

Zusammenfassung zur Dissertation

**A study of retarding effects on cement and
tricalcium silicate hydration induced by
superplasticizers**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Doctor rerum naturalium)

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Thomas Sowoidnich
(interner Doktorand)

Mentor: Prof. Dr. Horst-Michael Ludwig

Weimar 2014

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. Fließmittel sind Zusatzmittel, die vorrangig zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Einsparung von Wasser in Frischbetonen verwendet werden.
2. Beide Faktoren beeinflussen nicht nur den Frischbeton, sondern auch signifikant die Festbetoneigenschaften.
3. Nachteilig wirken sich Fließmittel auf die Festigkeitsentwicklung aus, die z.T. sehr stark verzögert wird. Dies ist vor allem bei Bauteilen, die im Rahmen eines Vorfertigungsprozesses hergestellt werden, ein ökonomischer Nachteil.
4. Die vorliegende Arbeit widmet sich den Ursachen der Erhärtungsverzögerung von Portlandzementen in Anwesenheit von Fließmitteln.
5. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Interaktion Fließmittel-Zement bzw. dessen Hauptkomponente Tricalciumsilikat (C_3S als Ca_3SiO_5 in der Zementnomenklatur) im Hinblick auf die Hydratationskinetik.
6. Der Einfluss von Fließmitteln auf den Hydratationsprozess soll grundlegend erforscht werden, um entsprechende Steuerungsstrategien zur Hydratationskinetik ableiten zu können.

Stand der Wissenschaft

7. Die Hydratation von Portlandzement ist Gegenstand aktiver Forschung seit über einhundert Jahren. Es ist akzeptiert, dass es sich dabei um einen Lösungs-Fällungs-Mechanismus handelt.
8. Nach einer ersten Reaktion nach dem Vermischen von Zement mit Wasser kommt diese für mehrere Stunden zum Erliegen (Induktionsperiode). Erst nach dieser Periode finden Reaktionen statt, die zum Erhärten des Zementes führen. Die Ursachen der Induktionsperiode wurden und werden kontrovers diskutiert.
9. Die Dauer der Induktionsperiode wird bei Anwesenheit von Fließmitteln deutlich verlängert, wobei die Intensität der Verzögerung von der Fließmittelart abhängt.
10. Frühere weniger leistungsfähige Fließmittelgenerationen (Ligninsulfonate, Naphthalinsulfonate, Melaminsulfonate) führten bereits zu starken Verzögerungseffekten, ohne dass dies durch aktive Änderung der Molekulararchitektur beeinflussbar war. Die neue extrem leistungsfähige Fließmittelgeneration auf Basis von Polycarboxylatethern (PCE) ruft z.T. noch deutlich stärkere Verzögerungseffekte hervor. Allerdings können diese Fließmittel in ihrer Molekulararchitektur fast beliebig designt werden.
11. Es wurde gezeigt, dass durch Variationen des molekularen Aufbaus der PCEs die Verzögerung gemindert werden kann. So führt das Verknüpfen des Hauptstranges von kammartig aufgebauten Polymeren mit länger werdenden Seitenketten zu weniger stark ausgeprägter Verzögerung.
12. Der Einfluss der Fließmittel auf die Hydratationskinetik wurde bislang ausschließlich empirisch untersucht. Vor diesem Hintergrund sind keine Aussagen dazu möglich, welcher Teil des komplexen Vorgangs der Hydratation

(Auflösung bzw. Fällung) durch die Einwirkung des Fließmittels stärker verzögert wird. Hier setzt die vorliegende Arbeit an.

Eingesetzte Methoden

13. Die Arbeit ist in drei Bearbeitungsabschnitte untergliedert. Im ersten Teil wurde die prinzipielle Wirkungsweise von Fließmitteln erforscht. Hier wurden größtenteils nicht zementtypische Methoden entwickelt und verwendet. Das Vermögen der Polymere mit Calciumionen Komplexe zu bilden, wurde mittels Calcium selektiver Elektrode und Messungen des TOC Gehaltes der Porenlösung bestimmt. Weiterhin wurde die Porenlösung von C_3S -Pasten mittels Analytischer Ultrazentrifugation (Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm) analysiert.
14. Im zweiten Teil wurden zunächst die Löslichkeit von Hydratphasen (Calciumhydroxid, C-S-H-Phasen) sowie die Auflösungsrate von C_3S vor allem mittels ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektroskopie) mit computerunterstützter Datenanalyse (Origin, PHREEQC) erfasst. Im nächsten Schritt wurde die reine Kristallisation von verschiedenen Zementhydratphasen in Anwesenheit von Fließmitteln untersucht. Dabei wurde neben ICP-OES vor allem die zeitliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Die erzeugten Kristalle wurden weiter mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert.
15. Im dritten und letzten experimentellen Teil der Arbeit wurde der Einfluss von Fließmitteln ausgehend von den Erkenntnissen der vorangegangenen Untersuchungsteile auf die C_3S -Hydratation erweitert. Hier kamen Wärmeflusskalorimetrie, Konduktometrie, ICP-OES, SEM und STD (Simultane Thermogravimetrie mit Differential Scanning Calorimetry) zum Einsatz.

Wesentliche Ergebnisse

16. Fließmittel bewirken in Abhängigkeit ihrer Polymerarchitektur sowohl eine unterschiedliche Verflüssigungsleistung als auch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verzögerung der Portlandzementhydratation. Dabei kommen der Länge der Seitenkette, deren Verknüpfung an der Hauptkette sowie der Art der funktionellen Gruppe eine herausragende Bedeutung zu.
17. Ausgehend von der Annahme, dass die Faktoren Behinderung der Auflösungskinetik und/ oder Verzögerung der Fällungsreaktionen für den Verzögerungseffekt der Fließmittel verantwortlich sein können, wurden die zugrundeliegenden Vorgänge getrennt voneinander untersucht. Dabei wurde für den Teilvorgang Auflösung die Relevanz von Komplexierungsvorgängen bewertet. Beim Teilvorgang Fällung wurde zusätzlich die Behinderung der Bildung wachstumsfähiger Kristallkeime evaluiert.
18. Bei der Messung der Auflösung von C_3S wurde festgestellt, dass Fließmittel die freie C_3S -Auflösungsrate durch Komplexierung von Ionen nur marginal verändern. Somit kann eine behinderte Auflösung der Hauptkomponente des

Portlandzementes als Ursache für die verzögernde Wirkung ausgeschlossen werden.

19. Im Gegensatz zur Auflösungskinetik beeinflussen Fließmittel die Fällungsvorgänge im hydratisierenden Portlandzementssystem sehr stark. Dabei wird insbesondere durch die Wirkung der Komplexbildung von Ionen die Induktionszeit verlängert und die Kristallwachstumsrate verringert. Dies allein kann aber nicht die komplette Verzögerungswirkung erklären.
20. Ein weiterer wichtiger Verzögerungsfaktor ist die fließmittelbedingte Dispergierung von Einzelpartikeln, die deren Agglomeration zu Kristallen behindert.
21. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ursachen der verzögernden Wirkung von Fließmitteln auf die Hydratation von Zement im Wesentlichen auf die Behinderung der Fällungsreaktionen zurückzuführen sind. Dabei spielen die zwei Faktoren Komplexbildung und Verhinderung der Agglomeration von stabilen wachstumsfähigen Kristallkeimen die wesentliche Rolle.
22. Diese Verzögerungsfaktoren können durch die Templatwirkung der Fließmittel und die Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung freier / gelöster Ionen teilkompensiert werden.
23. Neben den stofflichen Untersuchungen zur Verzögerung der Zementhydratation durch Fließmittel, wurde innerhalb der Arbeit eine Methode entwickelt, die die Bestimmung der Ionenkonzentration in Pasten erstmals *in-situ* erlaubt. Damit wurde dargestellt, dass die Entwicklung der Ionenkonzentration als auch die allgemein verwendete Wärmefreisetzungsrate (Kalorimetrie) miteinander korrespondiert. Die Methode erlaubt die weitere Differenzierung der Accelerationsperiode in drei Stadien.