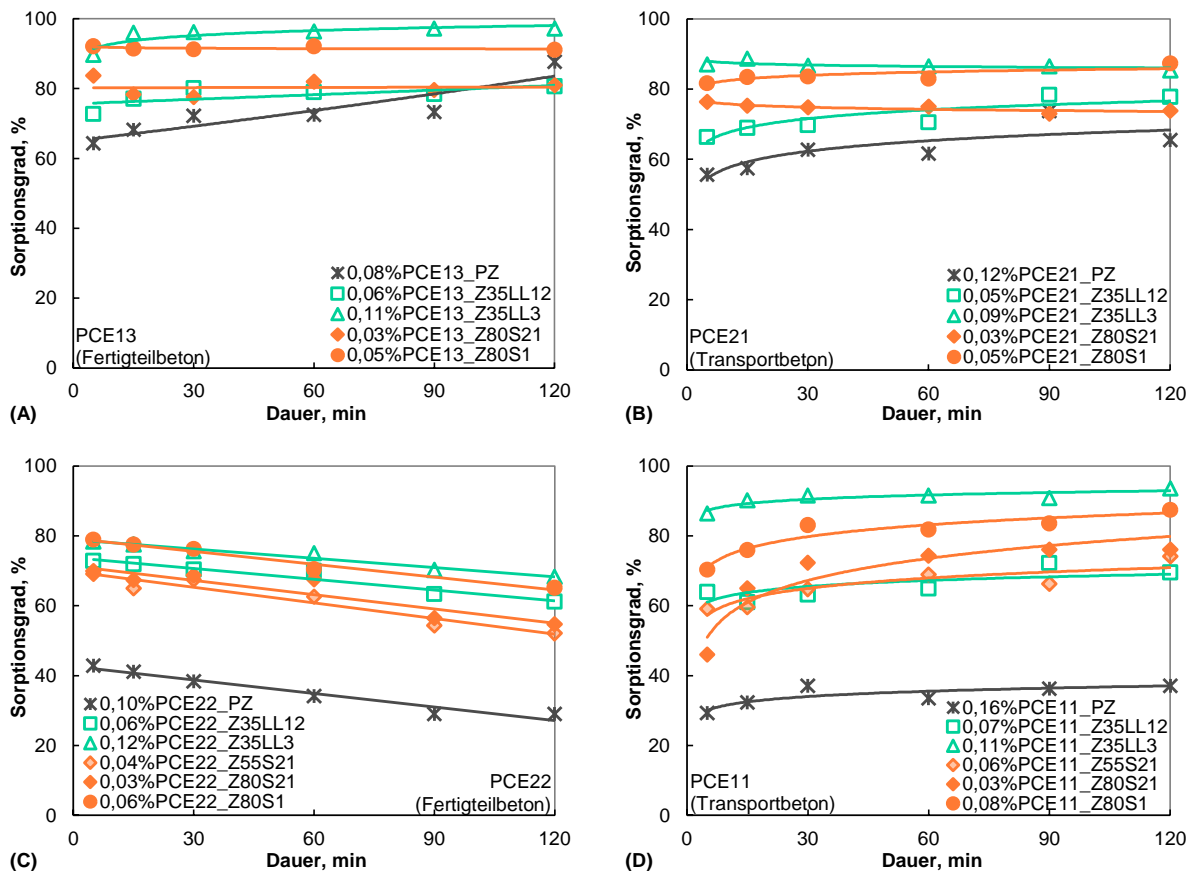
### 5.3.3 Zetapotenzial sowie ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung

Die gemäß Kapitel 4.3.8 ermittelten Zetapotenziale (Bild B-32, Anhang B) sowie die gemäß Kapitel 4.3.5 berechneten Stoffmengenkonzentrationen an  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  (Bild B-33, Anhang B) veränderten sich bis zum Untersuchungsende nach etwa 120 min Hydratation jeweils nicht wesentlich.

### 5.3.4 Sorptionsverhalten

Die sorbierte Menge an Wirkstoff wurde gemäß Kapitel 4.3.2 berechnet. Die sorbierte Wirkstoffmenge je Prüftermin bezogen auf die dosierte Menge an Wirkstoff ist der zeitabhängige Sorptionsgrad. Er ist abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hütten-sand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE in Bild 5-19 dargestellt. Die Veränderung der Sorptionsgrade zwischen zwei Untersuchungszeitpunkten ist die

Sorptionsrate. Belegungsdichten oder Belegungsgrade sowie Dicken sorbierter Schichten können wiederum nicht diskutiert werden, da weder die spezifische Grenzfläche der mit Wirkstoff belegten Partikel und Hydratphasen, noch die molekulare Struktur des jeweiligen PCE im Detail bekannt sind (s. Kapitel 5.2.4).



**Bild 5-19** Sorptionsgrad des Wirkstoffs abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE; Wirkstoffdosen (0,9-fache Sättigungsdosen, **Tabelle A-11**, Anhang A) in M.-% v. z

Die Sorptionsgrade der PCE nach etwa 5 min Hydratation erhöhten sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement (**Bild 5-19**). Die höheren Sorptionsgrade beruhen auf den stärkeren Affinitäten der Wirkstoffe zu den Partikeln und Hydratphasen der hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente (Kapitel 5.2.4).

Infolge der stärkeren Affinitäten war in den Suspensionen mit *PCE13* für *Fertigteilebeton* (**Bild 5-19 A**) oder *PCE21* für *Transportbeton* (**Bild 5-19 B**) und 35 M.-% *mergeligem Kalkstein* LL3 bzw. 80 M.-% *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1 im Zement (Z35LL3 bzw. Z80S1) die jeweilige Wirkstoffdosis von Beginn an nahezu vollständig sorbiert. Dies und die bezogen auf die PZ-Suspension steifere Konsistenz der jeweiligen Suspension (Kapitel 5.1.8) ergaben den schnelleren Konsistenzrückgang (**Bild 5-18 A** und **Bild 5-18 B**), der durch den höheren Klinkergehalt im Portlandkalksteinzement Z35LL3 jeweils deutlich geringer ausgeprägt war als mit Hochofenzement Z80S1.

Die Gleitwirkung (Kapitel 5.1.9) in der Suspension mit 80 M.-% *fast vollkommen glasigem Hüt-tensand* S21 im Zement (Z80S21) kompensierte den Rückgang der Konsistenz infolge der höheren Sorptionsgrade an *PCE13* für *Fertigteilebeton* (**Bild 5-19 A**) oder *PCE21* für *Transport-*

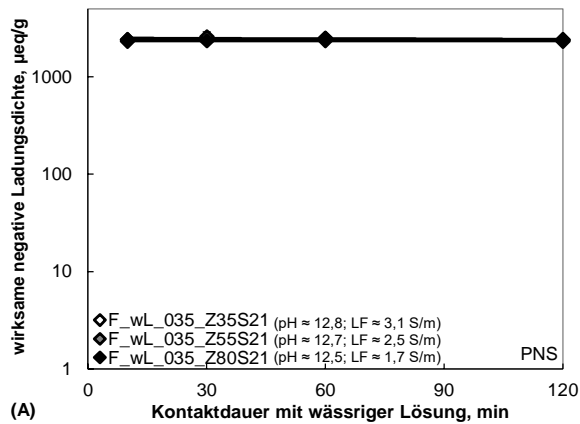
*beton* (**Bild 5-19 B**) und es stellte sich jeweils eine mit der jeweiligen PZ-Suspension vergleichbare Konsistenzveränderung ein (**Bild 5-18 A** bzw. **Bild 5-18 B**). Auf die Suspensionen mit 35 M.-% *calcitischem Kalkstein* LL12 im Zement (Z35LL12) traf Entsprechendes in durch den höheren Klinkergehalt im Portlandkalksteinzement geringer ausgeprägter Form zu.

In den Suspensionen mit *PCE11* für *Transportbeton* (**Bild 5-19 D**) und 35 M.-% *Kalkstein* bzw. 55 oder 80 M.-% *Hüttensand* erhöhten sich die Sorptionsgrade mit der Untersuchungsdauer (positive Sorptionsraten). Ob dazu eine zeitabhängige Demaskierung negativ geladener Ankergruppen beitrug oder nicht, ist in Kapitel 5.3.5 dargelegt. Die sich mit der Untersuchungsdauer erhöhenden Sorptionsgrade führten zur anfänglichen Nachverflüssigung der Suspension mit Z80S1 sowie zur Konsistenzbeibehaltung der Suspensionen mit Z80S21 oder Z55S21 bzw. Z35LL3 oder Z35LL12 (**Bild 5-18 D**). Einflüsse höherer Gehalte an Kalkstein in zukünftigen Zementen auf die dispergierende Wirkung von PCE sollten untersucht werden.

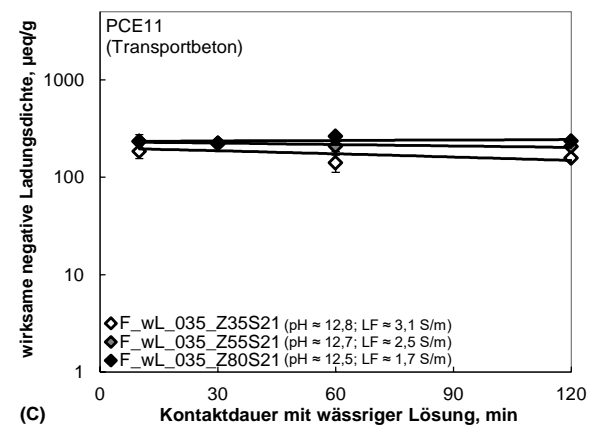
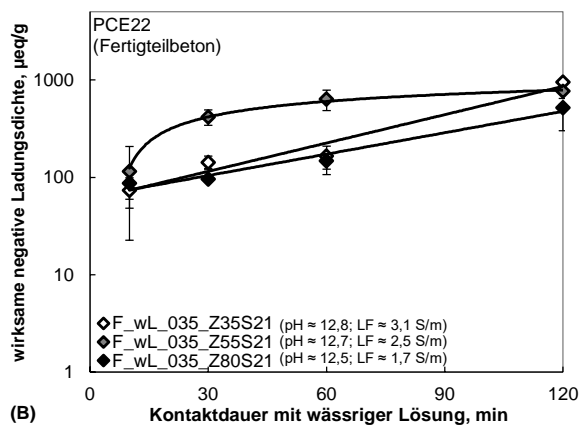
Aus **Bild 5-19 C** geht hervor, dass sich die Sorptionsgrade von *PCE22* für *Fertigteilbeton* stets linear mit der Untersuchungsdauer verringerten (negative Sorptionsraten). Desorption von *PCE22*-Makromolekülen in den Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen ist wenig wahrscheinlich, da sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement die Anionenkonzentration der wässrigen Lösung verringerte (Kapitel 5.1.2) und bis zum Untersuchungsende jeweils nahezu gleich blieb. Wahrscheinlicher hingegen ist eine Seitenkettenhydrolyse infolge zeitabhängiger Esterspaltung (Kapitel 2.5.2.2), da auch die wässrigen Lösungen der Suspensionen mit hohem Hüttensandgehalt im Zement hochalkalisch waren (Kapitel 5.1.2). Ob Seitenkettenhydrolyse oder Desorption vorlag, ist in Kapitel 5.3.5 dargelegt. Unabhängig von der Ursache führte die Gleitwirkung in den Suspensionen mit Hüttensand S21 im Zement zu den tendenziell etwas weicheren Konsistenzen verglichen mit der Konsistenz der PZ-Suspension, und der höhere Wasseranspruch von Z80S1 förderte den stärkeren Konsistenzrückgang (**Bild 5-18 C**).

### 5.3.5 Wirksame Ladungsdichte

Um die in Kapitel 5.3.4 formulierte These der zeitabhängigen Seitenkettenhydrolyse von *PCE22*, d. h. der schrittweisen Ablösung von Seitenketten von den Hauptketten der Makromoleküle, sowie eine mögliche zeitabhängige Demaskierung von Ankergruppen von *PCE11*, d. h. eine schrittweise Freilegung negativer Ladungen entlang der Hauptketten der Makromoleküle, zu prüfen, wurden die wirksamen Ladungsdichten dieser PCE abhängig von der Kontaktdauer mit alkalischen Dispersionsmedien bestimmt. Infolge der Alkalität der Dispersionsmedien erhöht sich die negative Ladungsdichte des jeweiligen PCE mit der Kontaktdauer, wenn negative Ladungen schrittweise freigelegt werden bzw. Seitenketten sich schrittweise von den Hauptketten lösen. Als Referenz wurde das PNS geprüft. Als Dispersionsmedien für die Fließmittelwirkstoffe wurden stellvertretend Filtrate der wässrigen Lösungen von Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement verwendet (vgl. Kapitel 5.2.2). Je Wirkstoff, Dispersionsmedium und Kontaktdauer wurden die wirksamen Ladungsdichten dreimal bestimmt. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte mit Standardabweichungen in **Bild 5-20** dargestellt. In den Bildlegenden in Klammern angegeben sind der pH-Wert und die Leitfähigkeit des jeweiligen Dispersionsmediums.

**Bild 5-20**

Wirksame negative Ladungsdichte von PNS, PCE22 für Fertigteilbeton und PCE11 für Transportbeton abhängig von der Kontaktdauer mit Filtrat (F) der wässrigen Lösung (wL) der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z35S21, Z55S21 od. Z80S21) bei  $w/z = 0,35$  (035); Klammerwerte: pH-Werte (pH) und Leitfähigkeiten (LF) in S/m



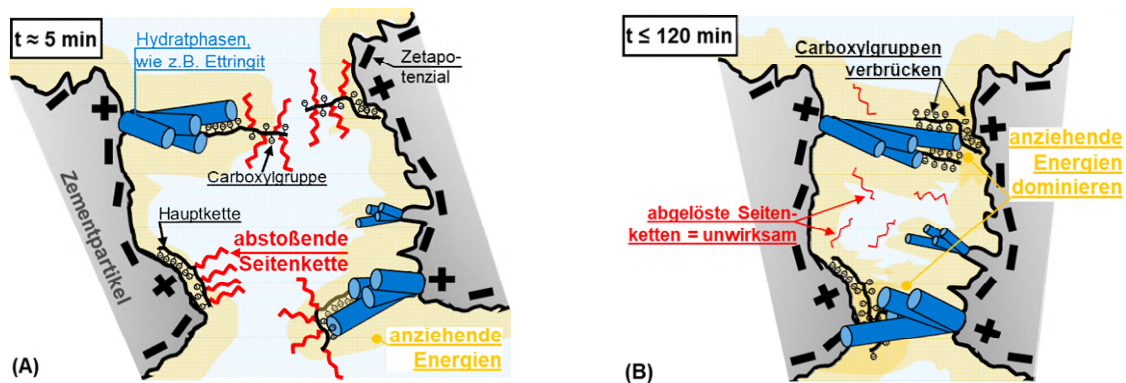
Die stark negativen Ladungsdichten von *PNS* (**Bild 5-20 A**) veränderten sich mit fortschreitender Kontaktdauer mit den Dispersionsmedien erwartungsgemäß nicht. Die Standardabweichungen waren gering (umgerechnet rd. 0,3 % bis rd. 6,7 %). Folglich waren auch die zeitabhängigen wirksamen Ladungsdichten mit dem verwendeten Gerät und der angewendeten Methodik einwandfrei bestimmbar.

**Bild 5-20 C** zeigt, dass sich die wirksamen negativen Ladungsdichten von *PCE11* für *Transportbeton* mit fortschreitender Kontaktdauer mit den Dispersionsmedien nicht erhöhten. Damit kann eine Demaskierung negativ geladener Ankergruppen ausgeschlossen werden.

Die wirksamen negativen Ladungsdichten von *PCE22* für *Fertigteilbeton* (**Bild 5-20 B**) erhöhten sich mit fortschreitender Kontaktdauer mit den Dispersionsmedien deutlich. Verbunden mit den negativen Sorptionsraten (**Bild 5-19 C**) spricht dies für die schrittweise Ablösung von Seitenketten. Infolge der schrittweisen Seitenkettenablösung sind in den wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen in zunehmendem Maße Seitenketten-Makromoleküle vorhanden, die zuvor an sorbierten *PCE22* gebunden waren. Damit erhöhen sich die in den wässrigen Lösungen bestimmten Gehalte an TOC. Mittels der TOC-Gehalte wurden in den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit die sorbierten Wirkstoffmengen berechnet (Kapitel 4.3.2). Im Gegensatz zu bspw. der Größenausschluss-Chromatografie kann bei der TOC-Bestimmung nicht zwischen organischem Kohlenstoff aus abgetrennten Seitenketten-Makromolekülen sorbierter *PCE* und noch nicht sorbierter, ggf. hydrolysiertes *PCE* unterschieden werden. Der steigende TOC-Gehalt der wässrigen Lösung infolge der abgelösten Seitenketten von sorbierten *PCE22*-Makromolekülen ergab so die rechnerische, d. h. scheinbare Desorption (vgl. **Bild 5-19 C**).

Die in **Bild 5-20 B** dargestellten wirksamen Ladungsdichten von PCE22 sollten folglich mit den TOC-Gehalten der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit PCE22 korrelieren. Die in den wässrigen Lösungen der Suspensionen mit PCE22 über etwa 120 min nach Wasserzugabe zum jeweiligen Zement ermittelten TOC-Gehalte (zur Berechnung der in **Bild 5-19 C** gezeigten sorbierten Wirkstoffmengen) abhängig von der zum jeweiligen Zeitpunkt bestimmten wirksamen Ladungsdichte von PCE22 (aus **Bild 5-20 B**) sind in Anhang B in **Bild B-34** dargestellt. Die Korrelationen untermauern die These der schrittweisen Seitenkettenablösung.

Aufgrund der hydrolysebedingten Ablösung sterisch wirkender Seitenketten verringerte sich die dispergierende Wirkung sorbierter PCE22-Makromoleküle früh nach Zugabe und deutlich ausgeprägter als infolge von z. B. alleinigem Überwachsen durch Hydratphasen (**Bild 5-21**).



**Bild 5-21** Schematische Darstellung der dispergierenden Wirkung von PCE22, d. h. Energie aus abstoßend wirkenden Seitenketten größer als anziehend wirkende Energien, etwa 5 min nach Wasserzugabe (A) sowie Nachlassen der Wirkung infolge hydrolysebedingter Seitenketten-Ablösung und Verbrückung mit Verringerung des Partikelabstands bis 120 min (B)

Die Seitenkettenablösung erklärt das ausgeprägtere Nachlassen der stärkeren dispergierenden Wirkung von PCE22 (**Bild 5-18 C**) verglichen mit PCE13 (**Bild 5-18 A**) sowie den deutlichen Anstieg der Drehmomente bei gleichbleibender Umdrehungsanzahl je Minute (Kapitel 5.2.7) in den Untersuchungen zur dosisabhängigen Fließmittelwirkung.

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass auch noch nahezu inaktive Systeme, wie z. B. Hüttensand dispergiert in alkalischer, calciumhaltiger Lösung, nicht mittels Titration von PCE untersucht werden sollten. Anhand von Titrationsexperimenten wird oft bspw. das dosisabhängige Sorptionsverhalten von Fließmittelwirkstoffen bestimmt, meist um den Zeit- und Materialaufwand zu verringern. Aufgrund der Zeit, die die Titration mehrerer Dosen an Wirkstoff und deren jeweiliger Homogenisierung erfordern, verfälscht die schrittweise Seitenkettenablösung das Ergebnis. Gleiches gilt für die schrittweise Demaskierung von Ankergruppen sog. Konsistenzhalter-PCE. Jegliche Untersuchungen zur dosisabhängigen Wirkung von PCE sollten, wie in den Untersuchungen zum Kapitel 5.2 erfolgt, daher an neu hergestellten, „frischen“ Mischungen erfolgen, um Sorptions- und Hydratationsreaktionen so vergleichbar wie möglich erfassen zu können.

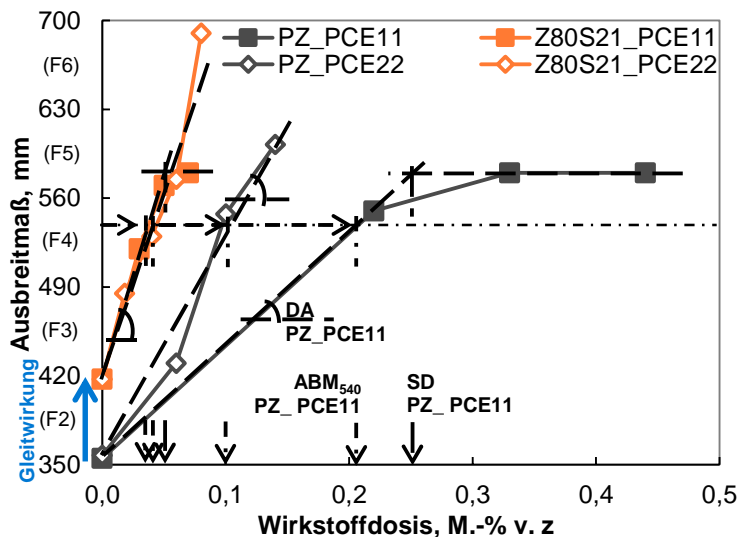
## 5.4 Überprüfung der Erkenntnisse mit Betonuntersuchungen

### 5.4.1 Vorbemerkungen

Einflüsse hüttensand- bzw. kalksteinhaltiger Zemente auf die dispergierende Wirkung der PCE konnten mit den Untersuchungen an wässrigen Lösungen und Suspensionen (Kapitel 5.1 bis Kapitel 5.3) zeit-, kosten- und materialsparend bestimmt werden. Die erlangten Erkenntnisse wurden mit Betonuntersuchungen überprüft. Die Betone waren gemäß Kapitel 4.2.3 zusammengesetzt. Ein PCE zur Anwendung in Beton für Fertigteile und ein PCE für Transportbeton wurden verwendet. Aufgrund der für den jeweiligen Anwendungsbereich ausgeprägteren spezifischen Wirkung in den Suspensionen wurden für die Betonuntersuchungen PCE22 für Fertigteilebeton und PCE11 für Transportbeton ausgewählt. Es wurde Hochofenzement mit 80 M.-% Hüttensand S21 (Z80S21) und als Referenz PZ eingesetzt. Zur Beschreibung der dosis- sowie der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung der PCE wurde das Ausbreitmaß von Beton gemäß Kapitel 4.3.12 bestimmt. Die Ergebnisse zur dispergierenden Wirkung der PCE abhängig von der Dosis sind in Kapitel 5.4.2 und die zu deren zeitabhängiger dispergierender Wirkung in Kapitel 5.4.3 dargelegt.

### 5.4.2 Dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether abhängig von der Dosis

Das Ausbreitmaß von Beton abhängig von der Dosis an PCE11 oder PCE22 sowie dem Zement ist in **Bild 5-22** dargestellt.



**Bild 5-22**

Betonausbreitmaß ( $w/z = 0,51$ ; rd. 1800 kg GK;  $t \approx 5$  min) mit PZ oder Hochofenzement mit 80 M.-% Hüttensand S21 (Z80S21) abhängig von der Dosis an PCE22 für Fertigteilebeton oder PCE11 für Transportbeton; in Klammern: Konsistenzklassen; Strichpunktlinie: Konsistenz, die 540 mm Ausbreitmaß entspricht;  $ABM_{540}$ : Dosis für 540 mm Ausbreitmaß (ABM); DA: Dispergierbarkeit; SD: Sättigungsdosis

Ohne Fließmittelzusatz war die Konsistenz des Betons mit Z80S21 fast eine Klasse höher als die des Betons mit PZ (s. Ordinatenachsenschnittpunkte bzw. blauer Pfeil in **Bild 5-22**). Das bestätigt die Erkenntnisse der Suspensionsuntersuchungen hinsichtlich der sich mit steigendem Gehalt an fast vollkommen glasigem Hüttensand S21 oder S22 im Zement verstärkenden *Gleitwirkung* (Kapitel 5.1.9). Für eine mit PZ-Beton vergleichbare Konsistenz von Beton mit Hochofenzement kann somit der  $w/z$ -Wert verringert und dadurch u. a. die Frühfestigkeit gesteigert werden. Einflüsse entsprechend verringerter  $w/z$ -Werte auf die dispergierende Wirkung der PCE sollten untersucht werden.

**Bild 5-22** zeigt, dass sich mit steigender Dosis an PCE22 oder PCE11 das Ausbreitmaß des Betons mit Z80S21 stärker vergrößerte als das des jeweiligen Betons mit PZ (höhere *Dispergierbarkeit DA*, s. größere Steilheit der gestrichelten Ausgleichsgeraden). Das bestätigt die Erkenntnisse der Untersuchungen an Suspensionen hinsichtlich der mit steigendem Gehalt an Hüttensand im Zement stärkeren dispergierenden Wirkung der PCE (stärkere *Affinität* infolge von weniger negativem bzw. positiverem Zetapotenzial, Kapitel 5.2.5, und kleinere mit *Wirkstoff zu belegende spezifische Feststoffgrenzfläche*, Kapitel 5.2.6). Bei Verwendung von Z80S21 verstärkte sich auch im Beton insbesondere die dispergierende Wirkung von PCE11, was die Erkenntnisse der Suspensionsuntersuchungen zu dessen deutlich höheren Sorptionsgraden bestätigt (Kapitel 5.2.4).

Für das gleiche Ausbreitmaß von bspw. 540 mm (horizontale Strichpunktlinie in **Bild 5-22**) bzw. eine Konsistenz am oberen Ende der Klasse F4 (sehr weich) war der weicheren Konsistenz der noch fließmittelfreien Suspension und den höheren Dispergierbarkeiten entsprechend dem Beton mit Z80S21 wesentlich weniger PCE zu dosieren als zum PZ-Beton. Der deutliche Unterschied zwischen der *spezifischen Wirkung* von PCE22 für Fertigteilbeton und PCE11 für Transportbeton im Beton mit PZ war im Hochofenzementbeton nicht mehr vorhanden. Das bestätigt die Erkenntnisse der Untersuchungen an Suspensionen zur Verringerung der unterschiedlichen dispergierenden Wirkung der PCE für die Anwendungsbereiche Fertigteil- und Transportbeton mit steigendem Hüttensandgehalt im Zement (Kapitel 5.2.6 und 5.2.8).

Aus **Bild 5-22** geht weiter hervor, dass bei dem relativ hohen, der Vergleichbarkeit wegen erforderlichen *w/z*-Wert von rd. 0,51 (Kapitel 4.2.3) mit den geprüften Dosen an Wirkstoff die *Sättigungsdosen* der Betone mit PCE22 für Fertigteilbeton und PZ oder Z80S21 nicht eindeutig ermittelt werden konnten. Mit 0,14 M.-% v. z. PCE22 und PZ bzw. 0,06 M.-% v. z. PCE22 und Z80S21 wiesen die ausgebreiteten Betone jeweils einen Leimrand auf (**Bild B-35**, Anhang B). Verbunden mit den leicht glänzenden Oberflächen zeigten die Betone damit erste Anzeichen einer beginnenden Entmischung. Mit dem Wirk- bzw. Feststoffgehalt des PCE22 von rd. 29 M.-% (**Tabelle A-2**, Anhang A) entspricht die Dosis von 0,06 M.-% v. z. Wirkstoff rd. 0,21 M.-% v. z. Produkt. Diese Dosis liegt am unteren Ende des vom Hersteller empfohlenen Dosierbereichs (**Tabelle A-2**).

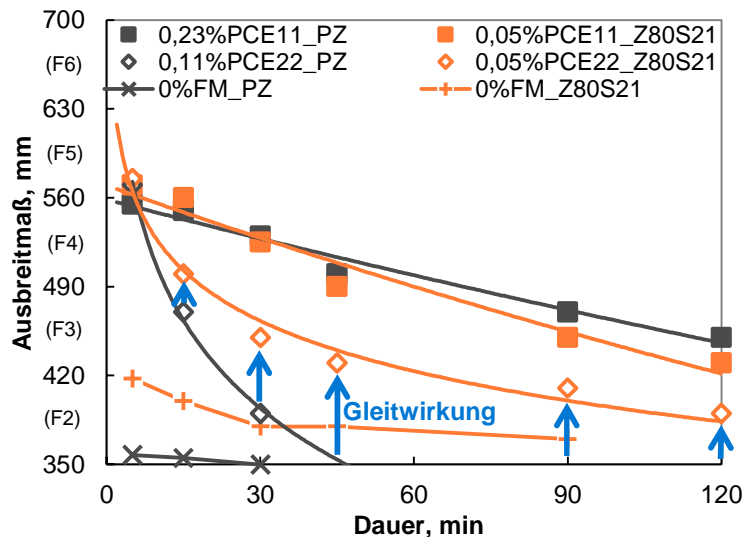
Die Sättigungsdosis des Betons mit PCE11 für Transportbeton und PZ wurde zu rd. 0,26 M.-% v. z. bestimmt (**Bild 5-22**). Der ausgeprägte Sättigungsdosierbereich dieses Betons veränderte sich im Beton mit Z80S21 zu einer vergleichsweise „scharfen“ Sättigungsdosis, die rd. 0,06 M.-% v. z. betrug. Die wesentlich geringere und vergleichsweise scharfe Sättigungsdosis des Hochofenzementbetons bestätigt die Erkenntnisse der Suspensionsuntersuchungen (Kapitel 5.2.10). Mit dem Wirk- bzw. Feststoffgehalt des PCE11 von rd. 30 M.-% (**Tabelle A-2**) entsprechen die rd. 0,06 M.-% v. z. Wirkstoff rd. 0,20 M.-% v. z. Produkt bzw. dem unteren Ende des vom Hersteller empfohlenen Dosierbereichs (**Tabelle A-2**).

Die genannten Sättigungsdosen der Betone von bspw. rd. 0,26 M.-% v. z. PCE11 im Beton mit PZ oder rd. 0,06 M.-% v. z. PCE11 im Beton mit Z80S21 entsprechen in etwa der 1,5-fachen Sättigungsdosis der jeweiligen Suspension (**Tabelle A-11**, Anhang A). Dies untermauert Befunde in [Ric2010], dass die Sättigungsdosis von Beton grundsätzlich mindestens das 1,5-Fache der Sättigungsdosis des entsprechenden Feinmörtels beträgt.



### 5.4.3 Zeitabhängige dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether

Zur Bestimmung der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung der PCE wurden die Konsistenzen der Betone etwa fünf Minuten nach Wasserzugabe zum Zement auf das untere Ende der Klasse F5 (fließfähig) eingestellt, da die Sättigungsdosen der Betone mit PCE22 nicht eindeutig ermittelt werden konnten (Kapitel 5.4.2). Die Ausbreitmaße der Betone sind in **Bild 5-23** dargestellt und die Wirkstoffdosen in M.-% v. z. in der Bildlegende enthalten. Kennwerte der Frisch- und Festbetone sind in Anhang A in **Tabelle A-12** (PZ) und **Tabelle A-13** (Hochofenzement Z80S21) angegeben.



**Bild 5-23**

Betonausbreitmaß ( $w/z = 0,51$ ; rd. 1800 kg GK) mit PZ oder Hochofenzement mit 80 M.-% Hütten sand S21 (Z80S21) und Fertigteilbeton-PCE22 oder Transportbeton-PCE11 (Wirkstoffdosis in M.-% v. z. s. Legende) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement; in Klammern: Konsistenzklassen

Die zeitabhängige dispergierende Wirkung von PCE11 war im Beton mit Hochofenzement Z80S21 mit der im PZ-Beton vergleichbar (**Bild 5-23**). Das bestätigt die Erkenntnisse der Suspensionsuntersuchungen (Kapitel 5.3), dass ein hoher Sorptionsgrad bzw. geringeres Wirkstoffdepot durch die stärkere Gleitwirkung kompensiert wird und Beton mit entsprechendem Hochofenzement daher wie Portlandzementbeton verflüssigt werden kann.

In **Bild 5-23** zeigen die nach oben gerichteten blauen Pfeile, dass die Konsistenz des Betons mit PCE22 und Hochofenzement Z80S21 in wesentlich geringerem Maße zurückging als die des PZ-Betons. Das bestätigt die Erkenntnisse der Suspensionsuntersuchungen zum starken Konsistenzrückgang von Beton mit Portlandzement infolge der Ablösung von Seitenketten und trotz der Seitenkettenablösung weicheren Konsistenz von Beton mit entsprechendem Hochofenzement aufgrund der Gleitwirkung (Kapitel 5.3). Die Ergebnisse zeigen auch, dass das Fließmittel immer auf den jeweils verwendeten Zement abzustimmen ist, um Beton optimal verflüssigen zu können. Weitere Faktoren, wie z. B. der  $w/z$ -Wert, das Mischregime, die Dauer bis zum Betoneinbau und die voraussichtliche Temperatur, sind zu berücksichtigen.

## 6 Modell zu den Wirkungsweisen der Polycarboxylatether in Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen

Anhand von Ergebnissen aus Kapitel 5 wurde ein qualitatives Modell zu den Wirkungsweisen der PCE in Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen entwickelt. Die Modellentwicklung erfolgte unter Annahme von Zugabemengen an Fließmittel für eine heutzutage meist fließfähige Anfangskonsistenz von Beton. Die Veränderung der Betonkonsistenz wurde bis zwei Stunden Zementhydratation modelliert. Da in dieser Zeitspanne PCE22 für Fertigteilbeton und PCE11 für Transportbeton wirksamer waren als die anderen Fließmittel, wird das Modell an deren Beispiel erläutert.

Aus Kapitel 5 geht auch hervor, dass die Unterschiede in den granulometrischen Eigenschaften der chemisch-mineralogisch gleichen Hüttensande S21 und S22 bzw. Kalksteine LL11 und LL12 die Wirkungsweisen der PCE sowie die Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen nicht deutlich beeinflussen. Daher sind im Modell der Übersichtlichkeit wegen S21 und S22 zum Hüttensand S2 bzw. LL11 und LL12 zum Kalkstein LL1 zusammengefasst.

Ausgehend von PZ ohne Fließmittel als Referenz ist das Modell zu den Wirkungsweisen von PCE22 mit 80 M.-% S2 oder S1 im Zement (Z80S2 oder Z80S1) nachfolgend erklärt und in **Bild 6-1** schematisch dargestellt. Entsprechendes für PCE11 (**Bild 6-2**) schließt sich an. Danach ist das Modell zu den Wirkungsweisen der PCE mit 35 M.-% LL1 oder LL3 im Zement (Z35LL1 oder Z35LL3) erläutert und in **Bild 6-3** bzw. **Bild 6-4** schematisch gezeigt.

### *PZ ohne Fließmittel oder mit PCE22 für Fertigteilbeton*

Fünf Minuten nach Wasserzugabe zum PZ (**Bild 6-1 A**) haben sich erste nanoskalige Hydratphasen, wie z. B. Ettringit, gebildet. Dadurch hat sich die spezifische Feststoffgrenzfläche deutlich vergrößert. Das Zetapotenzial  $\zeta$  ist schwach negativ, da die wässrige Lösung hochalkalisch und das Verhältnis der Calcium( $\text{Ca}^{2+}$ )-Ionen zu den Anionen, wie bspw.  $\text{SO}_4^{2-}$ , gering ist. Die anziehend wirkenden Energien  $E_a$  dominieren und so liegen die Partikel agglomeriert bzw. flockuliert vor.

Nach zwei Stunden Hydratation ist der Ettringit-Gehalt höher, wodurch die spezifische Feststoffgrenzfläche größer ist (**Bild 6-1 D**). Das Zetapotenzial ist schwach negativ geblieben, da Verbräuche an Ionen durch Nachlösen von bspw. Calciumsulfat ausgeglichen werden.

Der Sorptionsgrad von PCE22 für Fertigteilbeton ist fünf Minuten nach Wasserzugabe zum PZ bereits hoch (**Bild 6-1 A**). Die starke dispergierende Wirkung aus der abstoßend wirkenden Energie der räumlich trennend wirkenden Seitenketten der in hohem Maße sorbierten Makromoleküle dominiert die anziehend wirkenden Energien und vergrößert so den Partikelabstand deutlich. Demgemäß ist die Konsistenz des Betons bereits bei geringer Dosis an PCE22 fließfähig.

Innerhalb von zwei Stunden Hydratation (**Bild 6-1 D**) haben sich die Seitenketten der PCE22-Makromoleküle durch Hydrolyse von den Hauptketten gelöst und wirken dadurch nicht mehr dispergierend. Die Makromolekülreste, d. h. die dann vorrangig flach anliegenden Hauptketten mit deutlich mehr negativen Ladungen und eher wenigen verbliebenen Seitenketten, sind von

Hydratphasen schnell überwachsen worden. Verbrückung von positiv geladenen Bereichen und/oder von negativen durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung ist möglich. Da sich infolge der Hydrolyse und Überwachsung sowie ggf. von Verbrückung und/oder Komplexierung die abstoßend wirkende Energie rasch verringert und der sich erhöhende Hydratphasengehalt den Abstand zwischen den Partikeln verkleinert hat bzw. sich ggf. bereits Feststoffbrücken gebildet haben, verstärken sich die anziehend wirkenden Energien deutlich. Dadurch geht die Betonkonsistenz zeitnah ausgeprägt zurück.

#### *Hochofenzement Z80S2 ohne Fließmittel oder mit PCE22 für Fertigteilbeton*

Wegen der 80 M.-% an zur frühen Phase der Hydratation noch vergleichsweise inaktivem Hüttensand S2 im Hochofenzement Z80S2 haben sich fünf Minuten nach Wasserzugabe deutlich weniger Hydratphasen gebildet als bei PZ (vgl. **Bild 6-1 A** mit **Bild 6-1 B**). Deshalb ist die spezifische Feststoffgrenzfläche im Beton mit Z80S2 wesentlich kleiner als die im PZ-Beton. Das Zetapotenzial ist schwach positiv anstelle negativ, da das  $\text{Ca}^{2+}$ /Anionen-Verhältnis höher ist.

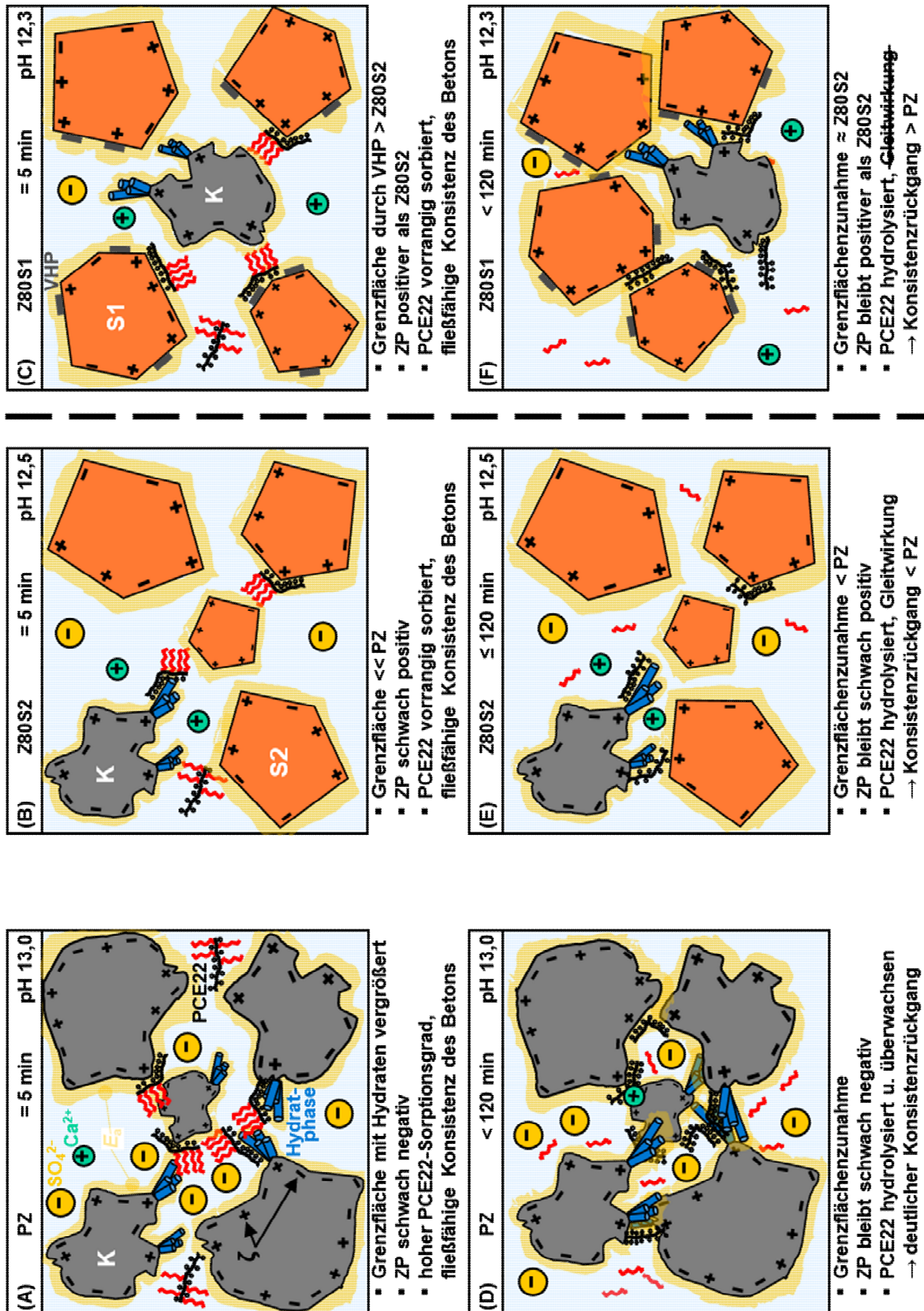
Dieser Zustand ändert sich mit dem durch den hohen Hüttensandgehalt im Zement verringerten Umsatz bis zwei Stunden Hydratation nicht wesentlich (vgl. **Bild 6-1 B** mit **Bild 6-1 E**). Das Zetapotenzial von S2 im Z80S2 bleibt positiver als das von Klinker K.

Als Folge des positiveren Zetapotenzials sollten PCE-Makromoleküle vorrangig an S2 sorbieren, jedoch ist eine Sorption an Hydratphasen infolge deren größerer spezifischer Grenzfläche wahrscheinlicher. Da die mit Wirkstoff zu belegende spezifische Feststoffgrenzfläche im Beton mit Z80S2 insgesamt deutlich kleiner und mehr dispergierend wirkendes freies Wasser vorhanden ist als im PZ-Beton, ist die Wirkstoffzugabemenge für eine vergleichbar fließfähige Konsistenz des Betons mit Z80S2 entsprechend geringer als beim Beton mit PZ (vgl. Anzahl der Makromoleküle in **Bild 6-1 B** mit **Bild 6-1 A**).

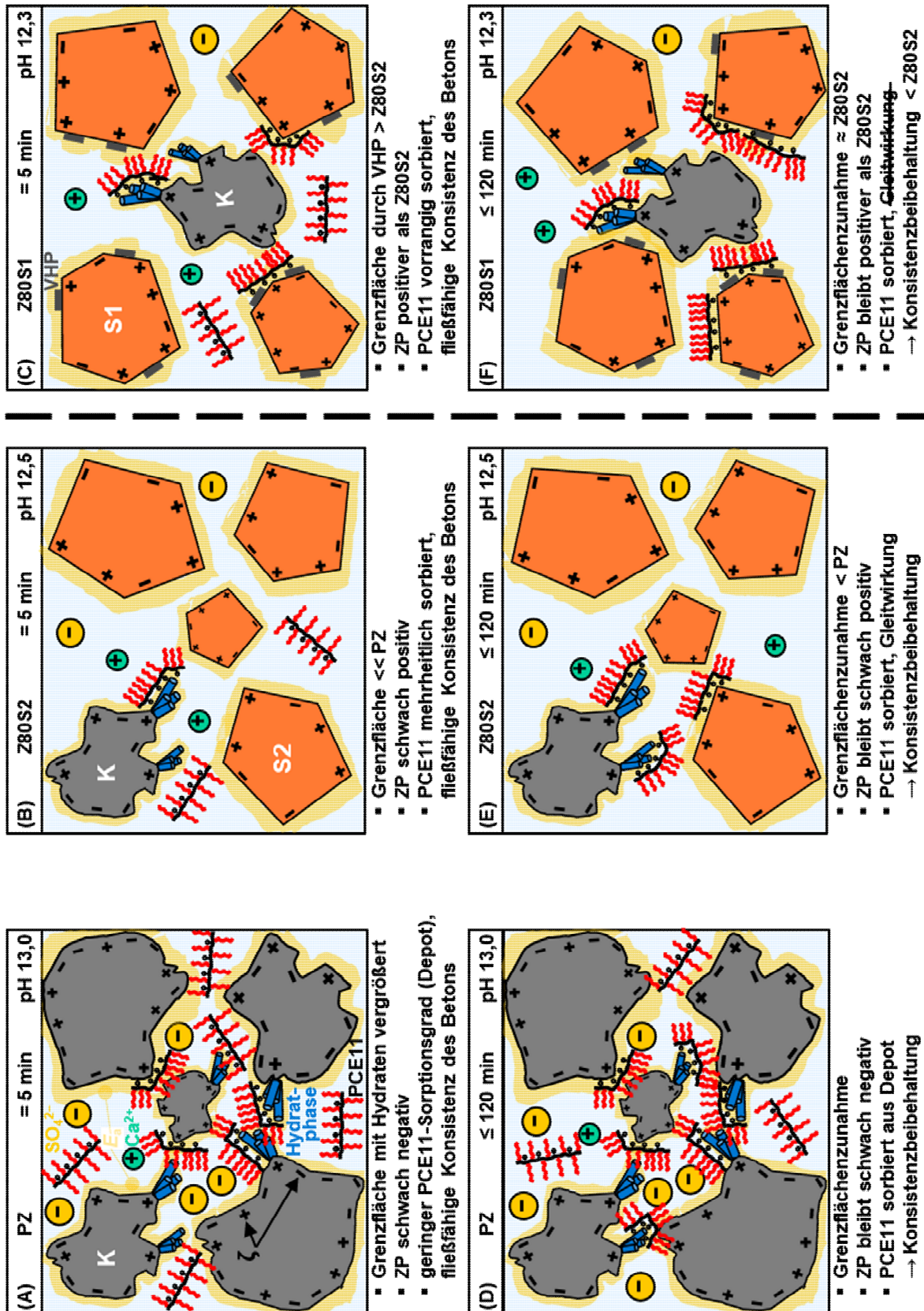
Die für den Beton mit PZ beschriebene Wirkungsweise von PCE22 für Fertigteilbeton ändert sich durch Verwendung von Z80S2 nicht (vgl. **Bild 6-1 A** mit **Bild 6-1 B** und **Bild 6-1 D** mit **Bild 6-1 E**). Jedoch sind nach zwei Stunden Hydratation die Partikel in der Suspension des Betons mit Z80S2 noch weiter voneinander entfernt als die in der Suspension des PZ-Betons (vgl. **Bild 6-1 E** mit **Bild 6-1 D**). Ursächlich ist die durch den größeren Anteil der dispergierend wirkenden freien Wassermenge an der Zugabewassermenge deutlich verstärkte Gleitwirkung (breitere Partikelgrößenverteilung, geringerer Umsatz von Z80S2 bzw. weniger Hydratphasen und weniger Feststoffbrücken). Durch die Gleitwirkung ist der Konsistenzrückgang des Betons mit Z80S2 geringer als der des Betons mit PZ.

#### *Hochofenzement Z80S1 ohne Fließmittel oder mit PCE22 für Fertigteilbeton*

Die spezifische Feststoffgrenzfläche im fünf Minuten alten Beton mit Hochofenzement Z80S1 ist größer als die im Beton mit Z80S2 (vgl. **Bild 6-1 B** mit **Bild 6-1 C**), da Hüttensand S1 Vorhydratationsprodukte (VHP) aufweist. Das Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis im Beton mit Z80S1 ist höher als das im Beton mit Z80S2, wodurch das Zetapotenzial positiver ist. Dieser Zustand ändert sich bis zwei Stunden Hydratation nicht deutlich (vgl. **Bild 6-1 C** mit **Bild 6-1 F**).



**Bild 6-1** Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE22 für Fertigteilbeton; **A** und **D**: mit PZ; **B** und **E**: mit 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand S2 im Zement (Z80S2); **C** und **F**: mit 80 M.-% gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1 im Zement (Z80S1); **A** bis **C**: nach 5 min Hydratation; **D** bis **F**: bis zu 120 min; Wirkstoffzugabemengen für fließfähige Anfangskonsistenz; Größe dargestellter Elemente der Lesbarkeit angepasst



**Bild 6-2** Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE11 für Transportbeton; **A** und **D**: mit PZ; **B** und **E**: mit 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand S2 im Zement (Z80S2); **C** und **F**: mit 80 M.-% gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1 im Zement (Z80S1); **A** bis **C**: nach 5 min Hydratation; **D** bis **F**: bis zu 120 min; Wirkstoffzugabemengen für fließfähige Konsistenz; Größe dargestellter Elemente der Lesbarkeit angepasst

PCE22 für Fertigteilbeton wirkt bei Verwendung von Z80S1 vergleichbar mit Z80S2 (vgl. **Bild 6-1 C** mit **Bild 6-1 B** und **Bild 6-1 F** mit **Bild 6-1 E**). Die Konsistenz des Betons mit Z80S1 geht aber deutlich rascher zurück als die des Betons mit Z80S2, da infolge der höheren Wasserbindung an die größere spezifische Feststoffgrenzfläche und der engeren Partikelgrößenverteilung von Z80S1 die Gleitwirkung schwächer bzw. der Partikelabstand in der Suspension geringer ist als im Beton mit Z80S2 und so die anziehend wirkenden Energien deutlich früher dominieren.

#### *PZ mit PCE11 für Transportbeton*

Um eine fließfähige Konsistenz des Betons mit PZ durch PCE11 für Transportbeton einzustellen, ist es deutlich höher zu dosieren als PCE22. Ursache ist, dass PCE11 infolge der schwächeren Affinität zu den negativ geladenen Grenzschichtbereichen vorrangig in der wässrigen Lösung verbleibt und dort ein Depot bildet (vgl. **Bild 6-1 A** mit **Bild 6-2 A**).

Aus dem Depot heraus sorbiert PCE11 an den sich bildenden Hydratphasen, wodurch sich der Partikelabstand bis zwei Stunden Hydratation nicht deutlich verringert (vgl. **Bild 6-2 A** mit **Bild 6-2 D**). So dominiert in dieser Zeitspanne die abstoßend wirkende Energie, weshalb die Konsistenzbeibehaltung des Betons mit PZ und PCE11 ausgeprägt bzw. die Betonkonsistenz noch sehr weich ist.

#### *Hochofenzement Z80S2 mit PCE11 für Transportbeton*

PCE11 für Transportbeton ist affiner zu den positiveren Grenzschichtbereichen von hydratisierendem Z80S2 als zu den negativeren von hydratisierendem PZ. Aufgrund dessen ist bei einer gleichen Konsistenz das Depot an PCE11-Makromolekülen in der wässrigen Lösung des Betons mit Z80S2 nach fünf Minuten Hydratation geringer als das in der wässrigen Lösung des Betons mit PZ (vgl. **Bild 6-2 A** mit **Bild 6-2 B**). Trotz des geringeren Depots an PCE11 bleiben als Folge der dispergierenden Wirkung der sorbierten PCE11-Makromoleküle, der geringeren Umsatzrate von Z80S2 und der verstärkten Gleitwirkung die Partikel bis zwei Stunden Hydratation vergleichbar weit voneinander entfernt wie die im Beton mit PZ (vgl. **Bild 6-2 D** mit **Bild 6-2 E**). Demzufolge entspricht sich die Konsistenzbeibehaltung beider Betone.

#### *Hochofenzement Z80S1 mit PCE11 für Transportbeton*

Das im Vergleich mit Z80S2 positivere Zetapotenzial von Z80S1 führt zu dem nach fünf Minuten Hydratation höheren Sorptionsgrad bzw. geringeren Depot an PCE11 für Transportbeton (vgl. **Bild 6-2 B** mit **Bild 6-2 C**). Durch das geringere Depot an PCE11 und die schwächere Gleitwirkung sind nach zwei Stunden Hydratation die Partikelabstände geringer als im Beton mit Z80S2 (vgl. **Bild 6-2 E** mit **Bild 6-2 F**), womit die Konsistenz des Betons mit Z80S1 steifer ist.

#### *Portlandkalksteinzement Z35LL1 oder Z35LL3 ohne Fließmittel bzw. mit PCE22 für Fertigteilbeton*

Mit 35 M.-% nahezu inaktivem calcitischen Kalkstein LL1 im Portlandkalksteinzement Z35LL1 ist die Hydratphasenmenge nach fünf Minuten Hydratation geringer als beim Beton mit PZ (vgl. **Bild 6-3 A** mit **Bild 6-3 B**). Dadurch ist die spezifische Feststoffgrenzfläche kleiner. Die Menge an dispergierend wirkendem freiem Wasser ist entsprechend größer, womit die Gleitwirkung

stärker ist. Das Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis der wässrigen Lösung ist geringfügig höher, das Zetapotenzial bleibt schwach negativ.

Bis zwei Stunden Hydratation verändert sich das Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis und damit das Zetapotenzial nicht wesentlich (vgl. **Bild 6-3 B** mit **Bild 6-3 E**). Die spezifische Feststoffgrenzfläche der Hydrate vergrößert sich.

Die große spezifische BET-Oberfläche von mergeligem Kalkstein LL3 vergrößert die spezifische Feststoffgrenzfläche von Portlandkalksteinzement Z35LL3 nach fünf Minuten Hydratation verglichen mit Z35LL1 (vgl. **Bild 6-3 B** mit **Bild 6-3 C**). Die Wasserbindung in und an die größere spezifische Feststoffgrenzfläche von Z35LL3 sowie die Bindung von Wassermolekülen in und an Tonminerale von LL3 verringert die Gleitwirkung im Vergleich mit Z35LL1. Das Zetapotenzial von Z35LL3 ist negativer als das von Z35LL1, da die Tonminerale in LL3 in der hochalkalischen wässrigen Lösung stark negativ geladen sind und das Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis dominieren.

Nach zwei Stunden Hydratation von Z35LL3 haben sich das Zetapotenzial und die ionische Lösungszusammensetzung nicht wesentlich verändert (vgl. **Bild 6-3 C** mit **Bild 6-3 F**). Durch die zunehmende Hydratation hat sich die spezifische Feststoffgrenzfläche vergrößert.

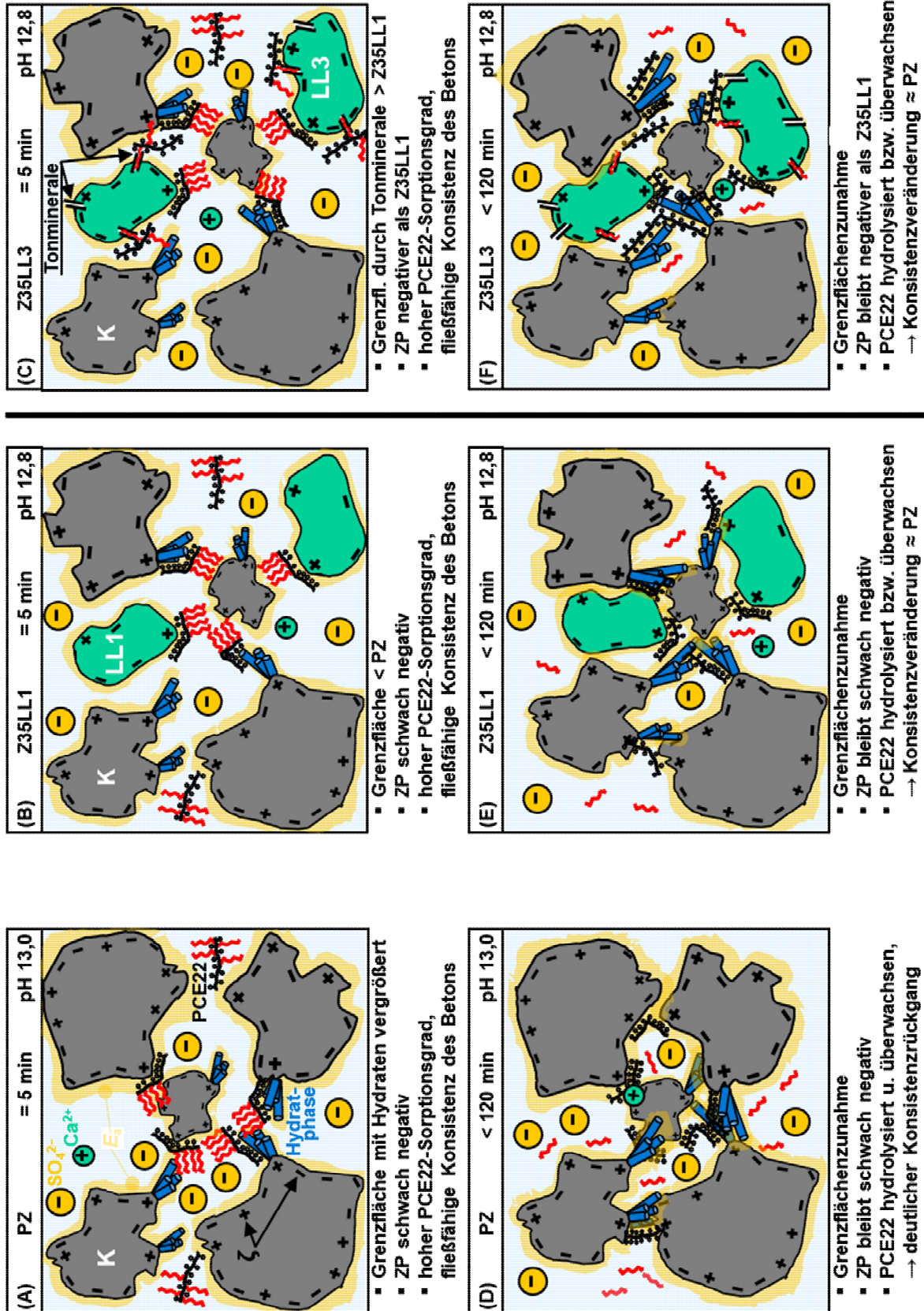
Die Zugabemenge an PCE für eine gleiche Konsistenz des Betons mit Z35LL3 kann durch unwirksame Sorption von Wirkstoff an oder in Tonmineralen von LL3 höher sein als die für PZ (vgl. Anzahl der Makromoleküle in **Bild 6-3 C** mit **Bild 6-3 A**). Um die größere spezifische Feststoffgrenzfläche von Z35LL3 so mit Wirkstoff zu belegen, dass die Konsistenz des Betons mit Z35LL3 der des Betons mit Z35LL1 gleicht, ist mehr PCE nötig (vgl. **Bild 6-3 C** mit **Bild 6-3 B**).

Die Wirkungsweise von PCE22 für Fertigteilbeton ändert sich durch Verwendung von Z35LL3 (**Bild 6-3 C** und **Bild 6-3 F**) oder Z35LL1 (**Bild 6-3 B** und **Bild 6-3 E**) im Vergleich mit PZ (**Bild 6-3 A** und **Bild 6-3 D**) nicht. Die Betonkonsistenz geht jeweils zeitnah ausgeprägt zurück.

#### *Portlandkalksteinzement Z35LL1 oder Z35LL3 mit PCE11 für Transportbeton*

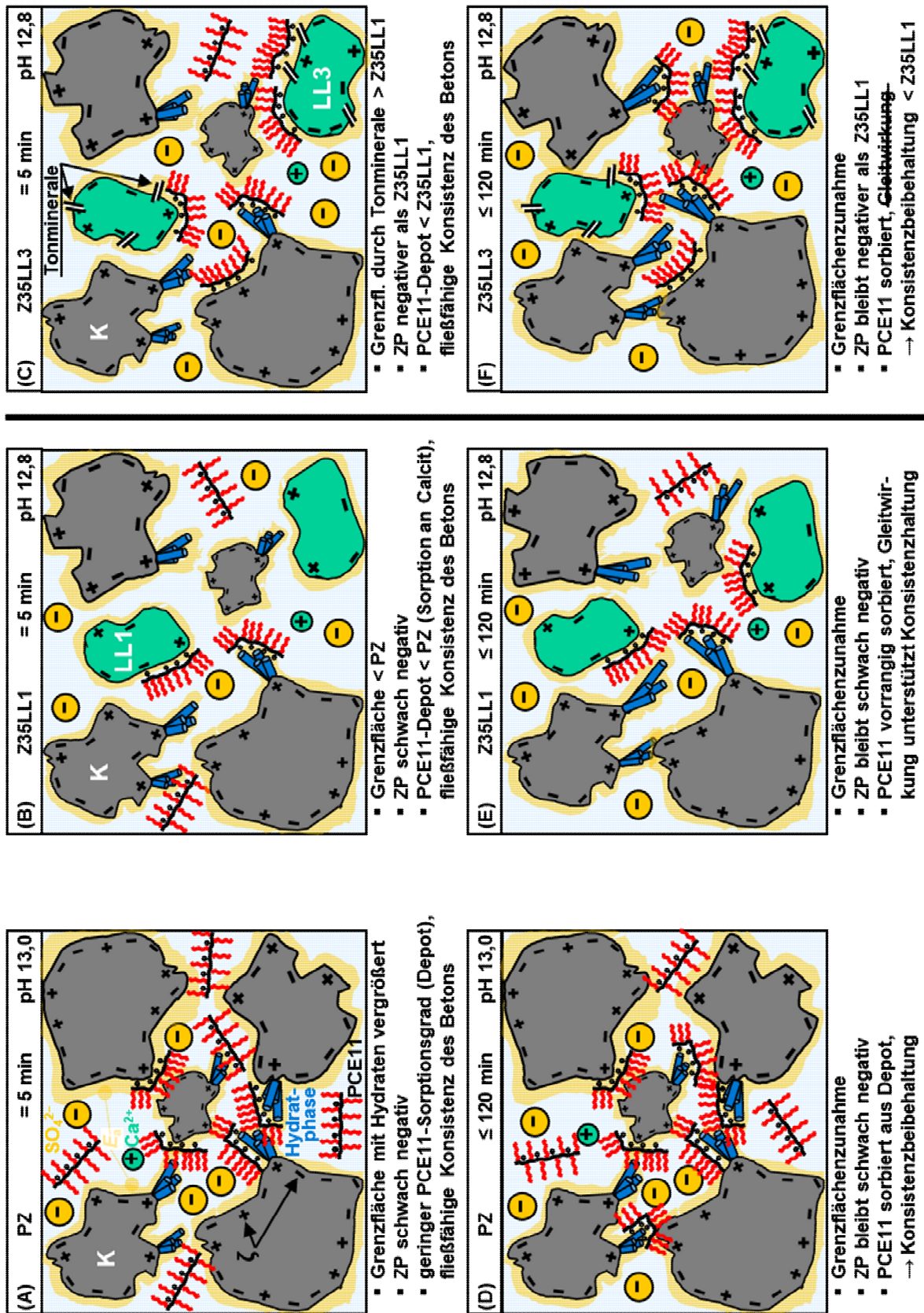
Das Depot an PCE11 für Transportbeton im Beton mit Z35LL1 ist durch spezifische Sorption von Wirkstoff an Calcit von Beginn an geringer als im PZ-Beton (vgl. **Bild 6-4 A** mit **Bild 6-4 B**). Es verringert sich mit der Hydratation durch die Zunahme der spezifischen Feststoffgrenzfläche weiter (vgl. **Bild 6-4 B** mit **Bild 6-4 E**). Die konsistenzbeibehaltende Wirkung von PCE11 im Beton mit Z35LL1 wird durch die Gleitwirkung aus der größeren Menge an freiem Wasser unterstützt.

In Kombination mit Z35LL3 ist das Depot an PCE11 für Transportbeton vergleichbar gering wie mit Z35LL1 (vgl. **Bild 6-4 B** mit **Bild 6-4 C**). Es verringert sich durch die stärkere Zunahme der spezifischen Feststoffgrenzfläche im Beton mit Z35LL3 deutlicher (vgl. **Bild 6-4 C** mit **Bild 6-4 F**). So ist die Konsistenzbeibehaltung weniger ausgeprägt als die mit Z35LL1, zumal die Gleitwirkung schwächer ist.



**Bild 6-3** Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE22 für Fertigteilbeton; **A** und **D**: mit PZ; **B** und **E**: mit 35 M.-% calcitischem Kalkstein LL1 im Zement (Z35LL1); **C** und **F**: mit 35 M.-% mergeligem Kalkstein LL3 im Zement (Z35LL3); **A** bis **C**: nach 5 min Hydratation; **D** bis **F**: bis zu 120 min; Wirkstoffzugabemengen für fließfähige Anfangskonsistenz; Größe dargestellter Elemente der Lesbarkeit angepasst





**Bild 6-4** Schematische Darstellung der Wirkungsweisen von PCE11 für Transportbeton; **A** und **D**: mit PZ; **B** und **E**: mit 35 M.-% calcitischem Kalkstein LL1 im Zement (Z35LL1); **C** und **F**: mit 35 M.-% mergeligem Kalkstein LL3 im Zement (Z35LL3); **A** bis **C**: nach 5 min Hydratation; **D** bis **F**: bis zu 120 min; Wirkstoffzugabemengen für fließfähige Anfangskonsistenz; Größe dargestellter Elemente der Lesbarkeit angepasst

## **7 Zusammenfassung**

### **7.1 Übersicht**

In einem multimethodalen Ansatz wurde mit systematischen Untersuchungen von der molekularen Ebene bis in Beton der Kenntnisstand zu Einflüssen von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen auf die dosis- und zeitabhängige dispergierende Wirkung von PCE-basierenden Fließmitteln zur Anwendung in Fertigteil- bzw. Transportbeton erweitert. Ein Modell wurde entwickelt, mit dem die Wirkungsweisen der im Handel erhältlichen, üblichen PCE erklärt werden können. Betontechnologinnen und -technologe werden praxisnahe Empfehlungen gegeben, Betone mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen durch PCE zielsicherer zu verflüssigen und so das Potenzial dieser klinkereffizienten Zemente noch umfangreicher ausschöpfen zu können. Die Zemente enthielten den gleichen Klinker und die Art sowie der Gehalt an Hüttensand bzw. Kalkstein wurden systematisch variiert. Eine Methode wurde erarbeitet, die wässrigen Lösungen von Suspensionen mit Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement nachzustellen und so die wirksamen Ladungsdichten von Fließmittelwirkstoffen und deren wirkliches Sorptionsverhalten an den einzelnen Zementbestandteilen sowie die realen Zetapotenziale der Bestandteile in der jeweiligen Zementsuspension bestimmen zu können. Ein Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht und zum Potenzialverlauf in Portlandzementsuspensionen wurde auf Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen weiterentwickelt. Herausgearbeitet wurden auch die sich mit steigendem Hüttensand- bzw. Kalksteingehalt im Zement einstellenden Veränderungen von Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen und wässrigen Lösungen. Sich ergänzende Untersuchungen wurden an Teilproben von gleichen Suspensionen mit praxisüblichem Lösung/Feststoff-Verhältnis von 0,35 bei rd. 20 °C durchgeführt.

### **7.2 Eigenschaften der fließmittelfreien Suspensionen**

Hüttensand bzw. Kalkstein in Zement verändert die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung, die Hydratphasengehalte, das Zetapotenzial und die Konsistenz der fließmittelfreien Suspension deutlich. Mit steigendem Gehalt an fast vollkommen glasigem Hüttensand bzw. calcitischem Kalkstein in Zement wird bei gleichbleibendem w/z-Wert der Suspension deren Konsistenz weicher, da sich der Anteil an dispergierend wirkendem freiem Wasser erhöht (Gleitwirkung). Suspensionen mit weicherer Konsistenz erfordern weniger Fließmittel. Bei gleichbleibender Konsistenz kann der w/z-Wert von Suspensionen mit entsprechenden hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen verringert und dadurch insbesondere die Frühfestigkeit dieser klinkereffizienten Zemente gesteigert werden, die in der Praxis bislang oft als zu gering für wirtschaftlichen Betonbau angesehen wird. Unterschiedliche spezifische BET-Oberflächen von fast vollkommen glasigen Hüttensanden bzw. calcitischen Kalksteinen beeinflussen die Konsistenz nicht wesentlich. Gealterter Hüttensand bzw. mergeliger Kalkstein führt zu einer wesentlich steiferen Konsistenz. Eine steifere Konsistenz kann den Fließmittelbedarf erhöhen. Tonminerale in mergeligem Kalkstein fördern das Wasserrückhaltevermögen von Port-

landkalksteinzement und verbessern so die Robustheit von Beton hinsichtlich schwankender Wassergehalte und/oder Fließmitteldosen.

Mit steigendem Gehalt an calcitischem Kalkstein bzw. Hüttensand in Zement verändert sich das Zetapotenzial von schwach negativ zu schwach positiv. Die Umladung beruht auf der sich durch die mit steigendem Gehalt an zur frühen Phase der Hydratation nahezu unlöslichem weiterem Zementhauptbestandteil erhöhenden Äquivalentkonzentration der potenzialbestimmenden Calcium-Ionen bei sich verringernder Anionenäquivalentkonzentration. Die Änderung ins Positive wird durch die sich mit steigendem Gehalt an noch nahezu inaktivem Hüttensand bzw. nahezu inaktivem calcitischem Kalkstein in Zement verringernde Hydratphasenmenge und die sich dadurch verkleinernde spezifische Feststoffgrenzfläche unterstützt. Gezeigt werden konnte, dass vorrangig die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung das Zetapotenzial bestimmt, welches die Wechselwirkungen der Zementpartikel und Hydratphasen sowie deren Wechselwirkungen mit Fließmitteln beeinflusst. Auch konnte gezeigt werden, dass das äquivalente Verhältnis der Calcium-Ionen zu den Anionen geeignet ist, das Zetapotenzial hüttensand- bzw. kalksteinhaltiger Zementsuspensionen zu beschreiben. Tonminerale in mergeligem Kalkstein dominieren das Calcium-Ionen/Anionen-Verhältnis, und mit steigendem Gehalt an mergeligem Kalkstein in Zement wird das Zetapotenzial deutlich negativer. Um die zugrunde liegenden Veränderungen im Potenzialverlauf bzw. Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht zu beschreiben, wurde ein Modell für Portlandzementsuspensionen auf Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen erweitert.

### **7.3 Nachstellung der wässrigen Lösungen von Zementsuspensionen für mechanistische Untersuchungen zum Zetapotenzial, zur Sorption von Fließmittelwirkstoffen und zu deren wirksamen Ladungsdichten sowie kritische Anmerkungen zu Titrationsexperimenten**

Eine einfache und schnelle Methode wurde erarbeitet, Dispersionsmedien zu erhalten, die die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen von Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen hinreichend nachstellen. Mit den Dispersionsmedien können die realen Zetapotenziale der einzelnen Zementhauptbestandteile in der jeweiligen Suspension ermittelt werden. Die Dispersionsmedien können zur Ermittlung der in der jeweiligen Zementsuspension wirksamen Eigenschaften von Fließmittelwirkstoffen, wie z. B. der wirksamen Ladungsdichte, sowie zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens des jeweiligen Wirkstoffs an den einzelnen Zementbestandteilen verwendet werden.

Die dosisabhängige dispergierende Wirkung von PCE sollte nicht mittels Titrationsexperimenten bestimmt werden, da bspw. eine schrittweise Seitenkettenablösung oder Ankergruppendemaskierung bei PCE möglich ist, was die Untersuchungsergebnisse verfälscht. Daher sollten Untersuchungen abhängig von der Dosis an Wirkstoff an frisch hergestellten Suspensionen erfolgen, um Reaktionen so vergleichbar wie möglich erfassen zu können.

## 7.4 Dispergierende Wirkung der Fließmittel abhängig von der Dosis

Die sich mit steigendem Gehalt an Hüttensand in Zement verkleinernde, mit Wirkstoff zu belegende spezifische Feststoffgrenzfläche (weniger Hydratphasen) verbunden mit dem weniger negativen bzw. positiveren Zetapotenzial der Partikel und Hydratphasen verstärkt die dispergierende Wirkung der gleichen Dosis an ein und demselben Fließmittel. Die zunehmend positiv geladene Feststoffgrenzschicht verstärkt die dispergierende Wirkung von insbesondere den PCE für Transportbeton, da sich deren Sorptionsgrade deutlich erhöhen. Das vom Hüttensandgehalt in Zement abhängige Zetapotenzial der Partikel und Hydratphasen beeinflusst das Sorptionsverhalten der PCE deutlich stärker als deren wirksame Ladungsdichten, auch wenn diese realitätsnah in der wässrigen Lösung der jeweiligen Zementsuspension ermittelt werden.

Mit der sich verstärkenden Fließmittelwirkung, d. h. mit steigendem Hüttensandgehalt in Zement, verringert sich sowohl die für eine gleiche Konsistenz der Suspensionen zu dosierende Menge an Fließmittel als auch die Sättigungsdosis nahezu linear. Die Sättigungsdosis ist die Dosis an Wirkstoff, ab der Partikel sedimentieren und die Suspension entmischt. Diese Sättigungsdosis im demnach rheologischen Sinn ist meist deutlich geringer als die zur vollständigen Belegung der möglichen Grenzschichtbereiche erforderliche Wirkstoffdosis, die sich aus Sorptionsmessungen ergibt und bspw. zur Simulation von u. a. Sorptionskonformationen verwendet wird.

Die in Portlandzementsuspensionen hohen und ausgeprägt vorhandenen Sättigungsdosierbereiche der PCE für Transportbeton verändern sich mit steigendem Hüttensandgehalt in Zement in deutlich geringere und relativ „scharfe“ Sättigungsdosen, die dann mit den geringen und stets „scharfen“ Sättigungsdosen der PCE für Fertigteilbeton vergleichbar sind. Mit Hochofenzementen sind die Sättigungsdosen nahezu unabhängig von den vom jeweiligen Fließmittelhersteller empfohlenen Anwendungsbereichen der PCE. Die Sättigungsdosen hängen vorrangig von der Beschaffenheit des jeweiligen Hüttensands ab. Bei gleichem Gehalt an Hüttensand in Zementen verringern sich die Sättigungsdosen entsprechend der verkleinerten, mit Wirkstoff zu belegenden spezifischen BET-Oberfläche des jeweiligen Hüttensands.

Die Sättigungsdosen von Suspensionen mit calcitischem Kalkstein in Portlandkalksteinzementen sind geringer als die von Portlandzementsuspensionen, da PCE teilweise spezifisch am Calcit sorbieren (höhere Sorptionsgrade). Deutlich höher als die Sättigungsdosen von Suspensionen mit calcitischem Kalkstein in Zement sind die von Suspensionen mit gleichem Gehalt an mergeligem Kalkstein, da die mit Wirkstoff zu belegende spezifische Grenzfläche der Zementpartikel und Hydratphasen größer ist. Die Sättigungsdosen von Suspensionen mit mergeligem Kalkstein in Zement und PCE zur Anwendung in Beton für Fertigteile kann höher sein als die von Portlandzementsuspensionen, da Wirkstoff vermutlich teilweise unwirksam an und/oder in Tonmineralen von mergeligem Kalkstein sorbiert.

## **7.5 Zeitabhängige dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether**

Die Untersuchungen wurden mit der 0,9-fachen Sättigungsdosis der jeweiligen Suspension durchgeführt. Hochofenzemente mit bis 80 M.-% fast vollkommen glasigem Hüttensand bzw. Portlandkalksteinzemente mit 35 M.-% calcitischem oder mergeligem Kalkstein verändern die in Portlandzementsuspensionen festgestellte und für den jeweiligen Anwendungsbereich spezifische Wirkung der PCE nicht wesentlich. Die infolge der Gleitwirkung durch calcitische Kalksteine bzw. fast vollkommene glasige Hüttensande weichere Konsistenz der jeweiligen Suspension unterstützt die konsistenzbeibehaltende Wirkung der PCE für Transportbeton. Die Verwendung von Hochofenzement mit gealtertem, Vorhydratationsprodukte enthaltendem Hüttensand bewirkt meist einen wesentlich schnelleren Konsistenzrückgang. Die Art und der Gehalt an Hüttensand in Zement beeinflussen auch die zeitabhängige Veränderung der Konsistenz deutlich stärker als die von den Herstellern empfohlenen Anwendungsbereiche der PCE erwarten lassen. Eine geringere Wirkstoffzugabemenge als die 0,9-fache Sättigungsdosis dürfte die Wirksamkeit des jeweiligen PCE unabhängig vom Zement verringern.

## **7.6 Dispergierende Wirkung der Polycarboxylatether in Beton**

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Betonen bestätigen die an Suspensionen und wässrigen Lösungen erlangten Erkenntnisse zur zeit- und dosisabhängigen dispergierenden Wirkung der PCE. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die rheologischen Sättigungsdosen von Betonen mit Hochofenzement und PCE am unteren Ende der von den Fließmittelherstellern empfohlenen Dosierbereiche liegen können. Da Dosen an Fließmittel oberhalb der jeweiligen rheologischen Sättigungsdosis zu Sedimentation und Entmischung führen, ist deren Kenntnis von entscheidender Bedeutung, um Betone zielsicher verflüssigen zu können. Da die rheologischen Sättigungsdosen von üblich zusammengesetzten, normalen Betonen allgemein oberhalb der der jeweiligen Mehlkornsuspension liegen, können sie mit dem jeweils einzusetzenden Zement sowie unter Austestung verschiedener Fließmittel in Suspensionen ermittelt werden, um den Zeit-, Kosten- und Materialaufwand zu verringern. Dabei sind weitere Einflussfaktoren, wie bspw. die voraussichtliche Temperatur, zu berücksichtigen. Die Unterschreitung der rheologischen Sättigungsdosis ist im zur Anwendung kommenden Beton zu prüfen.

## **7.7 Modell zu den Wirkungsweisen der Polycarboxylatether in Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen**

Mit dem entwickelten Modell können die Wirkungsweisen der PCE in Betonen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen erklärt werden. Mit steigendem Gehalt an Hüttensand in Zement verringert sich die für die Anwendungsbereiche Fertigteil- bzw. Transportbeton spezifische Wirkung der Fließmittel, da die Wirkstoffe bislang zumeist für die reaktive Komponente Klinker synthetisiert wurden. Der noch relativ geringe Gehalt an Kalkstein in Portlandkalksteinzement beeinflusst die Veränderung der Betonkonsistenz nicht wesentlich.

## 7.8 Praxisnahe Empfehlungen zur Verflüssigung von Betonen mit hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen durch Polycarboxylatether

Die praxisnahen Empfehlungen, Betone mit hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen durch PCE zielsicherer zu verflüssigen und so das Potenzial dieser klinkereffizienten Zemente noch umfangreicher ausschöpfen zu können, lassen sich wie folgt zusammenfassen.

- Mit steigendem Gehalt in Zement dominiert der jeweilige Hütten-sand bzw. Kalkstein die dispergierende Wirkung von PCE und so die Verflüssigung von Beton.
- Um eine mit Portlandzementbeton vergleichbare Konsistenz einzustellen, ist für Betone mit hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen meist weniger Zugabewasser erforderlich. Mit gleicher Menge an Zugabewasser ist die Konsistenz dieser Betone weicher als die von Betonen mit Portlandzement.
- Betone mit hütten-sand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen benötigen für eine vergleichbare Verflüssigung geringere Dosen an PCE als Portlandzementbetone. Tonminerale in Kalkstein können die zu dosierende Menge an PCE wiederum erhöhen.
- Tonminerale in der Kalksteinkomponente von Portlandkalksteinzement erhöhen das Wasserrückhaltevermögen. Dadurch verringert sich die Blutneigung von Beton. Solche Betone reagieren robuster hinsichtlich schwankender Zugabewassermengen und/oder Fließmitteldosen.
- Die spezifische Wirkung von PCE für Transportbeton kann sich mit steigendem Gehalt an Hütten-sand in Zement in die eines PCE für Fertigteilbeton verändern. Bei Hochofenzement stimmt die dispergierende Wirkung von PCE dann nicht mehr mit dem vom Fließmittelhersteller empfohlenen Anwendungsbereich überein und muss angepasst werden.
- Mit steigendem Gehalt an Hütten-sand bzw. Kalkstein in Zement verringert sich die rheologische Sättigungsdosis, d. h. die maximale Herabsetzung der Fließgrenze unter Beibehaltung der Betonstabilität. Entgegengesetzt können Tonminerale die rheologische Sättigungsdosis erhöhen. Die rheologische Sättigungsdosis von Beton mit Hochofenzement kann am unteren Ende des vom Hersteller empfohlenen Dosierbereichs liegen.
- Mit PCE-Dosen oberhalb der rheologischen Sättigungsdosis neigt Beton zum Entmischen.
- Die Kenntnis der rheologischen Sättigungsdosis ist von entscheidender Bedeutung. Unter Verwendung des einzusetzenden Zements kann sie an Suspensionen unter Beachtung weiterer Einflussfaktoren, wie bspw. der Temperatur, bestimmt werden und ist im zur Anwendung kommenden Beton zu prüfen (Richtwert: Faktor 1,5).
- Um Beton optimal verflüssigen zu können, sind die Art und die Dosis an Fließmittel, zusätzlich zu den genannten Punkten, auf die Gesamtheit der betontechnologischen und bautechnischen Parameter, wie z. B. den Zementumsatz, den w/z-Wert, das Mischregime, die Dauer bis zum Betoneinbau und die voraussichtliche Temperatur, abzustimmen.

## 8 Ausblick

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit sind folgende Fragestellungen offengeblieben oder haben sich ergeben. Sie sollten Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten sein.

### *CEM II/B-M (S-LL)-Zemente*

Die Einflüsse der untersuchten Hüttensande bzw. Kalksteine auf die Eigenschaften der wässrigen Lösungen und Zementsuspensionen sowie auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel sollten sich auf ternäre Portlandkompositzemente der Art CEM II/B-M (S-LL) übertragen lassen. Dies sollte geprüft werden. Ebenfalls geprüft werden sollte, ob auch die wässrigen Lösungen von Suspensionen mit CEM II/B-M (S-LL)-Zementen praxisgerecht nachgestellt werden können. Untersucht werden sollte auch, in welchem Maße welche Fließmittelwirkstoffe an welchem der drei Zementhauptbestandteile sorbieren.

### *Zemente der neuen Generation und zukünftige Zemente*

Vor dem Hintergrund, den Klinker noch effizienter zu nutzen, hat der Normenausschuss den Teil 5 der Normenreihe EN 197 erarbeitet, der die zwei neuen Zementarten CEM II/C-M und CEM VI mit durch eine Kombination von z. B. Hüttensand und Kalkstein auf bis zu 50 bzw. 35 M.-% verringertem Klinkergehalt regelt [EN 197-5]. Einflüsse solcher Zemente auf die Wirkungsweisen von PCE sollten untersucht werden.

Basierend auf Ergebnissen von u. a. [Die2017] und [Lip2019] erlaubt [EN 197-5] auch dolomitischen Kalkstein als Zementhauptbestandteil einzusetzen. Einflüsse von dolomitischem Kalkstein auf die dispergierende Wirkung von Fließmitteln konnten aufgrund der jeweiligen Zielstellung in [Die2017] bzw. [Lip2019] nicht bestimmt werden. Sie sollten untersucht werden.

Einflüsse zukünftiger Zemente mit bspw. 50 M.-% Kalkstein auf Eigenschaften der fließmittelfreien Suspension und deren wässrige Lösung sind durch die vorliegende Arbeit bekannt. Ergebnisse in [Pal2016] zeigen, dass entsprechende Betone bei angepasster Betontechnologie dauerhaft sind. Sie zeigen jedoch auch, dass diese Betone bei Verwendung von PCE weniger robust reagieren können. Daher sollten Möglichkeiten sowie Grenzen der Zusammensetzungen von Betonen mit 50 M.-% calcitischem, mergeligem oder dolomitischem Kalkstein im Zement und PCE-Einsatz systematisch untersucht werden, um unplanmäßiges Frischbetonverhalten weiter verringern zu können.

### *Verringerte w/z-Werte*

Aus der vorliegenden Arbeit geht u. a. hervor, dass Betone mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen bei mit Portlandzementbetonen vergleichbarer Konsistenz mit geringeren w/z-Werten hergestellt werden können. Die geringeren w/z-Werte sollten insbesondere die Frühfestigkeiten dieser Betone steigern. Einflüsse geringerer w/z-Werte bei Verwendung von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen oder ternären Zementen auf die dispergierende Wirkung der Fließmittel konnten aufgrund des sich daraus ergebenden Versuchsumfangs in den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit nicht bestimmt werden. Sie sollten untersucht werden. In Aussicht genommen werden könnte eine Erweiterung der EN 196-1 oder eine zu-

sätzliche Norm der EN 196-Reihe mit genormter Anpassung des w/z-Werts im Prüfmörtel, um die Auswirkungen des Wasseranspruchs eines Zements praxisgerecht, d. h. normfestigkeitswirksam, berücksichtigen zu können.

#### *Fließmittel-Erhärtungsbeschleuniger-Wechselwirkungen*

Neben geringeren w/z-Werten steigern auf die Erhärtung von Zement beschleunigend wirkende Zusatzmittel (sog. Erhärtungsbeschleuniger) die Frühfestigkeit von Beton. Insbesondere zur Steigerung der Festigkeit von Betonen mit klinkereffizienten Zementen der neuen Generation kann der Zusatz von Erhärtungsbeschleunigern interessant sein. Ökologisch und ökonomisch interessiert, ob es effizienter ist, die Frühfestigkeit durch diese Zusatzmittel oder durch geringere w/z-Werte zu erhöhen, oder ob die Kombination von beidem zielführender ist. Im letzteren Fall sollten Wechselwirkungen von Erhärtungsbeschleunigern und für die Verarbeitbarkeit dann erforderlichen PCE ermittelt werden. Entsprechende Untersuchungen sind im VDZ angestoßen worden.

#### *Extreme Temperaturen*

Die den Ergebnissen dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen wurden bei der Standardtemperatur von 20 °C durchgeführt, um grundlegende Erkenntnisse zu Zement-Fließmittel-Wechselwirkungen zu erlangen. Untersuchungen zu Einflüssen von rd. 30 °C bzw. rd. 5 °C auf die dispergierende Wirkung von Fließmitteln in Kombination mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen ergaben, dass sich die Robustheit der jeweiligen Zement-Fließmittel-Wechselwirkung gegenüber Temperaturänderung mit steigendem Gehalt an weiterem Hauptbestandteil im Zement deutlich erhöht [Her2018, Her2019b]. Einflüsse von sowohl heißen als auch kalten Temperaturen auf die dispergierende Wirkung von Fließmitteln kombiniert mit insbesondere den Zementen der neuen Generation bzw. den zukünftigen Zementen mit deutlich höherem Kalksteingehalt sollten bei verringertem w/z-Wert ohne und ggf. mit Zusatz von Beschleunigern systematisch untersucht werden.



## 9 Literaturverzeichnis

- Ait1994 Aïtcin, P-C; Jolicoeur, C; MacGregor, JG. *Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't*. Concrete International. 1994, **16**(5), 45–52.
- Ait2008 Aïtcin, P-C. *Superplasticizers*. In: Housing and Building National Research Centre; Research Centre for Technological Development (Hrsg.). New cements and their effect on concrete performance (Kairo 16.–18.12.2008). Kairo: Housing and Building National Research Centre, 2008, 14.
- AIM2017 Al Mahrouqi, D; Vinogradov, J; Jackson, MD. *Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution*. Advances in Colloid and Interface Science. 2017, **240**, 60–76.
- Alo2009 Alonso, MM; Puertas, F; Palacios, M. *Polycarboxylate and polyether admixture compatibility with different cement compositions*. In: Holland, TC; Gupta, P; Malhotra, VM (Hrsg.). Ninth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures (Sevilla 12.–15.10.2009). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2009 (ACI Publication SP 262), 47–65.
- Alo2013 Alonso, MM; Palacios, M; Puertas, F. *Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes*. Cement and Concrete Composites. 2013, **35**(1), 151–162.
- Are2016 Arend, J; Wetzel, A; Middendorf, B. *Fluorescence microscopy of stained superplasticizers in building materials*. In: Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh (Hrsg.). 2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials (München 10.–12.10.2016). Frankfurt/M: GDCh, 2016 (GDCh-Monographie Bd. 50)
- Are2018 Arend, J; Wetzel, A; Middendorf, B. *In-situ investigation of superplasticizers: From fluorescence microscopy to concrete rheology*. Cement and Concrete Research. 2018, **113**, 178–185.
- Bea2019 Beaudoin, J; Odler, I. *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*. In: Hewlett, P; Liska, M (Hrsg.). Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier, 2019, 181–195.
- Ber2014 Berodier, E; Scrivener, KL. *Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H*. American Ceramic Society: Journal. 2014, **97**(12), 3764–3773.
- Bla2003 Blask, O; Honert, D. *The electrostatic potential of highly filled cement suspensions containing various superplasticizers*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Seventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Berlin 20.–23.10.2003). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), 87–101.
- Bon1974 Bonzel, J; Siebel, E. *Fließbeton und seine Anwendungsmöglichkeiten*. Beton. 1974/1974, **24/24**(1/2), 20–24/59–63.
- Bor2019 Borralleras, P et al. *Influence of experimental procedure on d-spacing measurement by RBA of montmorillonite clay pastes containing PCE-based superplasticizer*. Cement and Concrete Research. 2019, **116**, 266–272.
- BTG2012 BTG Instruments GmbH (Hrsg.). *Betriebsanleitung Mütek PCD-04*. 2012, 12–13;25.
- Bul2011 Bullard, J et al. *Mechanisms of cement hydration*. Cement and Concrete Research. 2011, **41**(12), 1208–1223.
- Bur2012 Burgos-Montes, O et al. *Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Prag 28.–31.10.2012). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2012 (ACI Publication SP 288), 176–187.
- Car2017 Caruso, F et al. *ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2017, **91**, 52–60.

- Cha1993 Chartschenko, IJ; Volke, K; Stark, J. *Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes auf die Ettringitbildung*. Hochsch. Architektur u. Bauwesen Weimar: Wiss. Zeitschr. 1993, **39**(3), 253–258.
- Cho2019 Chomyn, C; Plank, J. *Impact of different synthesis methods on the dispersing effectiveness of isoprenol ether-based zwitterionic and anionic polycarboxylate (PCE) superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2019, **119**, 113–125.
- Col2005 Collepari, M. *Admixtures*. In: Dhir, RK; Hewlett, PC; Newlands, MD (Hrsg.). *Admixtures: Enhancing concrete performance (Dundee 06.07.2005)*. Proceedings. London: Telford, 2005, 217–230.
- Com2003 Comparet, C et al. *The molecular parameters and the effect of comb-type superplasticizers on self-compacting concrete*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). *Seventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Berlin 20.–23.10.2003)*. Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), 195–209.
- Dal2011 Dalas, F et al. *A unique relationship fluidity/adsorption in sulphated pore solution for comb-type superplasticizers*. In: Palomo, A; Zaragoza, A; López Agüí, JC (Hrsg.). *13th International Congress on the Chemistry of Cement (Madrid 03.–08.07.2011)*. Abstracts and Proceedings. Madrid, 2011.
- Dal2015a Dalas, F et al. *Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: The effect of the anionic function, the side chain length and the grafting degree*. Cement and Concrete Research. 2015, **71**, 115–123.
- Dal2015b Dalas, F et al. *Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption*. Cement and Concrete Research. 2015, **67**, 21–30.
- Dal2015c Dalas, F et al. *Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub> hydration*. Cement and Concrete Research. 2015, **69**, 105–113.
- DBC2007 Deutsche Bauchemie e. V., DBC (Hrsg.). *Moderne Fließmittel in der Betontechnologie – Herstellung und Verwendung von Beton mit PCE*. Informationsschrift. Frankfurt/M: DBC, 2007, 12.
- DBC2023 Deutsche Bauchemie e. V., DBC (Hrsg.). *Jahresbericht 2022 / 2023*. Frankfurt/M: DBC, 2023, 33.
- Die2006 Dietermann, M; Hauschildt, I. *Einfluss von Zementparametern auf das Zusammenwirken von Zement und Zusatzmittel*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). *16. Internationale Baustofftagung (Weimar 20.–23.09.2006)*. Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2006, 1-631–1-638.
- Die2017 Dietrich, N; Lipus, K; Rickert, J. *Influence of limestone composition in cement on cement and concrete properties*. Cement International. 2017, **15**(6), 54–61.
- Dit2013 Dittmar, S; König, R; Hauck, HG. *Konsistenzhaltung von Frischbeton mit Glenium Sky 900: Ein neues Konzept für flexible Lösungen*. Beton. 2013, **63**(9), 342–347.
- Dör1994 Dörfler, H-D. *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Weinheim: VCH, 1994, 115–122;318–338.
- Dri1994 Drissen, P. *Glasgehaltbestimmung von Hüttensand*. Zement-Kalk-Gips. 1994, **47**(11), 658–661.
- Duk2001 Dukhin, AS; Goetz, PJ. *Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions*. Advances in Colloid and Interface Science. 2001, **92**(1–3), 73–132.
- Ehr2012 Ehrenberg, A. *Verliert gelagerter Hüttensand seine Reaktivität?* In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). *18. Internationale Baustofftagung (Weimar 12.–15.09.2012)*. Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2012, 149–156.
- Ehr2018 Ehrenberg, A. *Grindability and reactivity of stored blast furnace slag: A practical trial*. Cement International. 2018, **16**(5), 48–63.

- Ela2009 Elakneswaran, Y; Nawa, T; Kurumisawa, K. *Zeta potential study of paste blends with slag*. Cement and Concrete Composites. 2009, **31**(1), 72–76.
- EN197-5 Norm DIN EN **197-5** 2021-07. *Zement: Teil 5: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI*; Deutsche Fassung EN 197-5:2021
- Eri2007 Eriksson, R et al. *The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte*. Journal of Colloid and Interface Science. 2007, **313**(1), 184–193.
- Eri2008 Eriksson, R et al. *The calcite/water interface: II. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate*. Journal of Colloid and Interface Science. 2008, **326**(2), 396–402.
- Fan2012a Fan, W et al. *Synthesis and application of polycarboxylate-based superplasticizers modified by bi-phosphonate groups*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Prag 28.–31.10.2012). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2012 (ACI Publication SP 288), 142–150.
- Fan2012b Fan, W et al. *A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity*. Cement and Concrete Research. 2012, **42**(1), 166–172.
- Fer2011 Ferrari, L et al. *Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions*. Cement and Concrete Research. 2011, **41**(10), 1058–1066.
- Fla1999 Flatt, RJ. *Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions*. Dissertation. Thèse No 2040. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL, 1999.
- Fla2001 Flatt, RJ; Houst, YF. *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2001, **31**(8), 1169–1176.
- Fla2003a Flatt, RJ; Bowen, P; Houst, YF; Hofmann, H. *Modelling interparticle forces and yield stress of cement suspensions*. In: Grieve, G; Owens, G (Hrsg.). 11th International Congress on the Chemistry of Cement (Durban 11.–16.05.2003). Proceedings. Halfway House: Cement and Concrete Institute, 2003, 11.
- Fla2003b Flatt, RJ; Bowen, P. *Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson-Boltzmann equation for nonideal electrolytes*. Cement and Concrete Research. 2003, **33**(6), 781–791.
- Fla2004a Flatt, RJ. *Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 2004, **37**(269), 289–300.
- Fla2004b Flatt, RJ. *Dispersion forces in cement suspensions*. Cement and Concrete Research. 2004, **34**(3), 399–408.
- Fla2009a Flatt, RJ et al. *Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants*. Langmuir. 2009, **25**(2), 845–855.
- Fla2009b Flatt, RJ et al. *The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition*. In: Holland, TC; Gupta, P; Malhotra, VM (Hrsg.). Ninth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures (Sevilla 12.–15.10.2009). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2009 (ACI Publication SP 262), 153–164.
- Fla2012 Flatt, RJ; Schober, I. *Superplasticizers and the rheology of concrete*. In: Roussel, N (Hrsg.). Understanding the rheology of concrete. Oxford: Woodhead Publ., 2012, 144–200.
- Fyl2011 Fylak, MJ. *Untersuchungen zum frühen Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen*. Dissertation. Halle (Saale): Universität Halle-Wittenberg, Fakultät III. 2011, 70+89.
- Gar1994 Gartner, EM; Koyata, H; Scheiner, P. *Influence of Aqueous Phase Composition on the Zeta Potential of Cement in the presence of Water-Reducing Admixtures*. In: Gartner, EM; Uchikawa, H (Hrsg.). Cement Technology. Edition: Ceramic Transactions, Vol. 40. American Ceramic Society: Journal, Westerville, Ohio, 1994.

- Gay2001 Gay, C; Raphael, E. *Comb-like polymers inside nanoscale pores*. Advances in Colloid and Interface Science. 2001, **94**, 229–236.
- Gel2016 Gelardi, G et al. *Chemistry of chemical admixtures*. In: Aitcin, P-C; Flatt, RJ (Hrsg.). Science and Technology of Concrete Admixtures. Amsterdam: Woodhead Publ., 2015 (Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 59), 154–171; 257–275.
- Gel2017 Gelardi, G et al. *Characterization of Comb-Shaped Copolymers by Multidetector SEC, DLS and SAN*. Polymers. 2017, **9**(2), 61.
- Gir2009 Giraudeau, C et al. *Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems*. American Ceramic Society: Journal. 2009, **92**(11), 2471–2488.
- Gir2011 Giraudeau, C et al. *Formation and destabilization of organo-aluminate AFm phases*. In: Palomo, A; Zaragoza, A; López Agüí, JC (Hrsg.). 13th International Congress on the Chemistry of Cement (Madrid 03.–08.07.2011). Abstracts and Proceedings. Madrid, 2011, 7.
- Gre2003 Greenwood, R. *Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics*. Advances in Colloid and Interface Science. 2003, **106**, 55–81.
- Gun1983 Gunkel, P. *Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente*. Beton-Informationen. 1983, **23**(1), 3–8.
- Hab2010 Habbaba, A; Plank, J. *Interaction between polycarboxylate superplasticizers and amorphous ground granulated blast furnace slag*. American Ceramic Society: Journal. 2010, **93**(9), 2857–2863.
- Hab2012 Habbaba, A; Plank, J. *Surface chemistry of ground granulated blast furnace slag in cement pore solution and its impact on the effectiveness of polycarboxylate superplasticizers*. American Ceramic Society: Journal. 2012, **95**(2), 768–775.
- Hab2013 Habbaba, A; Zouaoui, N; Plank, J. *Synergistic and Antagonistic Effect of  $SO_4^{2-}$  on Dispersing Power of Polycarboxylate*. ACI Materials Journal. 2013, **110**, 641–646.
- Hab2014 Habbaba, A; Dai, Z; Plank, J. *Formation of organo-mineral phases at early addition of superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2014, **59**(5), 112–117.
- Hab2015 Habbaba, A; Plank, J. *Impact of Slags Contained in Blended Cement on Dispersing Effectiveness of PCEs*. In: Malhotra, VM; Gupta, PR; Holland, TC (Hrsg.). Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Ottawa 12.–15.07.2015). Supplementary Papers. American Concrete Institute, ACI, 2015 (ACI Publication SP 302), 169–180.
- Han2013 Han, S; Plank, J. *Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticizers in cement*. Advances in Cement Research. 2013, **25**(4), 200–207.
- Hau2000 Hauck, HG; Qvaeschning, D. *Wirkungsweisen der neuen Fließmittelgeneration*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 14. Internationale Baustofftagung (Weimar 20.–23.09.2000). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2000, Vortragsnummer 1.04, 1–12.
- Hau2004 Hauck, HG. *Fließmittel der neuen Generation für die Transportbetonindustrie: Zusammensetzung und technologische Eigenschaften*. Beton. 2004, **54**(3), 128–130.
- Hei2014 Heinrich, JG; Gomes, cm. *Einführung in die Technologie der Keramik*. Vorlesungsmanuskript. TU Clausthal, 2014, 97–108.
- Her2018 Herrmann, J; Rickert, J. *Influences of common temperatures on interactions between superplasticizers and cements with limestone or slag*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 20. Internationale Baustofftagung (Weimar 12.–14.09.2018). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2018, 818–825.
- Her2019a Hermerschmidt, W; Honecker, J; Müller, C. *Investigations on the influence of paste composition on the rheological properties of flowable mortars and concretes*. In: Greim, M; Kusterle, W (Hrsg.). Rheologische Messungen an Baustoffen (Regensburg 13.–14.03.2019). Tagungsband. Regensburg: Ostbayerische Technische Hochschule, 2019, 30–37.

- Her2019b Herrmann, J; Rickert, J. *Influences of temperature on interactions between superplasticizers and cements with fly ash or calcined clay*. In: Research Institute of Binding Materials Prague (Hrsg.). 15th International Congress on the Chemistry of Cement (Prag 16.–20.09.2019). Papers and Posters Proceedings, 2019.
- Hew2019 Hewlett, PC; Justnes, H; Edmeades, RM. *Cement and Concrete Admixtures*. In: Hewlett, P; Liska, M (Hrsg.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier, 2019, 659–669.
- Hin1999 Hinze, F; Ripperger, S; Stintz, M. *Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken*. Chemie-Ingenieur-Technik. 1999, **71**(4), 338–347.
- Hin2000 Hinze, F; Ripperger, S; Stintz, M. *Charakterisierung von Suspensionen nanoskaliger Partikel mittels Ultraschallspektroskopie und elektroakustischer Methoden*. Chemie-Ingenieur-Technik. 2000, **72**(4), 322–332.
- Hir2005 Hirsch, CM. *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Hydratation*. Dissertation. München: TU München. 2005, 55–69+91–97.
- Hir2017 Hirata, T et al. *Atomistic dynamics simulation to solve conformation of model PCE superplasticizers in water and cement pore solution*. Advances in Cement Research. 2017, **29**(10), 418–248.
- Hol2003 Holzer, L et al. *The early cement hydration: A multi-method approach*. In: Grieve, G; Owens, G (Hrsg.). 11th International Congress on the Chemistry of Cement (Durban 11.–16.05.2003). Proceedings. Halfway House: Cement and Concrete Institute, 2003, 13.
- Hor2012 Horsch, J. *Einfluss der Porenlösung auf die Wechselwirkungen zwischen Kalkstein sowie Hüttensand und Fließmitteln*. Masterarbeit. TU Clausthal, IPC, 2012, 55–63.
- Hou2005 Houst, YF; Bowen, P; Perche, F. *Towards tailored superplasticizers*. In: Dhir, RK; Hewlett, PC; Newlands, MD (Hrsg.). *Admixtures: Enhancing concrete performance* (Dundee 06.07.2005). Proceedings. London: Telford, 2005, 11–20.
- Hüb2008 Hübsch, C. *Technologie der Hochleistungsfließmittel unter dem Blickwinkel energieeffizienter Baustoffe*. In: BASF; Centrum Baustoffe und Materialprüfung, cbm; Evonik (Hrsg.). *Workshop Flugasche im Beton* (Trostberg 16.01.2008). Trostberg, 2008, o. S.
- Jas1993 Jasmund, K; Lagaly, G (Hrsg.). *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt: Steinkopff, 1993, 33–64+89–159.
- Jek2003 Jeknavorian, AA et al. *Interaction of superplasticizers with clay-bearing aggregates*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). *Seventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete* (Berlin 20.–23.10.2003). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), 143–159.
- Jek2019 Jeknavorian, AA. *Polycarboxylate ether high-range water-reducing admixtures*. Concrete International. 2019, **41**(10), 49–55.
- Kau2005 Kauppi, A; Andersson, KM; Bergström, L. *Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique*. Cement and Concrete Research. 2005, **35**(1), 133–140.
- Kel2007 Keller, H; Plank, J. *Zusammenhang zwischen Interkalation und Wirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln bei früher und später Zugabe*. In: Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh; Fachgruppe Bauchemie (Hrsg.). *Tagung Bauchemie* (Siegen 27.–28.09.2007). Vorträge und Poster. Frankfurt/M: GDCh, 2007 (GDCh-Monographie Bd. 37), 69–78.
- Kim2000 Kim, B-G; Jiang, SP; Aitcin, P-C. *Slump improvement mechanism of alkalis in PNS superplasticized cement pastes*. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 2000, **33**(230), 363–369.
- Kir2004 Kirby, GH; Lewis, JA. *Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions*. American Ceramic Society: Journal. 2004, **87**, 1643–1652.

- Kje2006 Kjeldsen, AM; Flatt, RJ; Bergström, L. *Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions*. Cement and Concrete Research. 2006, **36**(7), 1231–1239.
- Kre1987 Krell, J. *Einfluss der Feinststoffe im Beton auf die Frischbetonkonsistenz*. In: Wierig, HJ (Hrsg.). Berichte vom Fachkolloquium „Zementleim, Frischmörtel, Frischbeton“ (Mitteilungen aus dem Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung der Universität Hannover, Heft 55), 1987, 160–176.
- Kum2013 Kumar, A et al. *Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials*. Cement and Concrete Composites. 2013, **42**, 20–29.
- Lag1997 Lagaly, G; Schulz, O; Zimehl, R. *Dispersionen und Emulsionen*. Darmstadt: Steinkopff, 1997, 16–67;323+326f;349–384;132f.
- Lan2014 Lange, A; Hirata, T; Plank, J. *Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behaviour of mortar and concrete*. Cement and Concrete Research. 2014, **60**(6), 45–50.
- Lan2015 Lange, A; Plank, J. *A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers*. In: Malhotra, VM; Gupta, PR; Holland, TC (Hrsg.). Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Ottawa 12.–15.07.2015). Supplementary Papers. American Concrete Institute, ACI, 2015 (ACI Publication SP 302), 401–414.
- Lau2016 Lauth, GJ; Kowalczyk, J. *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Berlin: Springer, 2016, 248–303.
- Lei2014 Lei, L; Plank, J. *A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2014, **60**(6), 1–10.
- Les2010 Lesti, M; Ng, S; Plank, J. *Ca<sup>2+</sup>-mediated interaction between microsilica and polycarboxylate comb polymers in a model cement pore solution*. American Ceramic Society: Journal. 2010, **93**(10), 3493–3498.
- Lip2019 Lipus, K; Dietrich, N; Rickert, J. *Dolomite-rich carbonate rocks as cement main constituent*. Cement International. 2019, **17**(3), 54–61.
- Liu2019 Liu, J et al. *Recent advances of chemical admixtures in concrete*. Cement and Concrete Research. 2019, **124**, 105834.
- Loc1976 Locher, FW et al. *Erstarren von Zement: Teil 1; Teil 2; Teil 3; Teil 4*. Zement-Kalk-Gips. 1976/1980/1982/1983, **29/33/35/36**(10/6/12/4), 435–442/271–277/669–676/224–231.
- Loc2000 Locher, FW. *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf: Verl. Bau und Technik, 2000, 106–108+198–236.
- Lot2006 Lothenbach, B; Winnefeld, F. *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. Cement and Concrete Research. 2006, **36**(2), 209–226.
- Lot2007 Lothenbach, B; Winnefeld, F; Figi, R. *The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement*. In: Beaudoin, JJ; Makar, JM; Raki, L (Hrsg.). 12th International Congress on the Chemistry of Cement (Montreal 08.–13.07.2007). Montreal, 2007, 12.
- Lot2010 Lothenbach, B et al. *Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges*. Advances in Cement Research. 2010, **22**(4), 211–223.
- Lot2011 Lothenbach, B; Scrivener, KL; Hooton, RD. *Supplementary cementitious materials*. Cement and Concrete Research. 2011, **41**(12), 1244–1256.
- Low2013 Lowke, D. *Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone: Optimierung auf der Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen*. Dissertation. München: TU München. 2013, 16–29+49.
- Low2017 Lowke, D; Gehlen, C. *The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction*. Cement and Concrete Research. 2017, **95**, 195–204.

- Lud2006 Ludwig, H-M; Neumann, T. *Zur Wechselwirkung von Zementen mit der neuen Fließmittelgeneration auf PCE-Basis*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 16. Internationale Baustofftagung (Weimar 20.–23.09.2006). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2006.
- Mag2003 Magarotto, R; Torresan, I; Zeminian, N. *Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete*. In: Grieve, G; Owens, G (Hrsg.). 11th International Congress on the Chemistry of Cement (Durban 11.–16.05.2003). Proceedings. Halfway House: Cement and Concrete Institute, 2003,14.
- Mag2009 Magarotto, R. *Interaction of cement with modern concrete admixtures*. In: Verein Deutscher Zementwerke e. V., VDZ (Hrsg.). Process Technology of Cement Manufacturing: 6th International VDZ Congress 2009 (Düsseldorf 30.09.–02.10.2009). Düsseldorf: Verl. Bau + Technik, 2009, 108–110.
- Mag2011 Magarotto, R et al. *Polycarboxylate superplasticizers to ensure workability retention and durability*. In: Palomo, A; Zaragoza, A; López Agüí, JC (Hrsg.). 13th International Congress on the Chemistry of Cement (Madrid 03.–08.07.2011). Abstracts and Proceedings. Madrid, 2011, 7.
- Man2015 Mantellato, S; Palacios, M; Flatt, RJ. *Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements*. Cement and Concrete Research. 2015, **67**, 286–291.
- Man2016 Mantellato, S; Palacios, M; Flatt, RJ. *Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite*. Cement and Concrete Research. 2016, **86**, 20–28.
- Man2019 Mantellato, S; Palacios, M; Flatt, RJ. *Relating early hydration, specific surface and flow loss of cement pastes*. Materials and Structures. 2019, **52**(5), 17.
- Mar2017 Marchon, D et al. *Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tricalcium silicate reactivity: Towards molecular design*. American Ceramic Society: Journal. 2017, **100**(3), 817–841.
- Maz2013 Mazanec, OJ. *Charakterisierung der Mischzeit und des rheologischen Verhaltens ultrahochfester Betone unter Einbeziehung interpartikulärer Wechselwirkungen*. Dissertation. München: TU München. 2013, 39–50.
- Mik2008 Mikanovic, N; Jolicoeur, C. *Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes*. Cement and Concrete Research. 2008, **38**(7), 907–919.
- Mol2000 Mollah, MYA; Adams, WJ. *A review of cement – superplasticizer interactions and their models*. Advances in Cement Research. 2000, **12**(4), 153–161.
- Mor2011 Moratti, F et al. *Influence of polycarboxylate side chains length on cement hydration and strengths development*. In: Palomo, A; Zaragoza, A; López Agüí, JC (Hrsg.). 13th International Congress on the Chemistry of Cement (Madrid 03.–08.07.2011). Abstracts and Proceedings. Madrid, 2011, 7.
- Mül1996 Müller, RH. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996, 24–69;100–104;162–168.
- Nac1998 Nachbaur, L et al. *Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration*. Journal of Colloid and Interface Science. 1998, **202**(2), 261–268.
- Näg1985 Nägele, E. *The zeta-potential of cement*. Cement and Concrete Research. 1985, **15**(3), 453–462.
- Näg1986 Nägele, E. *The zeta-potential of cement: Part II: Effect of pH-value*. Cement and Concrete Research. 1986, **16**(6), 853–863.
- Näg1987a Nägele, E. *The zeta-potential of cement: Part III: The non-equilibrium double layer on cement*. Cement and Concrete Research. 1987, **17**(4), 573–580.
- Nag1987b Nägele, E; Schneider, U. *The zeta-potential of cement: Part IV: Effect of simple salts*. Cement and Concrete Research. 1987, **17**(6), 977–982.
- Näg1988 Nägele, E; Schneider, U. *The zeta-potential of cement: Part V: Effect of surfactants*. Cement and Concrete Research. 1988, **18**(2), 257–264.

- Näg1989 Nägele, E; Schneider, U. *The zeta-potential of blast furnace slag and fly ash*. Cement and Concrete Research. 1989, **19**(5), 811–820.
- Naw2006 Nawa, T. *Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate-based superplasticizer*. Journal of Advanced Concrete Technology. 2006, **4**(2), 225–232.
- Neu2009 Neumann, T; Schmitt, D; Leitner, H. *Wechselwirkungen zwischen Portlandkompositementen und Polycarboxylatethern*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 17. Internationale Baustofftagung (Weimar 23.–26.09.2009). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2009, 1-0375–1-0380.
- Ng2012 Ng, S; Plank, J. *Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2012, **42**(6), 847–854.
- Odl1972 Odler, I. *Die spezifische Oberfläche des abgebundenen Portlandzements*. Tonindustrie-Zeitung und keramische Rundschau. 1972, **96**(9), 271–273.
- Odl1982 Odler, I; Stassinopoulos, EN. *Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten*. Tonindustrie-Zeitung – TIZ-Fachberichte. 1982, **106**(6), 394–401.
- Odl1998 Odler, I. *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*. In: Hewlett, P. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4. Aufl. Amsterdam: Elsevier, 1998, 263–271
- Oey2015 Oey, T et al. *The filler effect: The influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates*. In: China Building Materials Academy (Hrsg.). 14th International Congress on the Chemistry of Cement (Beijing 13.–16.10.2015). Beijing, 2015.
- Oht1997 Ohta, A; Sugiyama, T; Tanaka, Y. *Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Fifth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Rome 07.–10.10.1997). Proceedings. Detroit, Mi: American Concrete Institute, ACI, 1997 (ACI Publication SP 173), 359–378.
- Oht2000 Ohta, A; Sugiyama, T; Uomoto, T. *Study of dispersing effects of polycarboxylate-based dispersant on fine particle*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Sixth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Nizza 10.–13.10.2000). Proceedings. Detroit, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2000 (ACI Publication SP 195), 211–227.
- Ouy2017 Ouyang, X et al. *Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C–S–H on fillers*. Cement and Concrete Research. 2017, **100**, 275–283.
- Pal2009 Palacios, M et al. *Compatibility of PC superplasticizers with slag-blended cements*. In: Holland, TC; Gupta, P; Malhotra, VM (Hrsg.). Ninth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures (Sevilla 12.–15.10.2009). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2009 (ACI Publication SP 262), 97–112.
- Pal2016 Palm, S et al. *Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete*. Construction and Building Materials. 2016, **119**, 308–318.
- Pic2015 Pickelmann, J et al. *A <sup>13</sup>C NMR Spectroscopic Study on the Reparation of Acid and Ester Groups in MPEG Type PCEs Prepared via Radical Copolymerization and Grafting Techniques*. In: Malhotra, VM; Gupta, PR; Holland, TC (Hrsg.). Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Ottawa 12.–15.07.2015). Supplementary Papers. American Concrete Institute, ACI, 2015 (ACI Publication SP 302), 25–37.
- Pla2003 Plank, J et al. *Neues zur Wirkungsweise von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 15. Internationale Baustofftagung (Weimar 24.–27.09.2003). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2003, 1-1393–1-1408.
- Pla2005 Plank, J et al. *Kolloidchemische Untersuchungen zum sterischen Effekt von Polycarboxylat-Fließmitteln*. Cement International. 2005, **3**(2), 101–110.



- Pla2006 Plank, J et al. *Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 16. Internationale Baustofftagung (Weimar 20.–23.09.2006). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2006, 1-579–1-598.
- Pla2007 Plank, J; Hirsch, C. *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*. Cement and Concrete Research. 2007, **37**(4), 537–542.
- Pla2008a Plank, J. *Neue Erkenntnisse zu Wirkmechanismen bauchemischer Zusatzmittel im Zement*. In: HeidelbergCement (Hrsg.). 3. HeidelbergCement Bauchemie-Tage (Münster 03.-04.04.2008). Münster, 2008, 54.
- Pla2008b Plank, J et al. *Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains*. Cement and Concrete Research. 2008, **38**(10), 1210–1216.
- Pla2009 Plank, J; Sachsenhauser, B. *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*. Cement and Concrete Research. 2009, **39**(1), 1–5.
- Pla2010a Plank, J; Sachsenhauser, B; Reese, J de. *Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2010, **40**(5), 699–709.
- Pla2010b Plank, J et al. *Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C<sub>3</sub>A hydrate phases and the role of sulfate present in cement*. Cement and Concrete Research. 2010, **40**(1), 45–57.
- Pla2012 Plank, J. *Zusatzmittel*. In: Zilch, K et al. (Hrsg.). Handbuch für Bauingenieure: Technik, Organisation und Wirtschaftlichkeit. 2., aktual. Aufl., Berlin: Springer, 2012, 182–198.
- Pla2015 Plank, J et al. *Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability*. Cement and Concrete Research. 2015, **78 A**, 81–99.
- Pla2016 Plank, J et al. *Microstructural analysis of isoprenol ether-based polycarboxylates and the impact of structural motifs on the dispersing effectiveness*. Cement and Concrete Research. 2016, **84**, 20–29.
- Pou2012 Pourchet, S et al. *Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviours of PCP in presence of sulfate*. Cement and Concrete Research. 2012, **42**(2), 431–439.
- Reg2009 Regnaud, L et al. *Interactions between comb-type superplasticizers and slag cement pastes*. In: Holland, TC; Gupta, P; Malhotra, VM (Hrsg.). Ninth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures (Sevilla 12.–15.10.2009). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2009 (ACI Publication SP 262), 139–151.
- Ric2002 Rickert, J. *Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement: Teil 1; Teil 2*. Beton. 2002/2002, **52/52**(2/3), 103–108/159–164.
- Ric2005 Rickert, J; Thielen, G. *Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphorsäure auf die Hydratation von Klinker und Zement: Teil 1; Teil 2*. Beton. 2005/2005, **55/55**(10/11), 515–521/575–578.
- Ric2009 Rickert, J. *Einfluss von Fließmitteln auf das Zeta-Potential und die Rheologie von Zementleimen*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 17. Internationale Baustofftagung (Weimar 23.–26.09.2009). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2009, 1-0341–1-0346.
- Ric2010 Rickert, J. *Discolorations of fair faced concrete: Influence of sedimentation*. In: Lohaus, L; Oesterheld, R (Hrsg.). Betonfachtagung Nord – Sichtbeton. Hannover: Univ. Hannover: Institut für Baustoffe; BetonMarketing Nord, 2010 (Berichte aus dem Institut für Baustoffe, Sonderheft), 39–53.
- Rou2010 Roussel, N et al. *Steady State flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art*. Cement and Concrete Research. 2010, **40**(1), 77–84
- Rou2012 Roussel, N et al. *The origins of thixotropy of fresh cement pastes*. Cement and Concrete Research. 2012, **42**(1), 148–157.
- Sac2008 Sachsenhauser, B; Plank, J. *Thermodynamische Untersuchungen zur Adsorption von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln an Kalksteinmehl*. In: Gesellschaft Deutscher Che-

- miker, GDCh; Fachgruppe Bauchemie (Hrsg.). Von einander lernen – Innovationen in Bauchemie und Lackchemie (Koblenz 22.–24.09.2008). Frankfurt/M: GDCh, 2008 (GDCh-Monographie Bd. 39), 373–384.
- Sac2009 Sachsenhauser, B. *Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Alpha-Allyl-Omega-methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit CaCO<sub>3</sub> und Portlandzement*. Dissertation. München: TU München, 2009, 31f.;47f.+80+82;59+79.
- Sak2003 Sakai, E et al. *Influence of molecular structure of comb-type superplasticizers and inorganic electrolytes on the dispersion mechanisms of limestone powder*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Seventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Berlin 20.–23.10.2003). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), 381–392.
- Sak2006 Sakai, E; Ishida, A; Ohta, A. *New trends in the development of chemical admixtures in Japan*. Journal of Advanced Concrete Technology. 2006, **4**(2), 211–223.
- Sal2012 Salbach, U; Dimmig-Osburg, A. *Elektroakustische Bestimmung des Zetapotentials disperser Stoffe – Aspekte der Methode*. In: Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh; Fachgruppe Bauchemie (Hrsg.). Tagung Bauchemie (Dübendorf 11.–12.10.2012). Vorträge und Poster. Frankfurt/M: GDCh, 2012 (GDCh-Monographie Bd. 45), 266–271.
- Sas2011 Sasabe, T et al. *Adsorption mechanism of superplasticizer on high volume blast furnace slag cement*. Cement Science and Concrete Technology. 2011, **65**, 27–32.
- Sch2006 Schober, I; Flatt, R.J. *Optimizing Polycarboxylate Polymers*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Eight International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Sorrent 29.10.–01.11.2006). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2006 (ACI Publication SP 239), 169–184.
- Sch2010 Schröter, N; Fischer, P. *Entwicklungen und Trends bei Betonzusatzmitteln: Vom Dreistoff- zum Mehrstoffsystem*. Beton. 2010, **60**(6), 226–231.
- Sch2011 Schober, I; Zimmermann, J. *Organische Zusatzmittel in der Bauchemie am Beispiel von Betonverflüssigern*. Die Aktuelle-Wochenschau der GDCh – Bauen und Chemie 35/2011.
- Sch2012 Schröfl, C; Gruber, M; Plank, J. *Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)*. Cement and Concrete Research. 2012, **42**(11), 1401–1408.
- Sch2017 Schöler, A et al. *Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study*. Cement and Concrete Research. 2017, **93**, 71–82.
- Sch2018 Schönlein, M; Plank, J. *A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofoils*. Cement and Concrete Research. 2018, **106**, 33–39.
- Scr2011 Scrivener, KL; Nonat, A. *Hydration of cementitious materials, present and future*. Cement and Concrete Research. 2011, **41**(7), 651–665.
- Scr2015 Scrivener, KL; Juilland, P; Monteiro, PJ. *Advances in understanding hydration of Portland cement*. Cement and Concrete Research. 2015, **78 A**, 38–56.
- Scr2019 Scrivener, KL et al. *Advances in understanding cement hydration mechanisms*. Cement and Concrete Research. 2019, **124**, 105823.
- Shi2002 Shi, J. *Steric Stabilization*. Literature Review. Ohio State University Department of Materials Science & Engineering, 2002.
- Spa1995a Spanka, G; Grube, H; Thielen, G. *Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel*. Beton. 1995/1995, **45/45**(11/12), 802–808/876–881.
- Spa1995b Spanka, G; Thielen, G. *Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten*. Beton. 1995, **45**(5), 320–327.
- Spa2000 Spanka, G. *Zusatzmittel steuern Betoneigenschaften*. In: Bundesverband der Deutschen Transportbetonindustrie, BTB (Hrsg.). Praxis Transportbeton (Bremen 2000). Tagungsband und Leitfaden. Baden-Baden: Stein-Verl., 2000, 40–46.

- Spi1978 Spierings, GA; Stein, HN. *Electrokinetic properties of calcium aluminate hydrates*. Colloid and Polymer Sciences. 1978, **256**(4), 369–374.
- Spi1979 Spierings, GA; Stein, HN. *The coagulation of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  in aqueous electrolyte solutions*. Colloid and Polymer Sciences. 1979, **257**(2), 171–177.
- Spr1991 Sprung, S; Siebel, E. *Beurteilung der Eignung von Kalkstein zur Herstellung von Portlandkalksteinzement (PKZ)*. Zement-Kalk-Gips. 1991, **44**(1), 1–11.
- Sta2001 Stark, J; Möser, B; Eckart, A. *Neue Ansätze zur Zementhydratation: Teil 1; Teil 2*. Zement-Kalk-Gips. 2001/2001, **54/54**(1/2), 52–60/114–119.
- Sta2003 Stark, J; Möser, B; Bellmann, F. *Ein neues Modell der Zementhydratation*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 15. Internationale Baustofftagung (Weimar 24.–27.09.2003). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2003, 1-0015–1-0031.
- Sta2007 Stark, J; Möser, B; Bellmann, F. *Nucleation and growth of C-S-H phases on mineral admixtures*. In: Grosse, CU (Hrsg.). Advances in construction materials. Berlin: Springer, 2007, 531–538.
- Sug2003 Sugiyama, T; Ohta, A; Uomoto, T. *The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers*. In: Grieve, G; Owens, G (Hrsg.). 11th International Congress on the Chemistry of Cement (Durban 11.–16.05.2003). Proceedings. Halfway House: Cement and Concrete Institute, 2003, 9.
- Tag1993 Tagnit-Hamou, A; Aïtcin, P-C. *Cement and superplasticizer compatibility*. World Cement. 1993, **24**(8), 38–42.
- Tam2015 Tamaki, S et al. *Properties of a New Type of Polycarboxylate Admixture for Concrete Using High Volume Blast Furnace Slag Cement*. In: Malhotra, VM; Gupta, PR; Holland, TC (Hrsg.). Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Ottawa 12.–15.07.2015). Supplementary Papers. American Concrete Institute, ACI, 2015 (ACI Publication SP 302), 113–124.
- Tor2000 Torresan, I; Magarotto, R; Zeminian, N. *Interaction Between Superplasticizers and Limestone Blended Cements*. In: Malhotra, VM (Hrsg.). Sixth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Nizza 10.–13.10.2000). Supplementary Papers. Detroit, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2000 (ACI Publication SP 195), 229–248.
- Uch1997 Uchikawa, H; Hanehara, S; Sawaki, D. *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*. Cement and Concrete Research. 1997, **27**(1), 37–50.
- Uns2018 Unseld, J; Wolter, A. *Analyse von Kompositzement*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 20. Internationale Baustofftagung (Weimar 12.–14.09.2018). Tagungsbericht. Weimar, 2018, 640–648.
- VDZ2022 Verein Deutscher Zementwerke e. V., VDZ (Hrsg.). *Zahlen und Daten 2022: Zementindustrie in Deutschland; Stand Oktober 2022*. Berlin: VDZ, 2022.
- Via2001 Viallis-Terrisse, H; Nonat, A; Petit, J-C. *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*. Journal of Colloid and Interface Science. 2001, **244**, 58–65.
- Vol2016 Vollpracht, A et al. *The pore solution of blended cements: a review*. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 2016, **49**(8), 3341–3367.
- Wei1977 Weigl, J. *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge*. Weinheim: Verl. Chemie, 1977, 9–20.
- Wet2015 Wetzel, A; Arend, J. *Adsorbance of superplasticizers on concrete additives: microstructural in-situ experiments*. In: Copuroglu, O (Hrsg.). Proceedings of the 15th Euroseminar on microscopy applied to building materials (Delft 17.–19.06.2015). Delft, 2015, 249–253.
- Win2003 Winnefeld, F et al. *Einfluss verschiedener Sulfatträger auf die Hydratation von Portlandzement*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 15. Internationale Baustofftagung (Weimar 24.–27.09.2003). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2003, 1-0447–1-0456.

- Win2007 Winnefeld, F et al. *Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems*. Cement and Concrete Composites. 2007, **29**(4), 251–262.
- Wis1963 Wischers, G. *Einfluß der Zusammensetzung des Betons auf seine Frühfestigkeit*. Beton. 1963, **13**(9), 427–432.
- Wol2009 Wolter, A. *Multikomposit-Zemente*. In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). In: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.). 17. Internationale Baustofftagung (Weimar 23.–26.09.2009). Tagungsbericht Bd. 1. Weimar, 2009, 1-0069–1-0073.
- Yam2000 Yamada, K et al. *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*. Cement and Concrete Research. 2000, **30**(2), 197–207.
- Yam2001a Yamada, K; Hanehara, S. *Interaction mechanism of cement and superplasticizers: The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase*. Concrete Science and Engineering. 2001, **3**(11), 135–145.
- Yam2001b Yamada, K; Hanehara, S; Honma, K. *Working Mechanisms of the Effects of Initial Hydration Reactivity of Cement on the Performance of Polycarboxylate-type Superplasticizers*. Journal of Research of the Taiheiyo Cement Corporation. 2001, **141**, 3–13.
- Yam2001c Yamada, K; Ogawa, S; Hanehara, S. *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. Cement and Concrete Research. 2001, **31**(3), 375–383.
- Yam2002 Yamada, K; Hanehara, S. *Incompatibility between cement and superplasticizer and the prevention method*. In: Fédération Internationale du Béton, fib (Hrsg.). The first fib Congress 2002: CD B session 5 – session 7 (Osaka 13.–19.02.2002). Lausanne: fib, 2002, 10.
- Yam2011 Yamada, K. *Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers*. Cement and Concrete Research. 2011, **41**(7), 793–798.
- Yos1997 Yoshioka, K et al. *Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers of Concrete*. American Ceramic Society: Journal. 1997, **80**(10), 2667–2771.
- Yos2002 Yoshioka, K et al. *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*. Cement and Concrete Research. 2002, **32**(10), 1507–1513.
- Zem2011 Zeminian, N; Magarotto, R; Tucci, I. *Effect of the molecular weight of PCE-based superplasticizers on their interaction with different cements*. In: Palomo, A; Zaragoza, A; López Agüí, JC (Hrsg.). 13th International Congress on the Chemistry of Cement (Madrid 03.–08.07.2011). Abstracts and Proceedings. Madrid, 2011, 7.
- Zho2019 Zhou, Y et al. *Modification of poly(ethylene glycol) on the microstructure and mechanical properties of calcium silicate hydrates*. Cement and Concrete Research. 2019, **115**, 20–30.
- Zim2009 Zimmermann, J et al. *Effect of polymer structure on the sulfate-polycarboxylate competition*. In: Holland, TC; Gupta, P; Malhotra, VM (Hrsg.). Ninth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures (Sevilla 12.–15.10.2009). Supplementary Papers. Farmington Hills, Mi: American Concrete Institute, ACI, 2009 (ACI Publication SP 262), 165–175.
- Zin2008a Zingg, A et al. *The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes: New insight by cryo-microscopy*. Cement and Concrete Research. 2008, **38**(4), 522–529.
- Zin2008b Zingg, A. *Cement-superplasticizer interaction: link between macroscopic phenomena and microstructural data of the early cement hydration*. Dissertation. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, ETH, 2008, 72–92.
- Zin2009 Zingg, A et al. *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C<sub>3</sub>A amounts*. Cement and Concrete Composites. 2009, **31**(3), 153–162.

# Anhang

## A Tabellen

**Tabelle A-1** Für die Analysen angewendete Normen und Methoden sowie deren Bezeichnungen

<b>Norm/Methode</b>	<b>Bezeichnung</b>
DIN 1045-2	DIN <b>1045-2</b> . <i>Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität</i>
DIN EN 196-1	DIN EN <b>196-1</b> . <i>Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Bestimmung der Festigkeit</i> ; Deutsche Fassung EN 196-1
DIN EN 196-2	DIN EN <b>196-2</b> . <i>Prüfverfahren von Zement: Teil 2: Chemische Analyse von Zement</i> ; Deutsche Fassung EN 196-2
DIN EN 196-3	DIN EN <b>196-3</b> . <i>Prüfverfahren für Zement: Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit</i> ; Deutsche Fassung EN 196-3
DIN EN 196-6	DIN EN <b>196-6</b> . <i>Prüfverfahren für Zement: Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit</i> ; Deutsche Fassung EN 196-6
DIN EN 206	DIN EN <b>206</b> . <i>Beton: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität</i> ; Deutsche Fassung EN 206
DIN EN 480-1	DIN EN <b>480-1</b> . <i>Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren: Teil 1: Referenzbeton und Referenzmörtel für Prüfungen</i> ; Deutsche Fassung EN 480-1
DIN EN 480-6	DIN EN <b>480-6</b> . <i>Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren: Teil 6: Infrarot-Untersuchung</i> ; Deutsche Fassung EN 480-6
DIN EN 480-8	DIN EN <b>480-8</b> . <i>Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren: Teil 8: Bestimmung des Feststoffgehalts</i> ; Deutsche Fassung EN 480-8
DIN EN 933-9	DIN EN <b>933-9</b> . <i>Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen: Teil 9: Beurteilung von Feinanteilen – Methylenblau-Verfahren</i> ; Deutsche Fassung EN 933-9
DIN EN 934-2	DIN EN <b>934-2</b> . <i>Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel: Teil 2: Betonzusatzmittel; Begriffe, Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung</i> ; Deutsche Fassung EN 934-2
DIN EN 1015-3	DIN EN <b>1015-3</b> . <i>Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk: Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreitmaß)</i> ; Deutsche Fassung EN 1015-3
DIN EN 1484	DIN EN <b>1484</b> . <i>Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs und des gelösten organischen Kohlenstoffs</i> ; Deutsche Fassung EN 1484
DIN EN 12350-5	DIN EN <b>12350-5</b> . <i>Prüfung von Frischbeton: Teil 5: Ausbreitmaß</i> ; Deutsche Fassung EN 12350-5
DIN EN 12350-6	DIN EN <b>12350-6</b> . <i>Prüfung von Frischbeton: Teil 6: Frischbetonrohddichte</i> ; Deutsche Fassung EN 12350-6
DIN EN 12350-7	DIN EN <b>12350-7</b> . <i>Prüfung von Frischbeton: Teil 7: Luftgehalte – Druckverfahren</i> ; Deutsche Fassung EN 12350-7
DIN EN 12350-8	DIN EN <b>12350-8</b> . <i>Prüfung von Frischbeton: Teil 8: Selbstverdichtender Beton; Setzfließversuch</i> ; Deutsche Fassung EN 12350-8
DIN EN 12390-2	DIN EN <b>12390-2</b> . <i>Prüfung von Festbeton: Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen</i> ; Deutsche Fassung EN 12390-2
DIN EN 12390-3	DIN EN <b>12390-3</b> . <i>Prüfung von Festbeton: Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern</i> ; Deutsche Fassung EN 12390-3
DIN EN 12390-7	DIN EN <b>12390-7</b> . <i>Prüfung von Festbeton: Teil 7: Rohddichte von Festbeton</i> ; Deutsche Fassung EN 12390-7
DIN EN 12620	DIN EN <b>12620</b> . <i>Gesteinskörnungen für Beton</i> ; Deutsche Fassung EN 12620
DIN EN 13639	DIN EN <b>13639</b> . <i>Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in Kalkstein</i> ; Deutsche Fassung EN 13639
DIN ISO 9277	DIN ISO <b>9277</b> . <i>Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren</i> ; Deutsche Fassung ISO 9277

Norm/Methode	Bezeichnung
ISO 758	ISO <b>758</b> . <i>Liquid chemical products for industrial use: Determination of density at 20 °C</i>
ISO 4316	ISO <b>4316</b> . <i>Surface active agents – Determination of pH of aqueous solutions – Potentiometric method</i>
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (N <sub>2</sub> , 30 K/min, 25 bis 600 °C)
GPC <sup>1)</sup>	Gelpermeationschromatografie
RBA/RV	Röntgenbeugungsanalyse (Kupfer-Röhre, 5 bis 80° (2Theta)) mit quantitativer Auswertung mittels Rietveld-Methode
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse gemäß DIN EN <b>196-2</b> (Kapitel 5)

<sup>1)</sup> Gelpermeationschromatografie (am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München durchgeführt)

**Tabelle A-2** Angaben zu den Fließmitteln sowie chemische und physikalische Kennwerte

Parameter	Methode	Einheit	PCE11	PCE13	PCE21	PCE22	PNS
Bereich <sup>1)</sup>	Datenblatt	–	TB <sup>2)</sup>	FTB <sup>3)</sup>	TB <sup>2)</sup>	FTB <sup>3)</sup>	(TB <sup>2)</sup> )
Dosis <sup>4)</sup>	Datenblatt	M.-% v. z	0,2–3,0	0,1–1,6	0,2–2,5	0,2–2,6	0,1–3,6
Wirkstoff	EN 480-6	–	PCE <sup>5)</sup>	PCE <sup>5)</sup>	PCE <sup>5)</sup>	PCE <sup>5)</sup>	PNS <sup>6)</sup>
Dichte	ISO 758	g/cm <sup>3</sup>	1,066	1,040	1,040	1,062	1,189
pH-Wert	ISO 4316	–	6,2	6,3	4,2	4,5	6,7
Feststoff	EN 480-8	M.-%	30,3	35,1	19,9	29,0	39,9
TOC	EN 1484	g/L	179	189	113	185	231
M <sub>w</sub> <sup>7)</sup>	GPC	u	81 000	107 100	34 300	95 000	n. b.
M <sub>n</sub> <sup>8)</sup>	GPC	u	22 000	37 150	14 900	41 000	n. b.
PDI <sup>9)</sup>	berechnet	–	3,7	2,9	2,3	2,3	n. b.
R <sub>h</sub> <sup>10)</sup>	GPC	nm	6,7	10,5	5,3	6,5	n. b.
R <sub>G</sub> <sup>11)</sup>	GPC	nm	27,2	20,6	n. b.	16,5	n. b.

<sup>1)</sup> Anwendungsbereich lt. Produktdatenblatt; <sup>2)</sup> Transportbeton; <sup>3)</sup> Fertigteilebeton; <sup>4)</sup> empfohlener Dosierbereich lt. Produktdatenblatt; <sup>5)</sup> Polycarboxylatether; <sup>6)</sup> Polynaphthalinsulfonat; <sup>7)</sup> Mittelwert der molekularen Masse; <sup>8)</sup> Zahlenmittel der molekularen Masse; <sup>9)</sup> Polydispersitätsindex: M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; <sup>10)</sup> hydrodynamischer Radius; <sup>11)</sup> Gyrationradius; n. b.: nicht bestimmt

**Tabelle A-3** Chemisch-mineralogische Zusammensetzung, granulometrische Eigenschaften und mechanisch-physikalische Kennwerte von PZ

Parameter	Methode	Einheit	PZ	Parameter	Methode	Einheit	PZ
CO <sub>2</sub>	950 °C/IR	M.-%	1,88	Alit	RBA/RV	M.-%	61,7
H <sub>2</sub> O	950 °C/IR	M.-%	0,55	Belit	RBA/RV	M.-%	12,7
SiO <sub>2</sub>	RFA	M.-%	20,48	Aluminat <sub>k</sub> <sup>8)</sup>	RBA/RV	M.-%	10,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	M.-%	5,87	Aluminat <sub>o</sub> <sup>9)</sup>	RBA/RV	M.-%	1,8
TiO <sub>2</sub>	RFA	M.-%	0,29	Ferrit	RBA/RV	M.-%	3,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RFA	M.-%	0,12	Freikalk	RBA/RV	M.-%	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	M.-%	1,99	Portlandit	DSC	M.-%	0,7
MnO	RFA	M.-%	0,10	Periklas	RBA/RV	M.-%	0,2
MgO	RFA	M.-%	1,00	Quarz	RBA/RV	M.-%	< 0,5
CaO	RFA	M.-%	64,93	Arkanit	RBA/RV	M.-%	0,7
SO <sub>3</sub>	RFA	M.-%	2,56	Aphtithalit	RBA/RV	M.-%	0,9
K <sub>2</sub> O	RFA	M.-%	0,91	Gips	DSC	M.-%	1,6
Na <sub>2</sub> O	RFA	M.-%	0,15	Bassanit	DSC	M.-%	2,0
Na <sub>2</sub> O-Äq.	RFA	M.-%	0,75	Anhydrit	RBA/RV	M.-%	0,9
KSt <sup>1)</sup>	berechnet	%	97,7	Calcit	RBA/RV	M.-%	4,0
SM <sup>2)</sup>	berechnet	–	2,6	WA <sup>10)</sup>	EN 196-3	M.-%	27,5
TM <sup>3)</sup>	berechnet	–	3,0	EB <sup>11)</sup>	EN 196-3	min	155

Parameter	Methode	Einheit	PZ	Parameter	Methode	Einheit	PZ
Reindichte	EN 196-6	g/cm <sup>3</sup>	3,10	2-d-DF <sup>12)</sup>	EN 196-1	MPa	32
Blaine <sup>4)</sup>	EN 196-6	cm <sup>2</sup> /g	3 650	7-d-DF <sup>13)</sup>	EN 196-1	MPa	50
x' <sup>5)</sup>	berechnet	µm	19,94	28-d-DF <sup>14)</sup>	EN 196-1	MPa	59
n' <sup>6)</sup>	berechnet	–	0,85				
BET <sup>7)</sup>	ISO 9277	cm <sup>2</sup> /g	12 478				

<sup>1</sup> Kalkstandard III; <sup>2</sup> Silikatmodul; <sup>3</sup> Tonerdemodul; <sup>4</sup> Mahlfineinheit nach Blaine; <sup>5</sup> u. <sup>6</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Funktion; <sup>7</sup> spezifische Oberfläche nach BET (N<sub>2</sub>); <sup>8</sup> kubische Modifikation; <sup>9</sup> orthorhombische Modifikation; <sup>10</sup> Wasseranspruch; <sup>11</sup> Erstarrungsbeginn; <sup>12</sup> bis <sup>14</sup> Druckfestigkeit (DF) nach 2, 7 oder 28 Tagen (d); –: nicht bestimmt

**Tabelle A-4** Chemisch-mineralogische Zusammensetzungen, granulometrische Eigenschaften und physikalische Kennwerte der Hüttensandmehle

Parameter	Methode	Einheit	S21	S22	S1
CO <sub>2</sub>	950 °C/IR	M.-%	0,14	0,17	0,99
H <sub>2</sub> O	950 °C/IR	M.-%	0,17	0,21	0,59
SiO <sub>2</sub>	RFA	M.-%	36,07	35,91	35,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	M.-%	11,09	10,76	11,75
TiO <sub>2</sub>	RFA	M.-%	0,58	0,59	0,98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RFA	M.-%	0,01	0,01	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	M.-%	0,50	0,51	0,32
MnO	RFA	M.-%	0,21	0,21	0,40
MgO	RFA	M.-%	7,69	7,69	7,37
CaO	RFA	M.-%	42,33	42,88	41,25
SO <sub>3</sub>	RFA	M.-%	0,03	0,02	0,26
K <sub>2</sub> O	RFA	M.-%	0,48	0,45	0,43
Na <sub>2</sub> O	RFA	M.-%	0,34	0,33	0,26
Na <sub>2</sub> O-Äq.	RFA	M.-%	0,65	0,62	0,54
Sulfid	EN 196-2	M.-%	0,75	0,73	1,15
Glasgehalt	[Dri1994]	%	97	96	89
Calcit	RBA/RV	M.-%	Spuren	n. b.	2
Quarz	RBA/RV	M.-%	–	n. b.	rd. 0,5
Gehlenit	RBA/RV	M.-%	Spuren	n. b.	Spuren
Rutil	RBA/RV	M.-%	–	n. b.	Spuren
Reindichte	EN 196-6	g/cm <sup>3</sup>	2,91	2,91	2,87
Blaine <sup>1)</sup>	EN 196-6	cm <sup>2</sup> /g	2 945	3 570	3 565
x' <sup>2)</sup>	berechnet	µm	23,22	18,63	23,11
n' <sup>3)</sup>	berechnet	–	0,84	0,82	0,90
BET <sup>4)</sup>	ISO 9277	cm <sup>2</sup> /g	6 030	7 150	12 030
WA <sup>5)</sup>	EN 196-3	M.-%	27,0	26,5	31,0

<sup>1</sup> Mahlfineinheit nach Blaine; <sup>2</sup> u. <sup>3</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Funktion; <sup>4</sup> spezifische Oberfläche nach BET (N<sub>2</sub>); <sup>5</sup> Wasseranspruch; n. b.: nicht bestimmt; –: nicht bestimmbar

**Tabelle A-5** Chemisch-mineralogische Zusammensetzungen, granulometrische Eigenschaften und physikalische Kennwerte der Kalksteinmehle

Parameter	Methode	Einheit	LL11	LL12	LL3
CO <sub>2</sub>	950 °C/IR	M.-%	43,57	43,55	37,26
H <sub>2</sub> O	950 °C/IR	M.-%	0,14	0,14	0,80
TOC	EN 13639	M.-%	0,02	0,02	0,10
SiO <sub>2</sub>	RFA	M.-%	0,94	1,03	7,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	M.-%	0,21	0,22	2,41
TiO <sub>2</sub>	RFA	M.-%	0,02	0,02	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RFA	M.-%	0,01	0,00	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	M.-%	0,17	0,17	0,99
MnO	RFA	M.-%	0,04	0,04	0,02
MgO	RFA	M.-%	0,51	0,53	1,35
CaO	RFA	M.-%	54,23	54,41	47,63
SO <sub>3</sub>	RFA	M.-%	0,03	0,05	0,69
K <sub>2</sub> O	RFA	M.-%	0,05	0,05	0,80
Na <sub>2</sub> O	RFA	M.-%	0,02	0,02	0,10
Na <sub>2</sub> O-Äq.	RFA	M.-%	0,05	0,05	0,63
Chlorid	EN 196-2	M.-%	n. b.	0,006	0,103
MBW <sup>1)</sup>	EN 933-9	g/100 g	0,07	0,03	0,61
CaCO <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	berechnet	M.-%	96,8	97,1	85,0
Calcit	RBA/RV	M.-%	n. b.	96–98	85–90
Dolomit	RBA/RV	M.-%	n. b.	rd. 1	rd. 2
Quarz	RBA/RV	M.-%	n. b.	rd. 1	3–4
Muskovit/Illit	RBA/RV	M.-%	n. b.	Spuren	rd. 3
Chlorit	RBA/RV	M.-%	n. b.	–	rd. 1
Feldspat	RBA/RV	M.-%	n. b.	–	< 2
Hämatit	RBA/RV	M.-%	n. b.	–	< 0,5
Ankerit	RBA/RV	M.-%	n. b.	–	Spuren
Reindichte	EN 196-6	g/cm <sup>3</sup>	2,72	2,72	2,70
Blaine <sup>3)</sup>	EN 196-6	cm <sup>2</sup> /g	3 175	3 980	4 100
x' <sup>4)</sup>	berechnet	µm	24,82	18,41	16,78
n' <sup>5)</sup>	berechnet	–	0,82	0,80	0,89
BET <sup>6)</sup>	ISO 9277	cm <sup>2</sup> /g	7 389	9 662	68 101
WA <sup>7)</sup>	EN 196-3	M.-%	23,5	24,0	29,0

<sup>1)</sup> Methyleneblau-Wert; <sup>2)</sup> CaCO<sub>3</sub> = 1,7848·CaO; <sup>3)</sup> Mahlfineinheit nach Blaine; <sup>4)</sup> u. <sup>5)</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Funktion; <sup>6)</sup> spezifische Oberfläche nach BET (N<sub>2</sub>); <sup>7)</sup> Wasseranspruch; n. b.: nicht bestimmt; –: nicht bestimmbar



**Tabelle A-6** Granulometrische Eigenschaften sowie mechanisch-physikalische und chemische-mineralogische Kennwerte der hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zemente

Parameter	Methode	Einheit	Z35S21	Z35S22	Z35S1	Z35LL11	Z35LL12	Z35LL3
Reindichte	EN 196-6	g/cm <sup>3</sup>	3,03	3,04	3,02	2,97	2,96	2,97
Blaine <sup>1)</sup>	EN 196-6	cm <sup>2</sup> /g	3 440	3 610	3 670	3 450	3 610	3 850
x' <sup>2)</sup>	berechnet	µm	18,54	16,71	19,09	20,09	18,26	19,11
n' <sup>3)</sup>	berechnet	–	0,81	0,81	0,86	0,80	0,76	0,75
BET <sup>4)</sup>	ISO 9277	cm <sup>2</sup> /g	9 610	9 715	10 960	8 903	9 275	21 724
WA <sup>5)</sup>	EN 196-3	M.-%	27,5	27,5	32,0	27,5	27,5	29,5
EB <sup>6)</sup>	EN 196-3	min	210	200	215	190	165	210
2-d-DF <sup>7)</sup>	EN 196-1	MPa	24	24	23	19	19	20
7-d-DF <sup>8)</sup>	EN 196-1	MPa	46	48	43	33	31	31
28-d-DF <sup>9)</sup>	EN 196-1	MPa	59	64	60	37	37	38
CO <sub>2</sub>	950 °C/IR	M.-%	1,25	n. b.	n. b.	n. b.	16,01	14,10
H <sub>2</sub> O	950 °C/IR	M.-%	0,41	n. b.	n. b.	n. b.	1,18	1,15
Portlandit	DSC	M.-%	0,4	n. b.	n. b.	n. b.	0,6	0,6
Syngenit	DSC	M.-%	–	n. b.	n. b.	n. b.	–	–
Gips	DSC	M.-%	1,0	n. b.	n. b.	n. b.	1,0	1,0
Bassanit	DSC	M.-%	1,2	n. b.	n. b.	n. b.	1,2	1,2
Parameter	Methode	Einheit	Z55S21	Z80S21	Z80S22	Z80S1		
Reindichte	EN 196-6	g/cm <sup>3</sup>	3,00	2,95	2,95	2,92		
Blaine <sup>1)</sup>	EN 196-6	cm <sup>2</sup> /g	3 490	3 090	3 540	3 530		
x' <sup>2)</sup>	berechnet	µm	19,31	21,68	19,19	23,49		
n' <sup>3)</sup>	berechnet	–	0,81	0,84	0,72	0,86		
BET <sup>4)</sup>	ISO 9277	cm <sup>2</sup> /g	8 860	7 228	7 972	10 736		
WA <sup>5)</sup>	EN 196-3	M.-%	26,0	25,5	24,0	30,0		
EB <sup>6)</sup>	EN 196-3	min	185	150	240	265		
2-d-DF <sup>7)</sup>	EN 196-1	MPa	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.		
7-d-DF <sup>8)</sup>	EN 196-1	MPa	34	22	27	17		
28-d-DF <sup>9)</sup>	EN 196-1	MPa	57	46	51	35		
CO <sub>2</sub>	950 °C/IR	M.-%	0,89	0,43	n. b.	1,26		
H <sub>2</sub> O	950 °C/IR	M.-%	0,70	0,32	n. b.	0,77		
Portlandit	DSC	M.-%	0,3	0,1	n. b.	0,1		
Syngenit	DSC	M.-%	–	–	n. b.	–		
Gips	DSC	M.-%	0,7	0,5	n. b.	0,3		
Bassanit	DSC	M.-%	0,8	0,8	n. b.	0,5		

<sup>1)</sup> Mahlfineinheit nach Blaine; <sup>2)</sup> u. <sup>3)</sup> Lageparameter u. Steigungsmaß RRSB-Funktion; <sup>4)</sup> spezifische Oberfläche nach BET (N<sub>2</sub>); <sup>5)</sup> Wasseranspruch; <sup>6)</sup> Erstarrungsbeginn; <sup>7)</sup> bis <sup>9)</sup> Druckfestigkeit (DF) nach 2, 7 oder 28 Tagen (d); n. b.: nicht bestimmt; –: nicht bestimmbar

**Tabelle A-7** Ionische Zusammensetzungen, Leitfähigkeiten und TOC-Gehalte von wässrigen Lösungen abhängig von der Lagerungsdauer und den Lagerungsbedingungen

Parameter	Einheit	sofort nach Filtration	bei rd. 8 °C, dunkel nach x Wochen		bei rd. 25 °C, mit Tageslicht nach x Wochen	
			x = 1	x = 4	x = 1	x = 4
Na <sup>+</sup>	mg/L	367	362	352	364	332
K <sup>+</sup>	mg/L	4 519	4 372	4 518	4 579	4 331
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	1 301	1 226	1 256	1 204	1 306
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	6 523	6 144	5 995	6 122	5 950
Cl <sup>-</sup>	mg/L	344	360	343	376	313
LF <sup>1)</sup>	S/m	2,13	2,13	2,14	2,15	2,13
TOC	mg/L	297	271	310	278	308

<sup>1</sup> Leitfähigkeit

**Tabelle A-8** Kritische Dosis der Suspension (aus **Bild 5-15**) in M.-% v. z

Zement	PNS	PCE13 <sup>1)</sup>	PCE21 <sup>2)</sup>	PCE22 <sup>1)</sup>	PCE11 <sup>2)</sup>
PZ	0,07	0,00	0,00	0,01	0,00
Z35S21	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
Z35S22	n. b.	0,00	0,00	0,00	0,00
Z35S1	n. b.	0,01	0,01	0,02	0,00
Z55S21	0,00	n. b.	n. b.	0,00	0,00
Z80S21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Z80S22	n. b.	0,00	0,00	0,00	0,00
Z80S1	n. b.	0,01	0,01	0,02	0,01
Z35LL11	n. b.	0,00	n. b.	0,00	0,00
Z35LL12	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
Z35LL3	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00

<sup>1</sup> für Fertigteilbeton; <sup>2</sup> für Transportbeton; n. b.: nicht bestimmt

**Tabelle A-9** Dispergierbarkeit der Suspension (aus **Bild 5-15**) in N·mm·(M.-% v. z)<sup>-1</sup>

Zement	PNS	PCE13 <sup>1)</sup>	PCE21 <sup>2)</sup>	PCE22 <sup>1)</sup>	PCE11 <sup>2)</sup>
PZ	530	1 269	995	1 368	705
Z35S21	524	1 496	1 181	1 462	874
Z35S22	n. b.	1 524	1 027	1 086	868
Z35S1	n. b.	2 241	1 886	2 443	1 498
Z55S21	513	n. b.	n. b.	2 079	1 353
Z80S21	533	2 488	2 135	2 496	1 997
Z80S22	n. b.	2 541	2 287	2 541	1 950
Z80S1	n. b.	5 173	4 457	4 573	3 304
Z35LL11	n. b.	1 588	n. b.	1 645	1 484
Z35LL12	553	1 618	1 646	1 729	1 221
Z35LL3	524	1 496	1 181	1 462	874

<sup>1</sup> für Fertigteilbeton; <sup>2</sup> für Transportbeton; n. b.: nicht bestimmt

**Tabelle A-10** Maximale Fließfähigkeit der Suspension (aus **Bild 5-15**) in N·mm

Zement	PNS	PCE13 <sup>1)</sup>	PCE21 <sup>2)</sup>	PCE22 <sup>1)</sup>	PCE11 <sup>2)</sup>
PZ	30	31	24	20	26
Z35S21	24	23	16	17	24
Z35S22	n. b.	23	16	17	24
Z35S1	n. b.	30	22	18	25
Z55S21	18	n. b.	n. b.	14	14
Z80S21	17	10	9	8	10
Z80S22	n. b.	10	8	8	10
Z80S1	n. b.	23	18	20	23
Z35LL11	n. b.	21	n. b.	14	17
Z35LL12	25	21	17	14	17
Z35LL3	23	21	21	16	20

<sup>1)</sup> für Fertigteilbeton; <sup>2)</sup> für Transportbeton; n. b.: nicht bestimmt; je niedriger das Drehmoment in N·mm, umso höher die maximale Fließfähigkeit

**Tabelle A-11** Sättigungsdosis der Suspension (aus **Bild 5-15**) in M.-% v. z

Zement	PNS	PCE13 <sup>1)</sup>	PCE21 <sup>2)</sup>	PCE22 <sup>1)</sup>	PCE11 <sup>2)</sup>
PZ	0,30	0,09	0,13	0,11	0,18
Z35S21	0,29	0,09	0,11	0,10	0,12
Z35S22	n. b.	0,08	0,09	0,09	0,11
Z35S1	n. b.	0,09	0,11	0,10	0,12
Z55S21	0,16	n. b.	n. b.	0,04	0,07
Z80S21	0,13	0,03	0,03	0,03	0,04
Z80S22	n. b.	0,03	0,03	0,03	0,04
Z80S1	n. b.	0,06	0,06	0,06	0,08
Z35LL11	n. b.	0,06	n. b.	0,06	0,06
Z35LL12	0,28	0,07	0,07	0,07	0,09
Z35LL3	0,31	0,13	0,12	0,13	0,15

<sup>1)</sup> für Fertigteilbeton; <sup>2)</sup> für Transportbeton; n. b.: nicht bestimmt

**Tabelle A-12** Kennwerte der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung von PCE11 für Transportbeton und PCE22 für Fertigteilbeton auf Frischbeton und für Festbeton mit PZ zur Bestimmung der Konsistenzveränderung; Zusammensetzung je m<sup>3</sup> Frischbeton: 355 kg PZ, 180 L Wasser, 1800 kg Rheinkies sand Sieblinie A/B 16, 1,5 Vol.-% Luft; Wirkstoffdosen in M.-% v. z

Parameter	Methode	Einheit	0%FM	0,23%PCE11	0,11%PCE22
Temperatur	Thermometer	°C	22,6	22,7	22,5
Rohdichte	EN 12350-6	kg/m <sup>3</sup>	2 340	2 340	2 350
Luftgehalt	EN 12350-7	Vol.-%	1,8	1,9	1,6
Rohdichte 1 d	EN 12390-7	kg/m <sup>3</sup>	2 320	2 320	2 330
Rohdichte 2 d	EN 12390-7	kg/m <sup>3</sup>	2 340	2 330	2 340
Rohdichte 28 d	EN 12390-7	kg/m <sup>3</sup>	2 310	2 290	2 310
1-d-DF <sup>1)</sup>	EN 12390-3	MPa	16,5	18,0	18,8
2-d-DF <sup>2)</sup>	EN 12390-3	MPa	31,2	33,2	33,5
28-d-DF <sup>3)</sup>	EN 12390-3	MPa	61,6	63,4	63,7

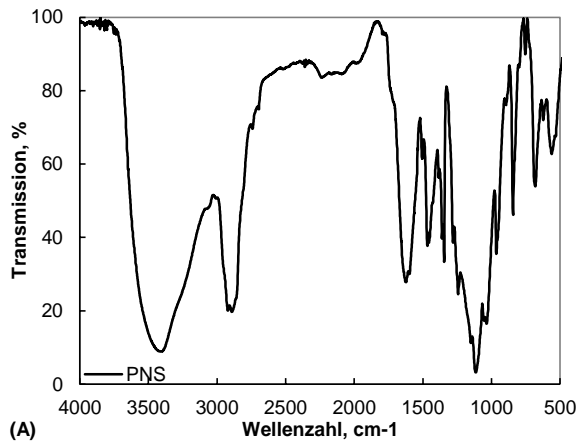
<sup>1</sup> bis <sup>3</sup> Druckfestigkeit (DF) nach 1, 2 oder 28 Tagen (d)

**Tabelle A-13** Kennwerte der zeitabhängigen dispergierenden Wirkung von PCE11 für Transportbeton und PCE22 für Fertigteilbeton auf Frischbeton und für Festbeton mit Hochofenzement Z80S21 zur Bestimmung der Konsistenzveränderung; Zusammensetzung je m<sup>3</sup> Frischbeton: 355 kg Z80S21, 180 L Wasser, 1782 kg Rheinkies sand Sieblinie A/B 16, 1,5 Vol.-% Luft; Wirkstoffdosen in M.-% v. z

Parameter	Methode	Einheit	0%FM	0,05%PCE11	0,05%PCE22
Temperatur	Thermometer	°C	20,6	20,4	20,4
Rohdichte	EN 12350-6	kg/m <sup>3</sup>	2 340	2 370	2 340
Luftgehalt	EN 12350-7	Vol.-%	1,6	1,2	2,2
Rohdichte 2 d	EN 12390-7	kg/m <sup>3</sup>	2 350	2 340	2 340
Rohdichte 7 d	EN 12390-7	kg/m <sup>3</sup>	2 340	2 360	2 340
Rohdichte 28 d	EN 12390-7	kg/m <sup>3</sup>	2 350	2 360	2 330
2-d-DF <sup>1)</sup>	EN 12390-3	MPa	4,5	4,7	4,6
7-d-DF <sup>2)</sup>	EN 12390-3	MPa	19,6	21,2	19,5
28-d-DF <sup>3)</sup>	EN 12390-3	MPa	33,9	34,2	33,7

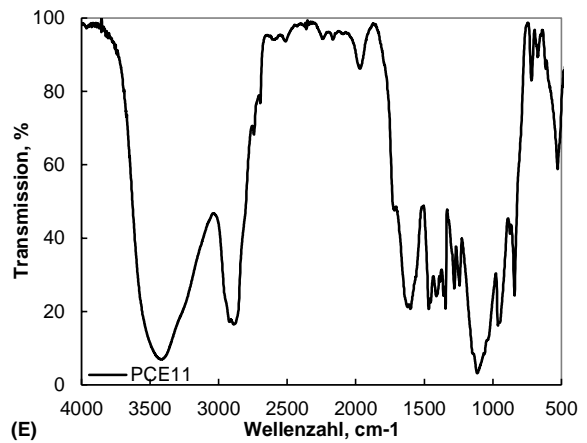
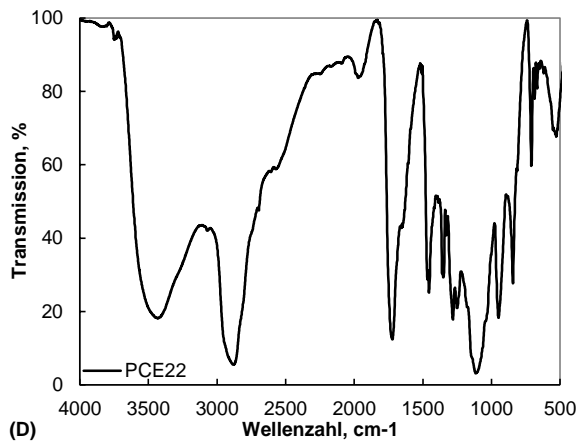
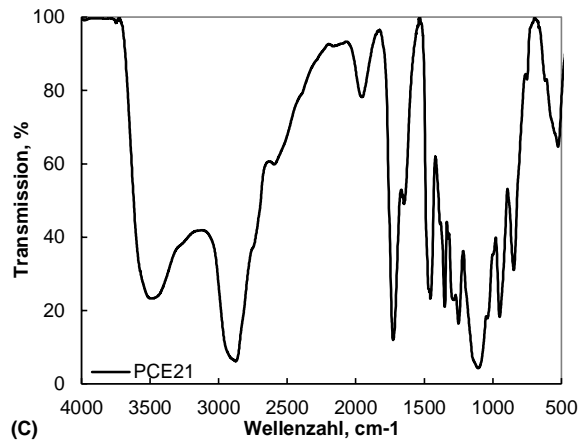
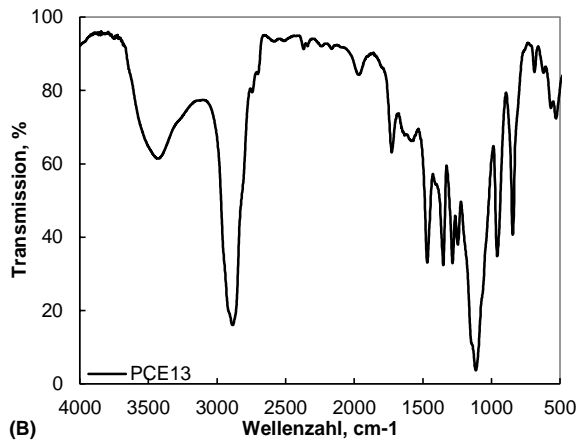
<sup>1</sup> bis <sup>3</sup> Druckfestigkeit (DF) nach 2, 7 oder 28 Tagen (d)

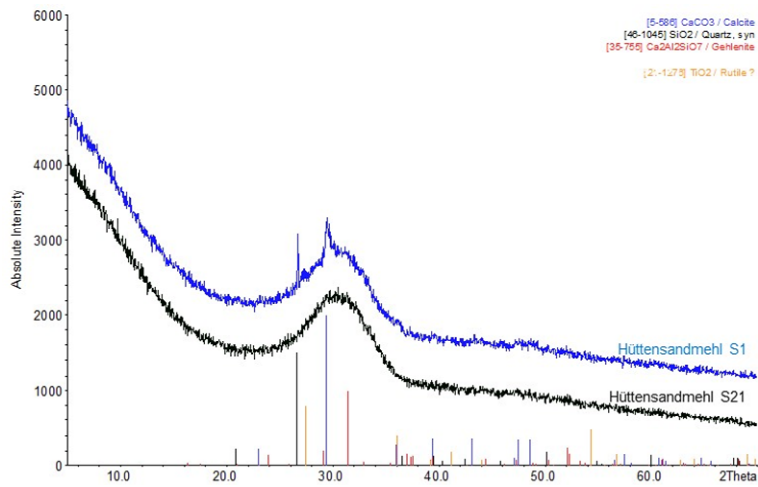
**B Bilder**



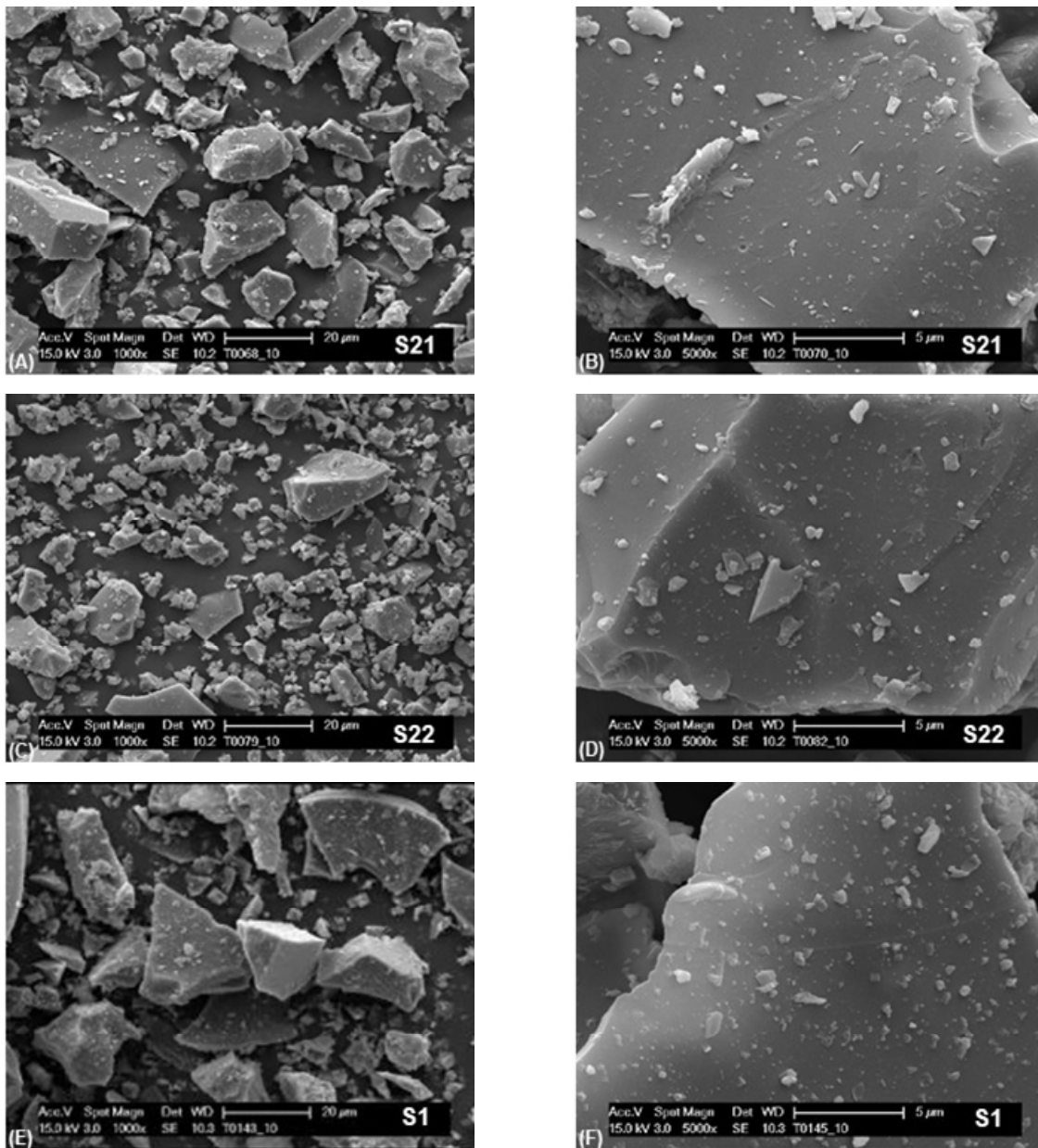
**Bild B-1**

Infrarotspektrum von PNS (A) sowie PCE13 (B), PCE21 (C), PCE22 (D) und PCE11 (E)

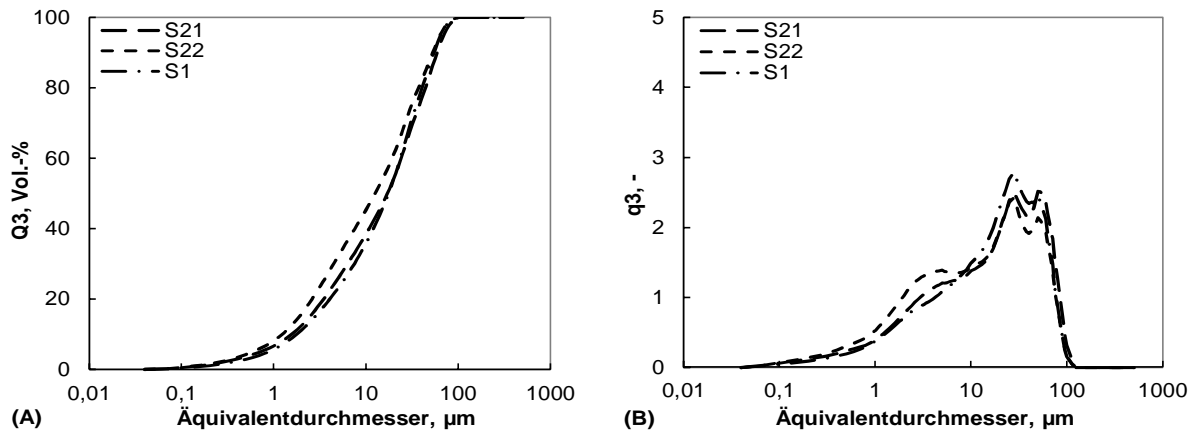
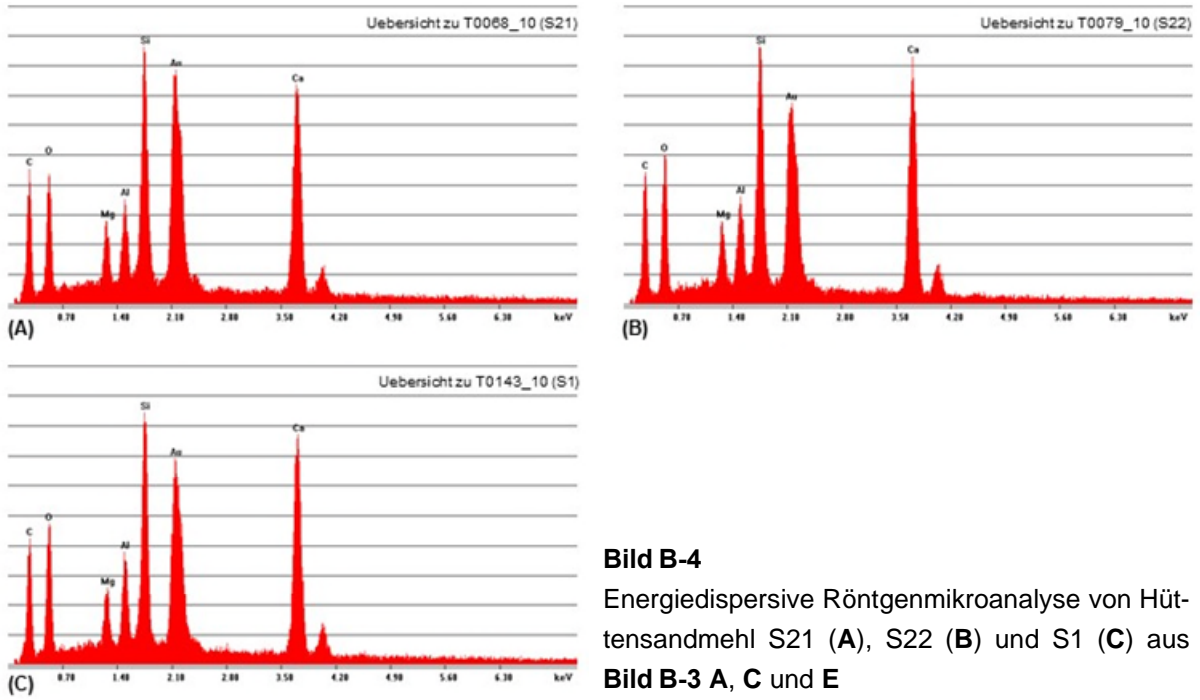


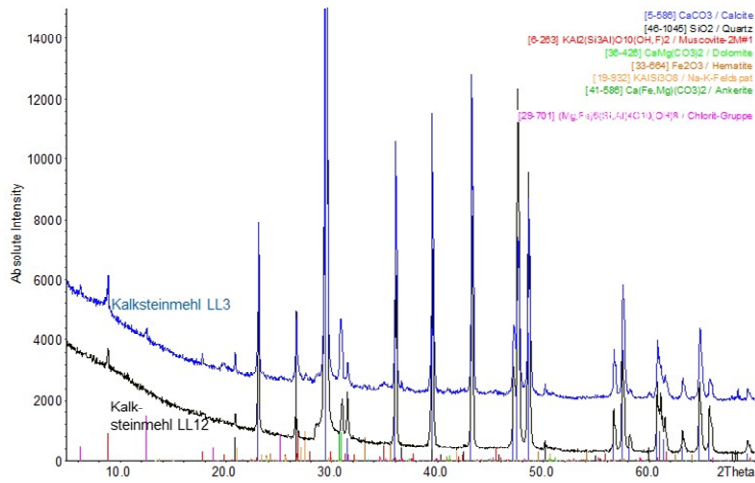


**Bild B-2**  
Röntgendiffraktogramme von Hüttensandmehl S21 und S1, mit Phasenzuordnung

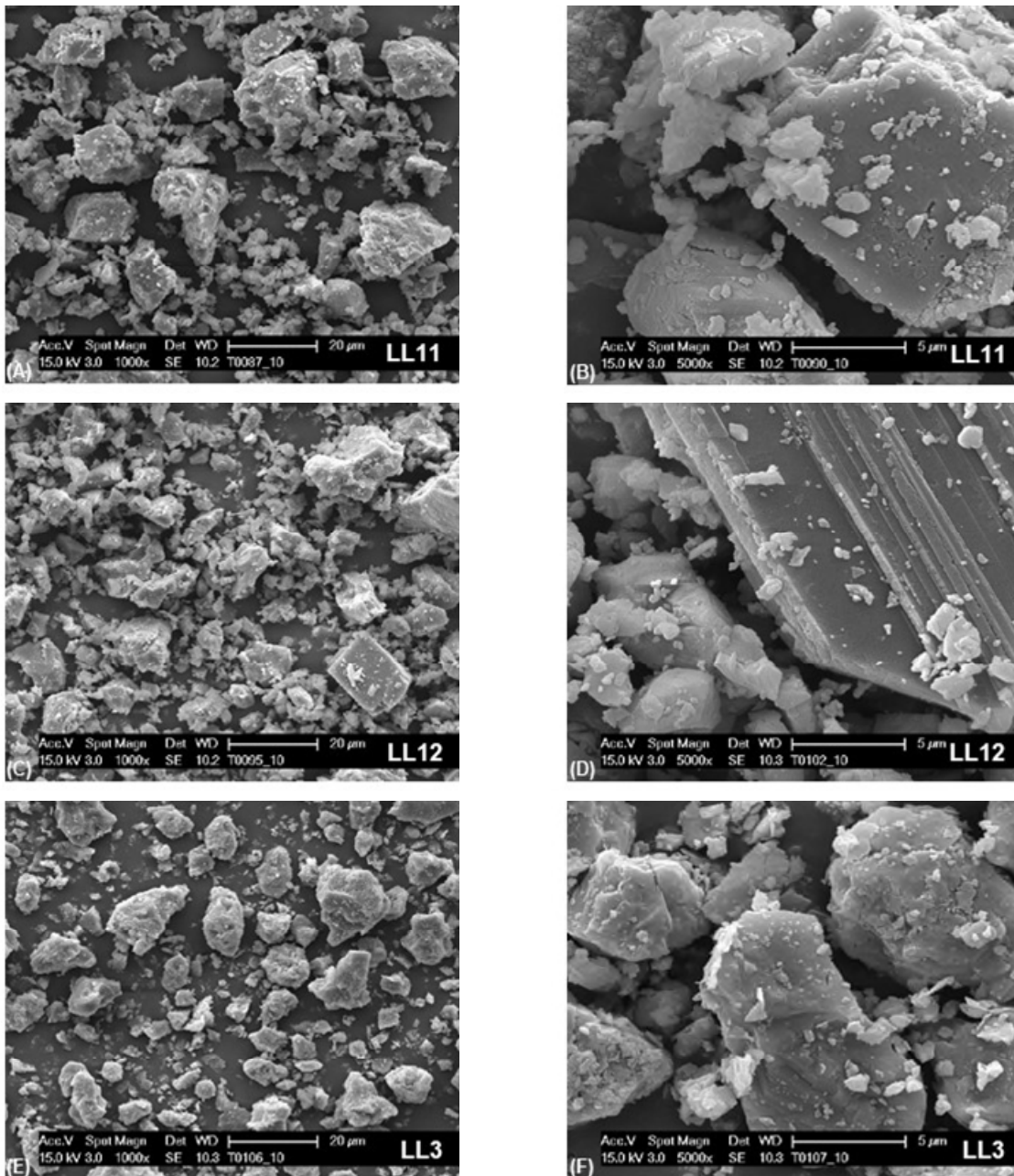


**Bild B-3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Hüttensandmehl S21 (A und B), S22 (C und D) sowie S1 (E und F); A, C und E: 1000-fach vergrößert; B, D und F: 5000-fach



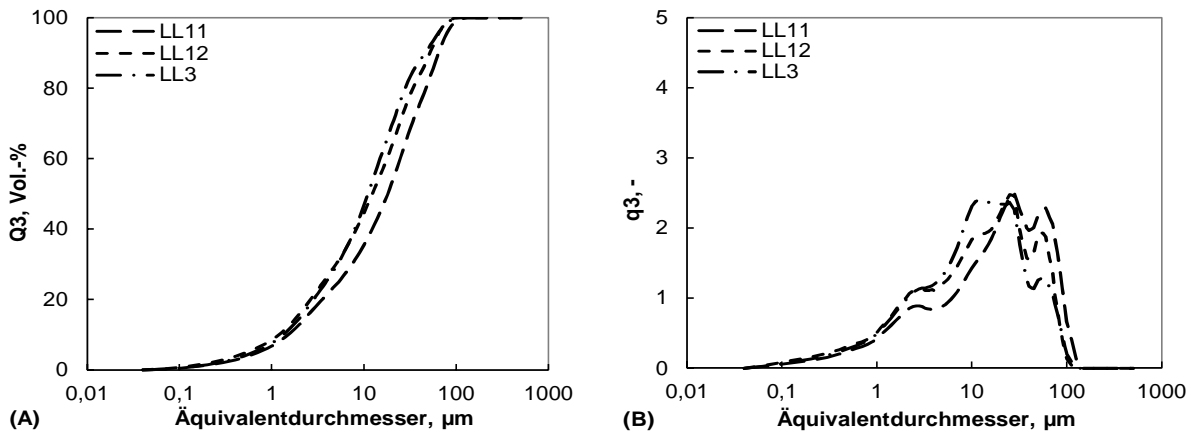
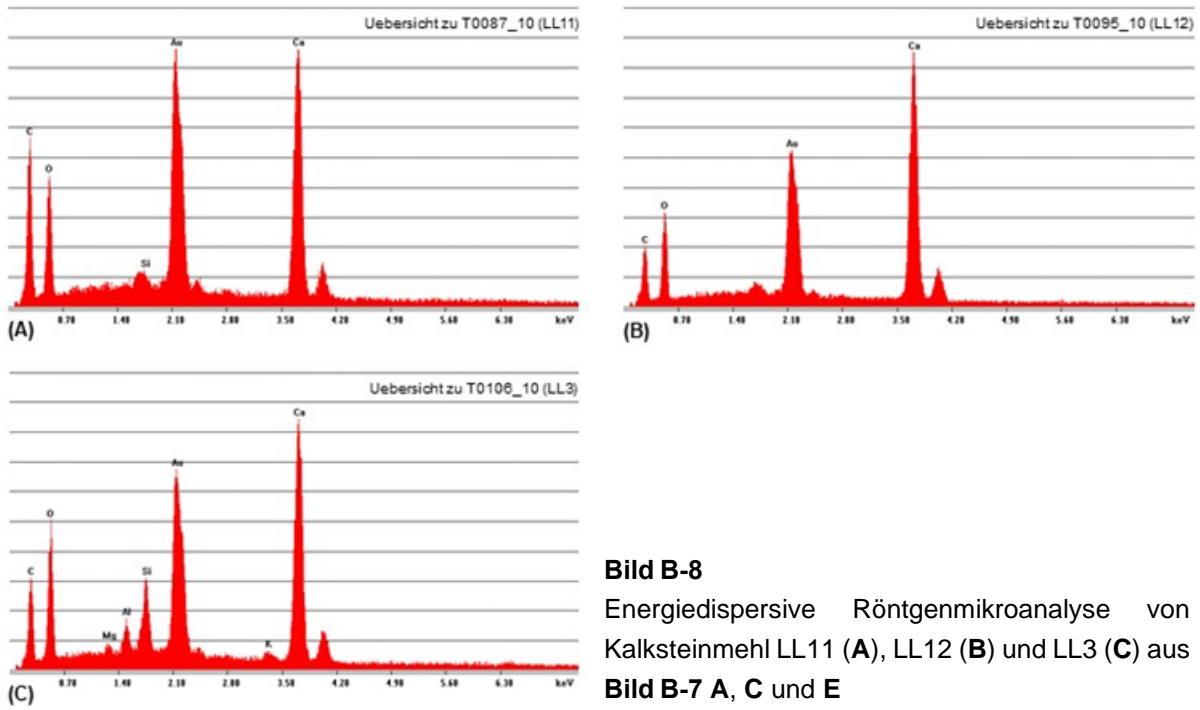


**Bild B-6**  
Röntgendiffraktogramme von Kalksteinmehl LL12 und LL3, mit Phasenzuordnung

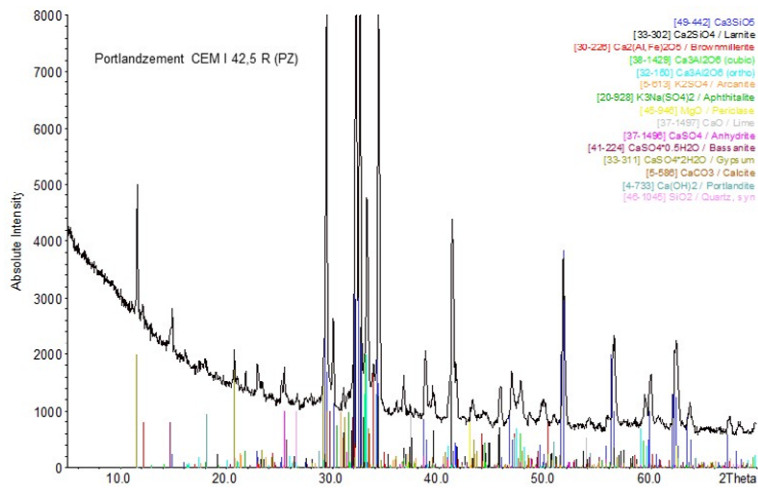


**Bild B-7** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kalksteinmehl LL11 (A und B), LL12 (C und D) sowie LL3 (E und F); A, C und E: 1000-fach vergrößert; B, D und F: 5000-fach

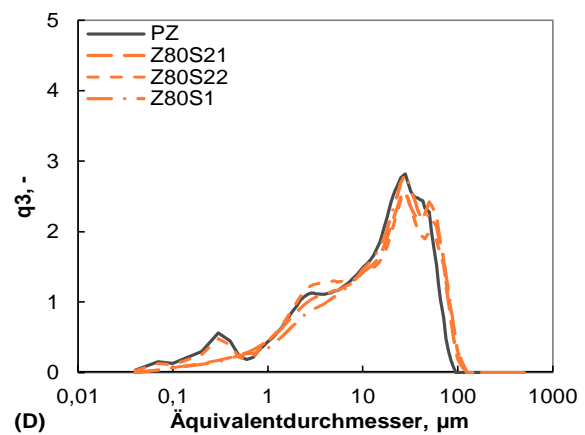
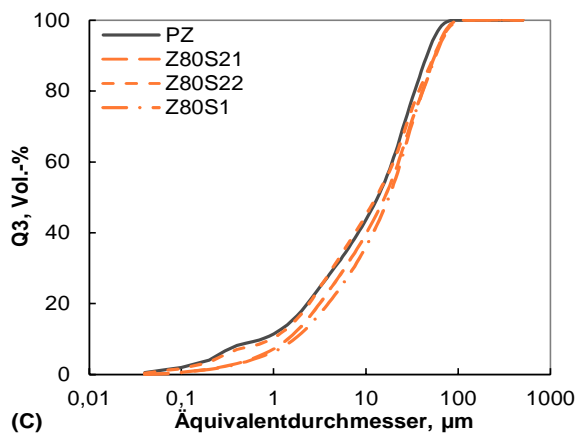
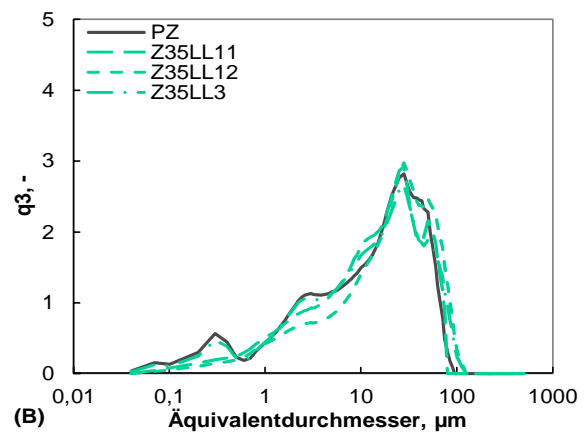
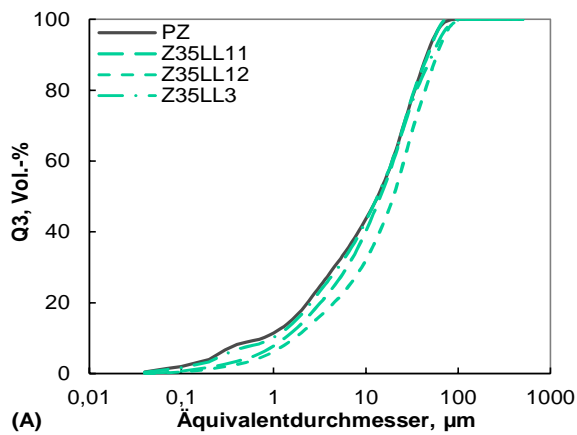




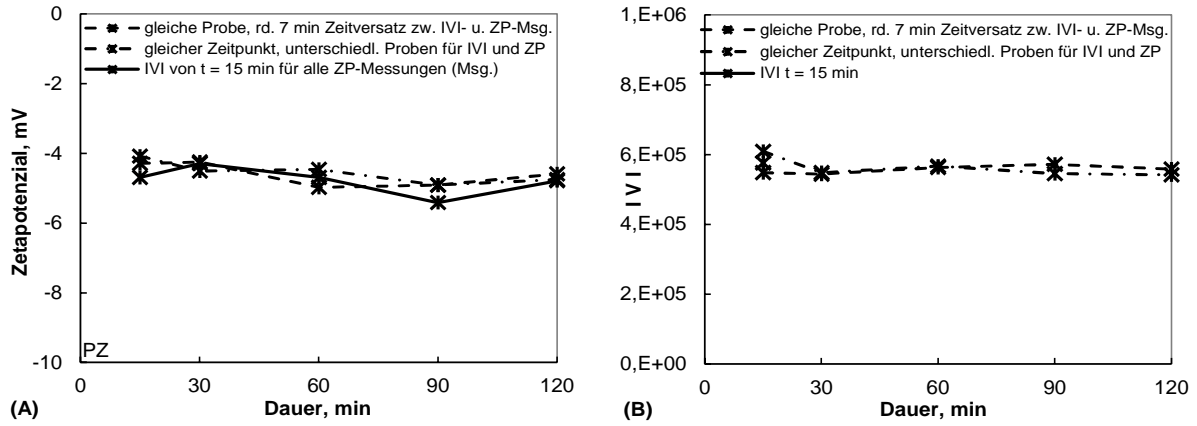
**Bild B-9** Partikelgrößenverteilungen von Kalksteinmehl LL11, LL12 und LL3; **A:** Summenverteilung  $Q_3$ ; **B:** Dichteverteilung  $q_3$



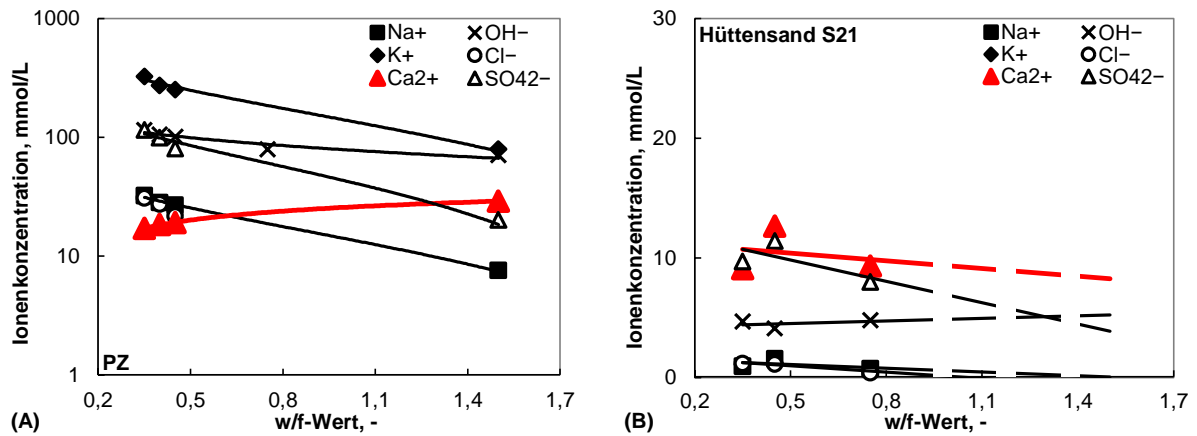
**Bild B-10**  
Röntgendiffraktogramm von PZ,  
mit Phasenzuordnung



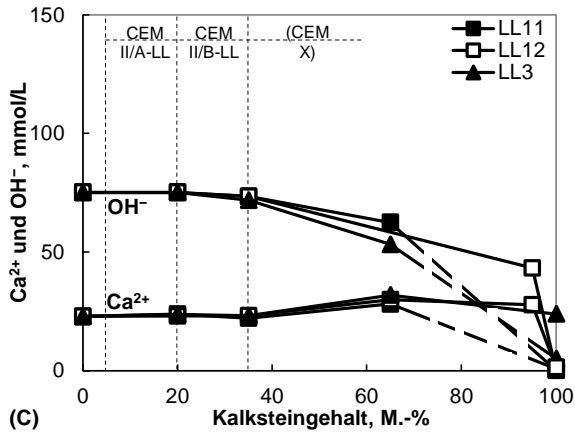
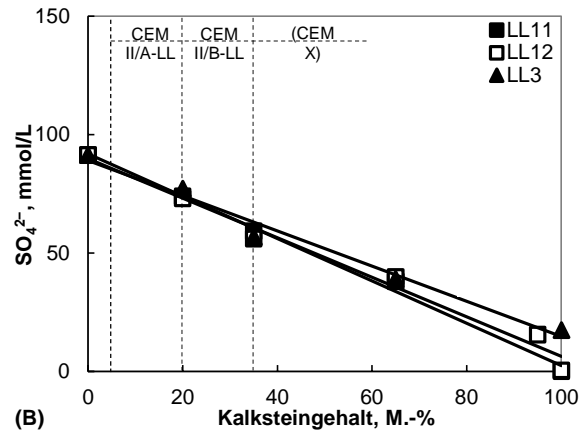
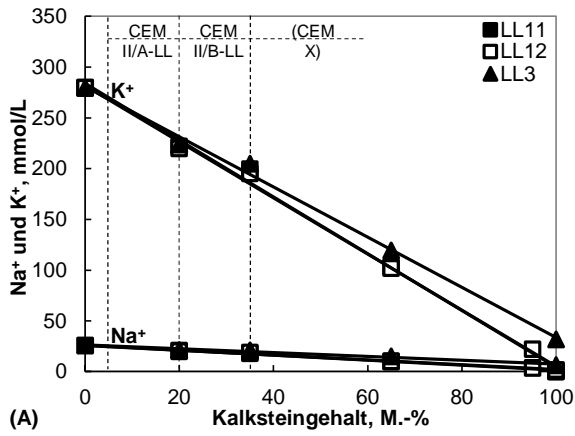
**Bild B-11** Partikelgrößenverteilungen ausgewählter Zemente; **A** und **B**: PZ sowie Portlandkalksteinzemente mit 35 M.-% Kalkstein LL11, LL12 oder LL3 (Z35LL11, Z35LL12 oder Z35LL3); **C** und **D**: PZ sowie Hochofenzemente mit 80 M.-% Hüttsand S21, S22 oder S1 (Z80S21, Z80S22 oder Z80S1); **A** und **C**: Summenverteilung  $Q_3$ ; **B** und **D**: Dichteverteilung  $q_3$



**Bild B-12** Zetapotenzial, ZP, der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) mit PZ (A) und ionischer Vibrationsstrom, IVI, der wässrigen Lösung (B) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement und der Messmethodik

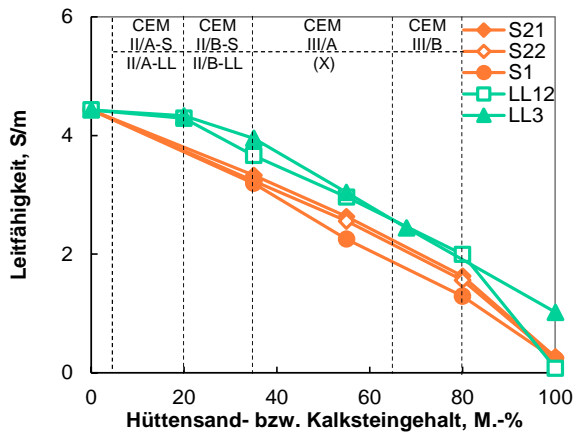


**Bild B-13** Stoffmengenkonzentrationen an Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> der wässrigen Lösung der Suspension ( $t \approx 15$  min) abhängig vom w/f-Wert; **A:** PZ; **B:** Hüttensand S21; Ordinatenskalierung der Lesbarkeit angepasst. Mit steigendem w/f-Wert bzw. sinkender OH<sup>-</sup>-Konzentration erhöhte sich bei PZ (A) die Ca<sup>2+</sup>-Konzentration, im Gegensatz zu S21 (B).



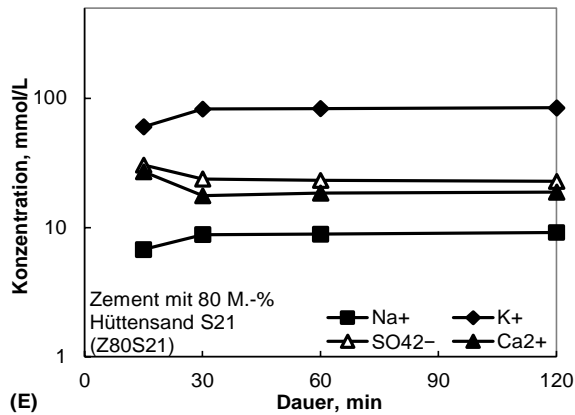
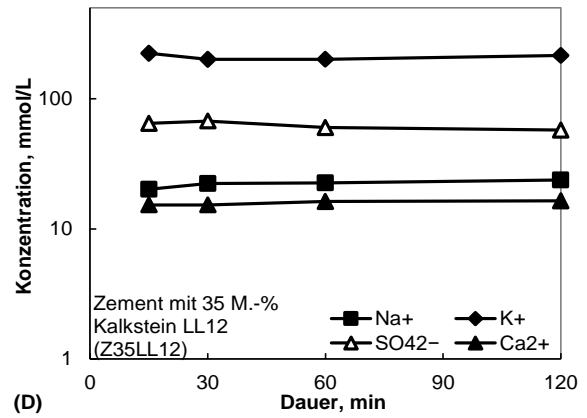
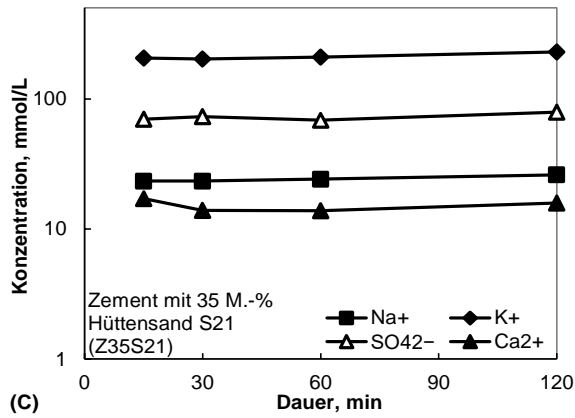
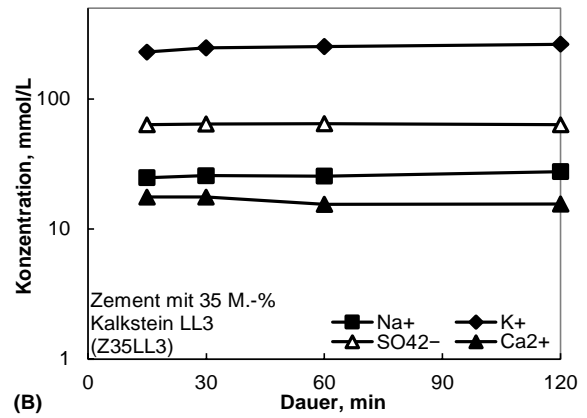
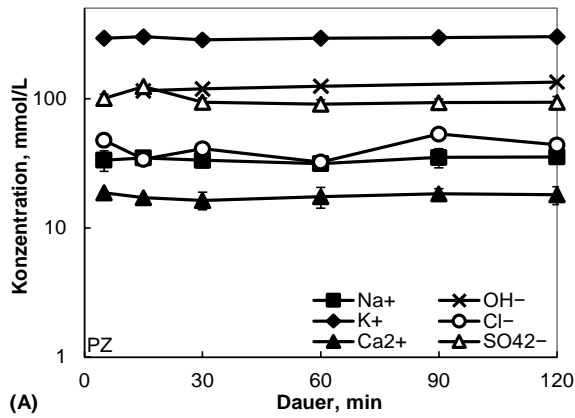
**Bild B-14**

Stoffmengenkonzentrationen an Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> (A), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (B) sowie Ca<sup>2+</sup> und OH<sup>-</sup> (C) der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/f = 0,45$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Kalkstein im Zement; Ordinatenachsenskalierung der Lesbarkeit angepasst



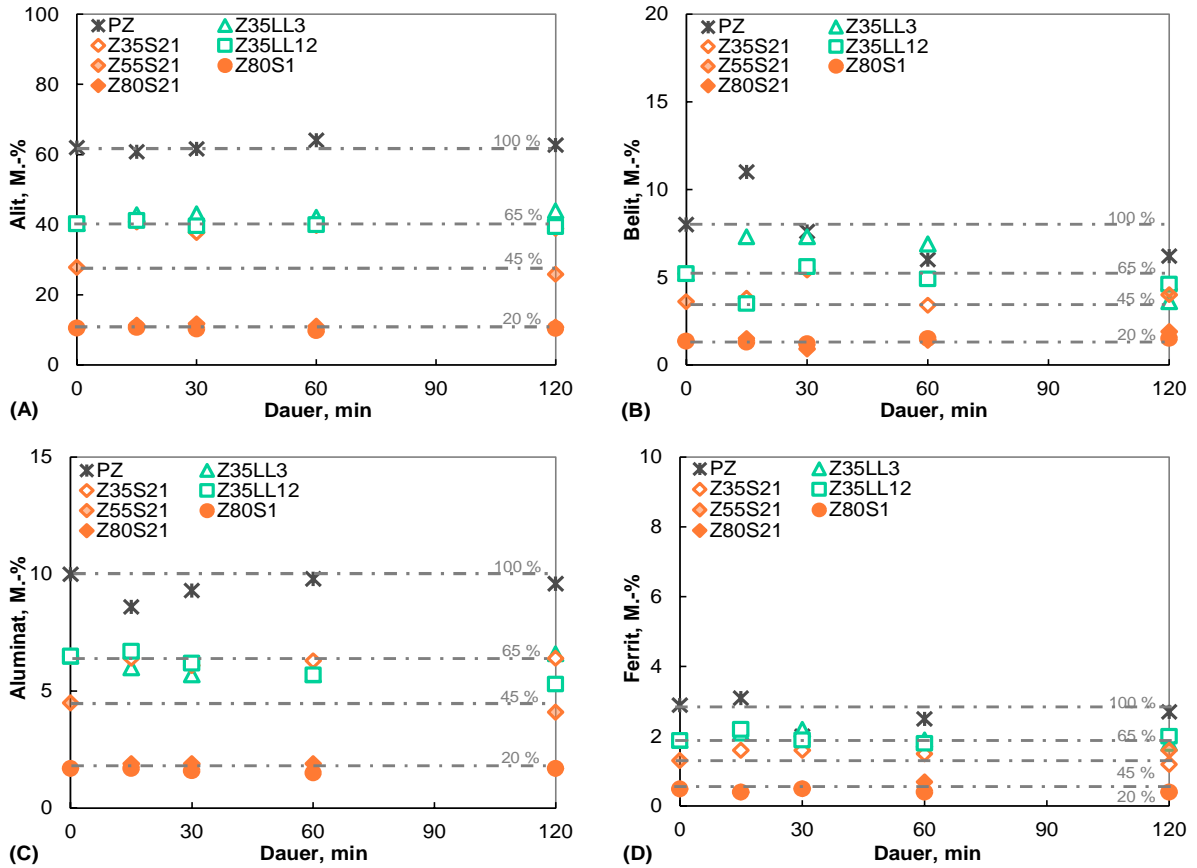
**Bild B-15**

Leitfähigkeit der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/f = 0,35$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement

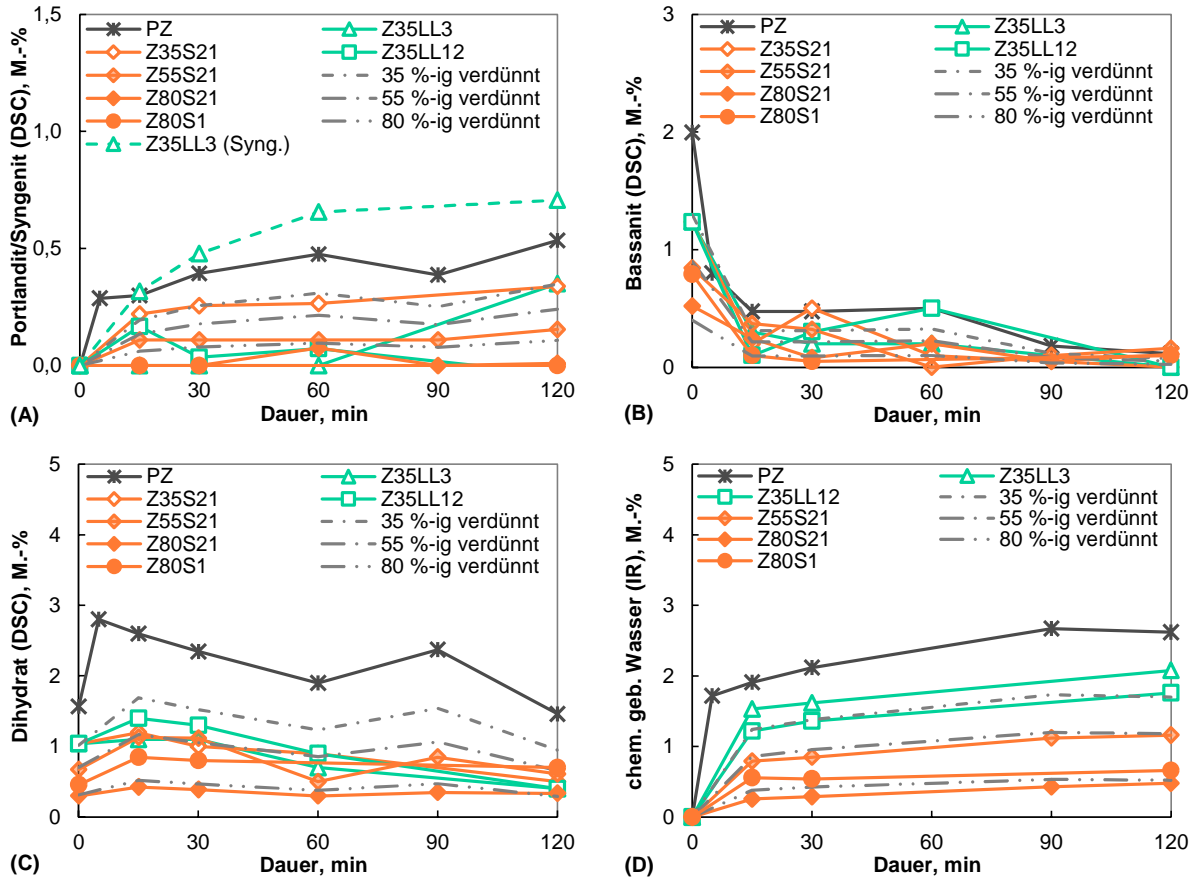


**Bild B-16**

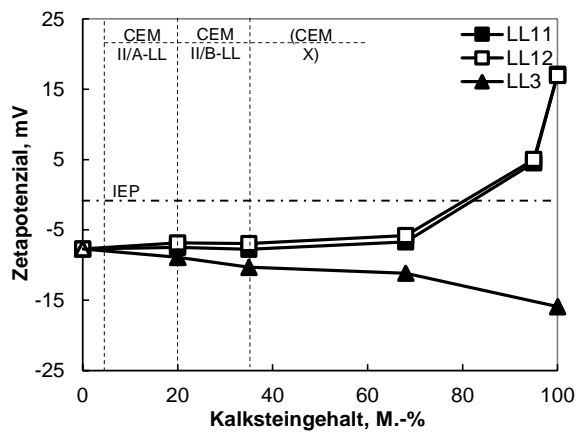
Stoffmengenkonzentrationen an Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie ggf. Cl<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> der wässrigen Lösung der Suspension (w/z = 0,35) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement



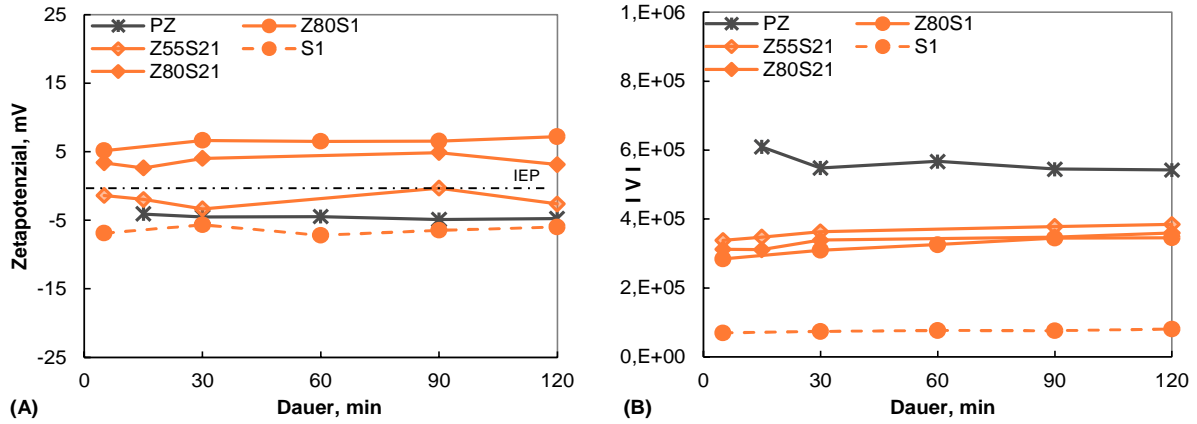
**Bild B-17** Röntgenografisch mittels Rietveld-Auswertung bestimmte Gehalte an Alit (A), Belit (B), Aluminat (C) und Ferrit (D) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement ( $w/z = 0,35$ ) sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; graue Linien: berechneter Gehalt der jeweiligen Hauptklinkerphase anteilig des Hüttensand- bzw. Kalksteingehalts im Zement; Ordinatenachsenskalierung der Lesbarkeit angepasst



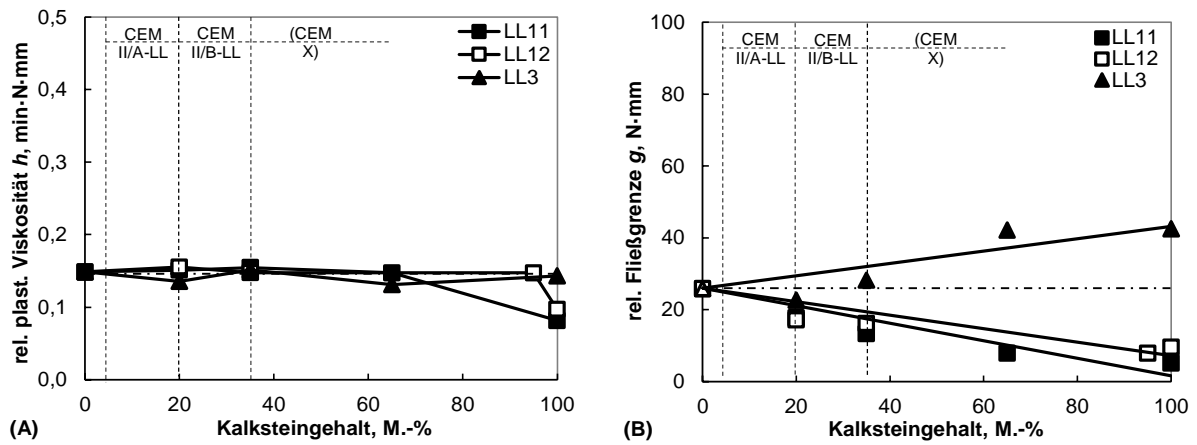
**Bild B-18** Mittels DCS bestimmte Gehalte an Portlandit und Syngent (A), Bassanit (B) und Dihydrat (C) sowie der mittels IR-Detektion bestimmte Gehalt an chemisch gebundenem Wasser (D) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement ( $w/z = 0,35$ ) sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; graue Linien: berechnete Verdünnung der jeweiligen Phase der PZ-Probe anteilig des Hüttensand- bzw. Kalkstein-gehalts; Ordinatenachsenskalierung der Lesbarkeit angepasst



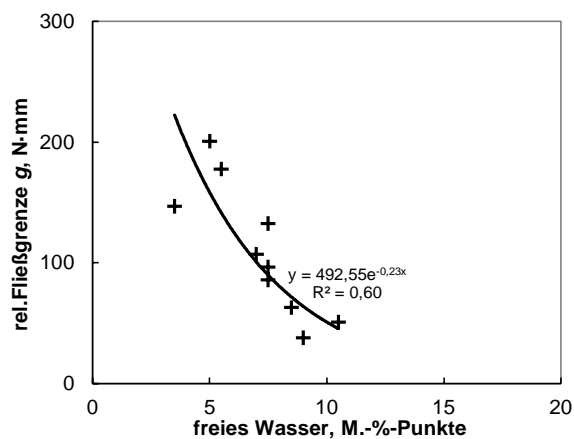
**Bild B-19** Zetapotenzial der Suspension ( $w/f = 0,45$ ;  $t \approx 15$  min) abhängig von dem Gehalt und der Art an Kalkstein im Zement; Strichpunktlinie: IEP



**Bild B-20** Zetapotenzial der Suspension ( $w/f = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach der Wasserzugabe sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand im Zement (A) und ionischer Vibrationsstrom,  $I_V$ , der wässrigen Lösung (B); Methode „ $I_V$  von  $t = 15$  min“ (Bild B-12); Strichpunktlinie: IEP



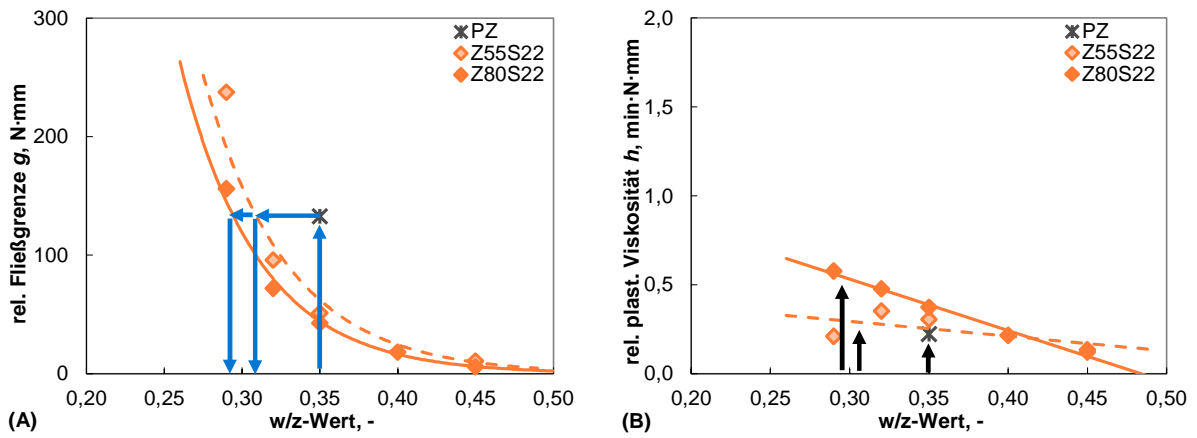
**Bild B-21** Relative plastische Viskosität  $h$  (A) und relative Fließgrenze  $g$  (B) der Suspension ( $w/f = 0,45$ ) abhängig von dem Gehalt und der Art an Kalkstein im Zement; Strichpunktlinie:  $h$  bzw.  $g$  der PZ-Suspension



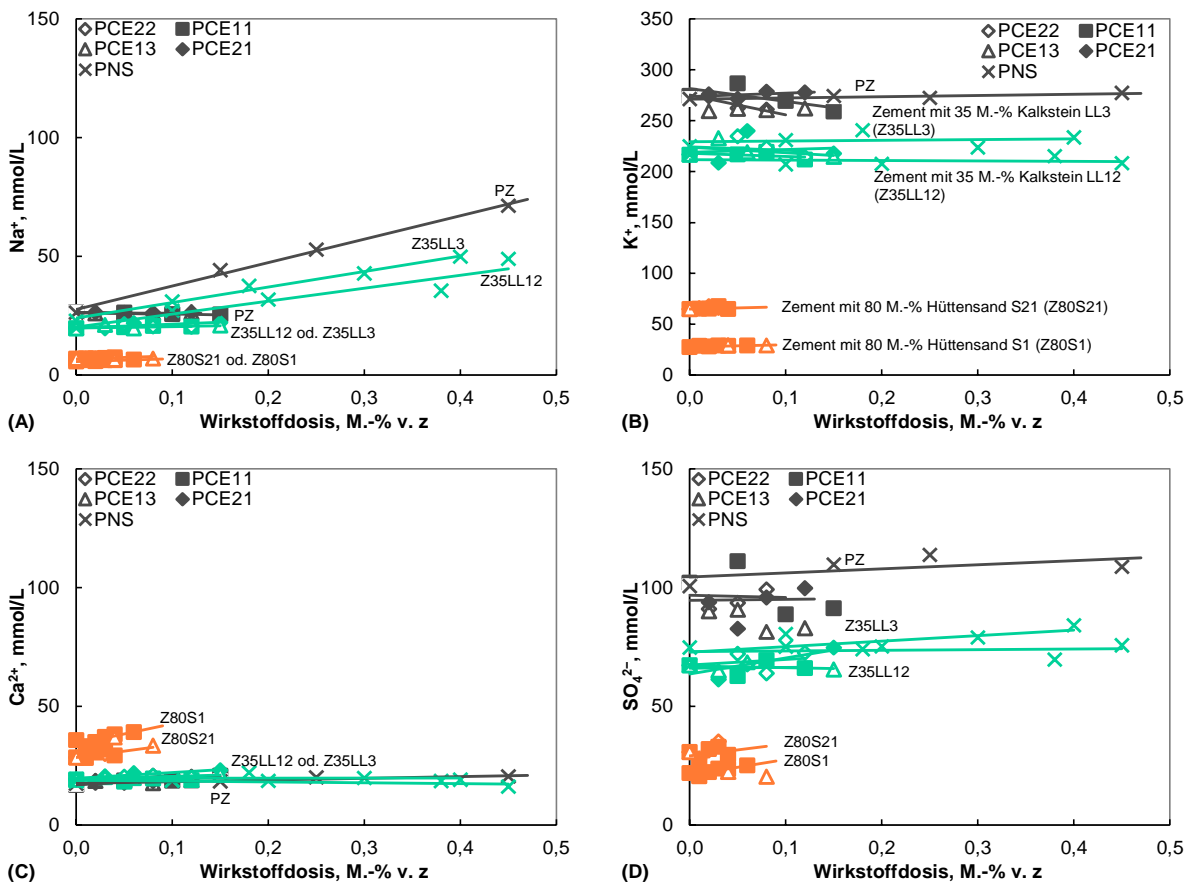
**Bild B-22**

Relative Fließgrenze  $g$  (aus Bild 5-9) abhängig von der Menge an dispergierend wirkendem freien Wasser, d. h. Differenz der Zugabewassermenge ( $w/z = 0,35$ ) zum Wasseranspruch des jeweiligen Zements (aus Tabelle 4-3) als Maß für die Stärke der Gleitwirkung in der Suspension

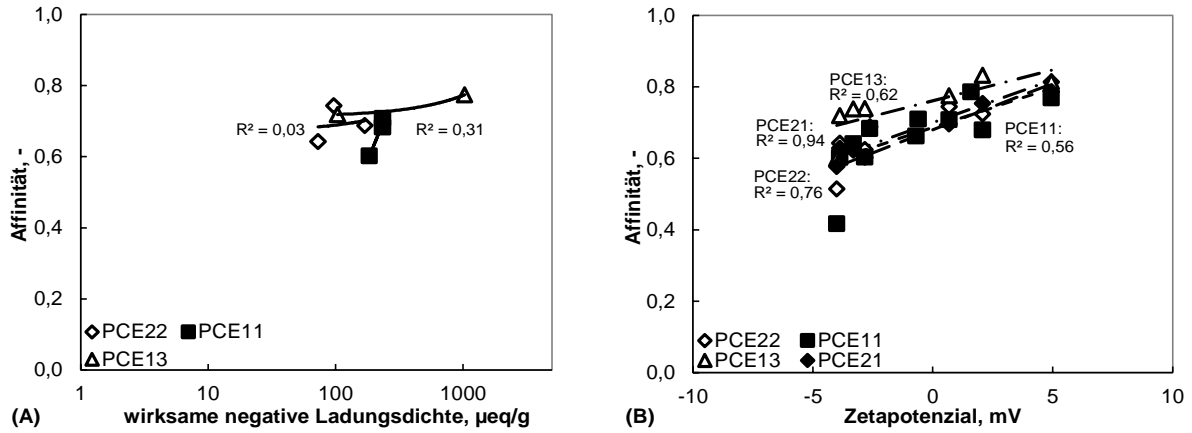




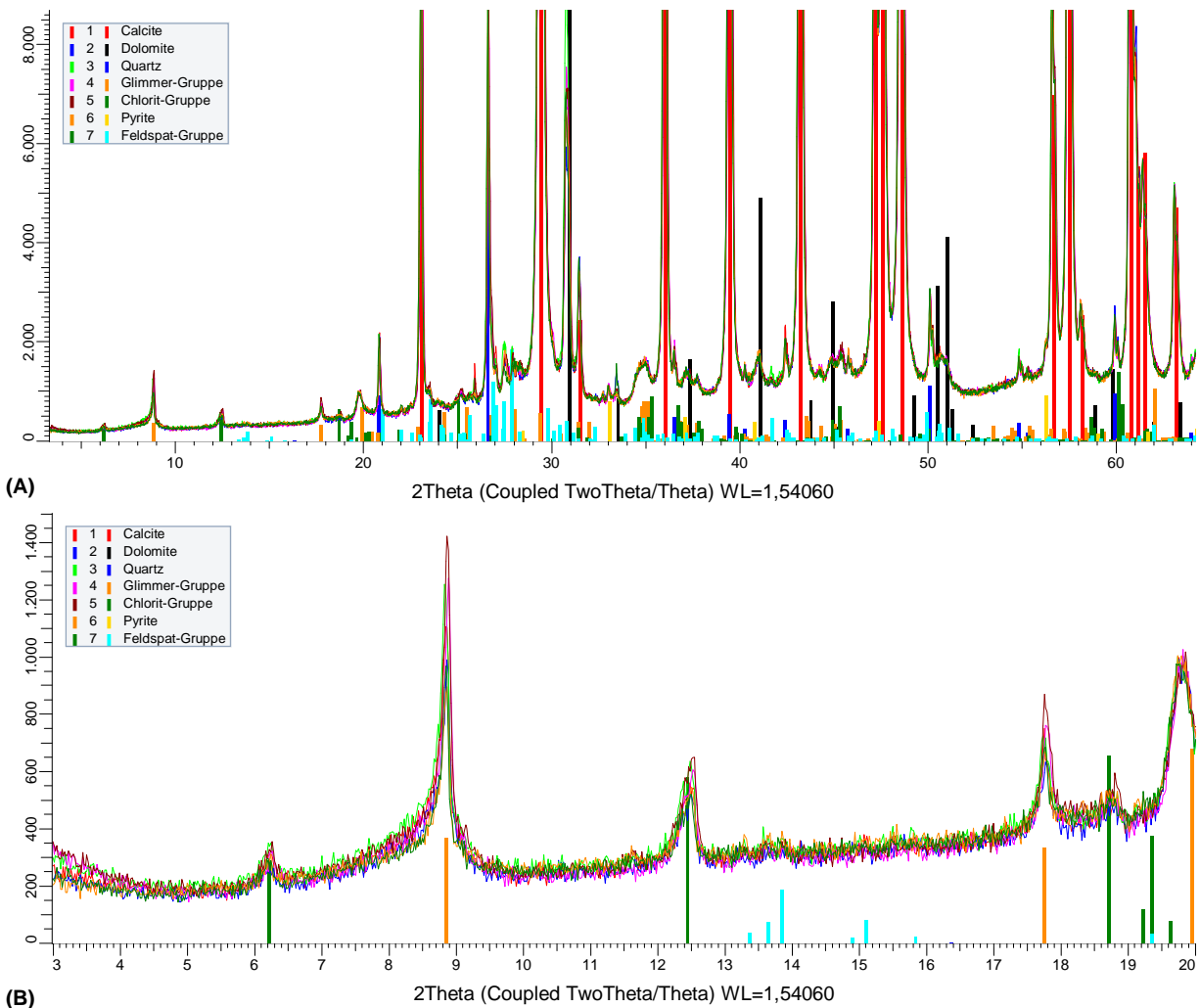
**Bild B-23** Relative Fließgrenze  $g$  (A) und relative plastische Viskosität  $h$  (B) der Suspension abhängig vom w/z-Wert und Gehalt an Hüttensand S22 im Zement



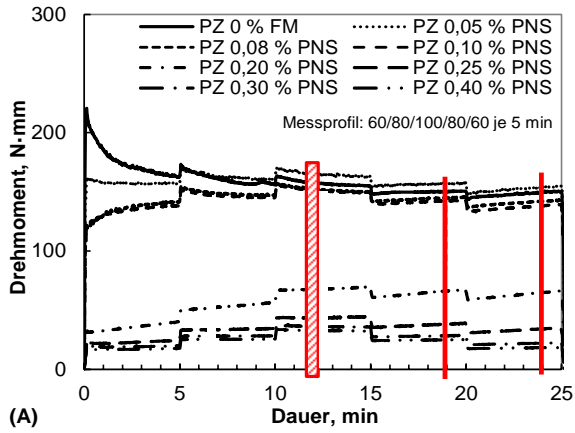
**Bild B-24** Stoffmengenkonzentrationen an  $\text{Na}^+$  (A),  $\text{K}^+$  (B),  $\text{Ca}^{2+}$  (C) und  $\text{SO}_4^{2-}$  (D) der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dosis und der Art an Fließmittel sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement



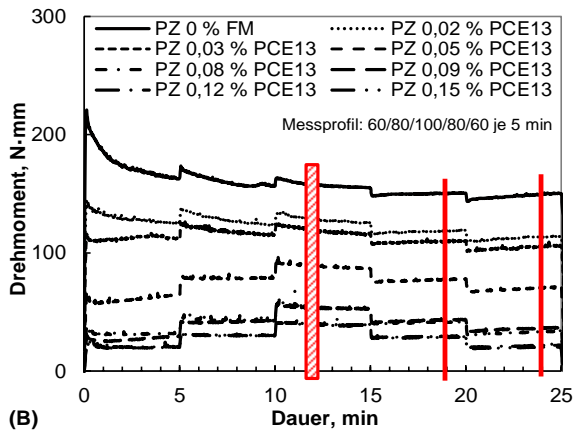
**Bild B-25** **A:** Affinität von PCE zu Zementpartikeln und Hydratphasen (aus **Tabelle 5-3**) abhängig von der wirksamen Ladungsdichte (aus **Tabelle 5-2**); **B:** Affinität abhängig vom Zetapotenzial der jeweiligen fließmittelfreien Suspension (aus **Bild 5-4**)



**Bild B-26** Röntgendiffraktogramme von bei 40 °C getrockneten Suspensionen aus Kalkstein LL3 und Filtrat (F) gemäß Anhang C im Verhältnis f/II3 = 1,02 ohne und mit PCE13, PCE22 oder PCE11 (**A**) und Ausschnitt des für Interkalation relevanten Winkelbereichs (**B**); 1: LL3 (Ausgangszustand); 2: LL3 ohne PCE; 3: LL3 mit 0,04 M.-% v. II PCE13; 4: 0,1 M.-% v. II PCE13; 5: 0,3 M.-% v. II PCE13; 6: 0,3 M.-% v. II PCE22; 7: 0,3 M.-% v. II PCE11



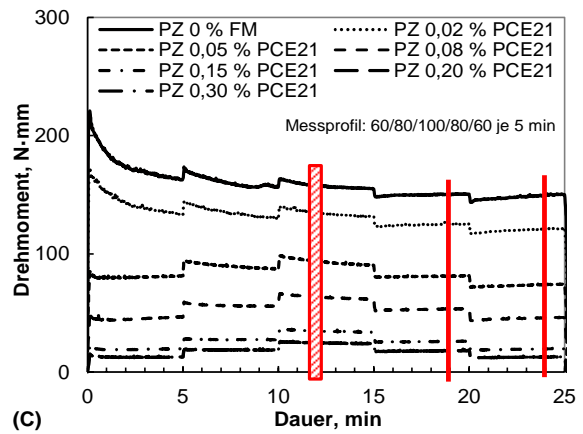
(A)



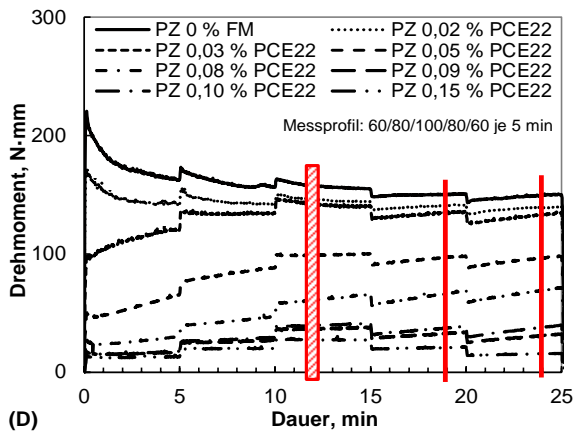
(B)

**Bild B-27**

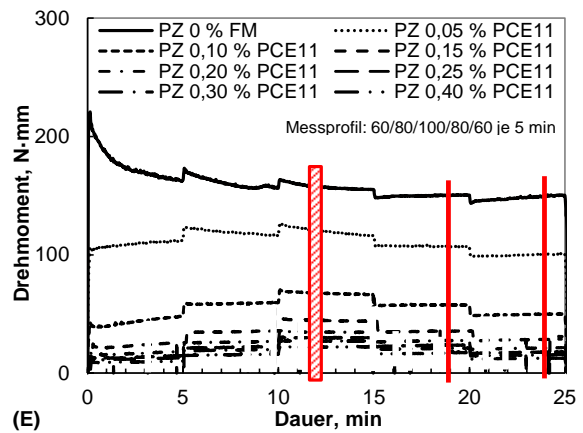
Fließkurve der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) mit PZ abhängig von der Dosis und der Art an Wirkstoff; Wirkstoffdosis in M.-% v. z.; von oben nach unten zunehmende Wirkstoffdosis; schraffierter Bereich nach etwa 12 min: Drehmoment zur Bestimmung der Kennwerte der Fließmittelwirkung; Linien nach etwa 19 min und etwa 24 min: Drehmomente zur Bestimmung der rheometrischen Kennwerte



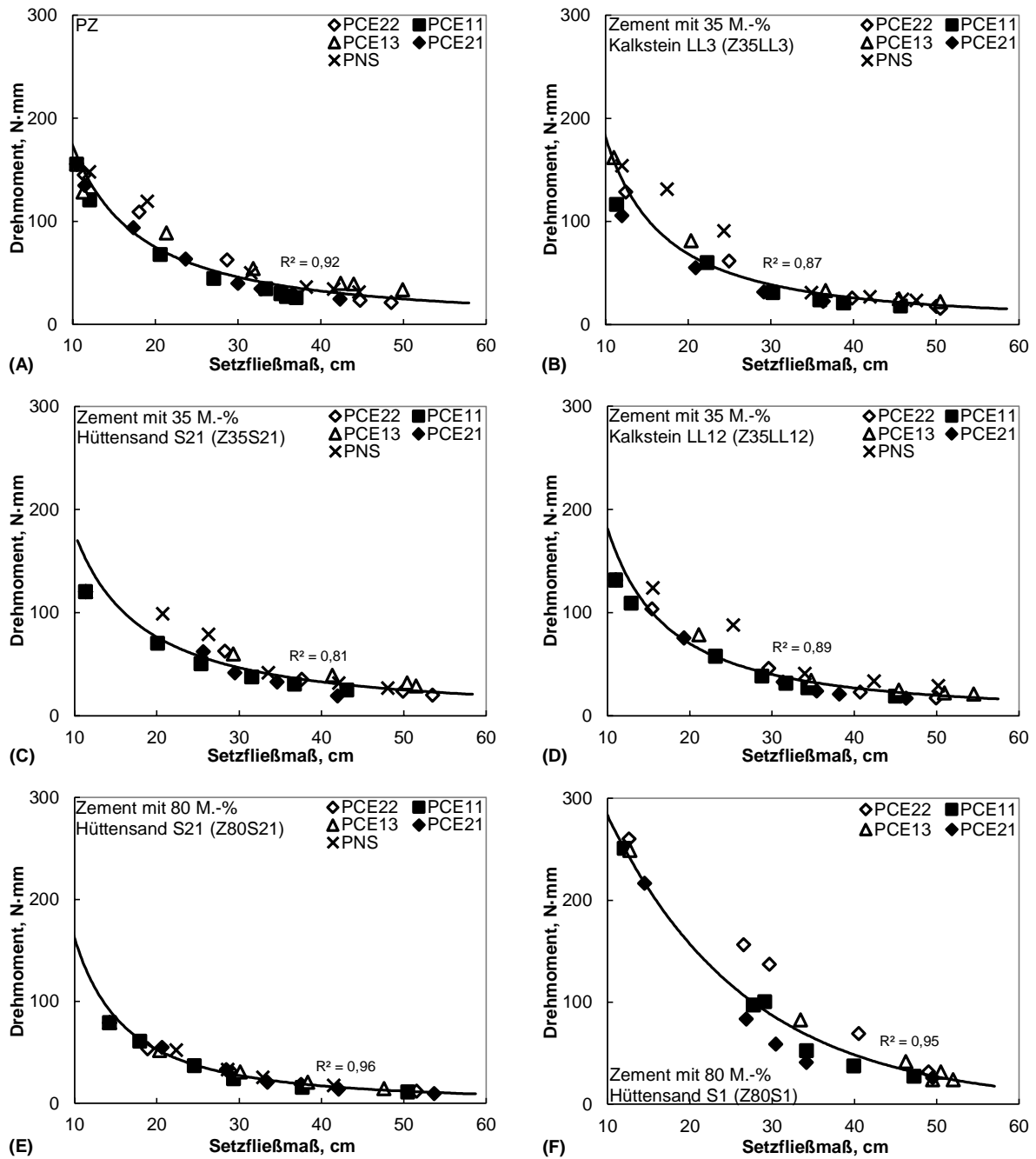
(C)



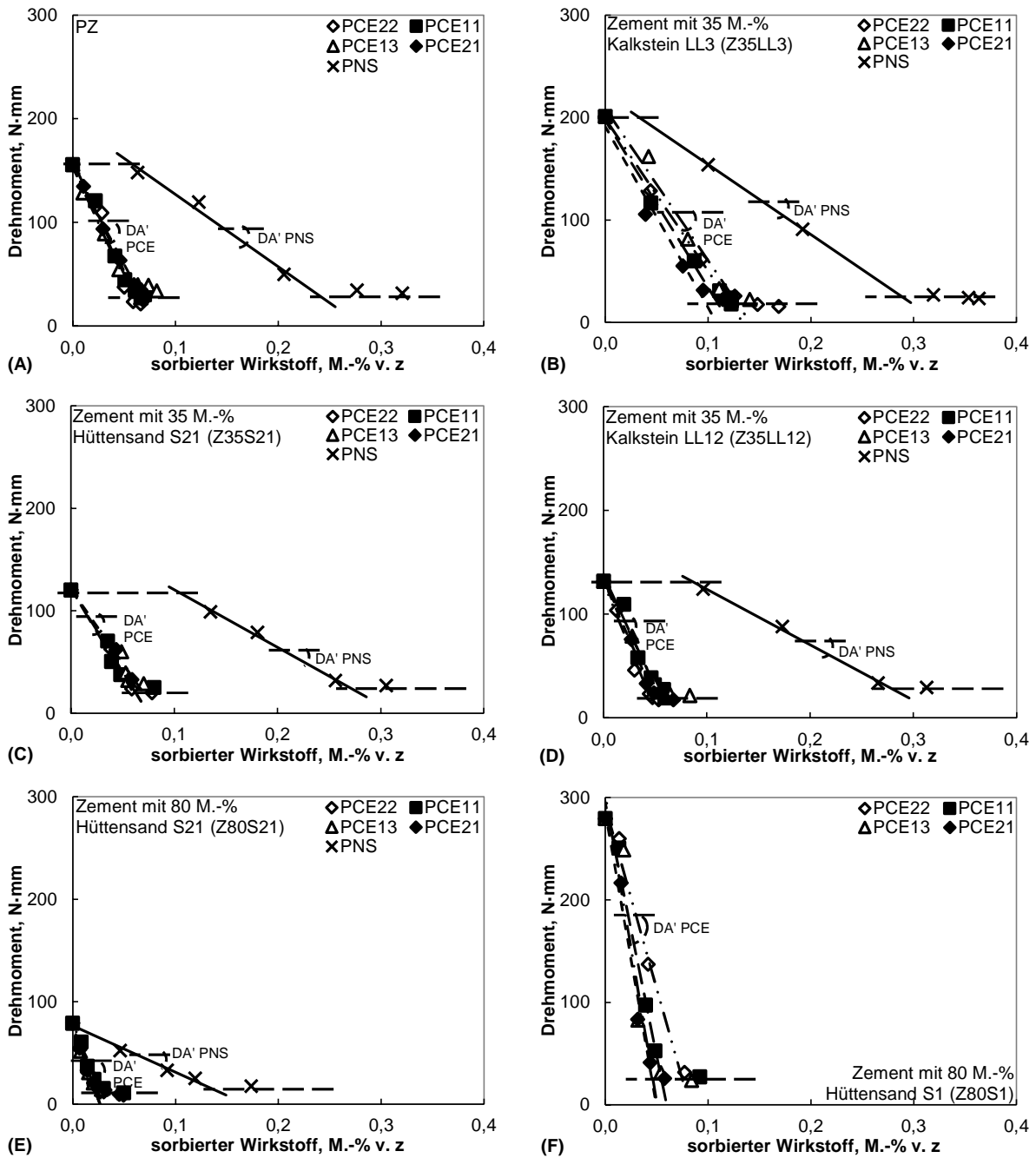
(D)



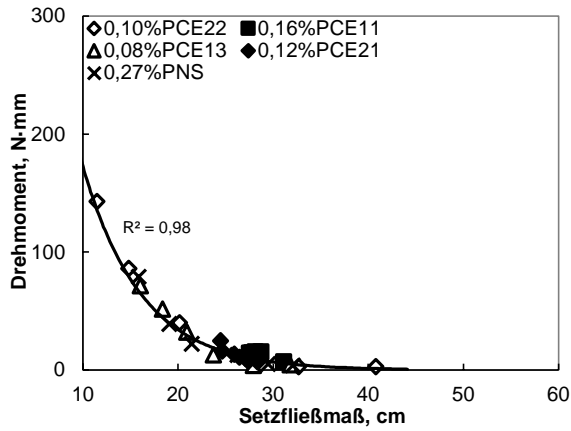
(E)



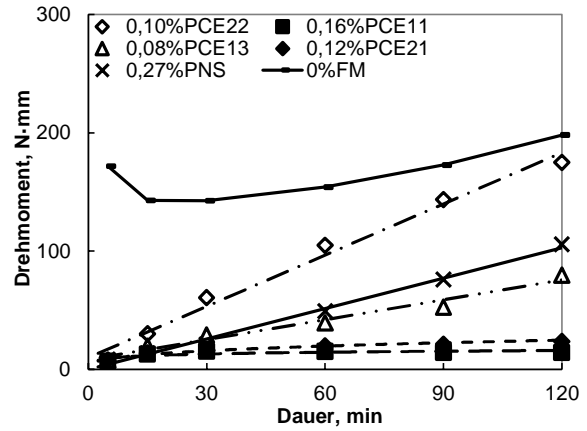
**Bild B-28** Drehmoment (aus **Bild 5-15**) abhängig vom Setzfließmaß (aus **Bild 5-14**), der Dosis und der Art an Fließmittel sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; **A:** PZ; **B:** Z35LL3; **C:** Z35S21; **D:** Z35LL12; **E:** Z80S21; **F:** Z80S1



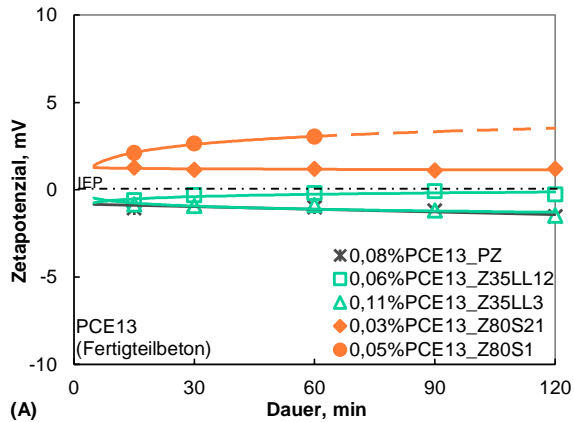
**Bild B-29** Drehmoment (aus **Bild 5-15**) abhängig von der sorbierten Wirkstoffmenge (aus **Bild 5-11**), der Dosis und der Art an Fließmittel sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement; **A:** PZ; **B:** Z35LL3; **C:** Z35S21; **D:** Z35LL12; **E:** Z80S21; **F:** Z80S1; DA': Dispergierbarkeit bezogen auf die sorbierte Wirkstoffmenge



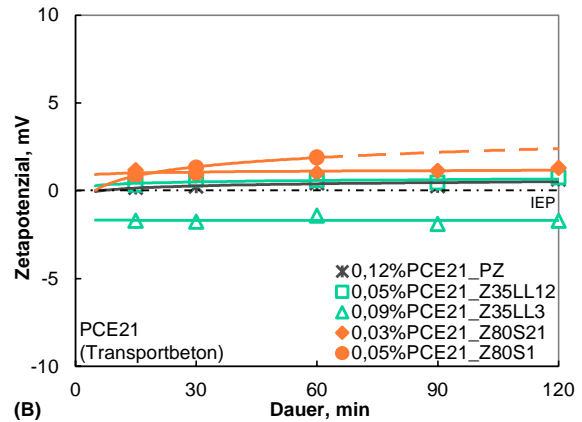
**Bild B-30** Drehmoment der Suspension mit PZ (aus **Bild B-31**) abhängig von dessen Setzfließmaß (aus **Bild 5-18**) und der Art an Fließmittel; Wirkstoffdosen in M.-% v. z



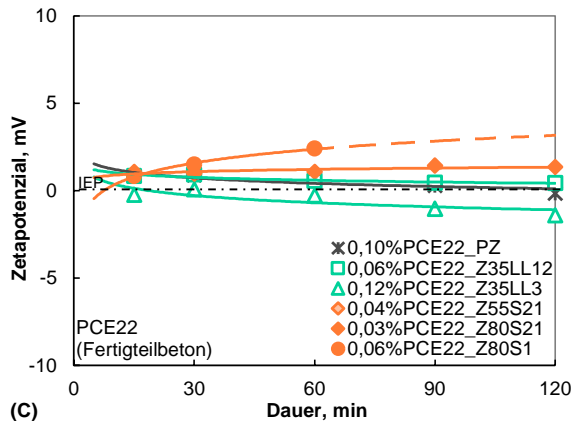
**Bild B-31** Drehmoment der Suspension mit PZ ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement und der Art an PCE; Wirkstoffdosen in M.-% v. z



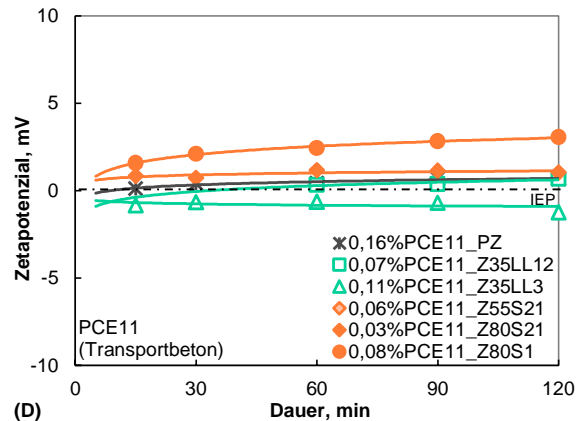
(A)



(B)

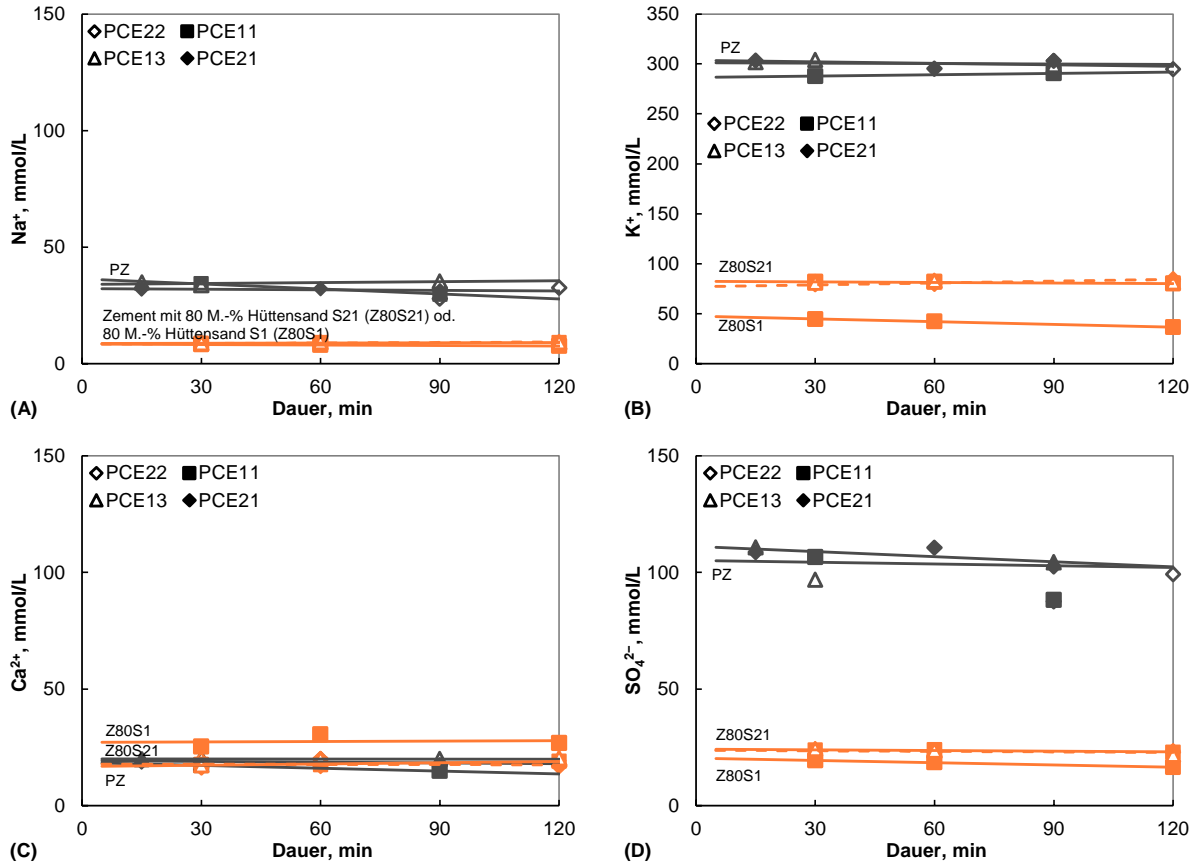


(C)

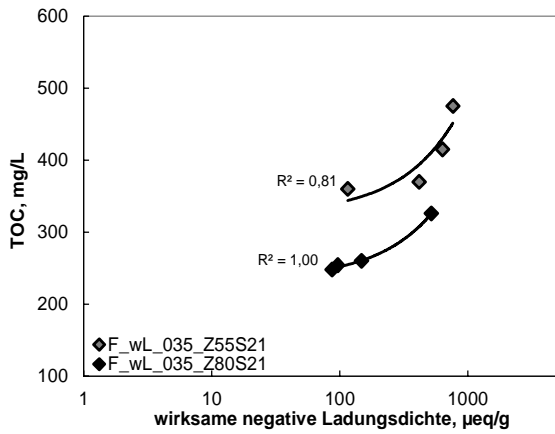


(D)

**Bild B-32** Zetapotenzial ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, dem Gehalt und der Art an Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement sowie der Art an PCE; **A:** PCE13; **B:** PCE21; **C:** PCE22; **D:** PCE11; Wirkstoffdosis: 0,9-fache Sättigungsdosis (**Tabelle A-11**); Strichpunktlinie: IEP; Z80S1-Suspensionen  $\geq 30$  min meist nicht mehr prüffähig (Kapitel 5.3.2)

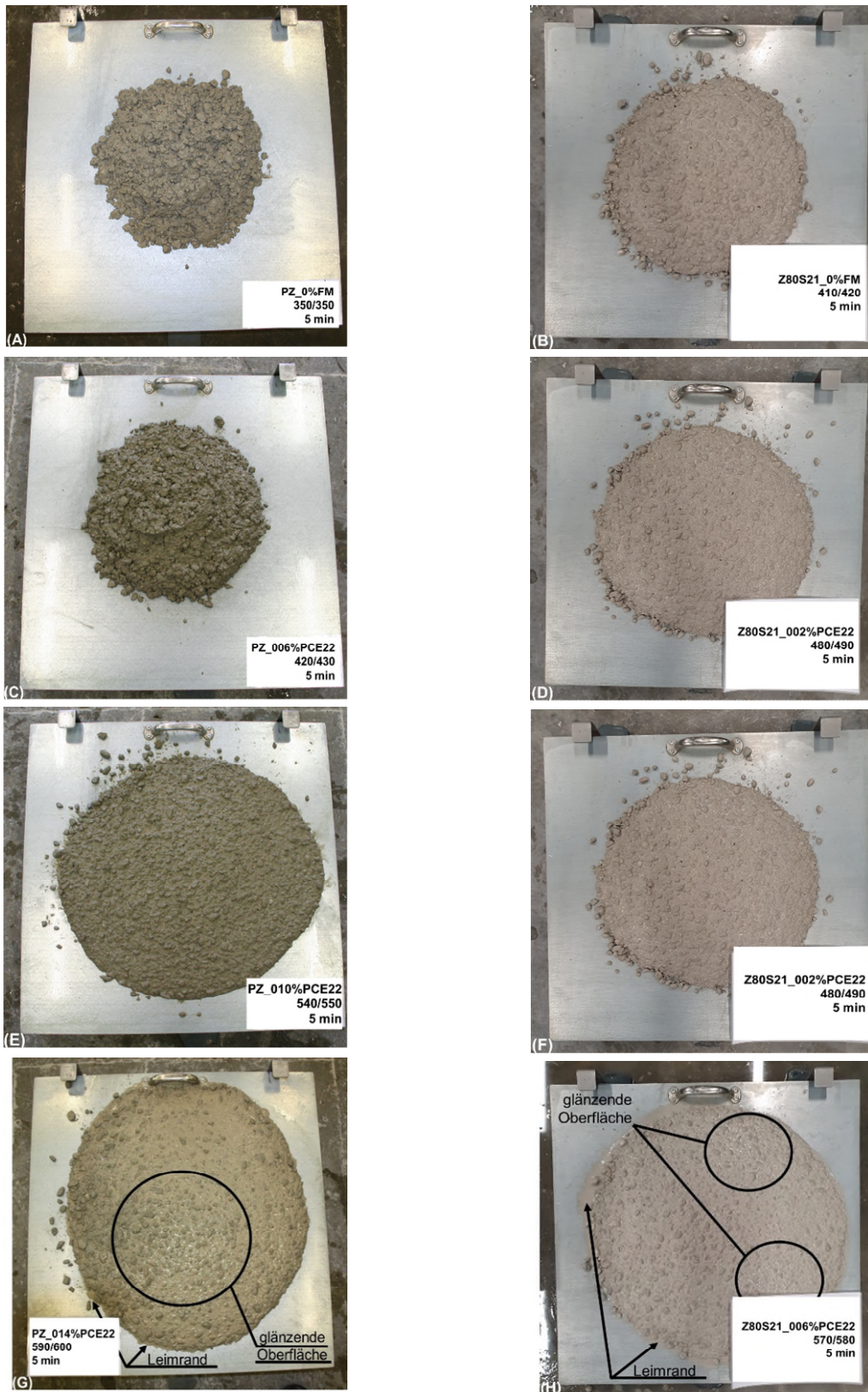


**Bild B-33** Stoffmengenkonzentrationen an  $\text{Na}^+$  (A),  $\text{K}^+$  (B),  $\text{Ca}^{2+}$  (C) und  $\text{SO}_4^{2-}$  (D) der wässrigen Lösung der Suspension ( $w/z = 0,35$ ) abhängig von der Dauer nach Wasserzugabe zum Zement, der Art an PCE sowie dem Gehalt und der Art an Hüttensand im Zement; Wirkstoffdosis: 0,9-fache Sättigungsdosis (**Tabelle A-11**); Ordinatenachsenskalerung der Lesbarkeit angepasst



**Bild B-34**

TOC-Gehalt im Filtrat (F) der wässrigen Lösung ( $w/L$ ) der Suspension bei  $w/z = 0,35$  (035) mit 55 od. 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement (Z55S21 od. Z80S21) und PCE22 für Fertigteilbeton (zur Sorptionsberechnung für **Bild 5-19 C**) abhängig von der zum jeweiligen Zeitpunkt wirksamen negativen PCE22-Ladungsdichte (aus **Bild 5-20 B**)



**Bild B-35** Fotografische Aufnahmen ausgebreiteter Betone ( $w/z = 0,51$ ; rd. 1800 kg GK;  $t \approx 5$  min) mit PZ (A, C, E, G) oder Hochofenzement Z80S21 (B, D, F, H); A und B: ohne Fließmittel; C bis H: mit PCE22 für Fertigteilbeton; Wirkstoffdosen in M.-% v. z. Der Leimrand und die glänzende Betonoberfläche in (G) bzw. (H) sind erste Anzeichen von Entmischung.

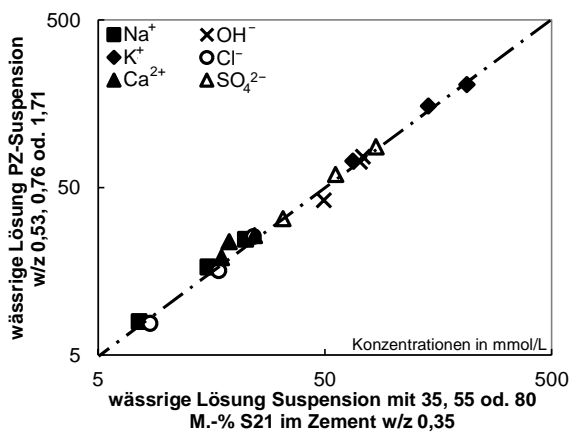


## C Nachstellung der ionischen Umgebungen der Bestandteile von Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen sowie Zetapotenzialbestimmung und Ergebnisse der Methodenüberprüfung

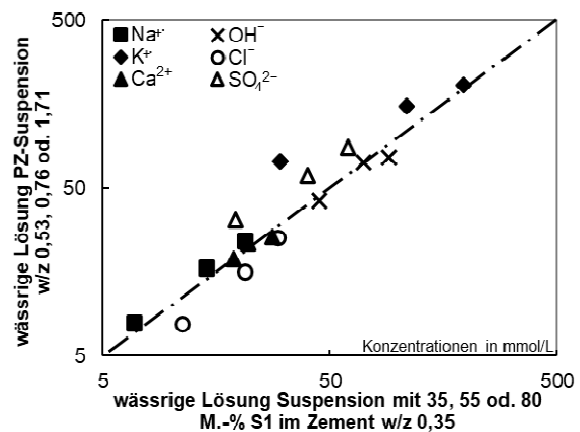
### Nachstellung der ionischen Umgebungen der PZ-Komponente

Gemäß Kapitel 5.1.2 erhöht sich die Konzentration der Calcium-Ionen und es verringern sich die Konzentrationen der übrigen Ionen mit steigendem Gehalt an Hüttensand bzw. calcitischem Kalkstein im Zement. Gleiches gilt für steigende w/z-Werte, d. h. größere Mengen an Zugabewasser (**Bild B-13** und [Yam2011]). Demnach sollte in Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand bzw. Kalkstein im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35 die ionische Umgebung der PZ-Komponente der wässrigen Lösung einer Suspension mit PZ bei einem w/z-Wert von 0,53, 0,76 oder 1,71 entsprechen.

Bei w/z-Werten von 0,53, 0,76 sowie 1,71 wurden PZ-Suspensionen gemäß Kapitel 4.2.2 hergestellt, deren wässrige Lösungen gemäß Kapitel 4.2.1 nach etwa 15 min Hydratation filtriert und die ionischen Zusammensetzungen der Filtrate gemäß Kapitel 4.3.5 analysiert. Die Analyseergebnisse sind zur Ordinatenachse in **Bild C-1** aufgetragen. Es sind Mittelwerte aus jeweils zwei Einzelwerten. Zur Abszissenachse aufgetragen sind die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S21 im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35 (aus **Bild 5-1**). Für die Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S1 im Zement ist Entsprechendes in **Bild C-2** dargestellt.



**Bild C-1** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei w/z = 0,53, 0,76 oder 1,71 verglichen mit der der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei w/z = 0,35 (aus **Bild 5-1**)



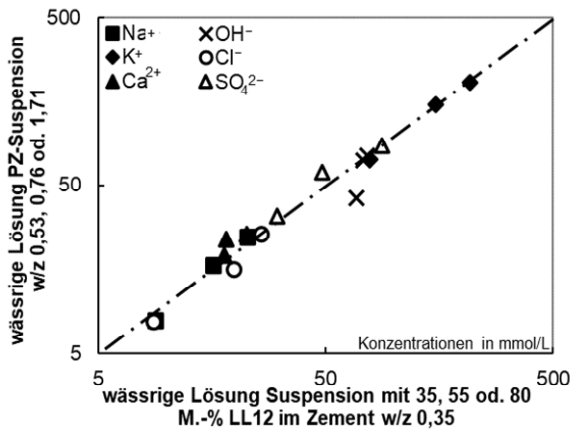
**Bild C-2** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei w/z = 0,53, 0,76 oder 1,71 verglichen mit der der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% S1 im Zement bei w/z = 0,35 (aus **Bild 5-1**)

**Bild C-1** zeigt, dass die Werte für *fast vollkommen glasigen Hüttensand* S21 auf der Winkelhalbierenden liegen. Damit entsprechen die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei einem w/z-Wert von

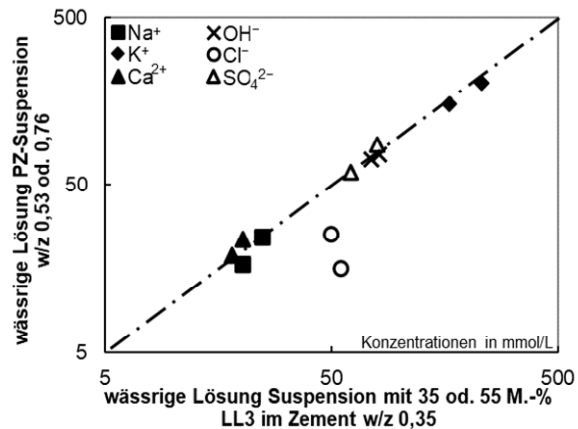
0,35 den ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der PZ-Suspensionen bei einem w/z-Wert von 0,53, 0,76 oder 1,71.

Mit *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand S1 (Bild C-2)* liegen die Werte für insbesondere  $K^+$  und  $SO_4^{2-}$  nicht auf der Winkelhalbierenden, da S1 die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung anders beeinflusste als S21 (Kapitel 5.1.2).

Wie für Hüttensand sind die Ergebnisse für Kalkstein LL12 und Kalkstein LL3 in **Bild C-3** bzw. **Bild C-4** dargestellt.



**Bild C-3** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei  $w/z = 0,53, 0,76$  oder  $1,71$  verglichen mit der der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% LL12 im Zement bei  $w/z = 0,35$  (aus **Bild 5-1**)



**Bild C-4** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der PZ-Suspension bei  $w/z = 0,53$  oder  $0,76$  verglichen mit der der Suspension mit 35 oder 55 M.-% LL3 im Zement bei  $w/z = 0,35$  (aus **Bild 5-1**)

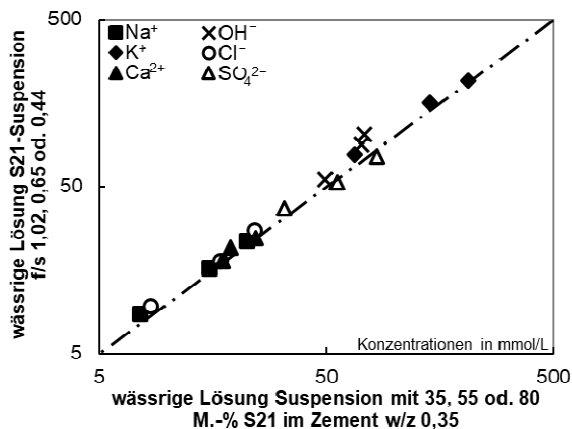
Aus **Bild C-3** geht hervor, dass die Werte für *calcitischen Kalkstein* LL12 sehr nahe an der Winkelhalbierenden liegen. Dadurch sind die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% LL12 im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35 mit den ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der PZ-Suspensionen bei einem w/z-Wert von 0,53, 0,76 oder 1,71 vergleichbar.

Mit *mergeligem Kalkstein* LL3 (**Bild C-4**) liegen die Werte auf der Winkelhalbierenden, bis auf  $Cl^-$ . Es weicht von der Winkelhalbierenden ab, da sich die Konzentration infolge chloridhaltiger Salze in LL3 mit steigendem LL3-Gehalt im Zement erhöhte (**Bild 5-1 C**), wohingegen sich diese mit steigendem w/z-Wert der PZ-Suspension durch Verdünnung verringerte (**Bild B-13**).

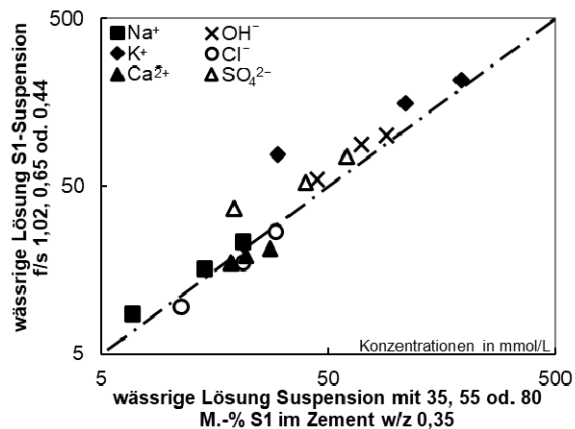
Aufgrund der deutlich höheren Wassergehalte der PZ-Suspensionen ( $w/z = 0,53, 0,76$  oder  $1,71$ ) konnte aus einem Liter Suspension wesentlich mehr gleichartige wässrige Lösung filtriert werden als aus den Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigem Zement bei einem w/z-Wert von 0,35. Die größeren Filtratmengen reichen aus, um einfach und schnell auch die in hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen wirksamen Ladungsdichten der Fließmittel (Kapitel 5.2.2) sowie deren Sorptionsverhalten an Hüttensand bzw. Kalkstein (Kapitel 5.2.4) bestimmen zu können. Für handelsübliche Portlandhütten- oder Hochofen- bzw. Portlandkalksteinzemente kann versucht werden, die einzelnen Zementbestandteile gemäß [Uns2018] zu trennen und danach die PZ-Komponente wie zuvor beschrieben zu dispergieren.

### Nachstellung der ionischen Umgebungen der Hüttensande

Die Filtrate der wässrigen Lösungen der PZ-Suspensionen bei einem w/z-Wert von 0,53, 0,76 oder 1,71 wurden als Dispersionsmedien für die Hüttensande verwendet. Die Suspensionen aus Filtrat und jeweiligem Hüttensand wurden gemäß Kapitel 4.2.2 hergestellt und wiesen Verhältnisse der Massen an Filtrat (F) zu Hüttensand (S) von  $f/s = 1,02$ , 0,65 oder 0,44 auf. Die  $f/s$ -Verhältnisse entsprechen den Verhältnissen von Hüttensand zur wässrigen Lösung in den Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35. Die Wasserbindung in und an Hydratphasen sowie die Massen gelöster Ionen wurden vernachlässigt. Die wässrigen Lösungen der  $f/s$ -Suspensionen wurden etwa 15 min nach Kontakt von Hüttensand mit dem jeweiligen Dispersionsmedium gemäß Kapitel 4.2.1 filtriert und die ionischen Zusammensetzungen der Filtrate wurden gemäß Kapitel 4.3.5 bestimmt. Die Ergebnisse zu Hüttensand S21 sind zur Ordinatenachse in **Bild C-5** aufgetragen. Zur Abszissenachse aufgetragen sind die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösung der Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35 (aus **Bild 5-1**). Für die Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand S1 im Zement ist Entsprechendes in **Bild C-6** dargestellt.



**Bild C-5** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der S21-Suspension bei  $f/s = 1,02$ , 0,65 oder 0,44 verglichen mit der der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei  $w/z = 0,35$  (aus **Bild 5-1**)



**Bild C-6** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der S1-Suspension mit 20 bzw. 60 mmol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Korrektursalz bei  $f/s = 1,02$ , 0,65 oder 0,44 verglichen mit der der Suspension mit 35, 55 oder 80 M.-% korrektursalzfreiem S1 im Zement bei  $w/z = 0,35$  (aus **Bild 5-1**)

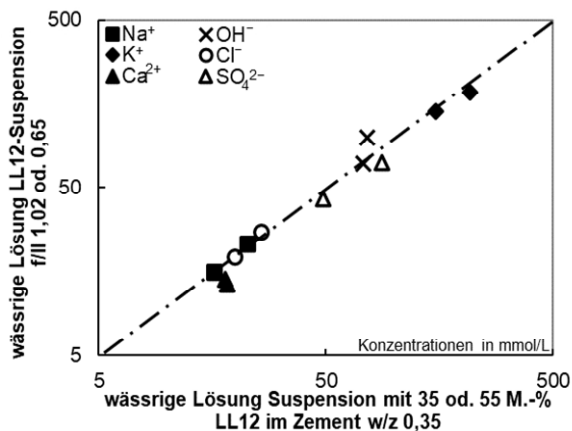
In **Bild C-5** ist ersichtlich, dass die Werte für *fast vollkommen glasigen Hüttensand* S21 auf der Winkelhalbierenden liegen. Damit entsprechen die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der S21-Suspensionen bei  $f/s = 1,02$ , 0,65 oder 0,44 den ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35. Folglich sind die ionischen Umgebungen von S21 in Suspensionen mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 im Zement bei einem w/z-Wert von 0,35 einfach und schnell durch die Filtrate der wässrigen Lösungen der PZ-Suspensionen bei w/z-Werten von 0,53, 0,76 oder 1,71 nachstellbar.

Mit S21 vergleichbar beeinflusste der steigende Gehalt an chemisch gleichem, feiner gemahltem Hüttensand S22 im Zement die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung (**Bild 5-1**). Demnach sind auch die ionischen Umgebungen von S22 mit den Filtraten der PZ-Suspensionen nachstellbar.

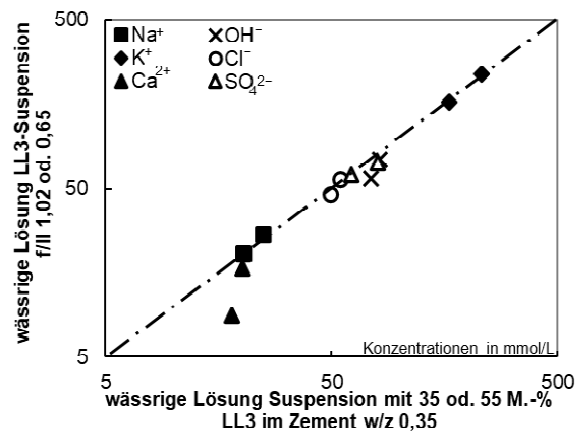
Durch Zugabe von 20 bzw. 60 mmol/L Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) als Korrektursalz [Hor2012] zu *gealtertem, VHP enthaltendem Hüttensand* S1 rücken die Ergebnisse näher an die Winkelhalbierende heran (vgl. **Bild C-6** mit **Bild C-2**). Folglich sind die ionischen Umgebungen von S1 in Suspensionen mit 55 oder 80 M.-% S1 im Zement durch Zugabe von 20 bzw. 60 mmol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Korrektursalz und Verwendung der Filtrate der PZ-Suspensionen nachstellbar.

#### Nachstellung der ionischen Umgebungen der Kalksteine

Wie für die Hüttensande beschrieben wurden Suspensionen mit Kalkstein LL12 bzw. Kalkstein LL3 im Verhältnis von Filtrat (F) zu Kalkstein (LL) von  $f/ll = 1,02$  oder  $0,65$  hergestellt, die wässrigen Lösungen filtriert und deren ionischen Zusammensetzungen analysiert. Die Verhältnisse entsprechen den Verhältnissen in den Suspensionen mit 35 oder 55 M.-% Kalkstein im Zement bei einem w/z-Wert von  $0,35$ . Die Ergebnisse sind in **Bild C-7** bzw. **Bild C-8** dargestellt.



**Bild C-7** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der LL12-Suspension bei  $f/ll = 1,02$  oder  $0,65$  verglichen mit der der Suspension mit 35 oder 55 M.-% LL12 im Zement bei  $w/z = 0,35$  (aus **Bild 5-1**)



**Bild C-8** Ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung der LL3-Suspension bei  $f/ll = 1,02$  oder  $0,65$  verglichen mit der der Suspension mit 35 oder 55 M.-% LL3 im Zement bei  $w/z = 0,35$  (aus **Bild 5-1**)

**Bild C-7** zeigt, dass die Werte für *calcitischen Kalkstein* LL12 sehr nahe an der Winkelhalbierenden liegen. Dadurch sind die ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit LL12 bei  $f/ll = 1,02$  oder  $0,65$  mit den ionischen Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit 35 oder 55 M.-% LL12 im Zement vergleichbar. Die ionischen Umgebungen von LL12 in Suspensionen mit 35 oder 55 M.-% Kalkstein im Zement bei einem w/z-Wert von  $0,35$  sind folglich einfach und schnell durch die Filtrate der wässrigen Lösungen der Suspensionen mit PZ bei einem w/z-Wert von  $0,53$  oder  $0,76$  nachstellbar. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen der wässrigen Lösung der Suspensionen aus Filtrat und LL12 waren etwas geringer als die der Suspensionen mit dem entsprechenden kalksteinhaltigen Zement, da an LL12 sorbiertes  $\text{Ca}^{2+}$  nicht nachgeliefert werden konnte (vgl. **Bild C-7** mit **Bild C-3**).

Mit LL12 vergleichbar beeinflusste der steigende Gehalt an chemisch gleichem, gröber gemahlenem Kalkstein LL11 im Zement die ionische Zusammensetzung der wässrigen Lösung (**Bild B-14 B**). Demnach sind auch die ionischen Umgebungen von LL11 mit den Filtraten nachstellbar.

Für *mergeligen Kalkstein* LL3 (**Bild C-8**) liegen die Werte auf der Winkelhalbierenden, bis auf die für  $\text{Ca}^{2+}$ . Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen waren geringer, da  $\text{Ca}^{2+}$  an der sehr großen spezifischen Grenzfläche von LL3 mit teilweise stark negativ geladener innerer Helmholtz-Schicht adsorbierte und/oder sich in (quellfähige) 2:1-Schichtsilikate einlagerte. Dies konnten lösliche calciumhaltige Bestandteile in LL3 nicht kompensieren bzw. es konnte nicht durch Nachlösen von  $\text{Ca}^{2+}$  ausgeglichen werden (vgl. **Bild C-8** mit **Bild C-4**). Die Werte für  $\text{Cl}^-$  liegen nun auf der Winkelhalbierenden, da sich die chloridhaltigen Salze in LL3 lösten.

#### *Zetapotenzialbestimmung bei nachgestellter ionischer Umgebung*

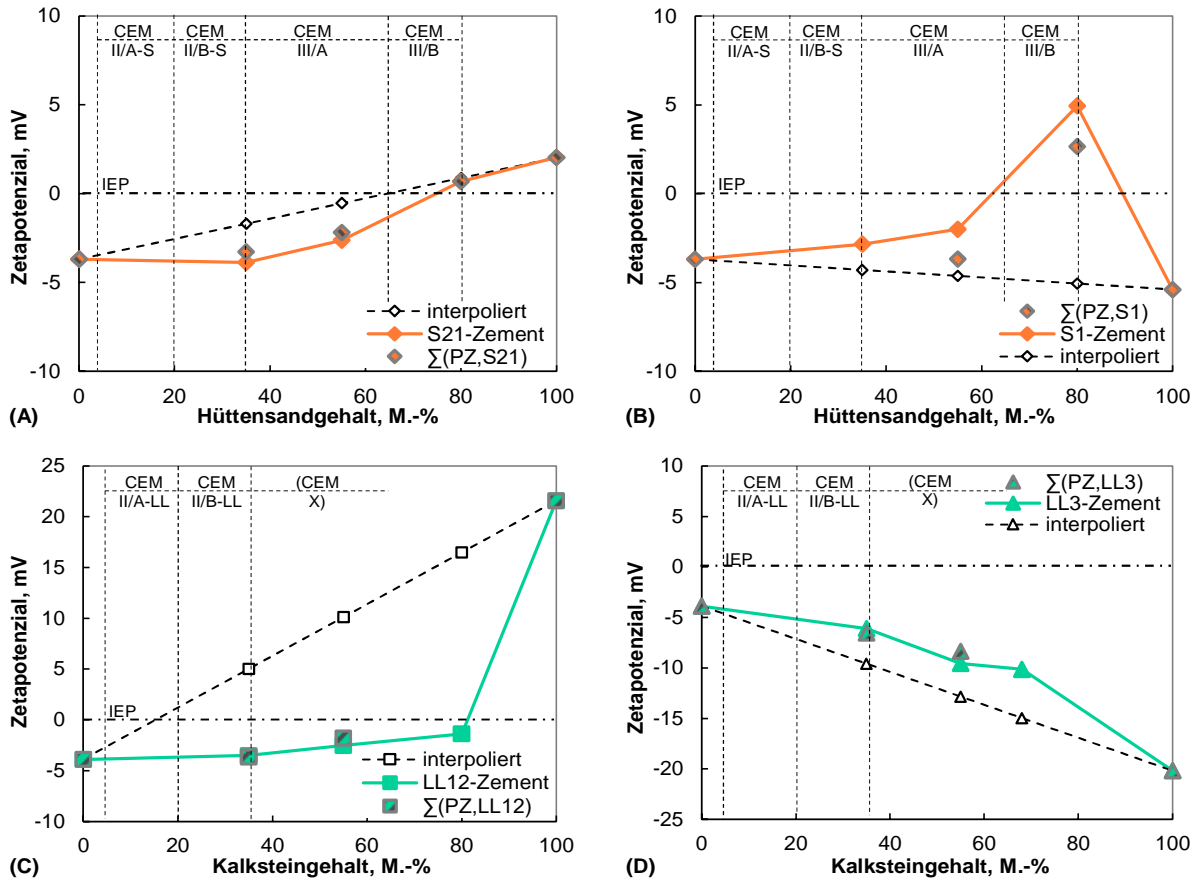
Um das Zetapotenzial der PZ-Komponente von Zementen mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand bzw. 35 oder 55 M.-% Kalkstein zu ermitteln, wurden PZ-Suspensionen bei einem w/z-Wert von 0,53, 0,76 oder 1,71 gemäß Kapitel 4.2.2 hergestellt. Nach etwa 15 min Hydratation wurde die wässrige Lösung der jeweiligen Suspension gemäß Kapitel 4.2.1 filtriert. Vom Filtrat wurde u. a. der IVI gemäß Kapitel 4.3.8 ermittelt. Jeweils wurde eine frische Suspension hergestellt. An dieser wurde nach etwa 15 min Hydratation der CVI gemäß Kapitel 4.3.8 bzw. das Zetapotenzial bestimmt. Es sollte mit dem Zetapotenzial der PZ-Komponente in der entsprechenden hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspension übereinstimmen.

Um das Zetapotenzial von Hüttensand bzw. Kalkstein in den hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen zu ermitteln, wurde der jeweilige Hüttensand bzw. Kalkstein im Filtrat der wässrigen Lösung der entsprechenden PZ-Suspension (s. o.) dispergiert. Hüttensand S1 war mit 20 mmol/L bzw. 60 mmol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Korrektursalz versehen. Die Suspensionen wurden mit Argon bedeckt und wiesen f/s-Verhältnisse von 1,02, 0,65 oder 0,44 bzw. f/II-Verhältnisse von 1,02 oder 0,65 auf. Nach etwa 15 min Kontaktdauer („Hydratation“) wurde der jeweiligen Suspension ein Teil entnommen, davon die wässrige Lösung gemäß Kapitel 4.2.1 filtriert und der IVI gemäß Kapitel 4.3.8 ermittelt. Da Hüttensand- bzw. Kalksteinsuspensionen mit Argon bedeckt binnen der kurzen IVI-Messzeiten von unter drei Minuten gewissermaßen nicht altern, wurde am übrigen Teil der jeweiligen Suspension der CVI gemäß Kapitel 4.3.8 bzw. das Zetapotenzial bestimmt. Es sollte mit dem Zetapotenzial des jeweiligen Hüttensands bzw. Kalksteins in der entsprechenden hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspension übereinstimmen.

#### *Ergebnisse der Methodenüberprüfung*

Um die Methode zur Bestimmung der realen Zetapotenziale der einzelnen Bestandteile von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementsuspensionen zu überprüfen, wurden das Zetapotenzial von Hüttensand in Suspensionen bei f/s = 1,02, 0,65 oder 0,44 bzw. von Kalkstein bei f/II = 1,02 oder 0,65 und das Zetapotenzial von PZ bei w/z = 0,53, 0,76 oder 1,71 bzw. w/z = 0,53 oder 0,76 jeweils addiert (vgl. [Näg1989]). Die jeweilige Summe wurde mit dem Zetapotenzial des Zements mit 35, 55 oder 80 M.-% Hüttensand bzw. 35 oder 55 M.-% Kalk-

stein in Suspensionen bei einem w/z-Wert von 0,35 (aus **Bild 5-4**) verglichen. Für Hüttensand S21 sind die Ergebnisse in **Bild C-9 A** dargestellt. Auch dargestellt ist das aus dem Zetapotenzial von PZ bei einem w/z-Wert von 0,35 (aus **Bild 5-4**) und dem Zetapotenzial von S21 bei w/s = 0,35 (aus **Bild 5-4**) interpolierte Zetapotenzial, da eine mögliche Berechnung der Zetapotenziale von hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen mit wesentlich weniger Laborarbeit verbunden wäre. Für Hüttensand S1 und f/s = 0,65 oder 0,44 ist Entsprechendes in **Bild C-9 B** dargestellt sowie für die Kalksteine LL12 und LL3 in **Bild C-9 C** bzw. **Bild C-9 D**.



**Bild C-9** Zetapotenzial des Zements mit 35, 55 oder 80 M.-% S21 (aus **Bild 5-4**) verglichen mit der Summe der Zetapotenziale von PZ und von S21 ( $\Sigma(\text{PZ}, \text{S21})$ ) sowie dem Zetapotenzial von PZ und von S21 einzeln zzgl. interpoliertem Zetapotenzial (**A**); **B** bis **D**: Entsprechendes für S1 bzw. LL12 oder LL3; Ordinatennachskalierung der Lesbarkeit angepasst

Wie erwartet entsprechen die interpolierten Zetapotenziale nicht den gemessenen Zetapotenzialen (**Bild C-9**). Hingegen stimmte die Summe aus dem im entsprechenden Dispersionsmedium gemessenen Zetapotenzial von PZ und dem des jeweiligen Hüttensands bzw. Kalksteins mit dem Zetapotenzial des jeweiligen Zements überein. Mit der erarbeiteten Methode, die ionischen Umgebungen von Hüttensand bzw. Kalkstein und der PZ-Komponente in Suspensionen mit hüttensand- bzw. kalksteinhaltigen Zementen nachzustellen, besteht nun die Möglichkeit, reale Zetapotenziale der einzelnen Zementhauptbestandteile zu bestimmen und zur Diskussion von bspw. der Wirkung von Fließmitteln zu nutzen. Ob die Methode auch auf ternäre Zemente angewendet werden kann, sollte untersucht werden.