



Einfluss von K_2SO_4 auf das rheologische Verhalten von Zementleimen mit Fließmitteln

Hana Kučerová

Institut für Baustofftechnologie
und Bauteile
Technische Universität in Brno (CZ)

Christiane Rößler

F.A. Finger-Institut
für Baustoffkunde
Bauhaus-Universität Weimar



Mögliche Reaktionen am Beginn Zementhydratation

- Ettringit (Monosulfat)-Bildung / pH (Locher)
 - $3K_2SO_4 + C_3A + 3Ca(OH)_2 + 32H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 6KOH$
 - $K_2SO_4 + C_3A + Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 2KOH$
 - ⇒ Erhöhung des pH – Wertes der Porenlösung
 - ⇒ Auflösung von Aluminat und Sulfatträger
 - Syngenitbildung (Glasser et.al.)
 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O + K_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O + H_2O$
 - ⇒ falsches Erstarren
 - Kompetitive Adsorption zwischen SO_4^- – Ionen und Fließmittelmolekülen
 - ⇒ Verminderung der Adsorption von Fließmitteln an die Oberfläche von Zementteilchen
- (Yamada et.al., Aïtcin et.al. – Untersuchungen mit Na_2SO_4)



Ziel der Untersuchungen

- Der Verlust der Zementleimfließfähigkeit in Anwesenheit von Fließmitteln und Alkalisulfaten wird oft nur mittels der Fließmitteladsorption erklärt.
 - ⇒ Erweiterung des Models um die Erkenntnisse mikrostruktureller Untersuchungen (ESEM – FEG, XRD – Rietveld etc.)
- Einfluss von Fließmitteln auf die Bildung von Syngenit



Kombination der rheologischen Daten und Adsorptionsmessungen mit mikrostrukturellen Untersuchungsmethoden.



Methoden

- **Fließfähigkeit und Rücksteifen des Zementleimes:**
 - VISKOMAT NT (Messung des Drehmoments unter kontinuierlicher Scherbelastung während der ersten zwei Stunden der Hydratation)
- **Adsorption von FMn:** TOC-Analyse der Porenlösung
- **Phasenzusammensetzung der Zementleime:**
quantitative XRD-Analyse (Rietveld-Methode) an Rückständen von Salicylsäureaufschlüssen
- **Art und Morphologie der Hydratationsprodukte:**
ESEM-FEG Untersuchungen



Verwendete Materialien: Zement

CEM I 52,5 R						
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	K ₂ O _{wl}	Na ₂ O _{wl}	Blaine
61,5 ± 0,9 %	15,9 ± 0,8%	7,5 ± 0,3 %	2,3 ± 0,1%	0,4%	0,06%	5170 cm ² /g

XRD-Rietveld-Analyse

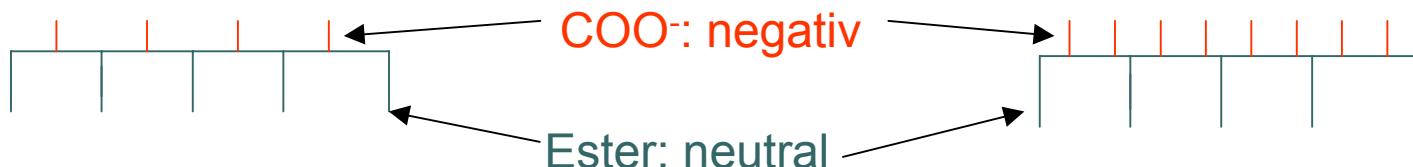
Bezeichnung von Zementleimen	K ₂ SO ₄ -Lösung	K ₂ SO ₄ -Zugabe	K ₂ O _{wl}	K ₂ SO ₄ gesamt.
Z_0M K ₂ SO ₄	0 M	0%	0,4%	0,74%*
Z_0,12M K ₂ SO ₄	0,12 M	0,83%	0,85% *	1,57%*
Z_0,18M K ₂ SO ₄	0,18 M	1,2%	1,05% *	1,94%*
Z_0,29M K ₂ SO ₄	0,29 M	2,74%	1,48% *	2,74%*
M = mol/l	* theoretisch			



Verwendete Materialien: Fließmittel

Fließmittel	PC 1	PC 2	NSF
Basis	PCE	PCE	NSF
Verhältnis COO ⁻ / Ester	3,5	8	--
Molekulargewicht der Seitenketten	niedrig	hoch	--
Anwendung	Transportbeton	Fertigteilbeton	Transportbeton

Wasser/Zement-Wert = 0,39

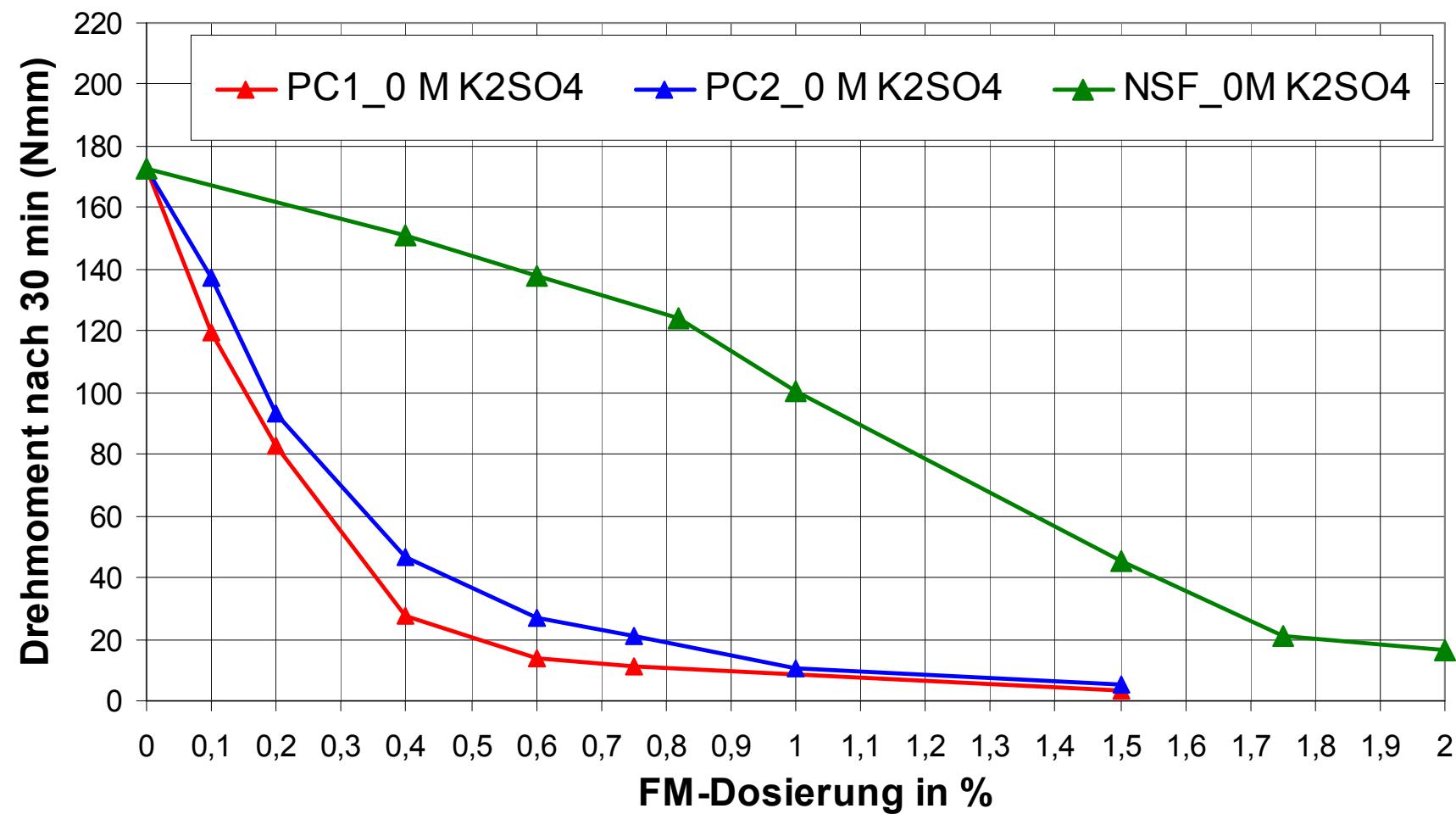


COO⁻ / Ester = klein

COO⁻ / Ester = hoch

Vorversuch: Messung des Drehmoments

Auswahl der FM-Dosierung für die Untersuchungen

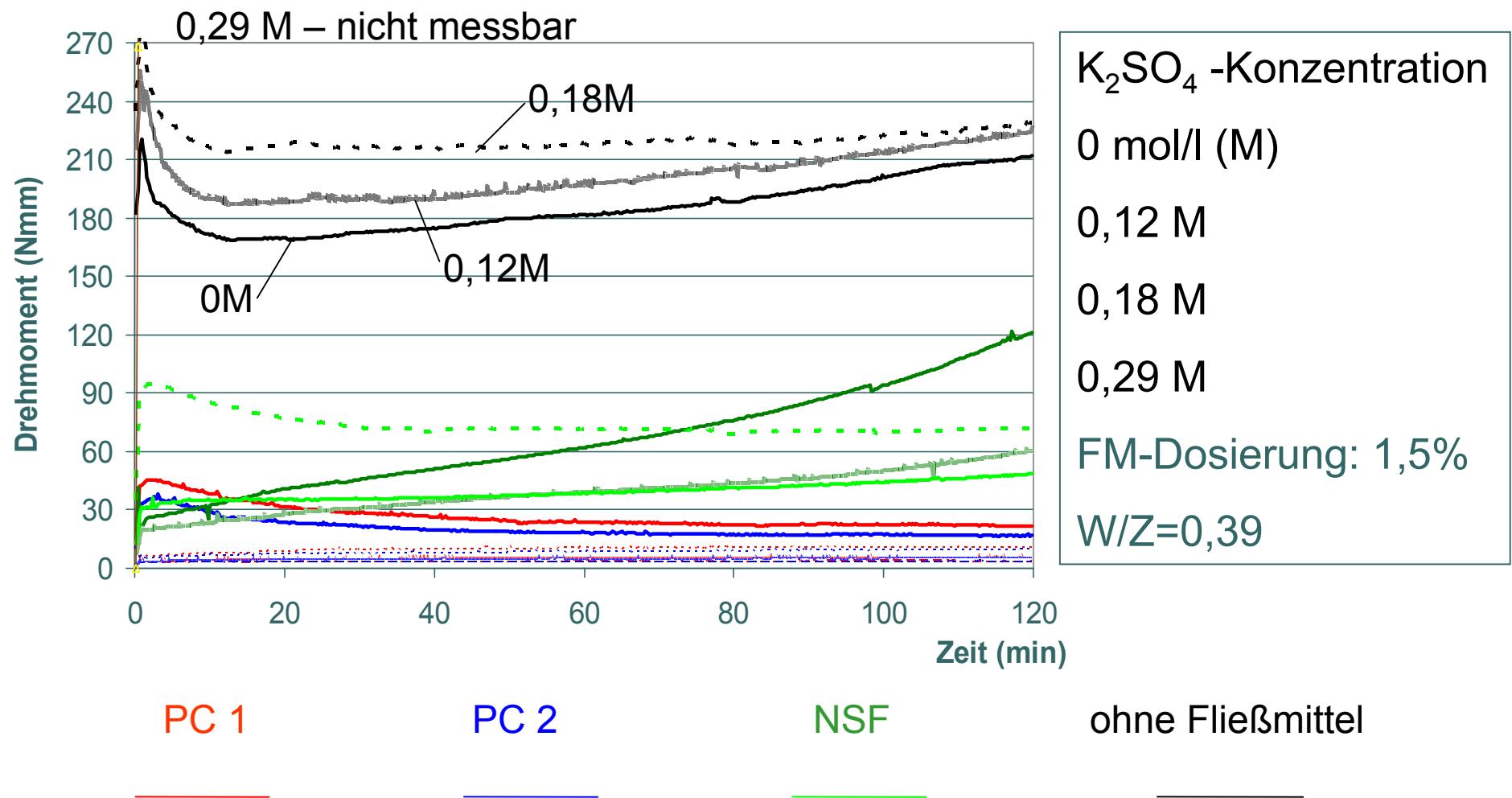


Messfehler: $\pm 8,4 \text{ Nmm}$ (für 220 Nmm)

$\pm 1,3 \text{ Nmm}$ (für 45 Nmm)

Messung mit dem Viskomat NT

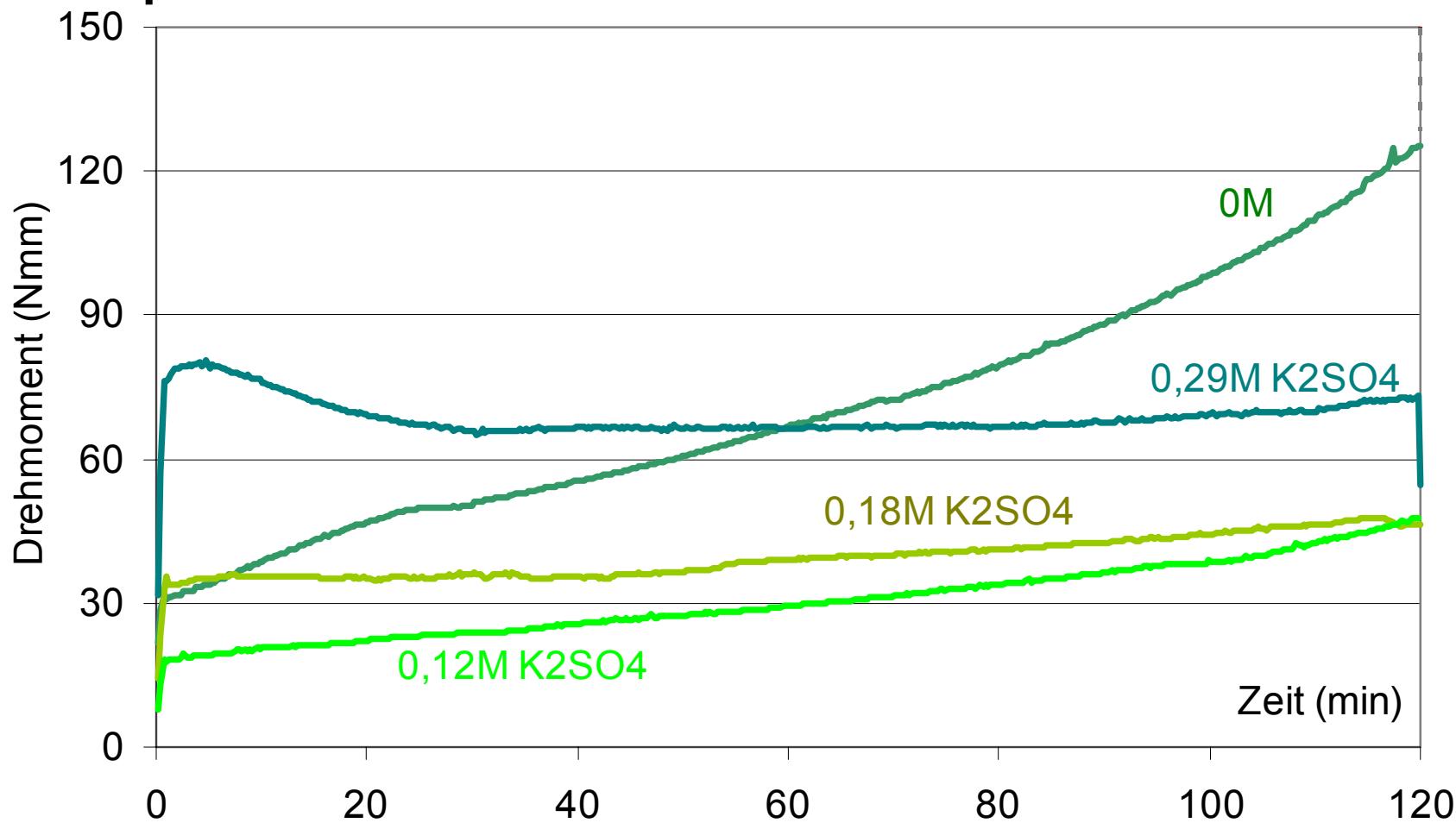
Einfluss der K_2SO_4 -Konzentration auf das Ansteifen





Messung mit dem VISKOMAT NT

Einfluss der K_2SO_4 -Konzentration auf die Verflüssigung eines Fließmittels auf NSF-Basis

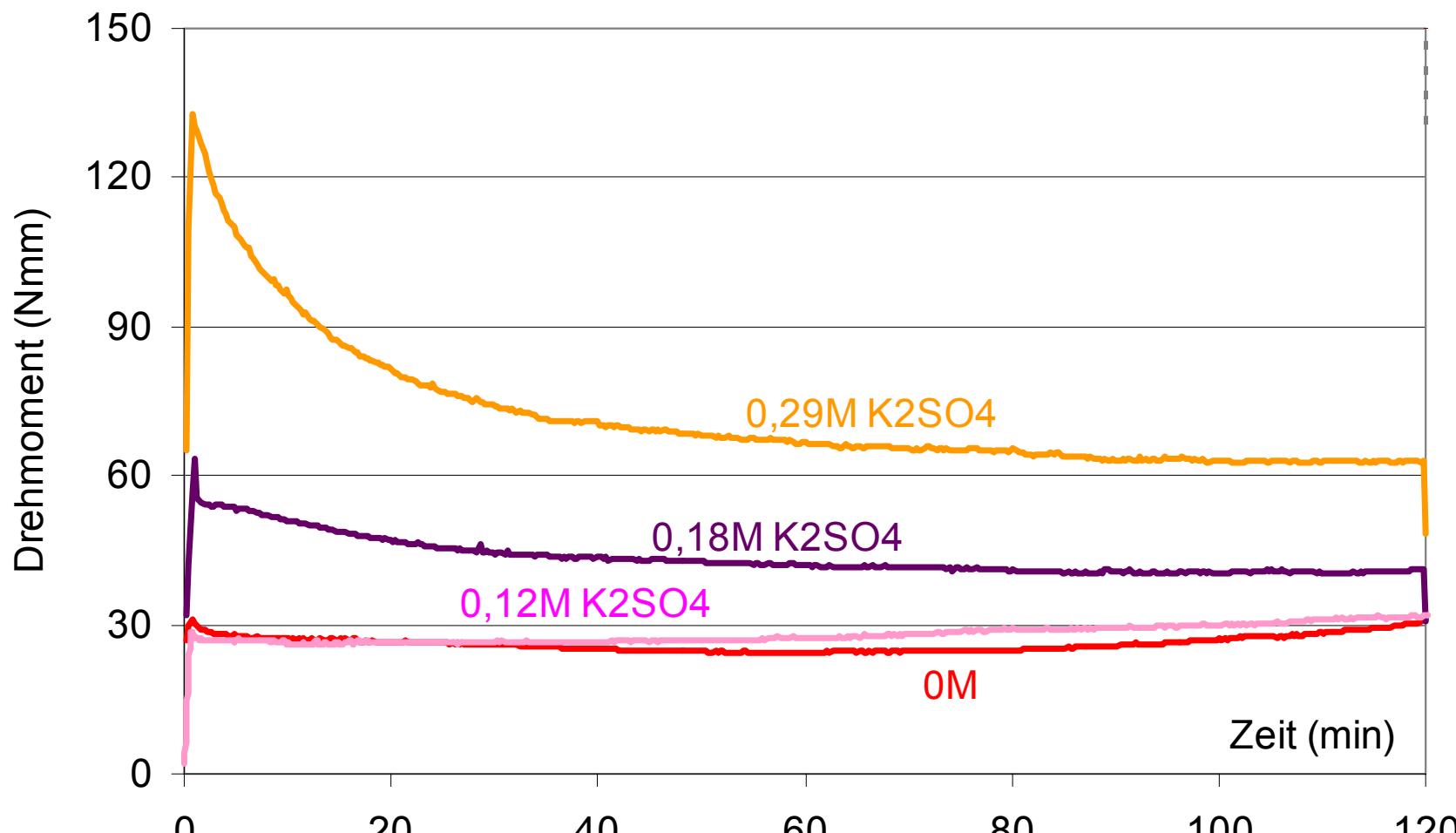


(NSF -Dosierung 1,5%, W/Z=0,39)



Messung mit dem VISKOMAT NT

Einfluss der K_2SO_4 -Konzentration auf die Verflüssigung eines Fließmittels auf PCE-Basis: PC1

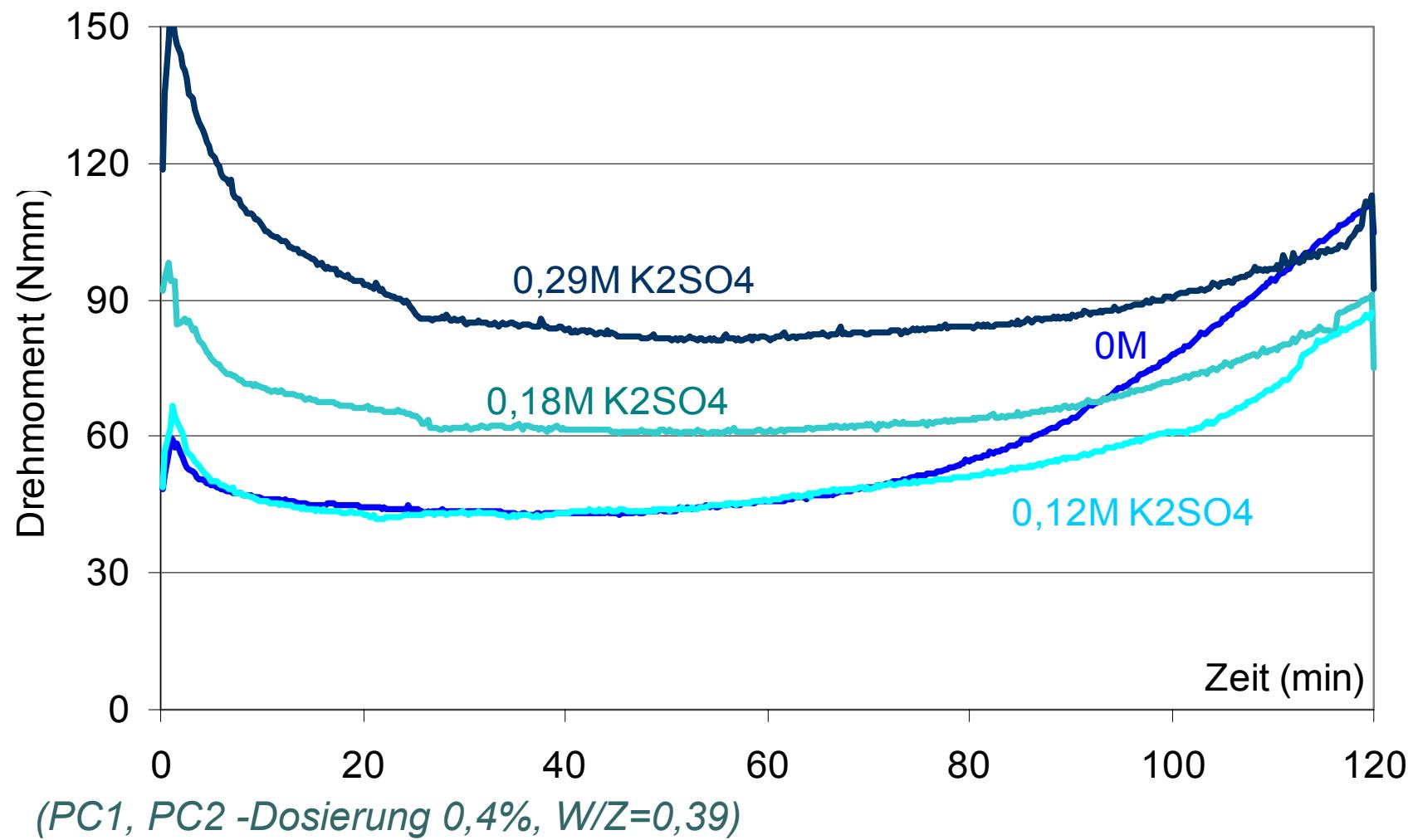


(PC1, PC2 -Dosierung 0,4%, W/Z=0,39)



Messung mit dem VISKOMAT NT

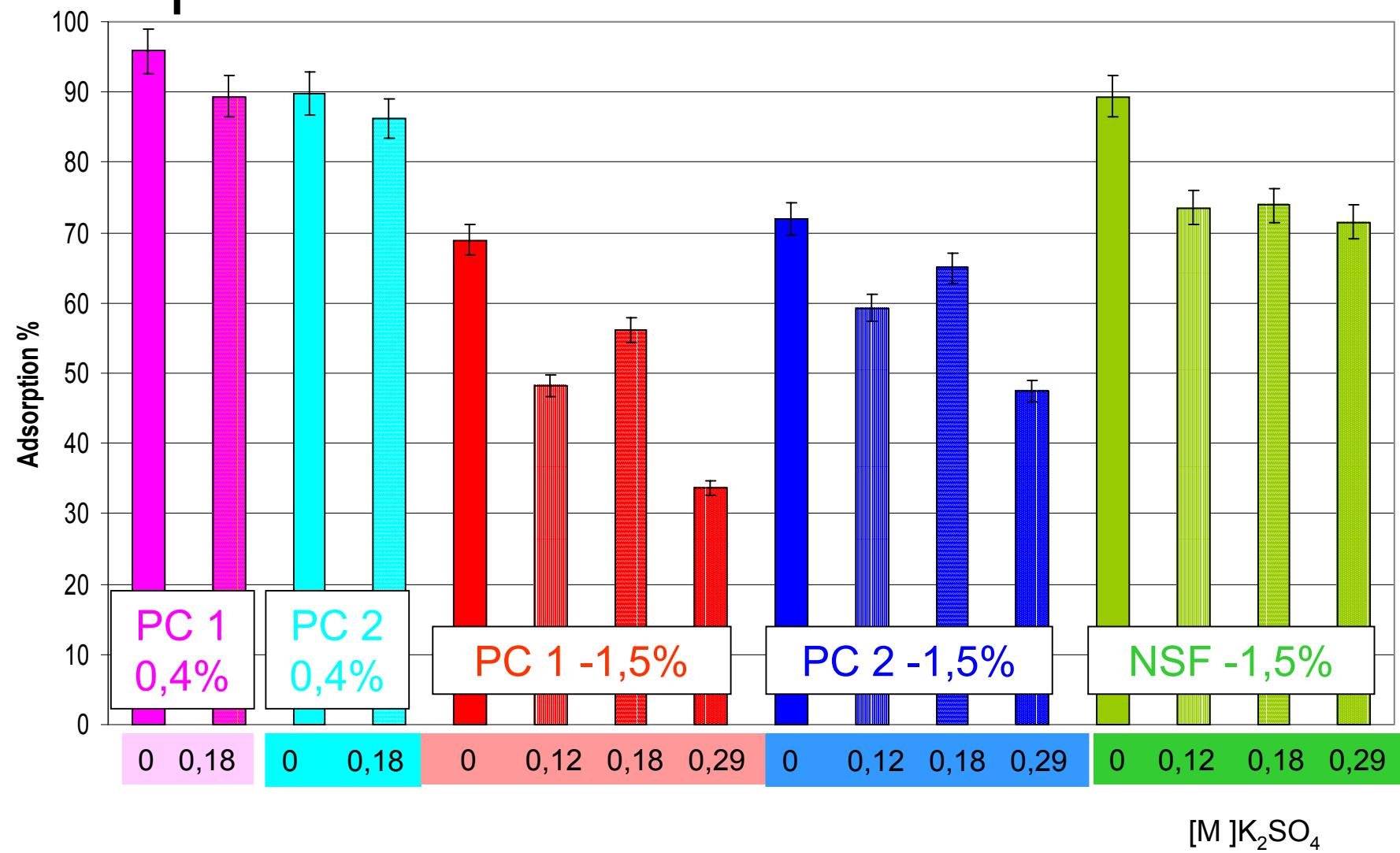
Einfluss der K_2SO_4 -Konzentration auf die Verflüssigung eines Fließmittels auf PCE-Basis: PC2



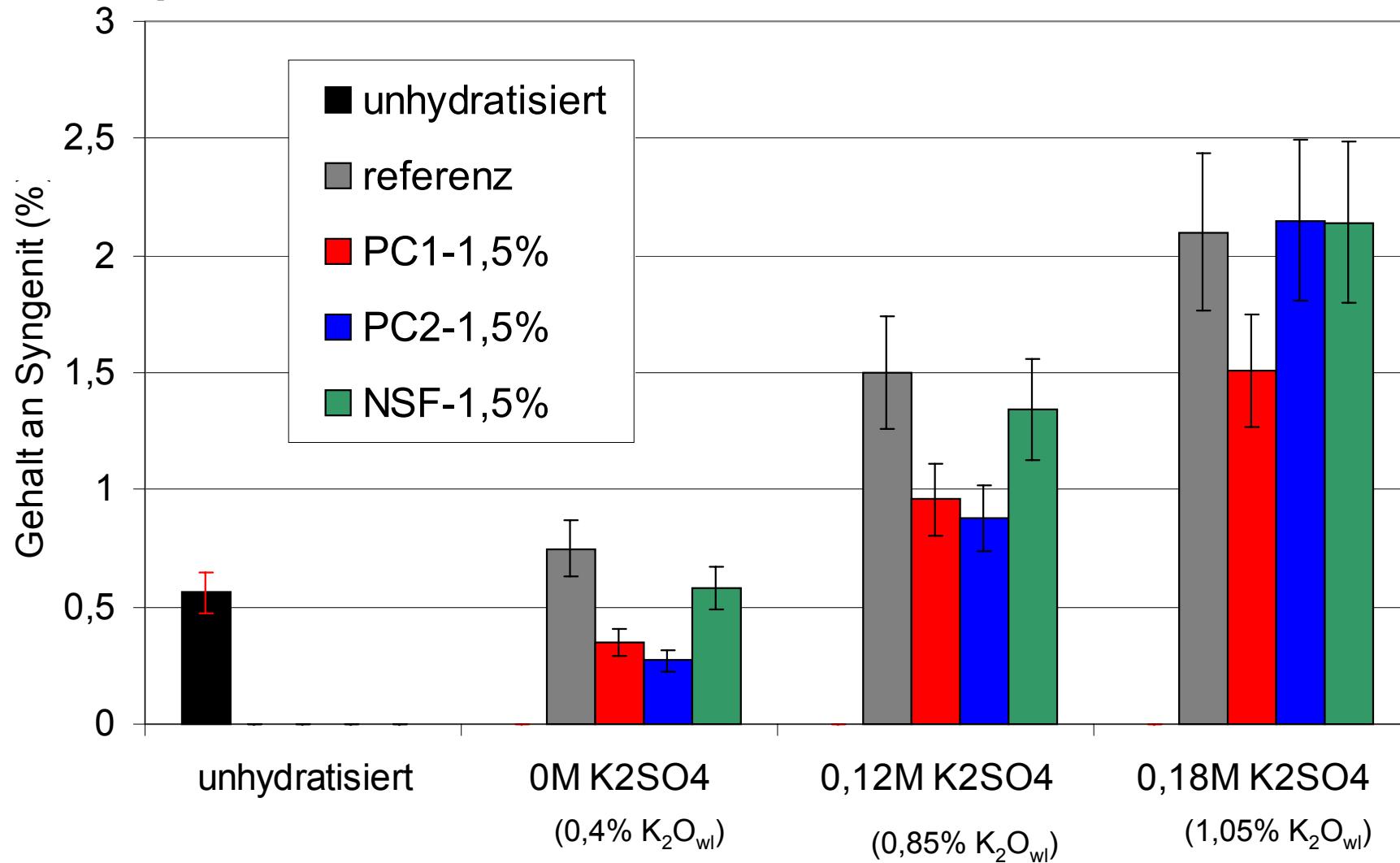
TOC-Analyse der Porenlösung

Adsorption von FMn nach 10 min

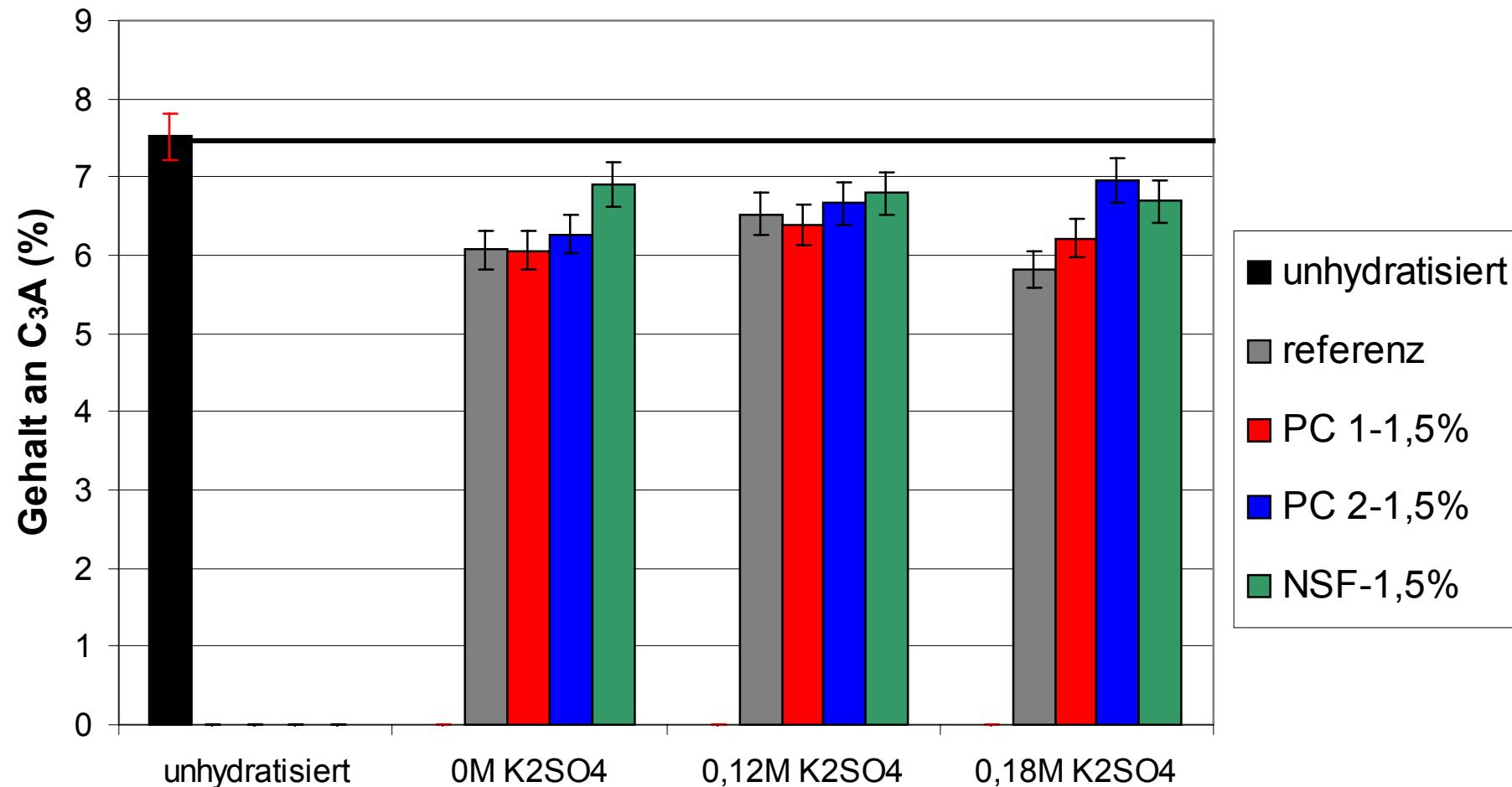
Einfluss der K_2SO_4 -Konzentration



XRD-Rietveld-Analyse: Syngenitbildung nach 10 min Hydratation



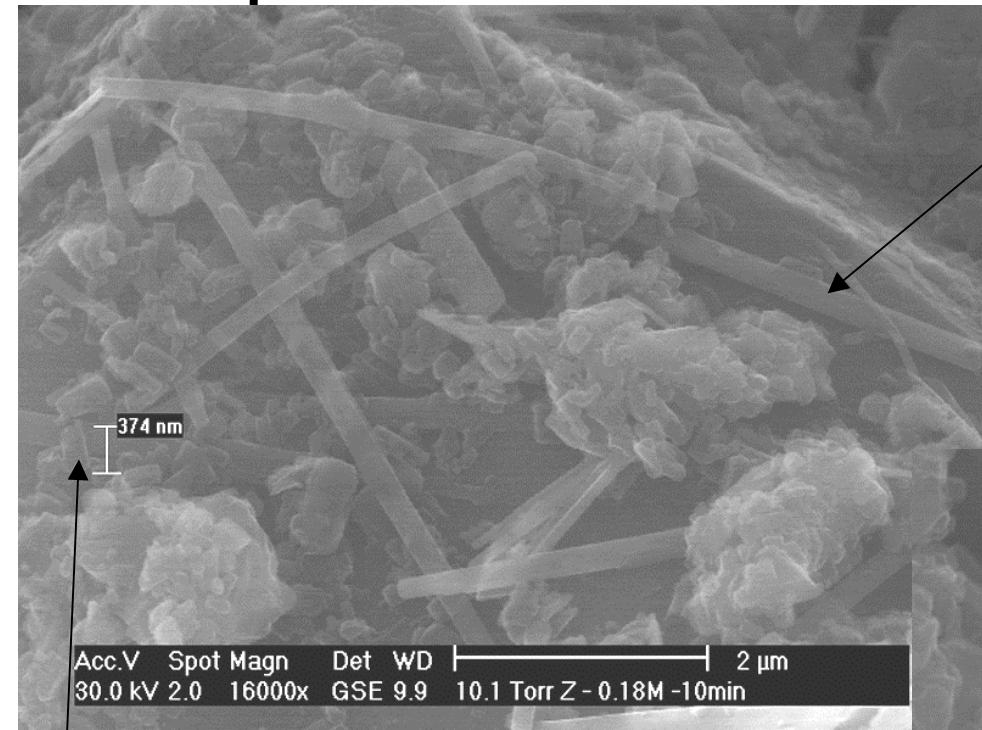
XRD-Rietveld-Analyse: C_3A -Gehalt nach 10 min Hydratation



ESEM-FEG: Hydratationsprodukte nach 10min

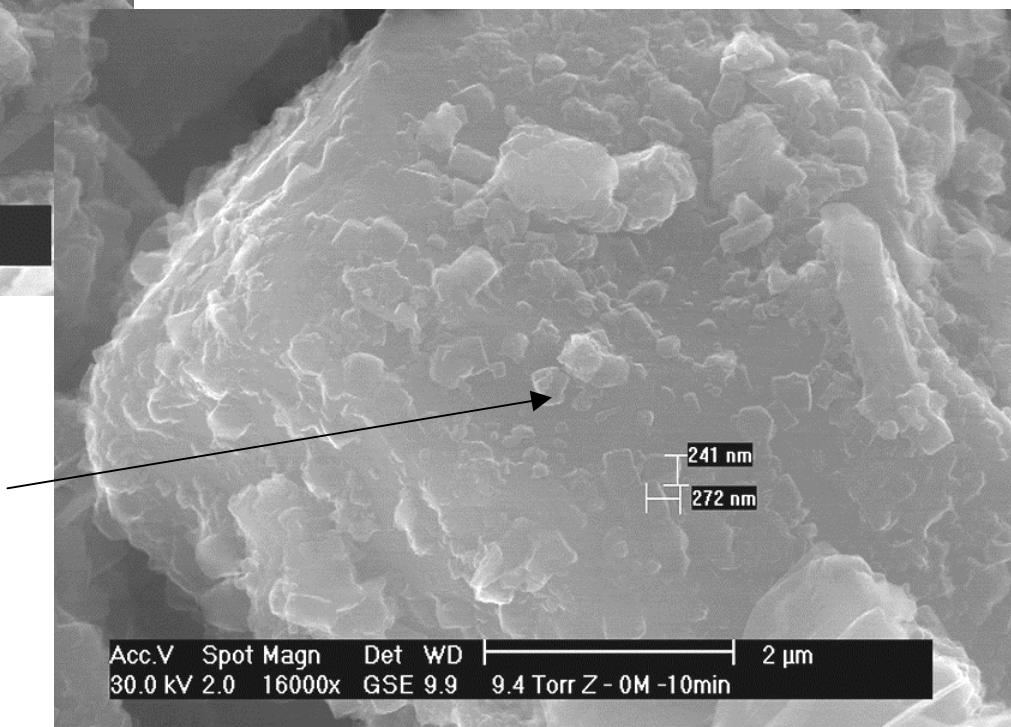
Hydratation

Referenzprobe + 0,18 M K_2SO_4



Syngenit

Referenzprobe + 0 M K_2SO_4



Ettringit

Ettringit

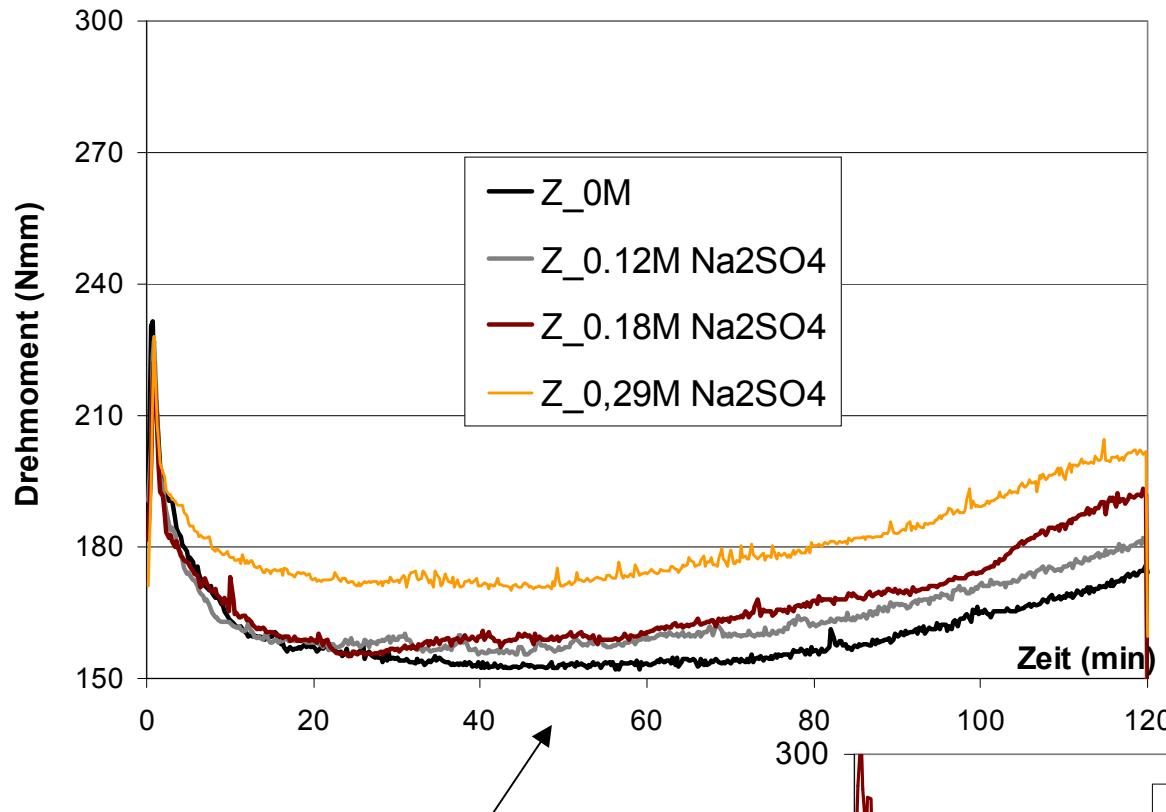


Zusammenfassung

- Fließmittel – Eigenschaften:
 - Verflüssigung: PCE (PC1 > PC2) >> NSF
 - Rücksteifen: in Zementleimen mit PC 2 und NSF
- Adsorption von FMn:
 - tendenzielle Verminderung durch K_2SO_4 -Zugabe
 - Bei gleicher FM-Dosierung: NSF > PCE (PC2 > PC1)
- Mittels Rietveld-Analyse an Rückständen vom Salicylsäureaufschluß ist es möglich Syngenit in allen Proben nachzuweisen.
- Durch Zugabe von K_2SO_4 erhöht sich die Syngenitmenge während der Hydratation.
- Fließmittel beeinflussen die Syngenitbildung spezifisch.
- Die höchste Verflüssigung wurde mit PC 1 erzielt. Dies korreliert mit dem geringeren Syngenitgehalt.
- Der C_3A -Abbau wird im untersuchten Zement durch Zugabe von FMn und K_2SO_4 nicht nachweisbar verändert.



Einfluss von Na_2SO_4 auf das Ansteifen

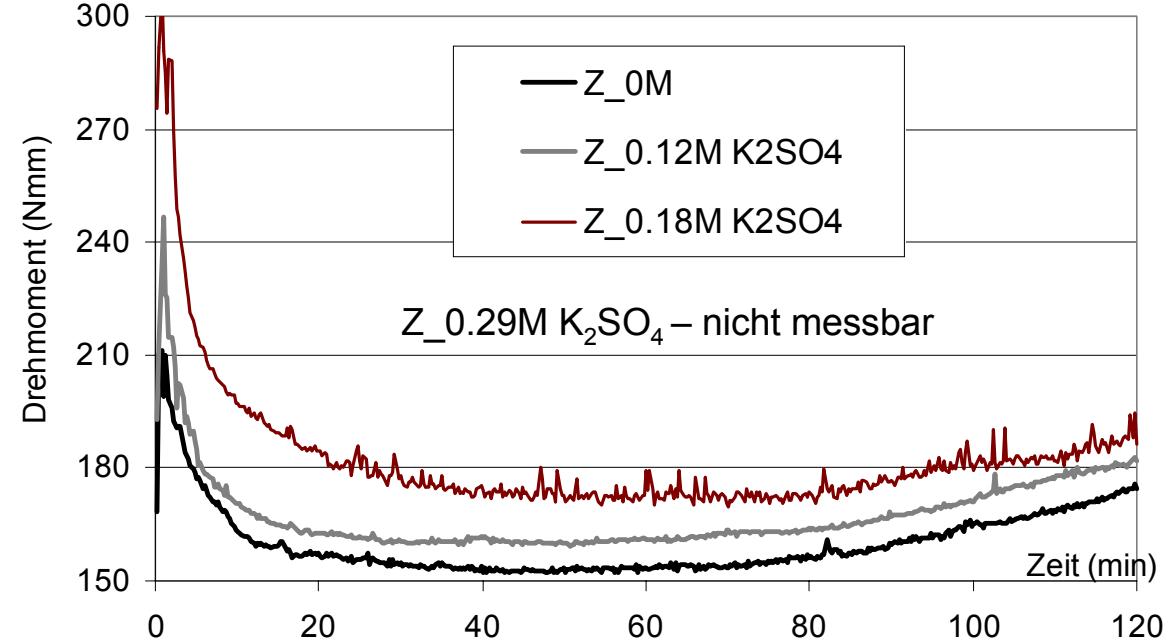


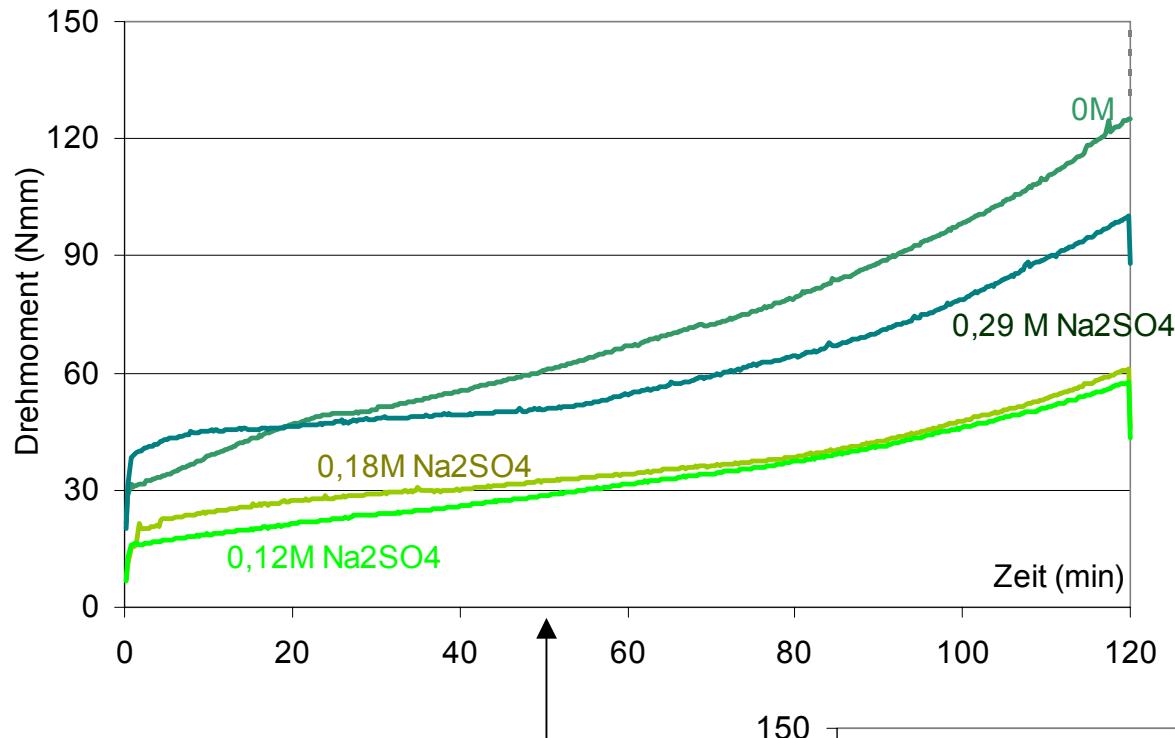
Zementleime ohne FM
mit Na_2SO_4 - Zugabe

Zementleime ohne FM
mit K_2SO_4 - Zugabe

Messung mit dem
Viskomat NT
 K_2SO_4 -Zugabe
versus
 Na_2SO_4 -Zugabe

REFERENZ

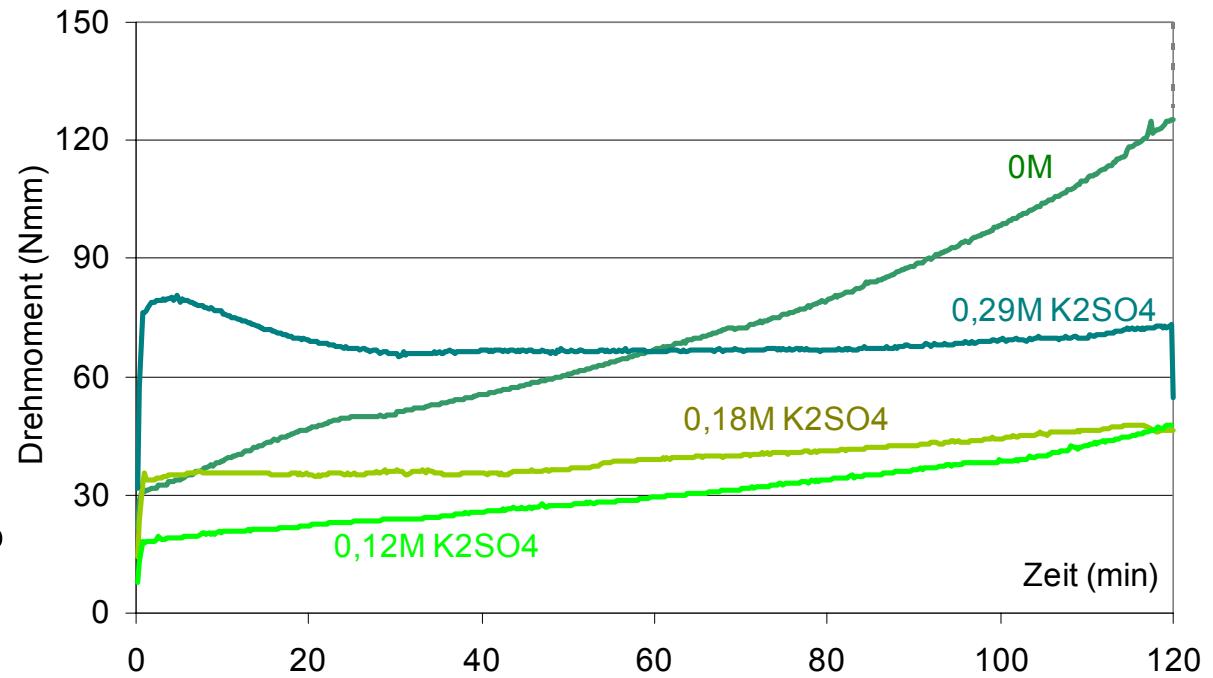




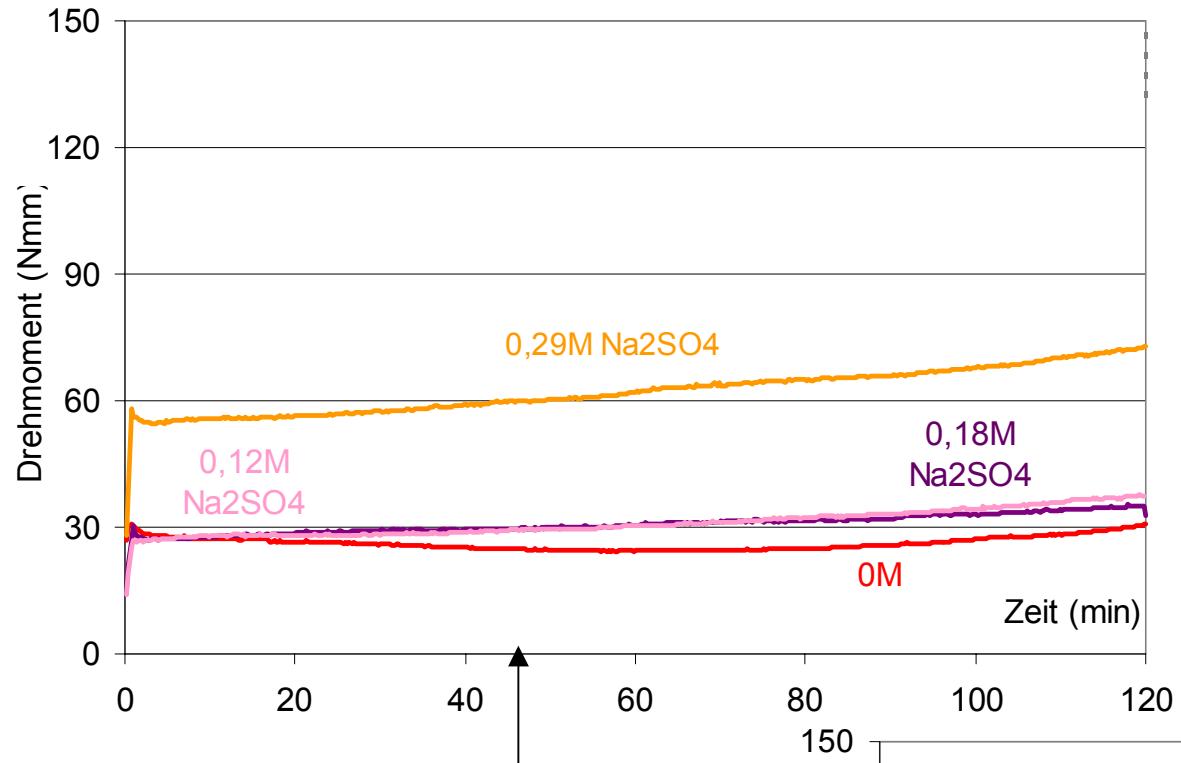
Zementleime mit NSF-1,5%
mit Na₂SO₄ - Zugabe

Messung mit dem
Viskomat NT
K₂SO₄-Zugabe
versus
Na₂SO₄-Zugabe

NSF



Zementleime mit NSF-1,5%
mit K₂SO₄ - Zugabe



Messung mit dem
Viskomat NT

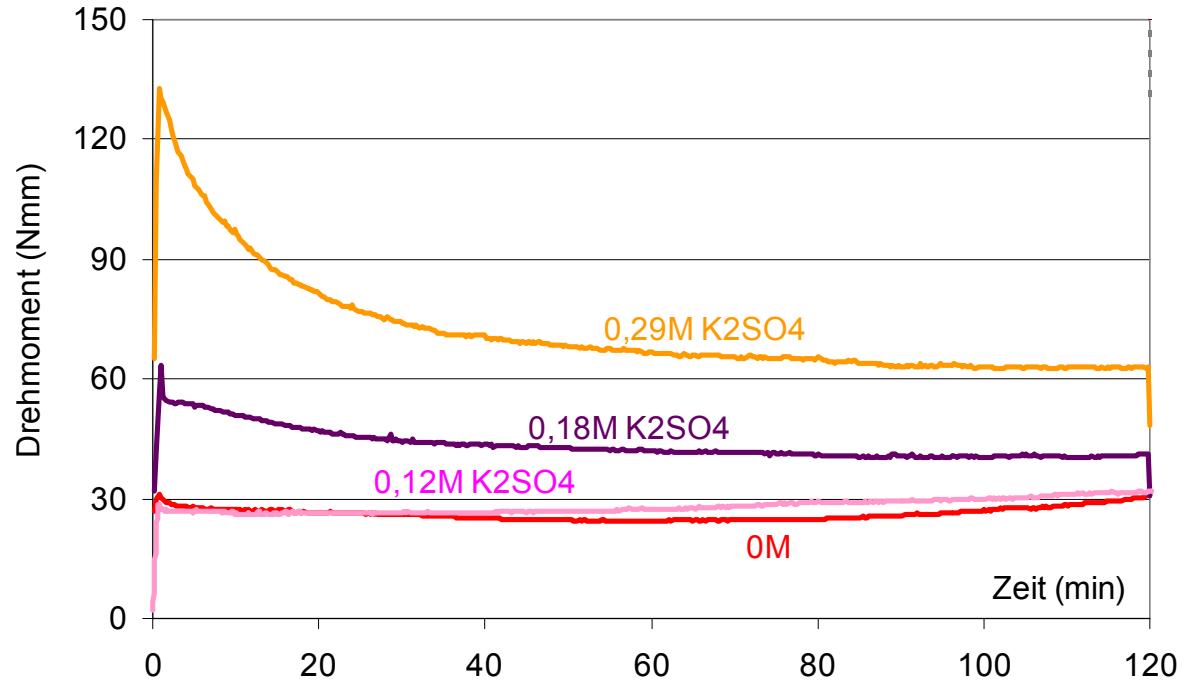
K₂SO₄-Zugabe
versus

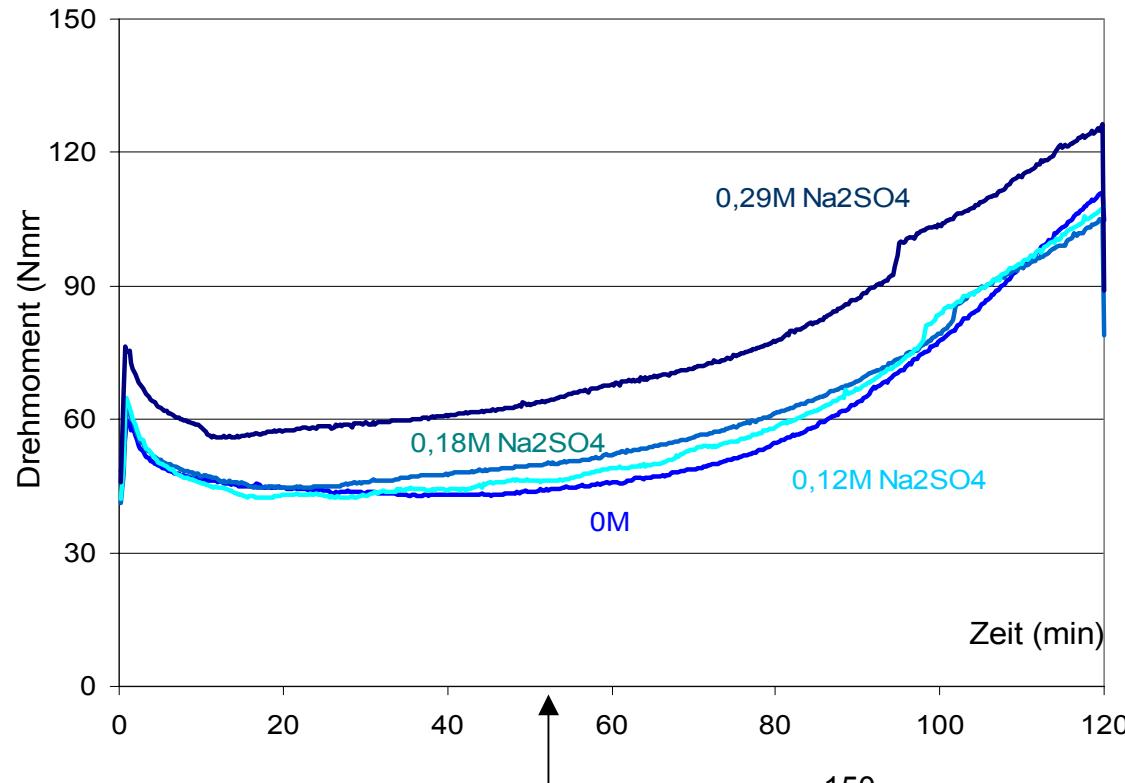
Na₂SO₄-Zugabe

PC 1

Zementleime mit PC1-0,4%
mit Na₂SO₄ - Zugabe

Zementleime mit PC1-0,4%
mit K₂SO₄ - Zugabe





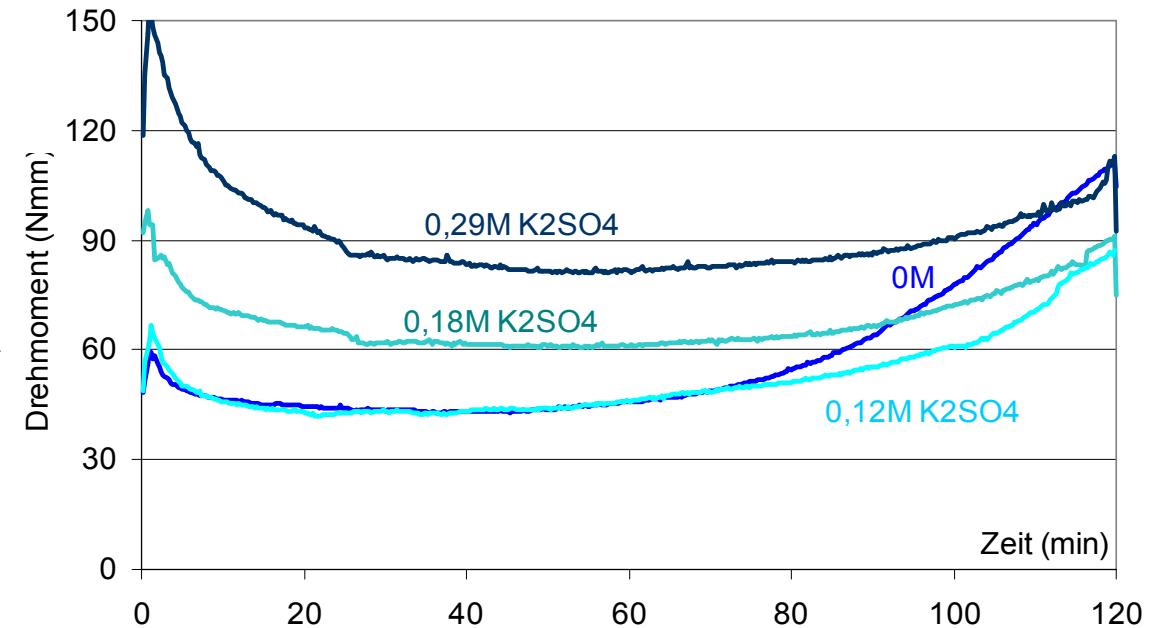
Zementleime mit PC2-0,4%
mit Na₂SO₄ - Zugabe

Messung mit dem
Viskomat NT

K₂SO₄-Zugabe
versus

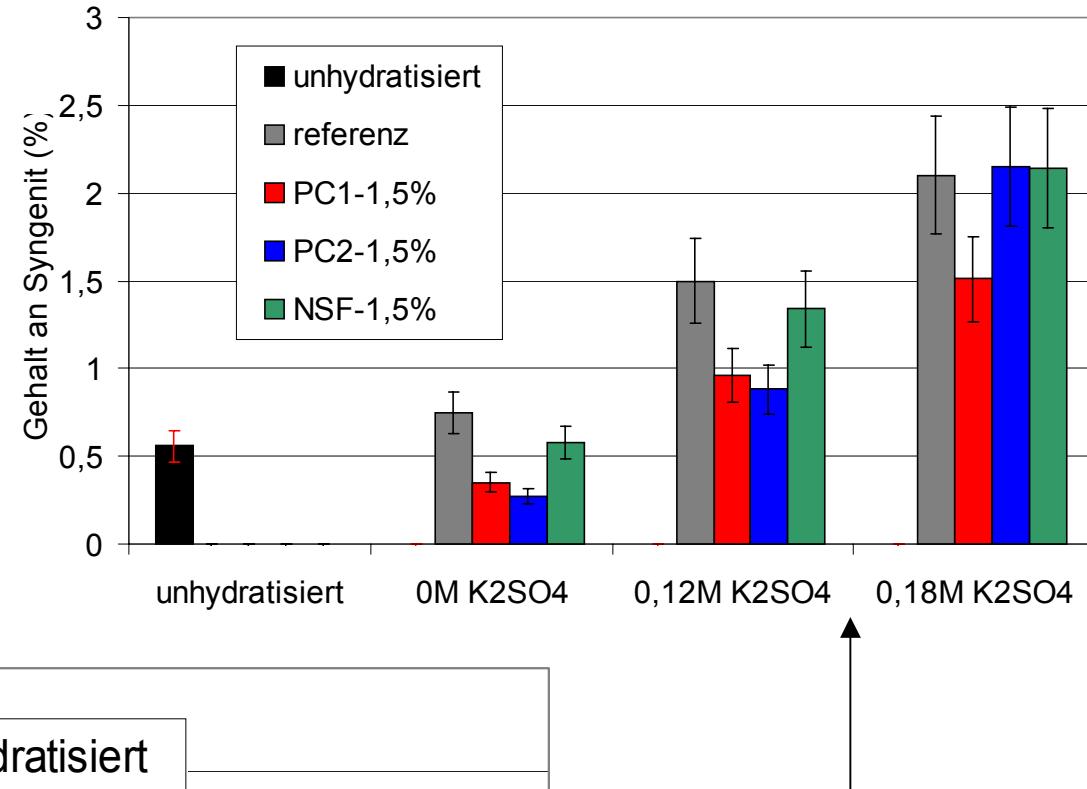
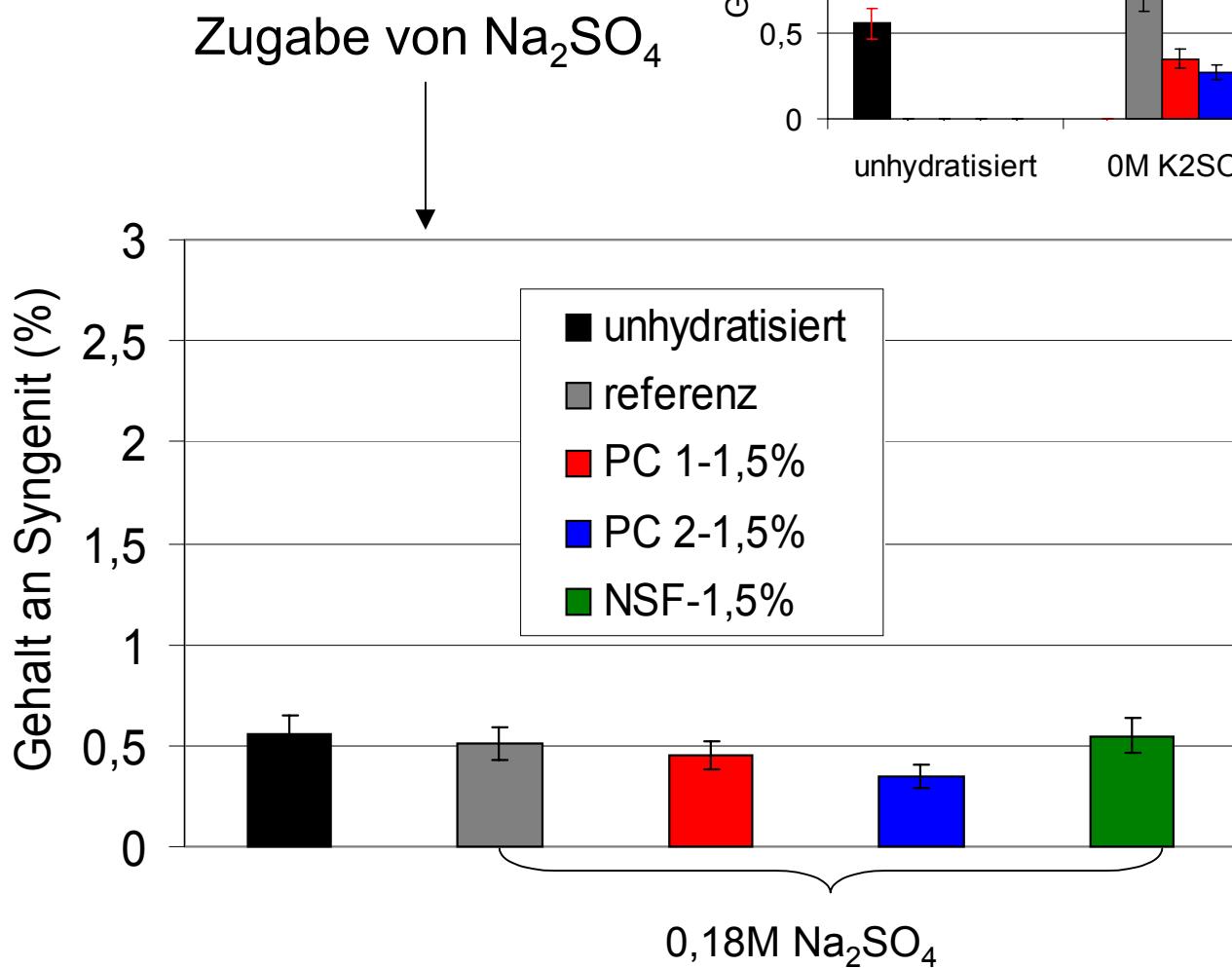
Na₂SO₄-Zugabe

PC 2



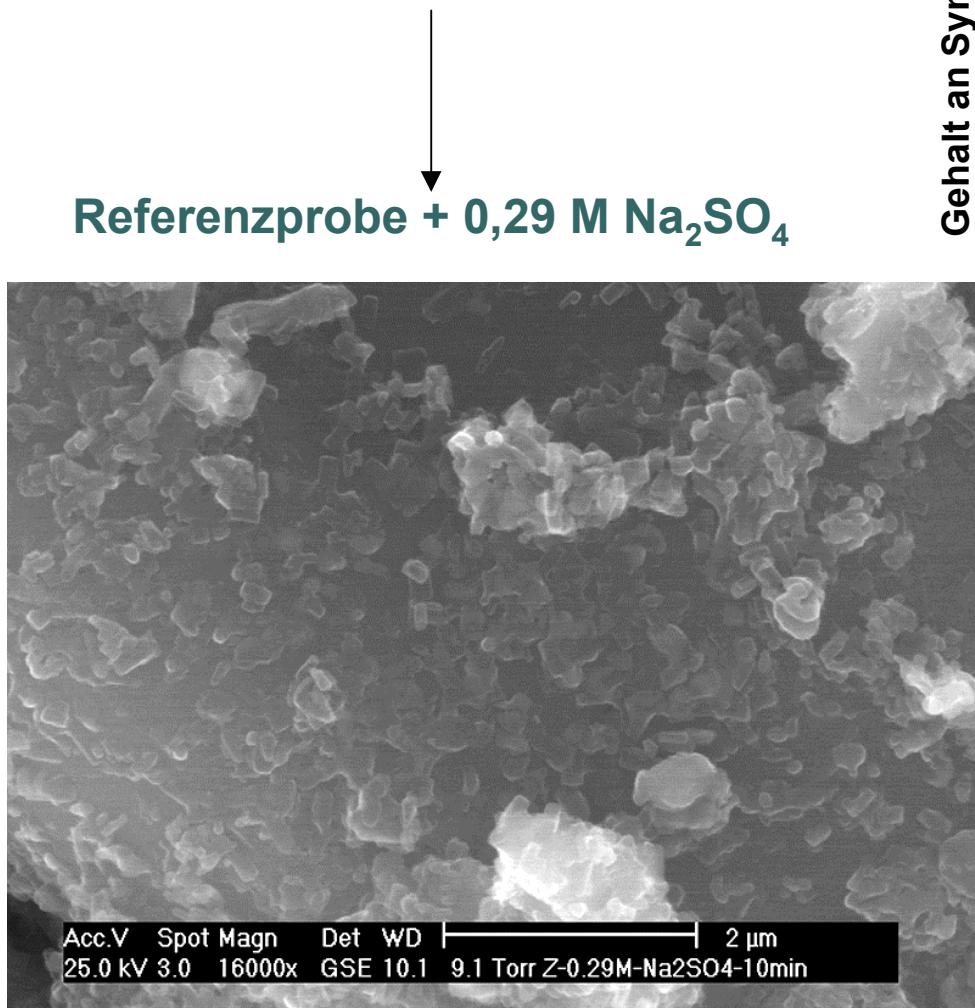
Zementleime mit PC2-0,4%
mit K₂SO₄ - Zugabe

XRD-Rietveld-Analyse: Syngenitbildung nach 10 min Hydratation

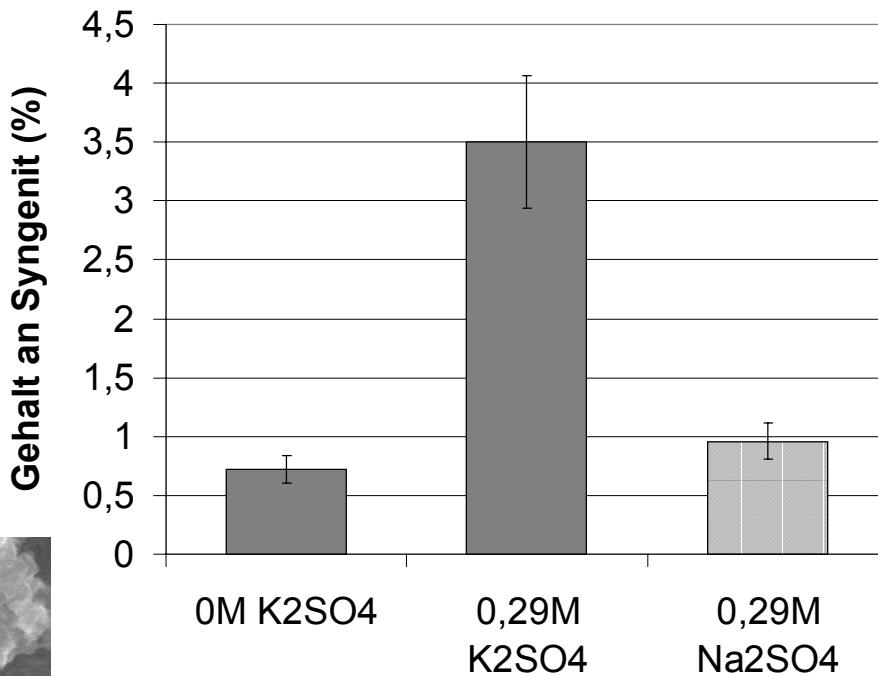


ESEM:

Hydratationsprodukte nach 2 Stunden Hydratation



Referenzprobe



XRD-Rietveld-Analyse:
Gehalt an Syngenit



Syngenitbildung und Ansteifen (Refenzproben)

Zugabe von K_2SO_4 \Rightarrow Syngenitbildung

- Gleich nach dem Anmischen: schneller Anstieg des Scherwiderstandes
- Mechanische Zerstörung von Syngenitkristallen infolge der Scherbelastung während der Viskomatmessung \Rightarrow Senkung des Scherwiderstandes
- Die Syngenitmenge $> 1\%$ erhöht den Scherwiderstand signifikant
- Bei der Syngenitbildung wird weniger Wasser chemisch gebunden als bei der Ettringitbildung, dies evtl. verhindert das Rücksteifen.

Zugabe von Na_2SO_4

- Signifikanter Anstieg des Scherwiderstandes erst bei hohen Na_2SO_4 - Konzentrationen (0,29M) infolge der erhöhten Ettringitbildung (XRD-Analyse)
- Keine Verminderung des Rücksteifens.



Syngenitbildung und Ansteifen in Gegenwart von Fließmitteln

Zugabe von Na_2SO_4 beeinflusst: FM-Adsorption

Zugabe von K_2SO_4 beeinflusst: FM-Adsorption und Syngenitbildung

Einfluss von FM-Adsorption und Syngenitbildung auf:

1. Scherwiderstand

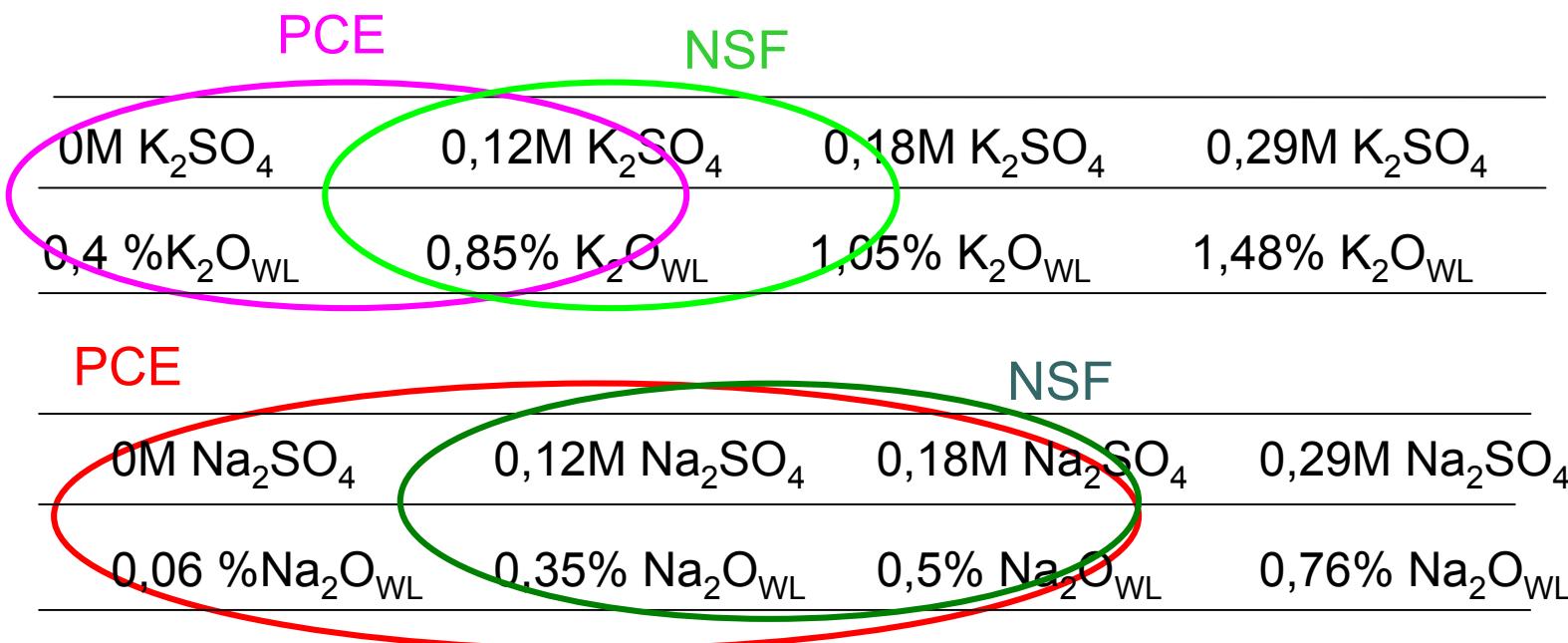
	Na_2SO_4	K_2SO_4
PCE	Anstieg ab 0,29M	Anstieg ab 0,12M
NSF	zuerst Senkung (0,12M/0,18M) dann Anstieg (0,29M)	zuerst Senkung (0,12M) dann Anstieg (ab 0,18M)

2. Rücksteifen

PCE	kein Effekt	Verminderung
NSF	Verminderung (0,12M/0,18M)	Verminderung (0,12M – 0,29M)



Wirkungsbereich von Fließmitteln in Abhängigkeit von K_2O_{WL} - und Na_2O_{WL} – Gehalt im Zement





Zusammenfassung

	Na_2SO_4	K_2SO_4
FM-Adsorption	vermindert	vermindert
Syngenitbildung	nein	ja - vom FM spezifisch beeinflusst (gering adsorbierende FM unterdrücken) - Syngenitgehalt > 1%: signifikanter Einfluss auf den Scherwiderstand

Das rheologische Verhalten von Portlandzement wird kontrolliert durch:

- Gehalt an Na_2SO_4 und K_2SO_4 im Zement
- Adsorptionsverhalten der FM
- Reaktivität und Menge an C_3A

Um die Verflüssigung von FM mit verschiedenen Zementen vorherzusagen, muss zuerst die Phasenbildung der Zementhydratation qualitativ und quantitativ beschrieben werden.



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Der Beitrag wurde aus den Mitteln des Projekts GA ČR Nr. 103/04/0668 und vom FIB Uni-Weimar finanziell unterstützt.