



# 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 Modells um die Erkenntnisse mikrostruktureller Untersuchungen (ESEM – FEG, XRD – Rietveld etc.)
- Einfluss von Fließmitteln auf die Bildung von Syngenit



Kombination der rheologischen Daten und Adsorptionmessungen 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 <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	K <sub>2</sub> O <sub>wl</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>wl</sub>	Blaine
61,5 ± 0,9 %	15,9 ± 0,8%	7,5 ± 0,3 %	2,3 ± 0,1%	0,4%	0,06%	5170 cm <sup>2</sup> /g

XRD-Rietveld-Analyse

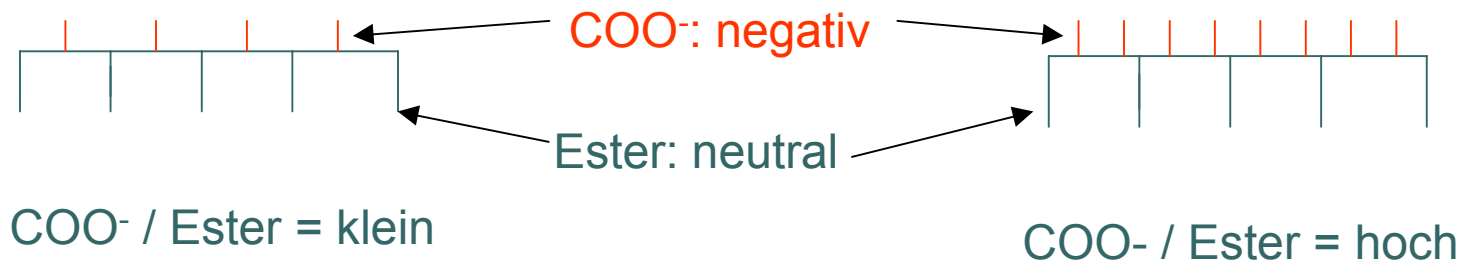
Bezeichnung von Zementleimen	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zugabe	K <sub>2</sub> O <sub>wl</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gesamt.
Z_0M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 M	0%	0,4%	0,74%*
Z_0,12M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,12 M	0,83%	0,85% *	1,57%*
Z_0,18M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



## Verwendete Materialien: **Fließmittel**

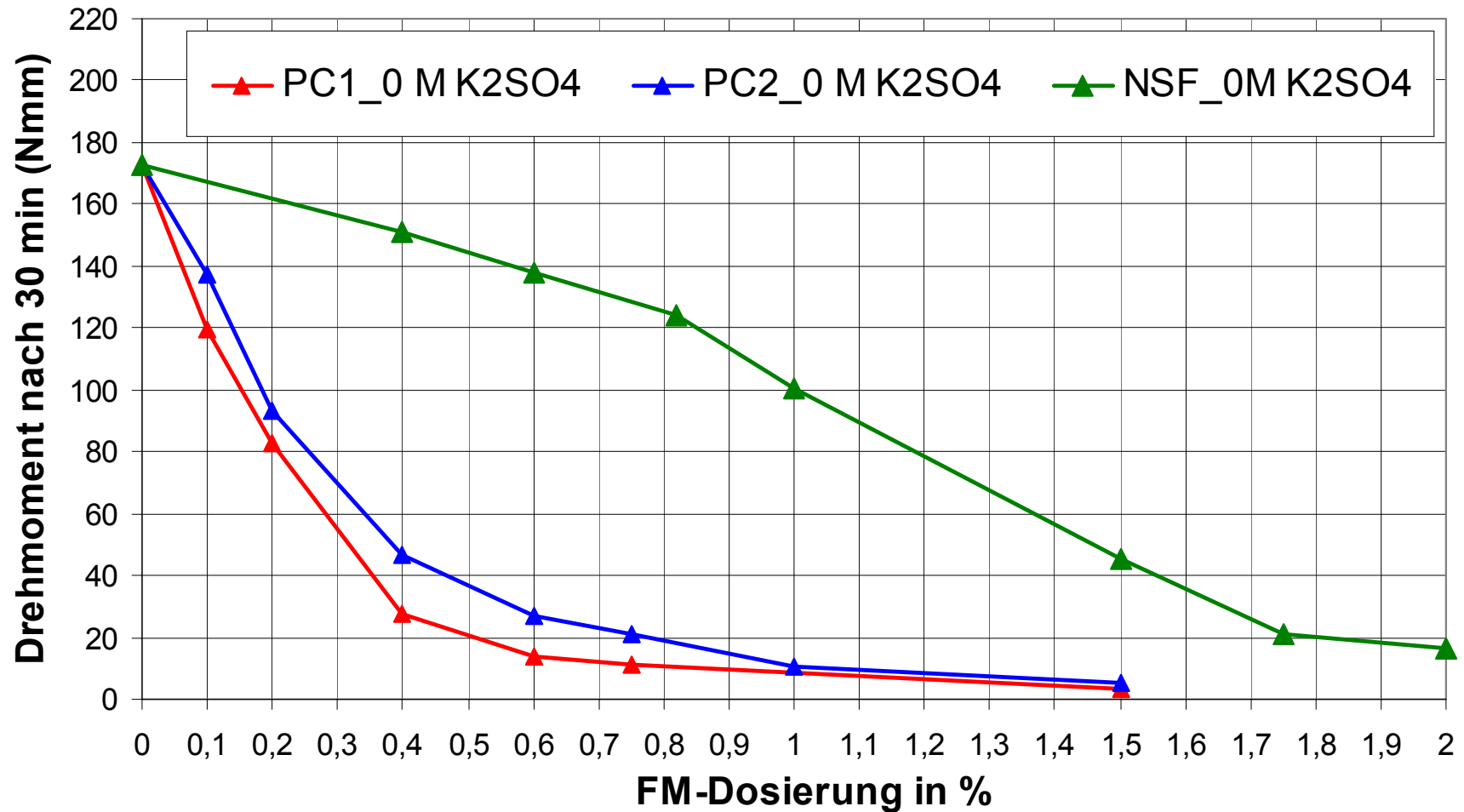
Fließmittel	PC 1	PC 2	NSF
Basis	PCE	PCE	NSF
Verhältnis COO <sup>-</sup> / Ester	3,5	8	--
Molekulargewicht der Seitenketten	niedrig	hoch	--
Anwendung	Transportbeton	Fertigteilbeton	Transportbeton

Wasser/Zement-Wert = 0,39



# Vorversuch: Messung des Drehmoments

## Auswahl der FM-Dosierung für die Untersuchungen

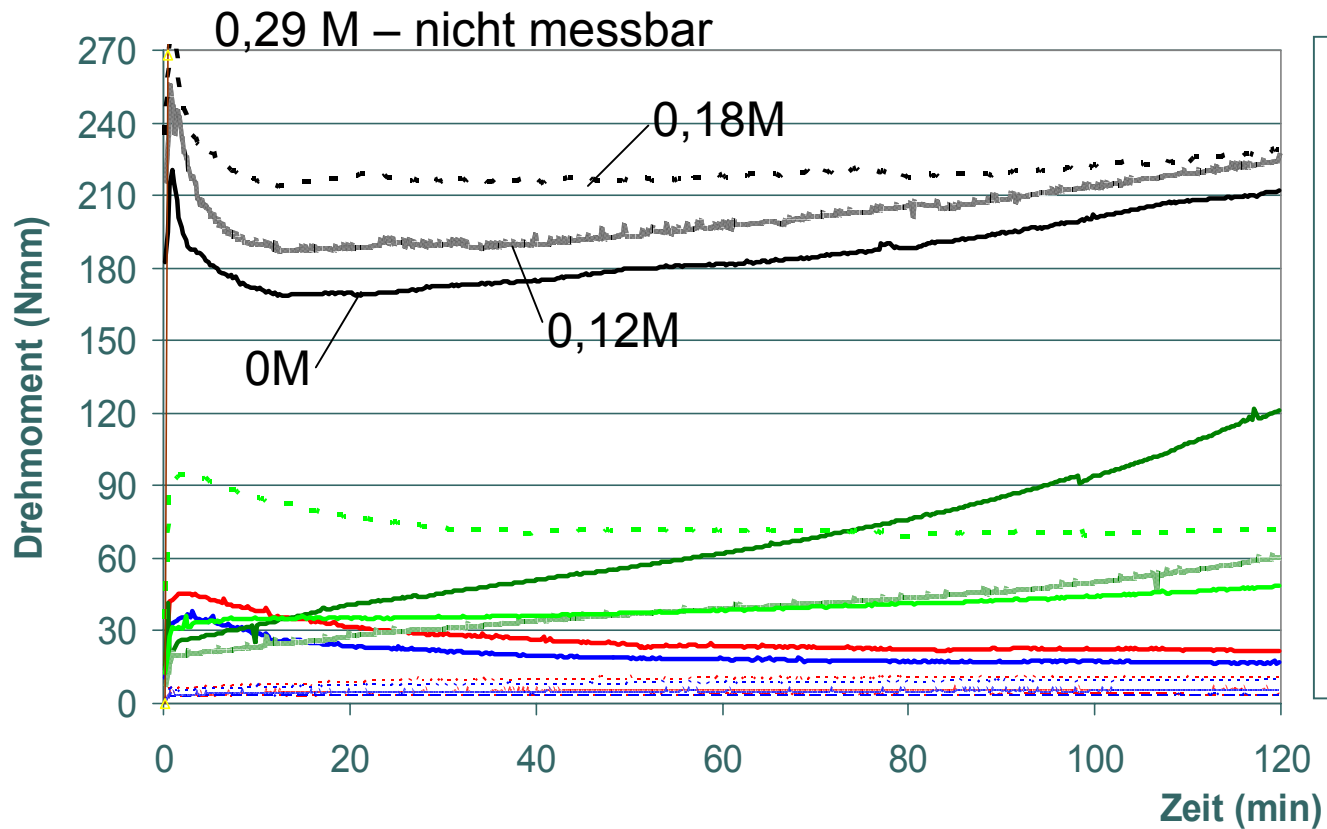


Messfehler:  $\pm 8,4$  Nmm (für 220 Nmm)

$\pm 1,3$  Nmm (für 45Nmm)

# Messung mit dem Viskomat NT

## Einfluss der $K_2SO_4$ -Konzentration auf das Ansteifen



$K_2SO_4$  -Konzentration

0 mol/l (M)

0,12 M

0,18 M

0,29 M

FM-Dosierung: 1,5%

W/Z=0,39

PC 1

PC 2

NSF

ohne Fließmittel

—

—

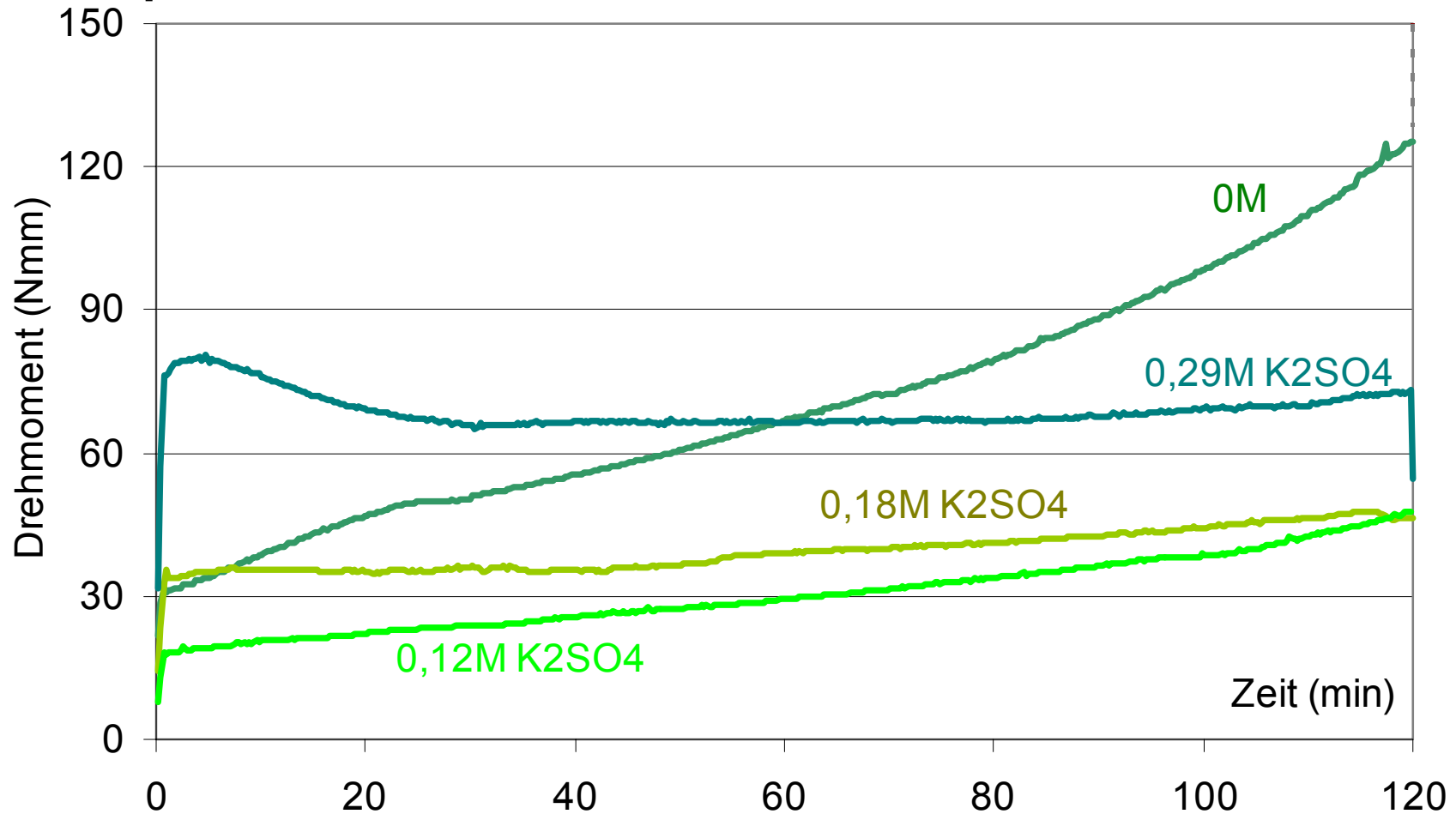
—

—



# Messung mit dem VISKOMAT NT

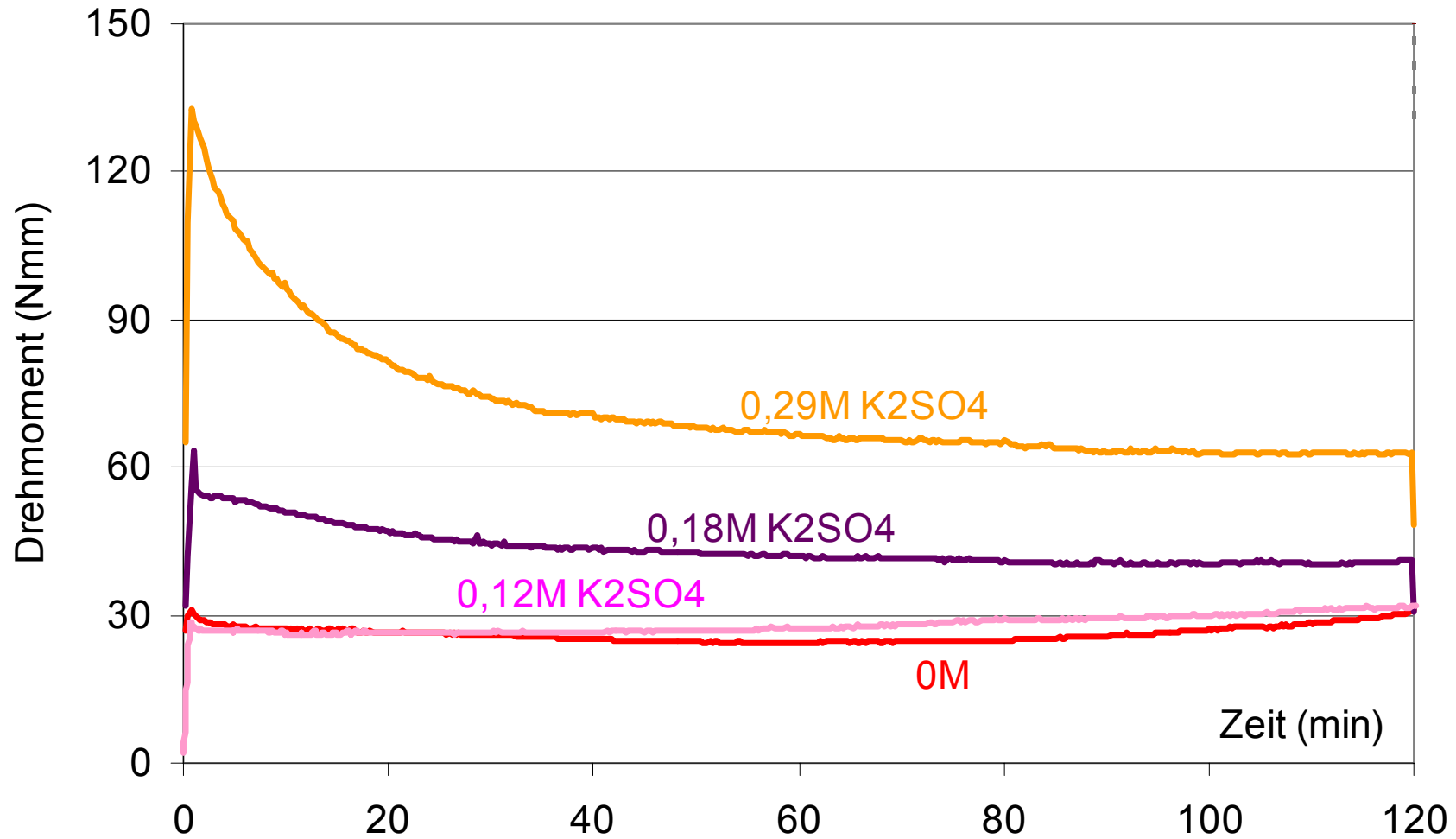
Einfluss der  $K_2SO_4$ -Konzentration auf die Verflüssigung eines Fließmittels auf NSF-Basis



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

# Messung mit dem VISKOMAT NT

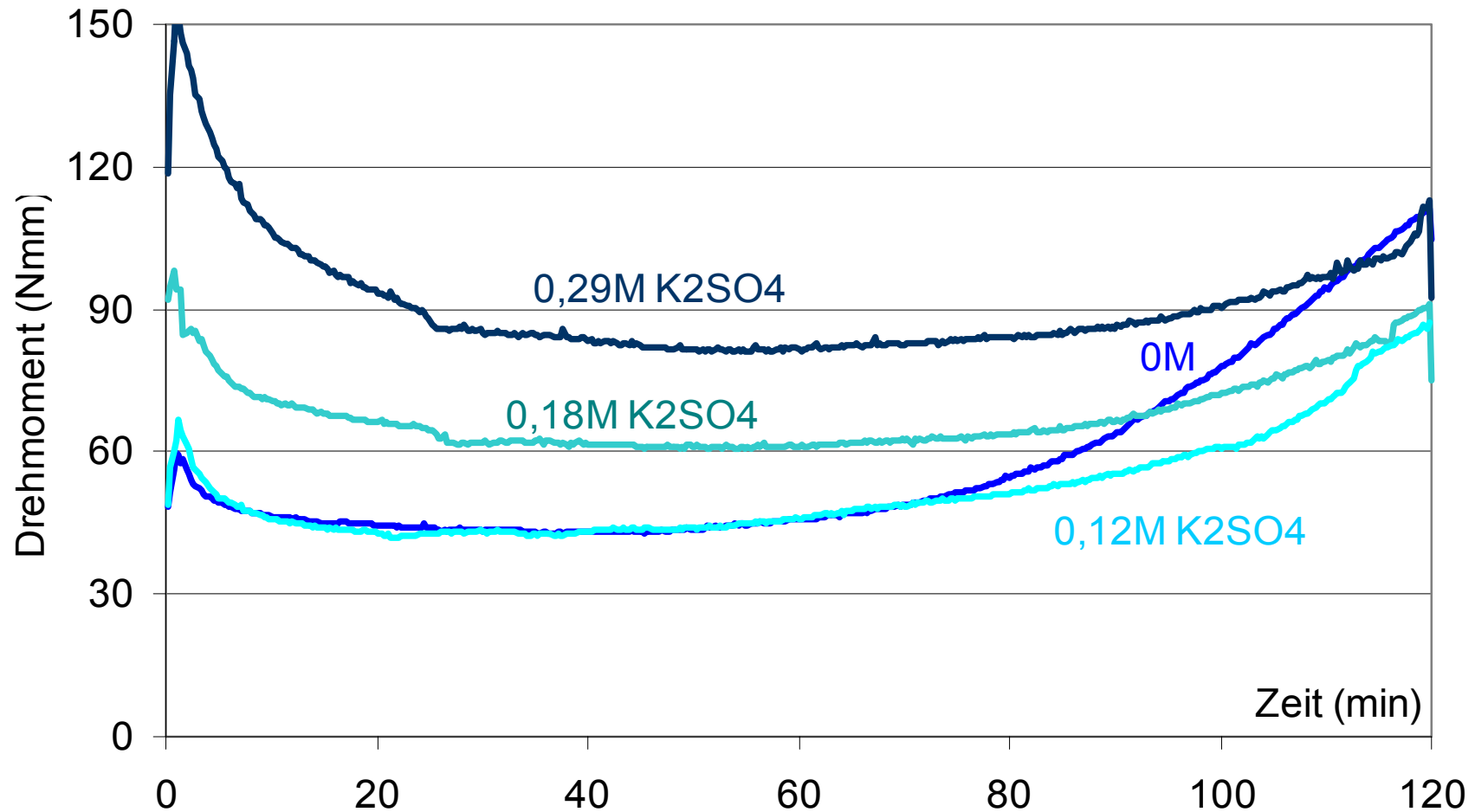
Einfluss der  $K_2SO_4$ -Konzentration auf die Verflüssigung eines Fließmittels auf PCE-Basis: PC1



(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

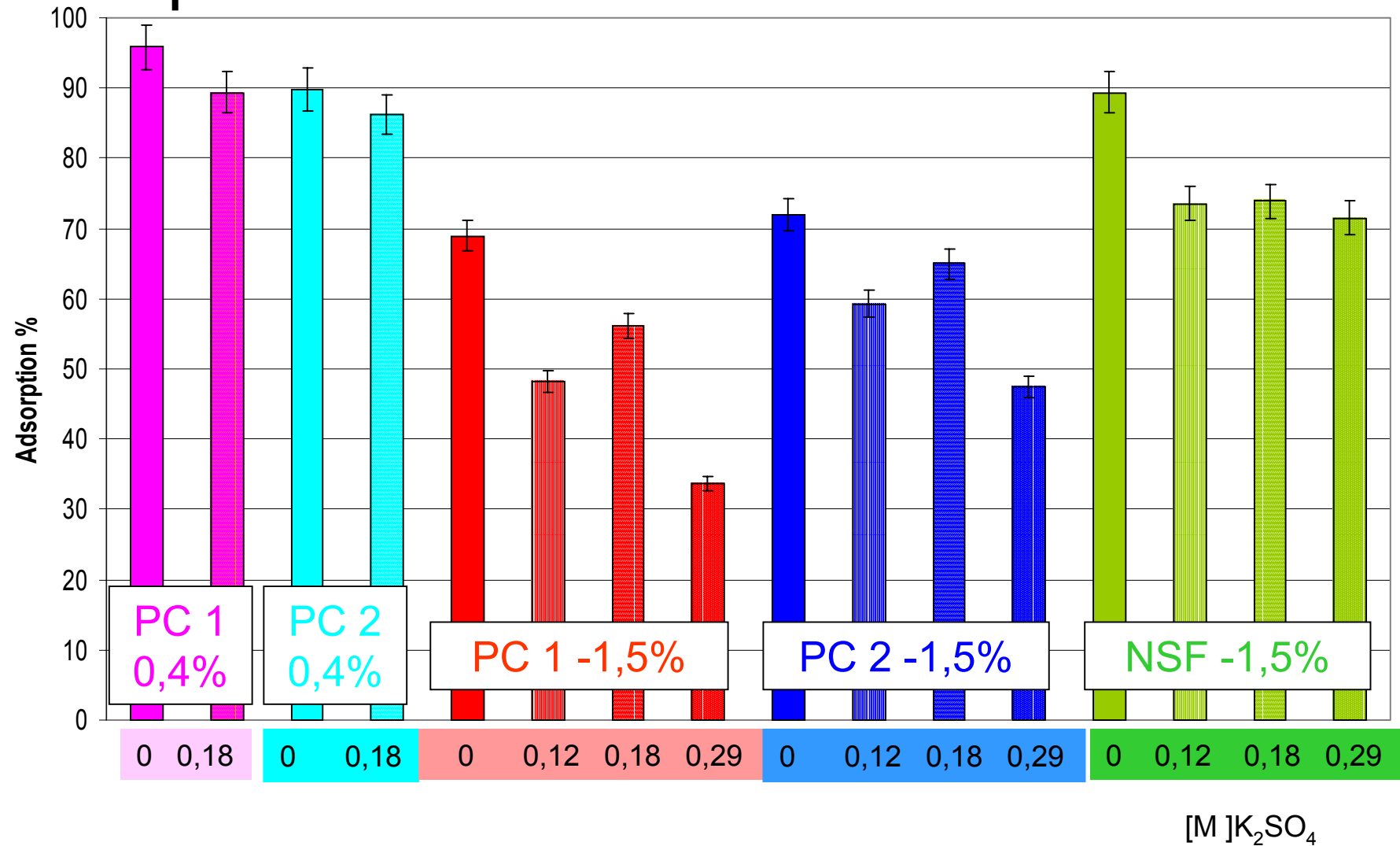


(PC1, PC2 -Dosierung 0,4%, W/Z=0,39)

# TOC-Analyse der Porenlösung

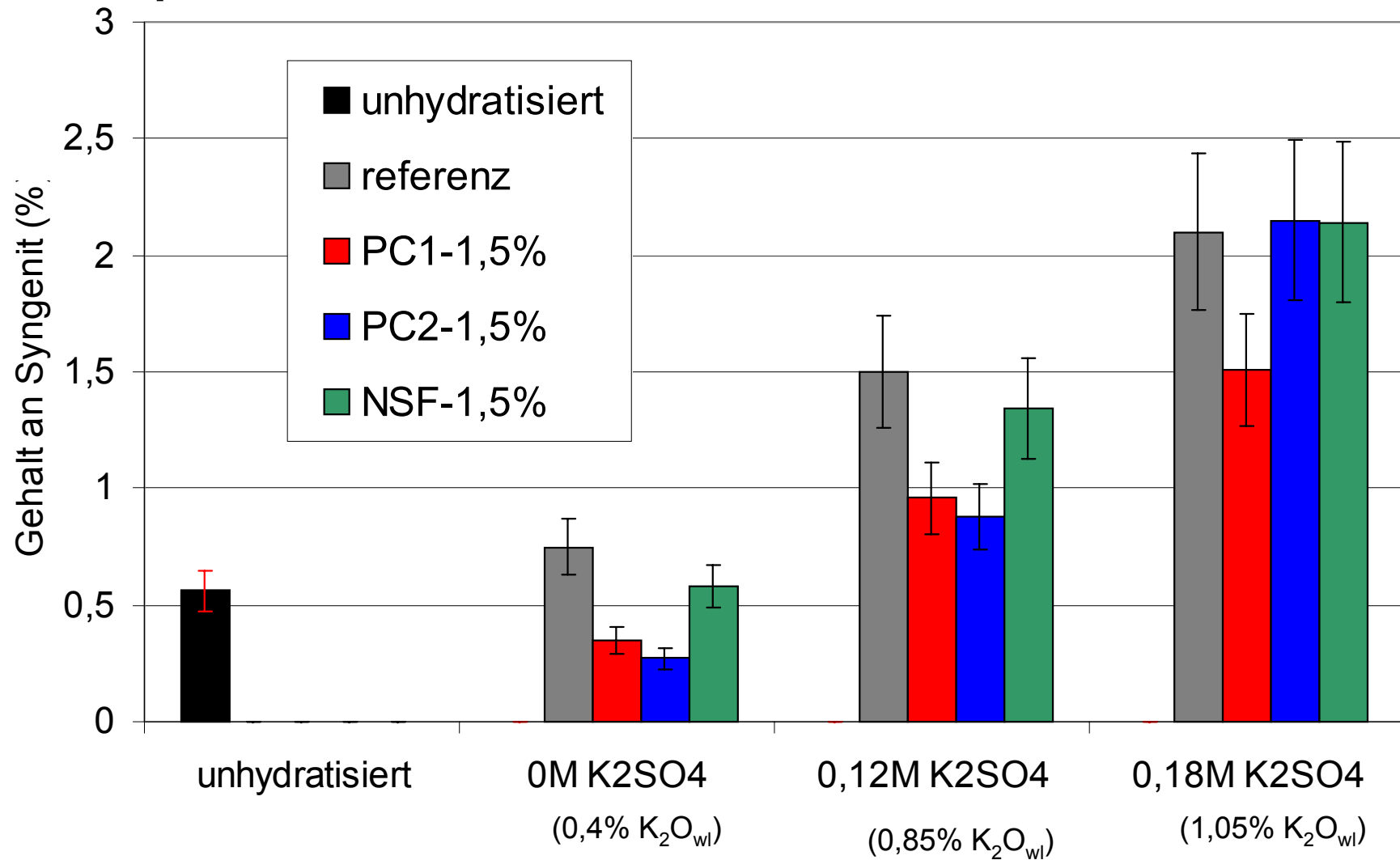
Adsorption von FMn nach 10 min

Einfluss der  $K_2SO_4$ -Konzentration

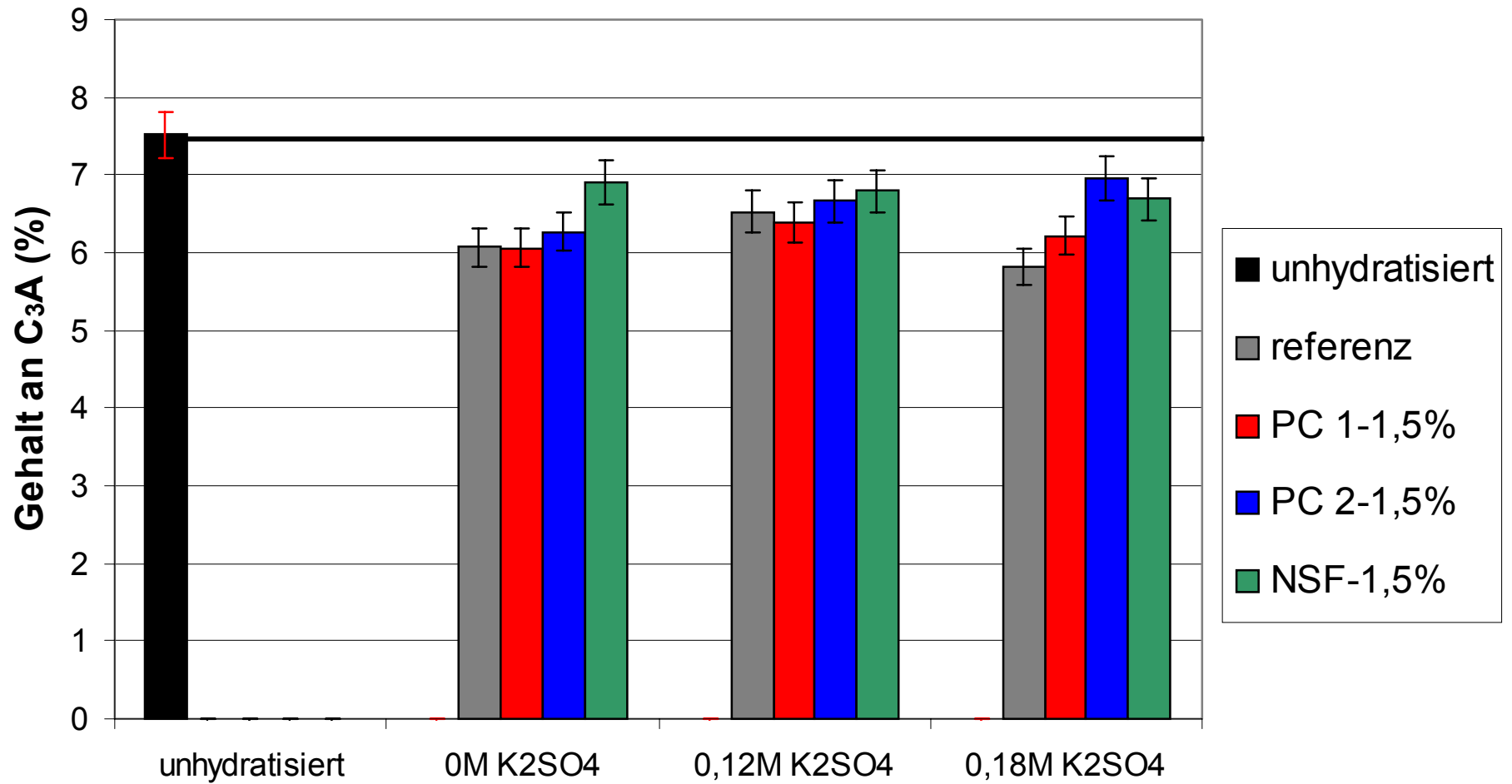


# XRD-Rietveld-Analyse:

## Syngenitbildung nach 10 min Hydratation



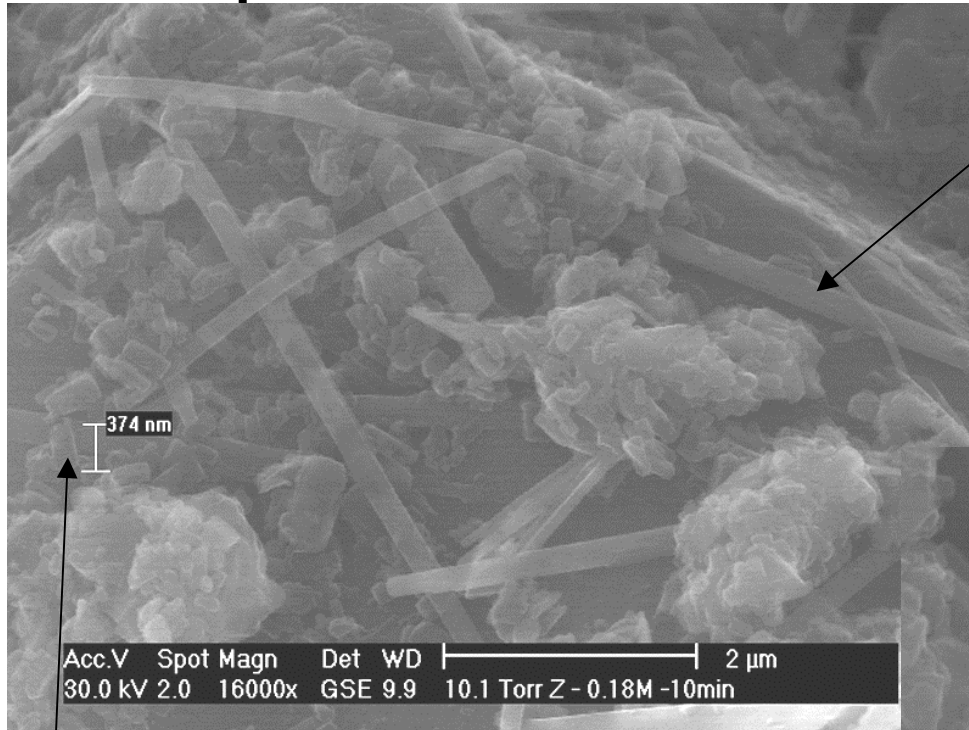
# XRD-Rietveld-Analyse: C<sub>3</sub>A-Gehalt nach 10 min Hydratation



# ESEM-FEG: Hydratationsprodukte nach 10min

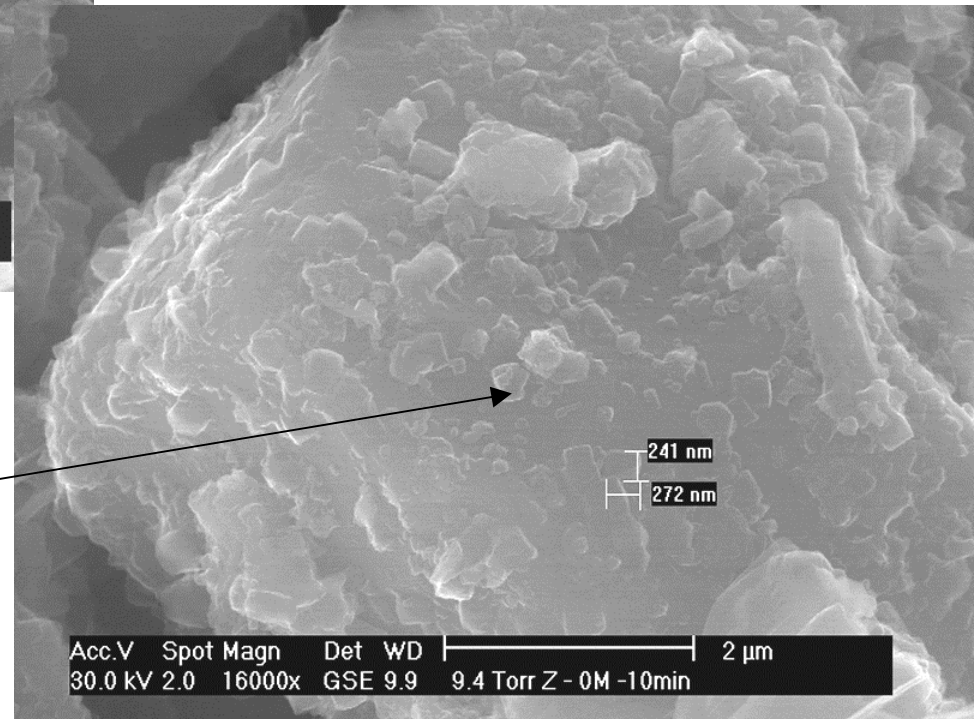
## Hydratation

Referenzprobe + 0,18 M  $K_2SO_4$



Syngenit

Referenzprobe + 0 M  $K_2SO_4$



Ettringit

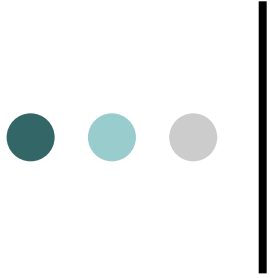
Ettringit



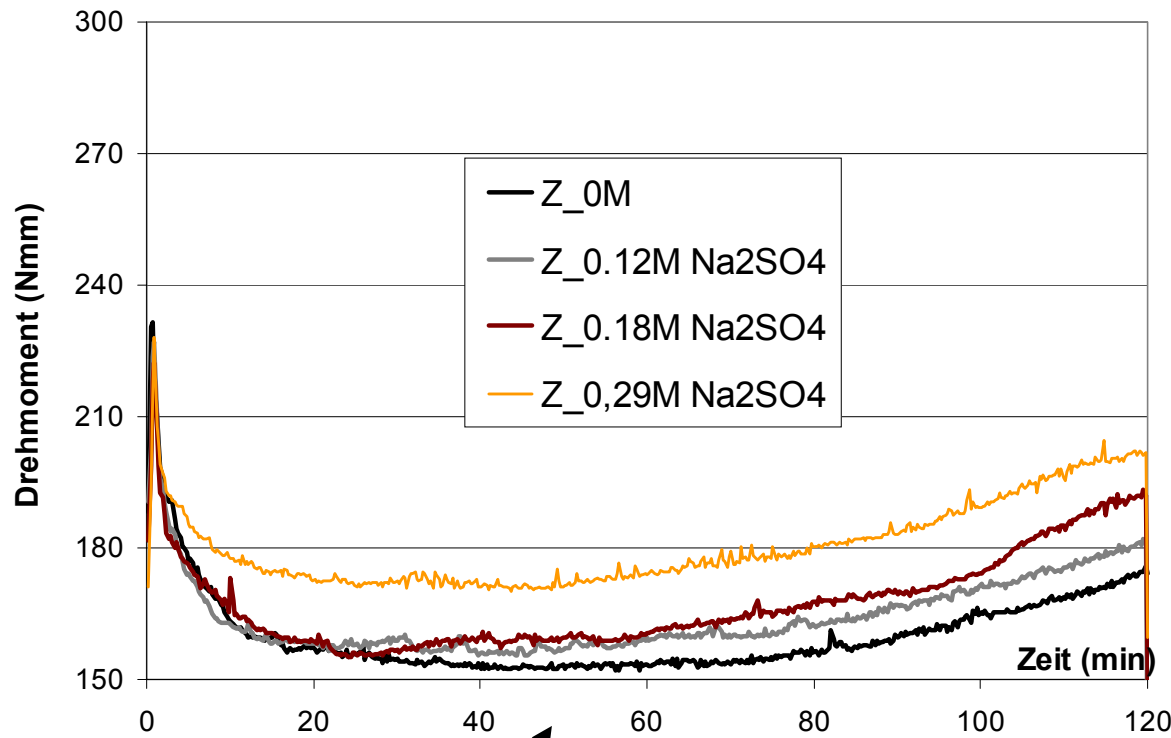
# Zusammenfassung

- 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ auf das Ansteifen



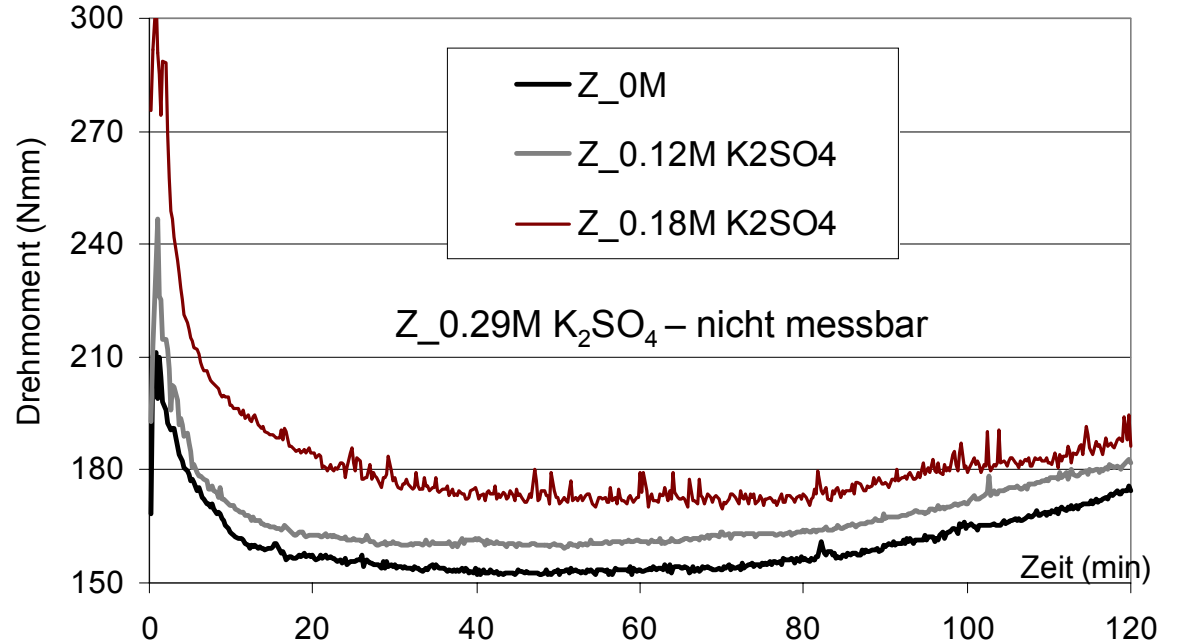
Messung mit dem  
Viskomat NT

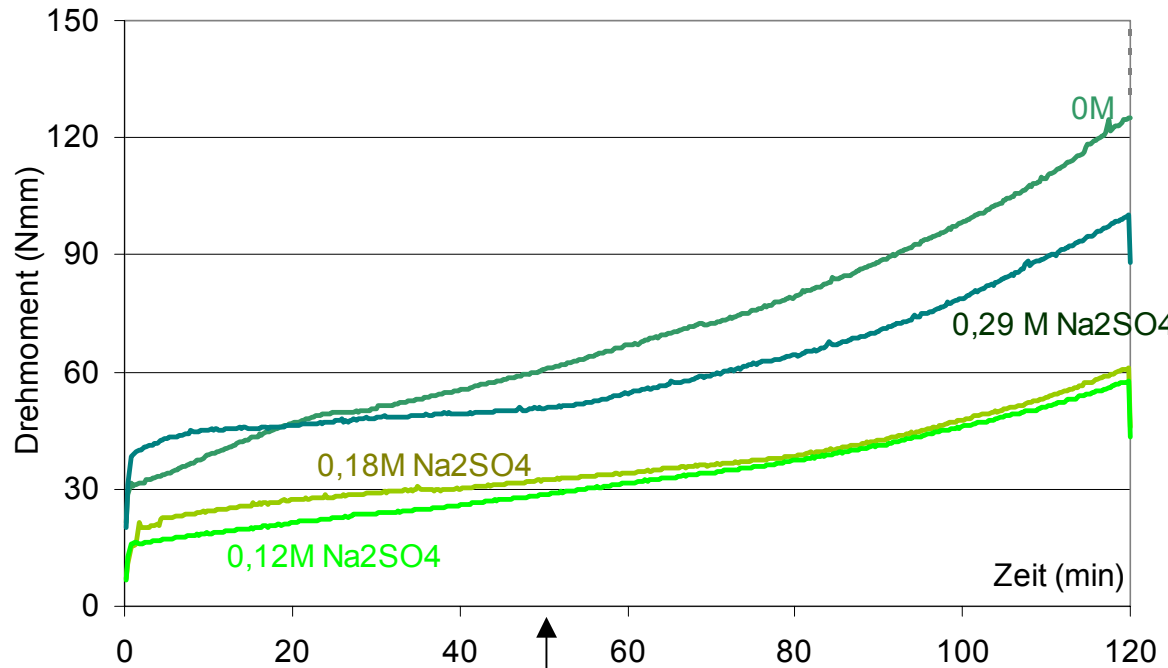
$K_2SO_4$ -Zugabe  
versus  
 $Na_2SO_4$ -Zugabe

# REFERENZ

Zementleime ohne FM  
mit  $Na_2SO_4$  - Zugabe

Zementleime ohne FM  
mit  $K_2SO_4$  - Zugabe



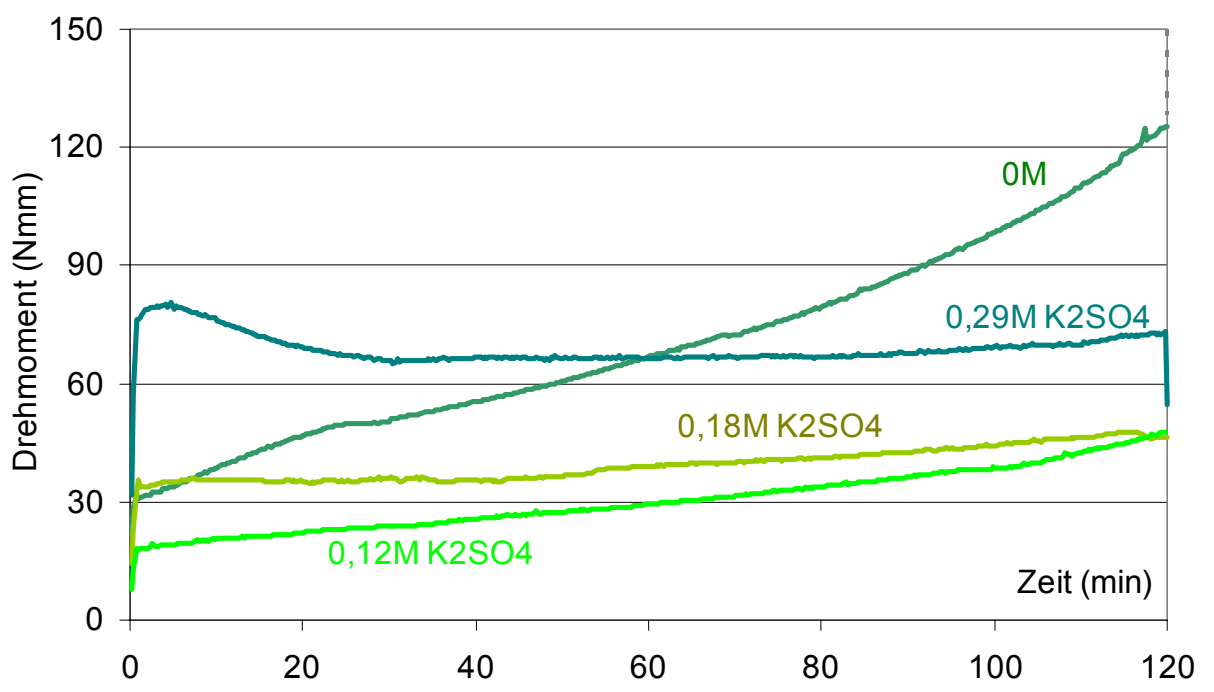


Messung mit dem  
Viskomat NT

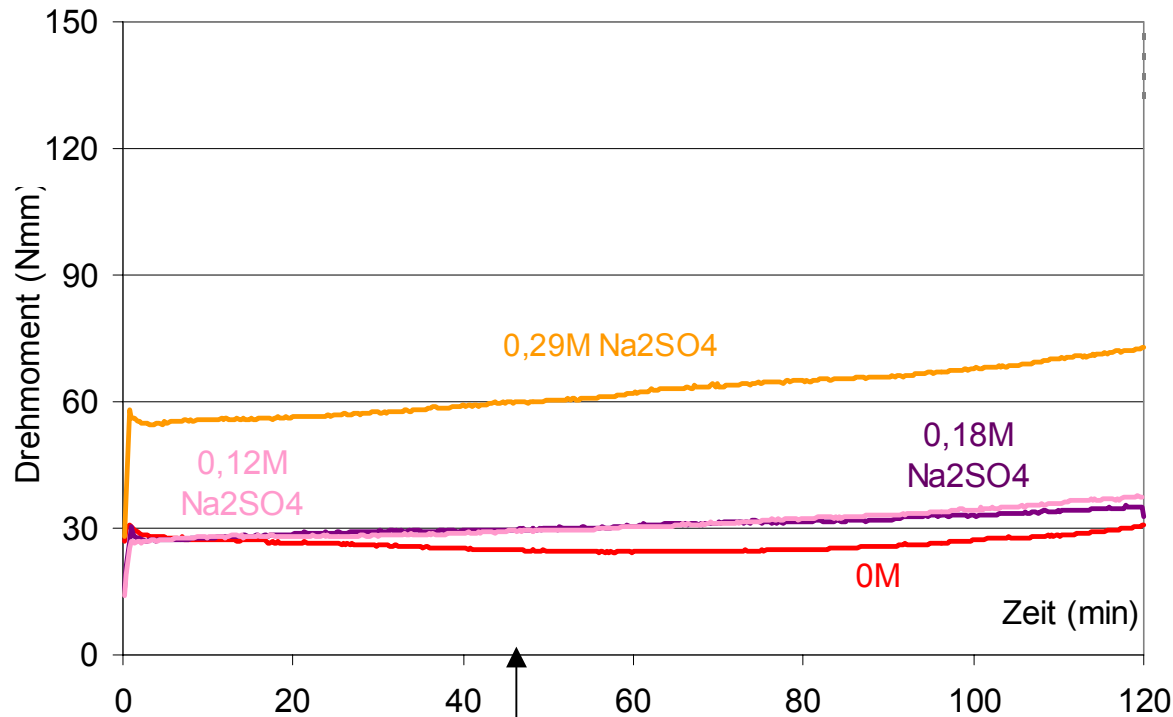
$K_2SO_4$ -Zugabe  
versus  
 $Na_2SO_4$ -Zugabe

NSF

Zementleime mit NSF-1,5%  
mit  $Na_2SO_4$  - Zugabe



Zementleime mit NSF-1,5%  
mit  $K_2SO_4$  - Zugabe

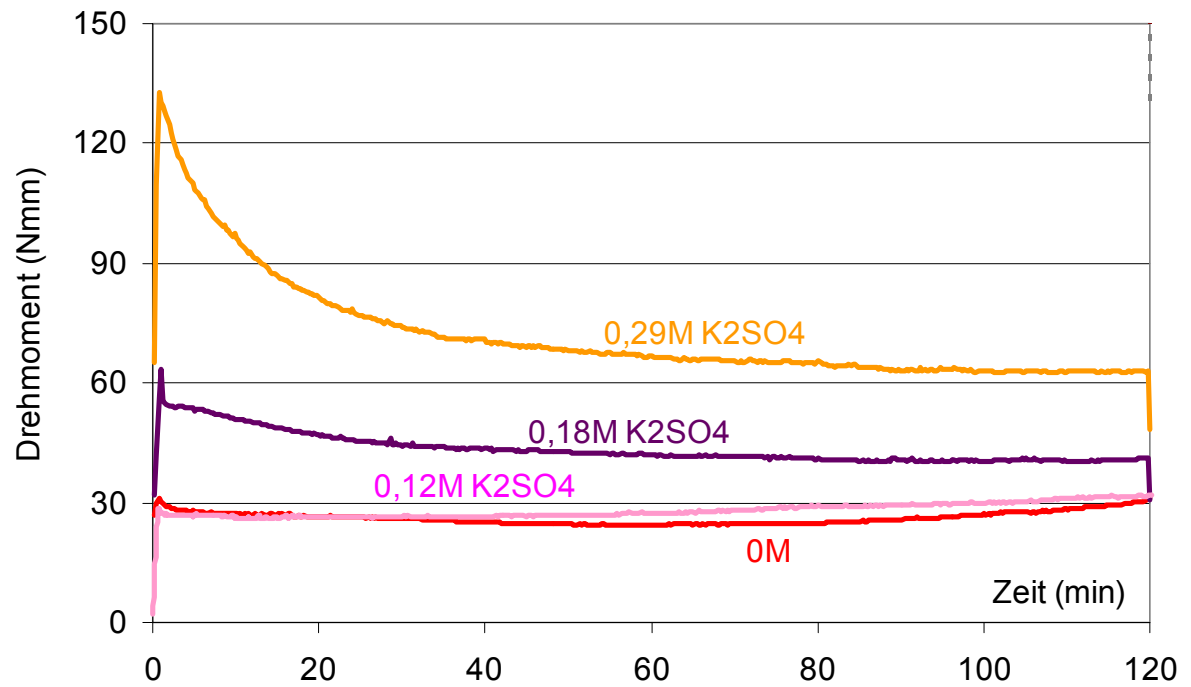


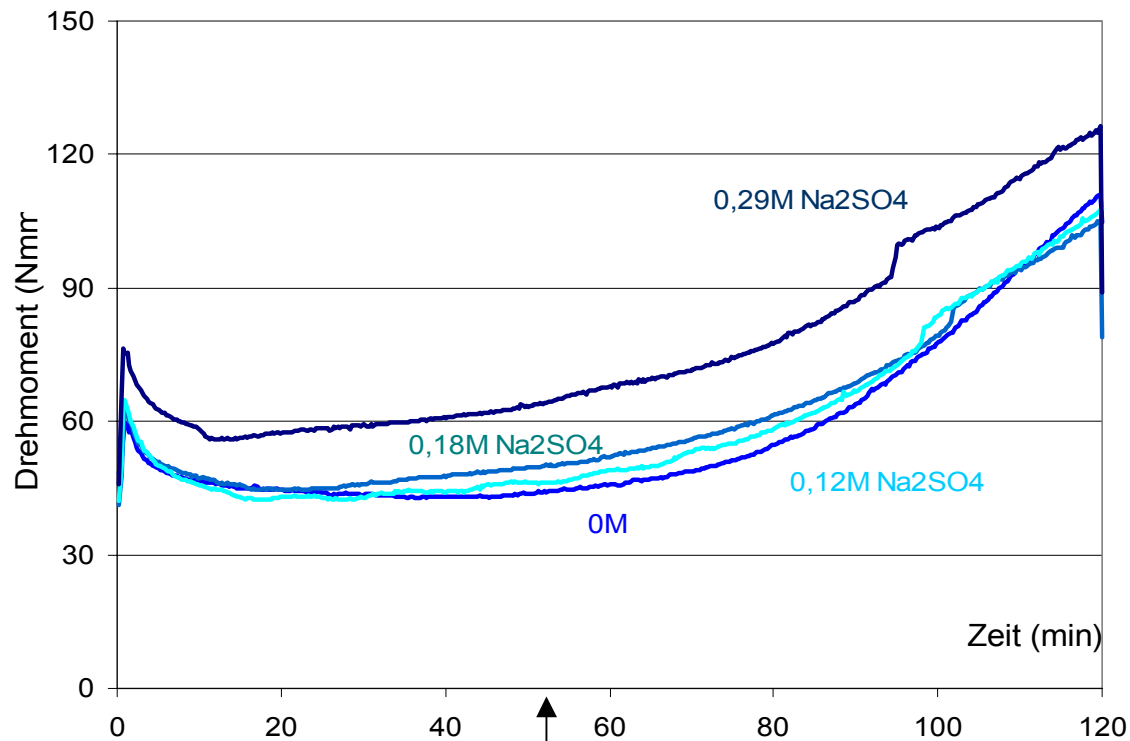
Messung mit dem  
Viskomat NT  
 $K_2SO_4$ -Zugabe  
versus  
 $Na_2SO_4$ -Zugabe

PC 1

Zementleime mit PC1-0,4%  
mit  $Na_2SO_4$  - Zugabe

Zementleime mit PC1-0,4%  
mit  $K_2SO_4$  - Zugabe





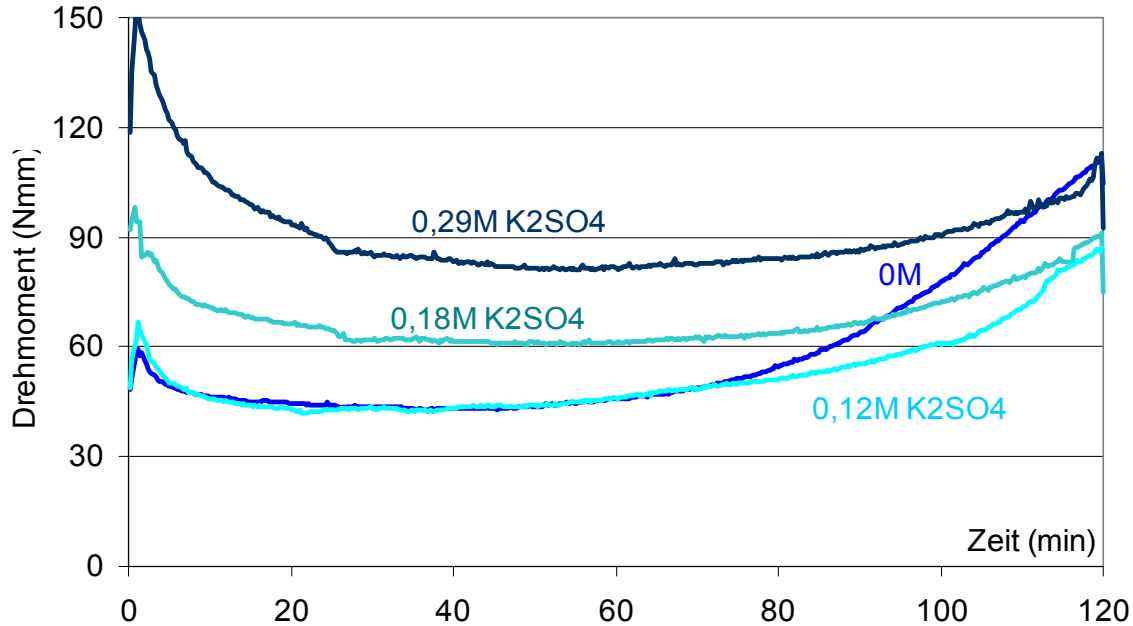
Messung mit dem  
Viskomat NT

$K_2SO_4$ -Zugabe  
versus  
 $Na_2SO_4$ -Zugabe

PC 2

Zementleime mit PC2-0,4%  
mit  $Na_2SO_4$  - Zugabe

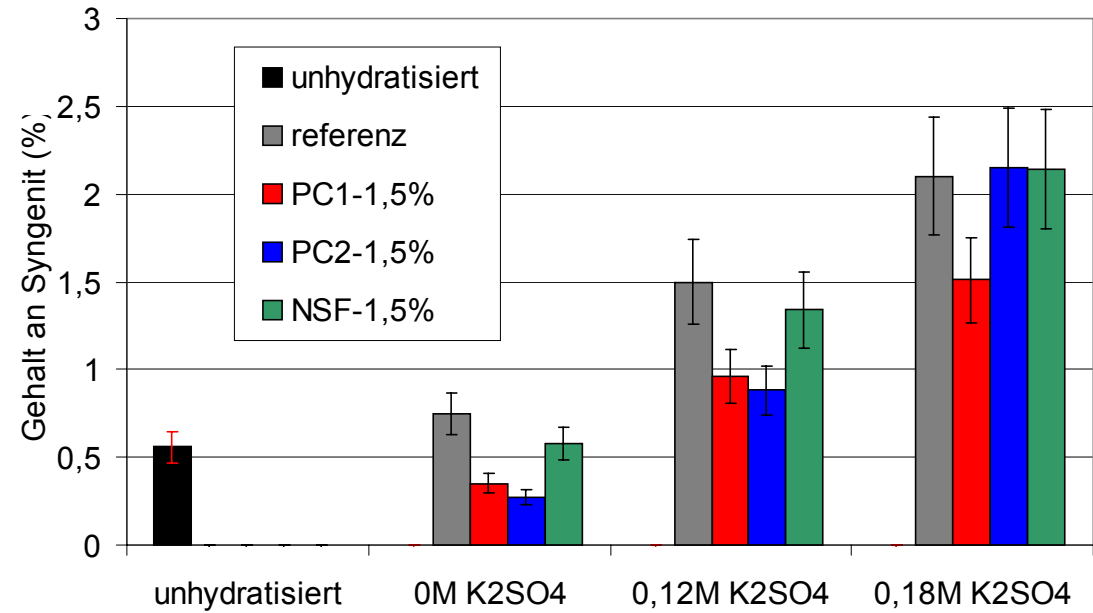
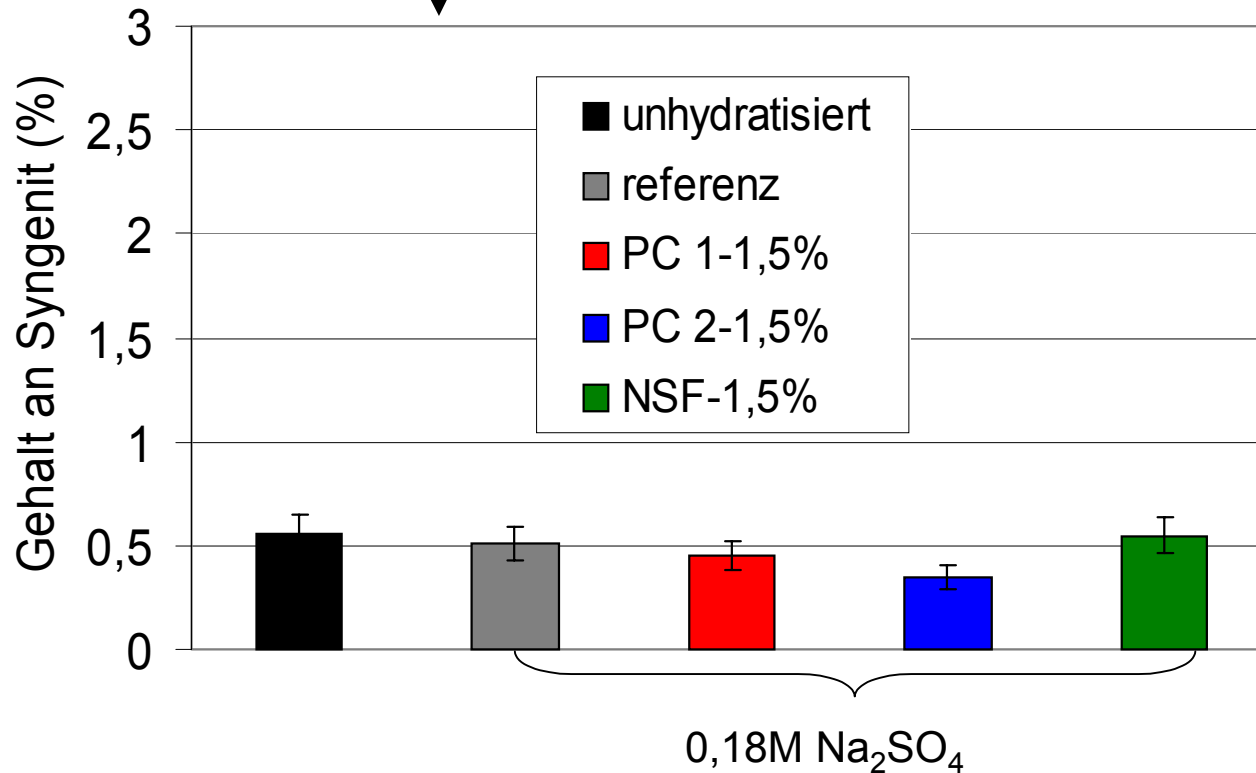
Zementleime mit PC2-0,4%  
mit  $K_2SO_4$  - Zugabe



# XRD-Rietveld-Analyse:

## Syngenitbildung nach 10 min Hydratation

Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



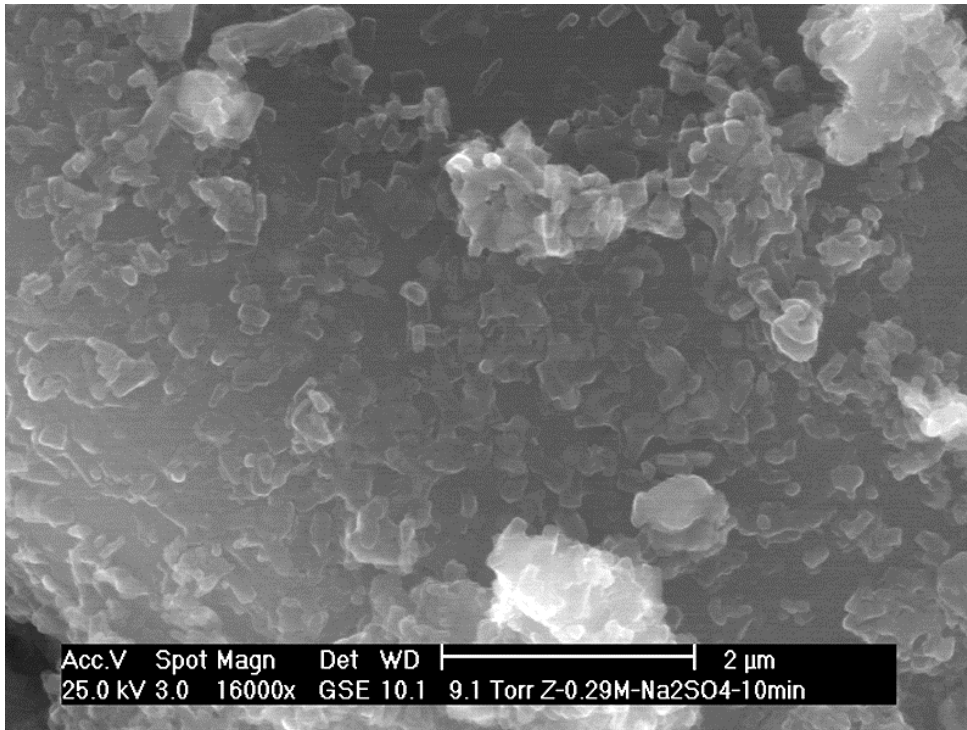
Zugabe von  $\text{K}_2\text{SO}_4$

# ESEM:

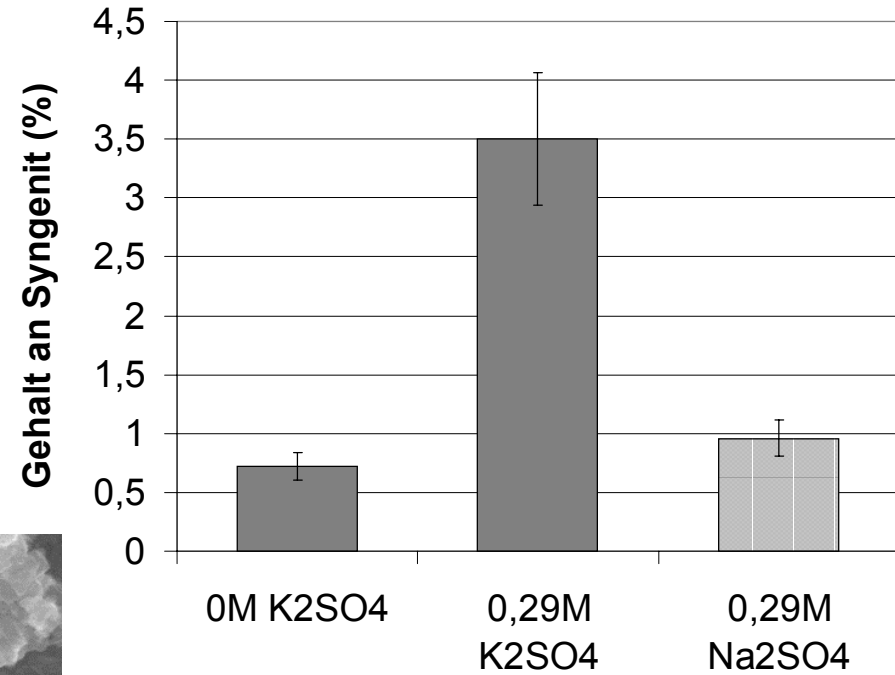
Hydratationsprodukte  
nach 2 Stunden Hydratation



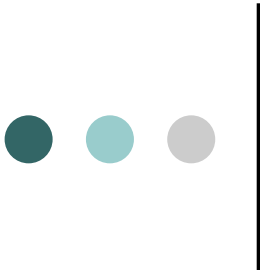
Referenzprobe + 0,29 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Referenzprobe



XRD-Rietveld-Analyse:  
Gehalt an Syngenit



# Syngenitbildung und Ansteifen (Referenzproben)

## Zugabe von $K_2SO_4$ $\Rightarrow$ Syngenitbildung

- Gleich nach dem Anmischen: schneller Anstieg des Scherwiderstandes
- Mechanische Zerstörung von Syngenitkristallen infolge der Scherbelastung während der Viskositätsmessung  $\Rightarrow$  Senkung des Scherwiderstandes
- Die Syngenitmenge  $> 1$  % erhöht den Scherwiderstand signifikant
- Bei der Syngenitbildung wird weniger Wasser chemisch gebunden als bei der Ettringitbildung, dies evtl. vermindert 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beeinflusst: FM-Adsorption

Zugabe von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  beeinflusst: FM-Adsorption und Syngenitbildung

Einfluss von FM-Adsorption und Syngenitbildung auf:		
<b>1. Scherwiderstand</b>		
	<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></b>	<b><math>\text{K}_2\text{SO}_4</math></b>
<b>PCE</b>	Anstieg ab 0,29M	Anstieg ab 0,12M
<b>NSF</b>	zuerst Senkung (0,12M/0,18M) dann Anstieg (0,29M)	zuerst Senkung (0,12M) dann Anstieg (ab 0,18M)
<b>2. Rücksteifen</b>		
<b>PCE</b>	kein Effekt	Verminderung
<b>NSF</b>	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

PCE		NSF	
0M $K_2SO_4$	0,12M $K_2SO_4$	0,18M $K_2SO_4$	0,29M $K_2SO_4$
0,4 % $K_2O_{wl}$	0,85% $K_2O_{wl}$	1,05% $K_2O_{wl}$	1,48% $K_2O_{wl}$

PCE		NSF	
0M $Na_2SO_4$	0,12M $Na_2SO_4$	0,18M $Na_2SO_4$	0,29M $Na_2SO_4$
0,06 % $Na_2O_{wl}$	0,35% $Na_2O_{wl}$	0,5% $Na_2O_{wl}$	0,76% $Na_2O_{wl}$



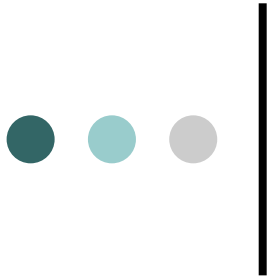
## Zusammenfassung

	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Zement
- Adsorptionsverhalten der FM
- Reaktivität und Menge an C<sub>3</sub>A

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.*