

Erste Sekunden im Leben eines Bauwerkes – In-situ-Synchrotron-Röntgenbeugungsuntersuchungen der Zementhydratation mit Millisekunden-Auflösung**

Moritz-Caspar Schlegel, Adnan Sarfraz, Urs Müller, Ulrich Panne und Franziska Emmerling*

Nach dem ersten Kontakt zwischen Wasser und Zement stellt das resultierende Phasensystem eine kolloidale Suspension aus reagierenden kristallinen und amorphen Phasen dar. Der Ausgangsstoff Portland-Zement (PZ) ist ein komplexes Vielphasensystem aus verschiedenen kristallinen Phasen. Bei Raumtemperatur und Normaldruck können diese Phasen in unterschiedlichen Modifikationen vorliegen, sie werden durch verschiedene Alkalimetallionen stabilisiert oder stellen Mischkristallreihen dar.^[1] Während der Hydratation entstehen strukturell komplexere Phasen, die erst das Erstarren und anschließend das Erhärten des Zementleims einleiten. Ein detaillierter Einblick in die verschiedenen Zeitstufen der Hydratationsprozesse ist grundlegend für ein profundes Verständnis, inwiefern diese Prozesse effektiv beeinflusst werden können. Besonders die Entwicklung des Phasenbestands im Frühstadium der Hydratation wurde bisher nicht vollständig verstanden.^[2] Dies kann auf die analytischen Einschränkungen zurückgeführt werden, die bei der Betrachtung dieses höchst dynamischen Systems auftreten. Einer der dynamischsten Prozesse ist die Reaktion der Zementklinkerphase C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) mit SO_4^{2-} zu Ettringit ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$).^[3]

Heutzutage werden die Hydratationsprozesse im Frühstadium zunehmend durch organische Additive wie Verzögerer oder Verflüssiger beeinflusst.^[4-6] Diese Additive dienen dazu, die Fließeigenschaften des Zementleims während der Verarbeitung zu optimieren oder das Wasser/Zement-Verhältnis zu reduzieren und damit die Druckfestigkeit zu erhöhen.^[7] Die organischen Additive sind besonders in den ersten Minuten der Hydratation wirkungsvoll.^[8] Die ersten Hydratationsprozesse werden beeinflusst, was aber auch zu einer Änderung des resultierenden Gefüges des Endprodukts führt.^[9-11] Wegen ihres hohen Dispergierungseffekts stellen Polycarboxylat-Ether (PCE) die am häufigsten verwendeten Verflüssiger dar.^[12] Der Fokus vorangegangener Untersuchungen lag auf der Veränderung der rheologischen Eigenschaften und der Rolle der PCE-Adsorption.^[13-18]

Die Entstehung der Hydratphasen wurde häufig aus der Veränderung des Fließverhaltens und der vorherrschenden Zeta-Potentiale abgeleitet. Der Kristallisationsprozess selbst wurde jedoch nie durch eine direkte Beobachtung charakterisiert.^[3, 19, 20]

Des Weiteren gibt es keinen analytischen Hinweis auf die Auswirkung des PCE auf die ersten Kristallisationsprozesse.^[20] Daher liegt der Schwerpunkt dieser Studie auf In-situ-Untersuchungen der ersten Hydratationsprozesse. Hochauflösende Röntgenbeugungsexperimente mit einer Zeitauflösung im Millisekunden-Bereich dienten der Untersuchung der ersten Bildung von Ettringit und der Wechselwirkung zwischen dem PCE und den Zementpartikeln. Zum Vergleich wurden PCEs mit verschiedenen Ladungsdichten verwendet.

Der Ursprung des Dispergierungseffekts bei der Verwendung von PCE wird in der Literatur diskutiert.^[5, 12, 19] Die Funktionalität wird häufig durch Ladungs- und Adsorptionseffekte während der Zementhydratation beschrieben. Zeta-Potentialmessungen zeigen, dass die PCE-Hauptkette primär an dem Aluminat des Zements, dem C_3A , adsorbiert. Die Oberfläche des C_3A trägt eine positive Ladung, während die silicatischen Phasen C_3S und C_2S negative Zeta-Potentiale aufweisen. Nach der Adsorption zeigen die Nebenketten des Polymers weg von den Partikeloberflächen in den Porenraum hinein.^[21] Letztlich resultiert so eine sterische Abstoßung zwischen den Zementpartikeln des Zementleims und damit eine Stabilisierung der Suspension (Abbildung 1).^[22, 23] Die Reaktion des C_3A mit dem SO_4^{2-} in der Porenlösung wird verzögert und gehemmt. Nach der ersten Adsorption wird das PCE sukzessiv durch die SO_4^{2-} -Ionen ersetzt. Geschwindigkeit und Intensität der PCE-Partikel-Wechselwirkung hängen von der Modifikation und der Ladungsdichte des PCE ab. Die Hydratation von reinem PZ und mit unterschiedlichen PCE-Modifikationen versetztem PZ wurden eingeleitet und die ersten Ettringit-Reflexe für alle Proben beobachtet (Abbildung 2 und S1-S4 in den Hintergrundinformationen). Die Beobachtung der Ettringit-Bildung gekoppelt mit der PCE-Adsorption eröffnet neue Einblicke in das Frühstadium der Zementhydratation und in die Funktion des organischen Additivs.

In Abbildung 2 sind die Ettringit-(100)-Reflexe in zeitlicher Auflösung dargestellt. Da sich die Halbwertsbreiten während der Hydratation nicht signifikant ändern, kann in erster Näherung die Reflexhöhe als Reflexintensität betrachtet werden und als Indikator für die erste Ettringit-Bildung dienen. Die Beobachtung der Reflexe gibt einen Eindruck, inwieweit die Ettringit-Bildung durch die PCE-Adsorption verändert wird. Durch die unregelmäßige Oberflä-

[*] M.-C. Schlegel, A. Sarfraz, U. Müller, U. Panne, Dr. F. Emmerling
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: franziska.emmerling@bam.de

[**] Die Autoren danken der ESRF für die Unterstützung während der Messung. M.C.S. bedankt sich bei der BAM für die Förderung über das Doktorandenprogramm.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200993> zu finden.

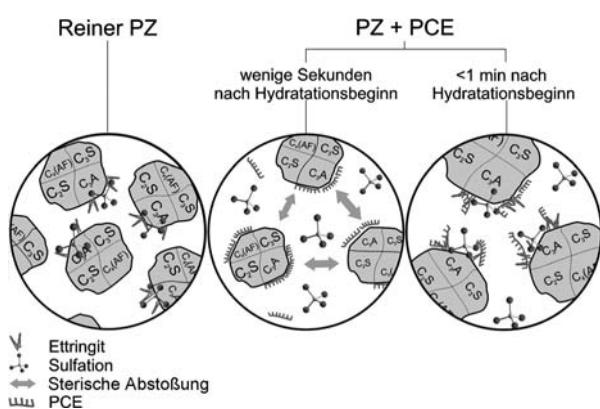


Abbildung 1. Nach der Einleitung der Hydratation reagiert C_3A mit Sulfat zu Ettringit (links). PCE adsorbiert bevorzugt an der Oberfläche des C_3A , und die Suspension wird durch sterische Abstoßung stabilisiert (Mitte). Nach der Adsorption wird das PCE fortschreitend durch Sulfationen ersetzt (rechts).

che der Probenkörper kommt es zu Fluktuationen der Probenposition zu Beginn des Experiments. Dieses führt zu verstärkten Schwankungen der Reflexintensitäten während der ersten zwei Minuten der Hydratation von PZ und mit PCE 3 versetztem PZ. Letztendlich ist ein klarer Trend in der Entwicklung der Reflexintensitäten sichtbar, und die Probeneffekte wurden nicht in die Interpretation des Frühstadiums der Zementhydratation mit eingebunden.

Während der ersten Minuten unterscheidet sich die Intensitätszunahme der Zemente mit PCE von dem reinen PZ. Jede Messung zeigt eine Untergrunderhöhung während der Wasserinjektion, was zu einer generellen Intensitätserhöhung bei kleinen Beugungswinkel führt, jedoch ist die Untergrunderhöhung bei den Zementen mit PCE Proben deutlicher ausgeprägt. Die Ettringit-(100)-Reflexe des reinen PZ zeigen eine exponentielle Zunahme über den gesamten Hydratationszeitraum. Bei den PZ mit PCE ist die Zunahme weniger stark und kann in einen ersten exponentiellen (I) und einen anschließenden linearen Anstieg (II) eingeteilt werden (Markierungen in Abbildung 2). Je höher die Ladungsdichte des PCE, desto später setzt die lineare Zunahme ein. Das unterschiedliche Hydratationsverhalten der Proben ist damit durch die unterschiedliche Ladungsdichte des PCE gesteuert. Bei reinem PZ reagiert das C_3A als Funktion der verbliebenen Sulfatkonzentration in der Porenlösung. Daraus resultiert eine starke anfängliche Ettringit-Bildung mit zunehmendem Anteil bei voranschreitender Hydratation. Die Ettringit-Bildung bei dem PZ mit PCE ist eine Funktion der Sulfatkonzentration und zusätzlich der Ladungsdichte des Polymers, und der Ettringit-Anteil am Vielphasensystem nimmt langsamer zu.

Direkt nach dem Wasser-Zement-Kontakt adsorbiert das PCE unmittelbar an der Oberfläche des C_3A , woraus die Ettringit-Kristallisation stark eingeschränkt wird. Bereits während der Adsorption wird das PCE durch SO_4^{2-} aus der Porenlösung ersetzt. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen Polymeradsorption und -resorption, das zu einem linearen Anstieg der Reflexintensitäten führt. Entsprechend unterdrückt ein PCE mit einer hohen Ladungsdichte die anfäng-

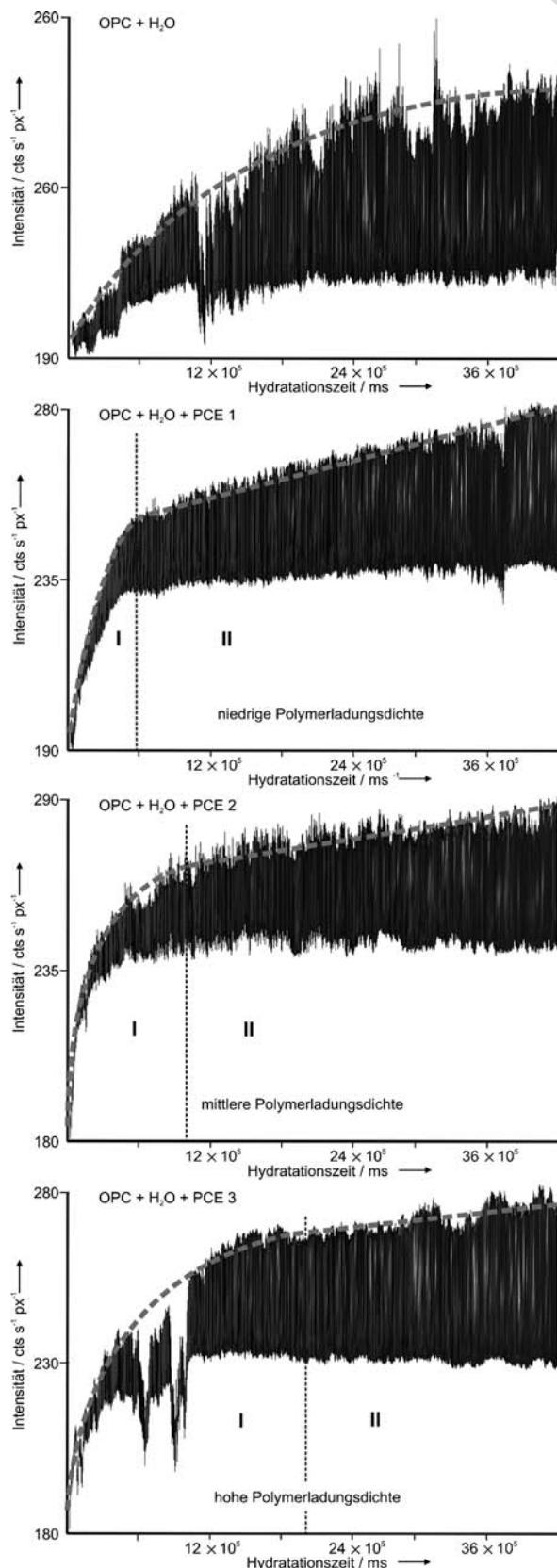


Abbildung 2. Ettringit-(100)-Reflexe als Funktion der Zeit. Die Ettringit-Bildung kann in eine anfängliche exponentielle (I) und anschließenden lineare Intensitätszunahme (II) unterteilt werden (gestrichelte Linie). Je höher die Ladungsdichte des PCE, desto länger wird die anfängliche Ettringit-Bildung verzögert und desto später setzt die lineare Zunahme der Reflexintensitäten ein. $\text{cts s}^{-1} \text{px}^{-1}$ = Anschläge pro Sekunde und Pixel.

liche Ettringit-Kristallisation über einen längeren Zeitraum, und der Gleichgewichtszustand setzt später ein. Der erhöhte Untergrundbeitrag geht auf diesen und zwei weitere Effekte zurück. Durch die verringerte Ettringit-Bildung bleibt mehr freies Wasser im System zurück, kristalline Phasen werden vermehrt gelöst, und die Bildung röntgenamorpher Phasen wird begünstigt.

Die Verwendung hochauflösender synchrotronbasierter Röntgenbeugungsexperimente im Millisekunden-Bereich eröffnet eine direkte Beobachtung der Kristallisationsprozesse während des Frühstadiums der Zementhydratation. Der Einsatz eines akustischen Levitators lässt kontaktfreie Untersuchungen zu und vermeidet jegliche Einflüsse des Probenträgermaterials auf die Kristallisationsprozesse. Mit diesem experimentellen Aufbau ist eine Charakterisierung der Wirkungsweise des PCE auf die anfängliche Ettringit-Bildung im Detail möglich. Der Dispergierungseffekts des PCE beruht auf einem Zusammenspiel aus 1) sterischer Abstoßung durch die gleichgeladenen Partikeloberflächen, 2) erhöhtem Anteil an freiem Wasser in der Suspension und 3) verringriger Ettringit-Bildung.

Experimentelles

Mit einer Pulverpresse (15 s bei 1 kbar) wurden PZ-Presslinge hergestellt (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen) und anschließend Probenkörper mit einer Masse von jeweils 0.1 g herausgeschnitten. Um kontaktfreie Untersuchungen zu ermöglichen, wurden die Proben anschließend in einem akustischen Levitator mit einer Frequenz von 58 kHz und einem Schallpegel von 160 dB positioniert (Abbildung 3).^[24-26] Dadurch konnten jegliche Einflüsse des Probenträgermaterials auf die Kristallisationsprozesse ausgeschlossen werden. Drei verschiedene PCE-Modifikationen mit einer niedrigen (PCE 1, GLENIUM SKY 591 (FM)), mittleren (PCE 2, GLENIUM SKY 593) und hohen Ladungsdichte (PCE 3, GLENIUM SKY 595; alle von BASF, Gleothe, Deutschland) wurden in destilliertem Wasser gelöst und anschließend homogenisiert. Der PCE-Anteil betrug 2 Gew.-% von PZ. Während der Versuchsdurchführung wurde die Lösung mithilfe einer Piezospritze so lange injiziert, bis ein

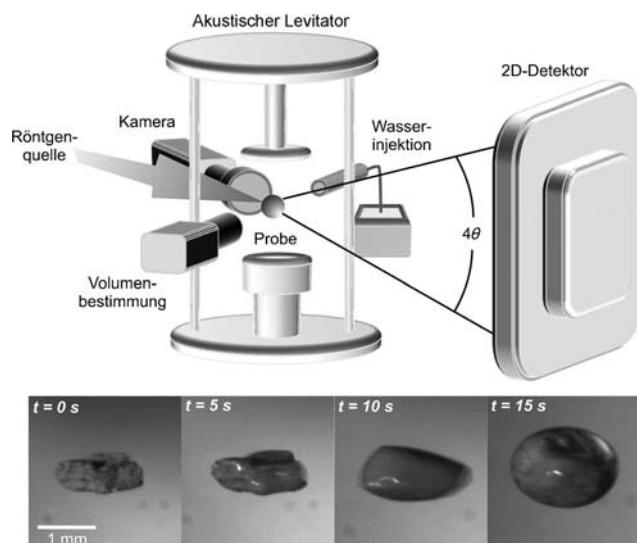


Abbildung 3. Experimenteller Aufbau, mit dem die Hydratation während des Experiments eingeleitet werden kann.

Wasser/Zement-Verhältnis von 0.50 erreicht war. Die zugeführte Wassermenge wurde mit einem Videosystem kontrolliert, das eine Berechnung des Probenvolumens zuließ. Die zeitauf lösenden In-situ-Untersuchungen wurden am Strahlengang ID11 der ESRF (European Synchrotron Research Facility), mit $\lambda = 0.03444 \text{ nm}$ und einem Strahldurchmesser von $100 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Intensitäten des gebrochenen Strahls wurden mit einem Frelon2K-CCD-Detektor 110 mm hinter der Probe aufgezeichnet. Die Aufnahmezeit für ein einzelnes Detektorbild betrug 500 ms; Aufnahmen wurden wiederholt, bis eine Gesamthydratationszeit von 7 min erreicht war. Die so ermittelten Intensitäten wurden mit der Software FIT2D integriert, und anschließend wurden die Diffraktogramme berechnet ($q = 4\pi/\lambda \sin\theta$).^[27] Die Phasenidentifizierung erfolgte mit der „Search/match“-Funktion der Software EVA (BRUKER, Wiesbaden, Deutschland). Anschließend wurden die aufgezeichneten Diffraktogramme in einer Seitenansicht zeitabhängig ohne Untergrundkorrektur dargestellt.

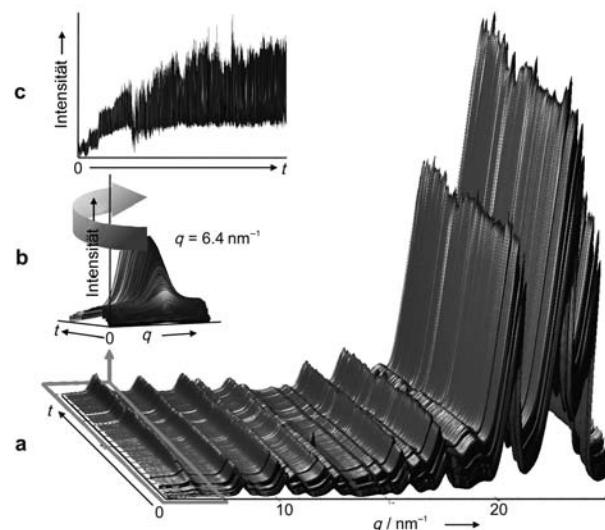


Abbildung 4. Diffraktogramme während der Hydratation von reinem PZ (a). Der Ettringit-(100)-Reflex ist vergrößert (b) und abhängig von der Zeit dargestellt (c).

Dies ermöglicht einen schnellen Überblick über die Entwicklung der Reflexintensitäten und des Untergrundbeitrags (Abbildung 4).

Eingegangen am 6. Februar 2012
Online veröffentlicht am 11. April 2012

Stichwörter: In-situ-Analyse · Kolloidale Suspensionen · Röntgenbeugung · Zementhydratation

- [1] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2. Aufl., CPI Bath, London, 1997.
- [2] A. N. Christensen, N. V. Y. Scarlett, I. C. Madsen, T. R. Jensen, J. C. Hanson, *Dalton Trans.* **2003**, 1529.
- [3] A. P. Kirchheim, D. C. Dal Molin, P. Fischer, A. H. Emwas, J. L. Provis, P. J. M. Monteiro, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1203.
- [4] J. Y. Petit, E. Wirquin, B. Duthoit, *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35, 256.
- [5] J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber, M. Lesti, R. Sieber, *J. Adv. Concr. Technol.* **2009**, 7, 5.
- [6] R. J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesnewska, *Langmuir* **2009**, 25, 845.
- [7] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, *Cem. Concr. Res.* **2001**, 31, 375.

- [8] C. Jolicoeur, M. A. Simard, *Cem. Concr. Compos.* **1998**, *20*, 87.
- [9] M. Bishop, S. G. Bott, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3074.
- [10] A. A. Bonapasta, F. Buda, P. Colombet, G. Guerrini, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1016.
- [11] F. Ridi, L. Dei, E. Fratini, S. H. Chen, P. Baglioni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1056.
- [12] M. Lesti, S. Ng, J. Plank, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3493.
- [13] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *347*, 15.
- [14] M. Gretz, J. Plank, *Colloids Surf. A* **2010**, *366*, 38.
- [15] J. Plank, C. Hirsch, *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 537.
- [16] J. Plank, K. Pollmann, N. Zouaoui, P. R. Andres, C. Schaefer, *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 1210.
- [17] J. Plank, B. Sachsenhauser, *Cem. Concr. Res.* **2009**, *39*, 1.
- [18] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese, *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 699.
- [19] C. Giraudeau, J. B. D. de Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R. J. Flatt, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 2471.
- [20] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. Von Hossle, W. Seidl, *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 45.
- [21] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 1507.
- [22] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2667.
- [23] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, *Cem. Concr. Res.* **1997**, *27*, 37.
- [24] S. E. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12342.
- [25] A. Sarfraz, M. C. Schlegel, J. Wright, F. Emmerling, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9369.
- [26] J. Leiterer, W. Leitenberger, F. Emmerling, A. F. Thunemann, U. Panne, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 771.
- [27] A. P. Hammersley, K. Brown, W. Burmeister, L. Claustre, A. Gonzalez, S. McSweeney, E. Mitchell, J. P. Moy, S. O. Svensson, A. W. Thompson, *J. Synchrotron Radiat.* **1997**, *4*, 67.