

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Natural Sciences

Untersuchungen zu C-S-H-Polykondensat Seeding Materials als Beschleuniger für die Entwicklung von Frühfestigkeit in zementären Systemen

Matthias Theobald

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Natural Sciences der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer*innen der Dissertation: 1. Prof. Dr. Johann P. Plank

2. Prof. Dr. Alisa Machner

Die Dissertation wurde am 22.06.2022 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.09.2022 angenommen.

Danksagung

Die im Rahmen dieser Dissertation aufgeführten Forschungsergebnisse wurden im Zeitraum von Februar 2018 bis Februar 2021 am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München erzielt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl, die interessante und herausfordernde Themenstellung sowie das entgegengebrachte Vertrauen, die produktive Zusammenarbeit und die unermüdliche Betreuung dieser Doktorarbeit. Darüber hinaus freue ich mich sehr über das umfangreiche Wissen, welches mir zuerst in den bauchemischen Vorlesungen und später in persönlichen Gesprächen zuteilwurde und damit maßgeblich zu meiner persönlichen und fachlichen Weiterentwicklung beigetragen hat. Eine

Besonderheit war zudem die Aufnahme ins Experimentalmteam des Lehrstuhls und der damit verbundene Auftritt in der traditionellen Faschingsvorlesung.

Meinen Laborkollegen **Dr. Stefanie Gruber**, **Dr. Claudia Chomyn**, **Marlene Schmid**, **Dr. Alexander Engbert**, **Florian Hartmann**, **Dominik Staude**, **Christopher Schiefer** und **My Linh Vo** danke ich für die positive Arbeitsatmosphäre und die vielseitige Unterstützung.

Besondere Dankbarkeit möchte ich meinem Labornachbarn **Matthias Werani** für die zahlreichen fachlichen und überfachlichen Gespräche aussprechen, welche für meine Entwicklung während dieser Zeit von enormem Wert waren.

Insbesondere möchte ich mich bei **Dr. Stefanie Gruber** und **Dr. Claudia Chomyn** für die Unterstützung während der ersten Hälfte meiner Promotion bedanken. Ferner gilt mein besonderer Dank **Dr. Johannes Stecher** für die Einführung in den Vorlesungsbetrieb und in das Experimentalteam und **Christopher Schiefer** für die experimentelle Leitung der Faschingsvorlesung. Dazu spreche ich meinen herzlichsten Dank an meinen Studienfreund und Kollegen **Johann Mekulanetsch** für die Vermittlung seines Wissens bezüglich Maschinenmechanik aus. Zudem danke ich meiner Vorgängerin **Dr. Vipasri Kanchanason** für die Einführung in die Themenstellung und **Dagmar Lettrich** für ihre Unterstützung bei den Mörtelprüfversuchen und bei zahlreichen anderen Anliegen.

Meinen Forschungspraktikanten **Dominik Dankert**, **Katharina Nisi**, **Sharon Istvánffy** und **Jana Domakowski** sowie meinen Bachelor-Studenten **Roman Dimke**, **Hui Geok Tiew**, **Dickson Ong** und **Julia Stebani** als auch meinen Master-Studenten **Andreas Lautenbacher** und **Olivia Rindle** danke ich für ihr Interesse und ihren hochmotivierten Einsatz während ihrer Mitarbeit, welcher mich im Gegenzug ebenfalls stark motiviert hat.

Ferner möchte ich **Dr. Carsten Peters** vom Fachbereich Elektronenmikroskopie der Technischen Universität München für den Zugang zum Transmissionselektronenmikroskop und der Einführung in die Aufnahme von TEM-Bildern danken.

Außerdem gilt mein Dank auch allen anderen Kollegen am Lehrstuhl (**Dr. Lei Lei**, **Wenjun Li**, **Jingnu Liu**, **Haijing Yang**, **Timon Echt**, **Dr. Manuel Ilg**, **Dr. Théau Conte**, **Nazifa Hamidzada**, **Hsien-Keng Chan**, **Zitao Qu**, **Yue Zhang**, **Ran Li**, **Lin Zhang**, **Thomas Pflieger**, **Aleksandar Jagličić** und **Luis Schnürer**) für die äußerst angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre.

Bei den Firmen BASF, HeidelbergCement, Merck, Schwenk, der Bozzetto Group und Shanghai Sunrise Polymer Material bedanke ich mich für die Unterstützung mit Chemikalien und Zement.

Danksagung

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, meinen Eltern **Barbara Theobald** und **Andreas Theobald**, meinem Bruder **Florian Theobald**, meinen Großeltern, und all meinen Freunden, für ihre unermüdliche Unterstützung während dieser herausfordernden Zeit meines persönlichen Wachstums. Besonders dankbar bin ich für die Unterstützung und Hilfe meiner Partnerin **Michelle Vogl-Huff** in allen Situationen und Lebenslagen.

Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit basiert auf folgenden **wissenschaftlichen Veröffentlichungen**:

Journal-Artikel mit Review-Verfahren:

#1

M. Theobald, J. Plank

β -Naphthalene sulfonate formaldehyde-based nanocomposites as new seeding materials for Portland cement

Construction and Building Materials 264, **2020**, 120240

#2

M. Theobald, J. Plank

C–S–H–Polycondensate nanocomposites as effective seeding materials for Portland composite cements

Cement and Concrete Composites 125, **2022**, 104278

Konferenzbeiträge:

#3

M. Theobald, V. Kanchanason, J. Plank

PCE-based Nanocomposites as Seeding Materials for Cement

3rd International Conference on Polycarboxylate Superplasticizers (PCE 2019), September 24 – 25 **2019**, Munich (Germany), Conference proceedings, p. 169 – 180

#4

J. Plank, M. Theobald, V. Kanchanason

Insights into the Very Early Nucleation and Growth of C-S-H in the Presence and Absence of Superplasticizers

ERICA-CASH II Final Conference, January 24 – 27 **2021**, Heidelberg, Germany, Book of Abstracts, 2 pages

Abkürzungsverzeichnis

AFS	Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Harz
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.</i> attenuated total reflection)
BV	Betonverflüssiger
bwob	bezogen auf die Bindemittelinwaage (<i>engl.</i> by weight of binder)
bwoc	bezogen auf die Zementeinwaage (<i>engl.</i> by weight of cement)
CAC	Calciumaluminatzement
CP	Copräzipitationsmethode
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DIN	deutsche Industrienorm
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.</i> energy dispersive X-ray spectroscopy)
EN	europäische Norm
engl.	Englisch
EO	Ethylenoxid
FM	Fließmittel
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
IPEG	ω -Methoxy-isoprenyloxy-polyethylenglycol-ether
IR	Infrarot (-spektroskopie)
L	Liter
LDH	Doppelschichthydroxid (<i>engl.</i> layered double hydroxide)
M	Molar (mol/Liter)
MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
NSF	Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd-Harz
OPC	Portlandzement (<i>engl.</i> ordinary Portland cement)
PCE	Polycarboxylatester/-ether
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)

Abkürzungsverzeichnis

SCM	SCMs (<i>engl.</i> supplementary cementitious materials)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>engl.</i> scanning electron microscopy)
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UpM	Umdrehungen pro Minute
US	Ultraschall
UT	Ultra-Turrax
VE	vollentsalzt
w/z-Wert	Wasser/Zement-Wert (Gewichtsverhältnis)
wt.-%	Massen-Prozent
XRD	Röntgenbeugung (<i>engl.</i> X-ray diffraction)
θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge

Chemische Notation in der Zementchemie

In der Zementchemie werden Oxide und Mineralphasen in ihrer chemischen Zusammensetzung typischerweise in Form einer Kurzschreibweise angegeben:

A	Aluminiumoxid, Korund (Al_2O_3)
$\text{AF}_m/\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$	Monosulfat ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
$\text{AF}_3/\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	Trisulfat, Ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$)
AH_3	Aluminiumhydroxid, Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$)
C	Calciumoxid (CaO)
C_2AH_8	Calciumaluminathydrat-Phase ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$)
C_2AS	Dicaciumaluminatsilikat, Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)
C_2F	Dicalciumferrat ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)
C_2S	Dicalciumsilikat, Larnit (Ca_2SiO_4)
C_3A	Tricalciumaluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{O}_{18}$)
C_3AH_6	Calciumaluminathydrat-Phase, Katoit ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
C_3S	Tricalciumoxysilikat ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)
C_4AF	Tetracalciumaluminatferrit, Brownmillerit ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$)
C_4AH_{13}	Calciumaluminathydrat-Phase ($4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$)
CA	Monocalciumaluminat (CaAl_2O_4)
CA_2	Monocalciumdialuminat, Grossit (CaAl_4O_7)
CA_6	Monocalciumhexaaluminat, Hibonit ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)
C-A-H	Calciumaluminathydrat-Phasen ($x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$)
CAH_{10}	Calciumaluminathydrat-Phase ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
C-A-S-H	Calciumaluminatsilikathydrat-Phasen ($x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2 \cdot a \text{H}_2\text{O}$)
CH	Calciumhydroxid, Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
C-S-H	Calciumsilikathydrat-Phasen ($x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$)
$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	Calciumsulfat-Dihydrat, Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
CT	Calciumtitanat, Perowskit (CaTiO_3)
F	Eisenoxid, Ferrat-Phasen ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$)
H	Wasser, Hydrat (H_2O)
HH	Calciumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)
K	Kaliumoxid (K_2O)
M	Magnesiumoxid, Periklas (MgO)
MH	Magnesiumhydroxid, Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)
N	Natriumoxid (Na_2O)
$\bar{\text{S}}$	Schwefeltrioxid (SO_3)
S	Siliziumdioxid, Quarz (SiO_2)

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Publikationsliste.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	V
Chemische Notation in der Zementchemie	VII
1. Einleitung.....	1
2. Zielsetzung und Umfang der Arbeit.....	3
3. Theoretischer Hintergrund	5
3.1. Zementklassifizierung und -herstellung.....	5
3.1.1. Zementklinker	6
3.1.2. Zementersatzstoffe (SCMs).....	8
3.2. Zementhydratation.....	10
3.2.1. Hydratationsmodelle	11
3.2.2. Puzzolanische Reaktion	13
3.2.3. Hydratationsprodukte	15
3.2.4. Calcium-Silicat-Hydratphasen	19
3.2.4.1. Abgrenzungskriterien von Calcium-Silicat-Hydratphasen	19
3.2.4.2. Inneres und äußeres C-S-H	20
3.3. Zementzusatzmittel	20
3.3.1. Fließmittel	21
3.3.2. Beschleuniger	34
3.4. C-S-H Seeding.....	35
3.4.1. Geschichte.....	35
3.4.2. Wirkmechanismus und Kristallwachstum	36
3.4.3. Herstellung von C-S-H Keimen	40
3.4.4. Aktuelle Trends in der C-S-H Forschung	45
4. Experimenteller Teil.....	50
4.1. Materialien	50
4.2. Methoden.....	51
4.2.1. Synthesemethoden.....	51
4.2.2. Charakterisierungsmethoden	52
4.2.3. Messung der beschleunigenden Wirkung	54
5. Ergebnisse und Diskussion	58
5.1. Vorstudie.....	58
5.2. C-S-H-NSF Nanokomposite als neue Kristallkeime zur Beschleunigung von Portlandzement	58
5.3. Wirksamkeit verschiedener C-S-H-PC Nanokomposite in Portlandkompositzement	71
5.4. Synthese, Charakterisierung und Wirkung von C-S-H-PCE Nanokompositen	83
5.5. Einfluss von Fließmitteln auf das frühe Kristallwachstum von C-S-H	96
5.6. Zusatzstudie zur Kombination von C-S-H-PCE und LDH-PCE.....	100
6. Zusammenfassung und Ausblick	101
7. Summary and Outlook.....	103
8. Literaturverzeichnis	105

1. Einleitung

Die weltweite Entwicklung der Zementproduktion führte in den letzten Jahrzehnten dazu, dass Zement heute das meisthergestellte industrielle Produkt darstellt [1]. Im Jahr 2020 war China mit weitem Abstand das Land mit der höchsten Zementproduktion, wie in der folgenden **Abbildung 1** zu erkennen ist.

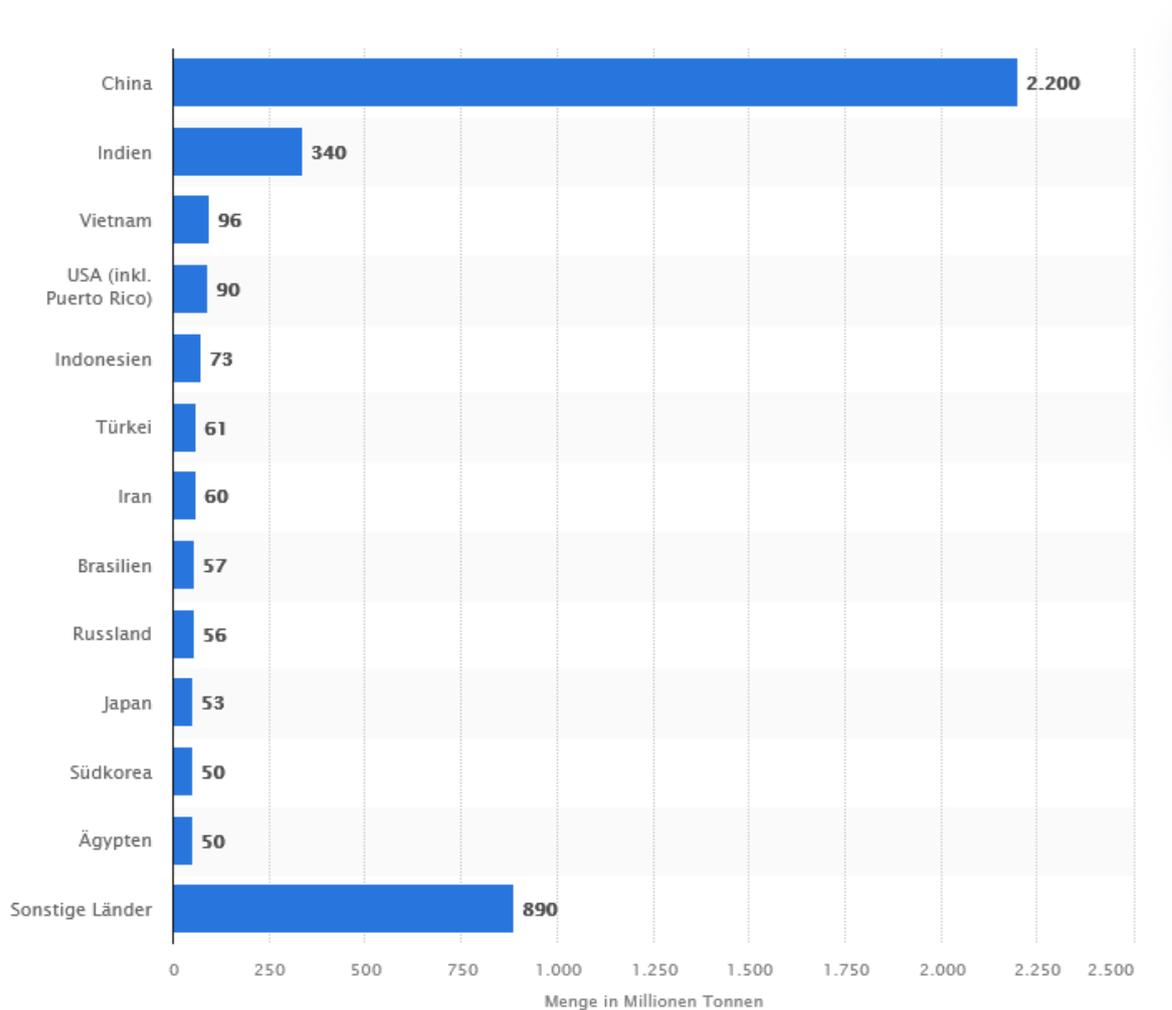


Abbildung 1 Zementproduktion im Jahr 2020 nach Ländern [2].

Zusätzlich zur erhöhten Produktion des Baustoffs wurde die Entwicklung und Optimierung von Zementzusatzstoffen weiter vorangetrieben, sodass heute effektives Bauen ohne Zusatzmittel nahezu undenkbar ist. Durch den Einsatz dieser Produkte können beispielsweise die Fließeigenschaften von Mörtel und Beton verbessert werden, wodurch eine deutliche Wasserersparnis bei gleichbleibender Verarbeitbarkeit erreicht wird. Damit erhöht sich im gleichen Zug die mechanische Festigkeit sowie die Beständigkeit des ausgehärteten Baustoffs.

Jedoch bringt die erhöhte Zementproduktion auch eine Herausforderung für die Umwelt mit sich, da pro hergestellter Tonne Zement ca. 850 kg CO₂ emittiert werden [3]. Durch den wachsenden globalen Fokus auf die Reduktion der anthropogenen CO₂ Emissionen wurden auch in der Zementindustrie Alternativen entwickelt, um die Treibhausgasausstöße zu senken. Anerkannte Beispiele sind hierfür Zemente, welche mit CO₂-neutralen Zementersatzstoffen gemischt wurden und somit einen geringeren Anteil an Zementklinker enthalten. In der folgenden **Abbildung 2** sind die Auswirkungen des Umstiegs auf solche Zemente (z.B. CEM II oder CEM III) bezüglich der Kohlenstoffdioxidemissionen gezeigt.

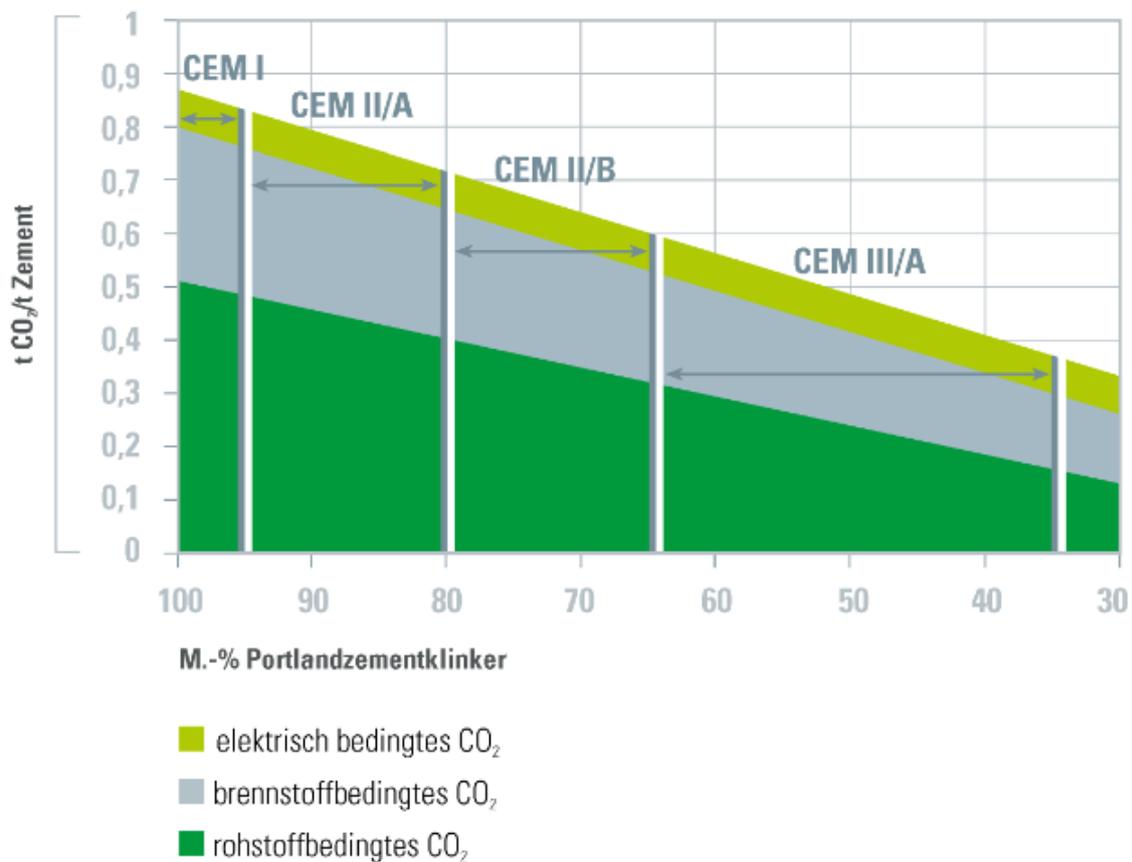


Abbildung 2 Kohlenstoffdioxidemissionen verschiedener Zementarten [4].

Diese Beimischung von sogenannten SCMs (Zementersatzstoffe, engl. supplementary cementitious materials) senkt jedoch leider die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Baustoffe, beispielsweise die Frühfestigkeit von Mörtel in den ersten 24 Stunden des Aushärteprozesses. Um diese Effekte auszugleichen, werden spezielle Zusatzmittel, in diesem Fall Beschleuniger, eingesetzt, welche genau auf diesen Anwendungsbereich abgestimmt wurden. In dieser Arbeit werden Beschleuniger für die Zementhydratation vorgestellt und in verschiedenen CEM I sowie CEM II Zementen ausführlich getestet.

2. Zielsetzung und Umfang der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Untersuchung und Optimierung verschiedener C-S-H-Fließmittel (C-S-H-FM) Nanokomposite, welche als Kristallkeime für die Hydratation der Silikatphasen in Zement wirken. Optimiert werden die Kristallkeime, um die stärkste beschleunigende Wirkung zu erzielen, indem sie bestmöglich die freigesetzte Wärme während der Hydratation von Zementpaste erhöhen und die Frühfestigkeiten von Mörtel steigern. Außerdem werden die Nanokomposite anhand von Schlüsselparametern wie ihrer Partikelgröße analysiert und ebenfalls optimiert um beispielweise Partikelgrößen < 100 nm zu erreichen.

Hierzu wird der Syntheseprozess der Nanokomposite verändert und Parameter wie die Art des eingesetzten Fließmittels, der pH-Wert, die Synthesedauer und -temperatur stetig optimiert. Die Partikelgrößen der Produkte wurden mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert und ihre Wirkung in Zementleim und Mörtel wurden über wärmekalorimetrische Aufnahmen sowie Mörtelfestigkeitsprüfungen gemessen. Die Arbeit ist in drei fundamentale Abschnitte eingeteilt: Zunächst einer Vorarbeit, welche einen Auswahlprozess an Fließmitteln und Syntheseparametern abbildet, dann einem konzeptionellen Beweis der Wirksamkeit eines bestimmten Nanokomposits in Portlandzement (CEM I, OPC) und letztlich der Anwendung mehrerer Nanokomposite in einem Portlandkompositzement (CEM II).

Im ersten Schritt der Arbeit wird eine weite Auswahl an verschiedenen Fließmitteln in der Synthese der C-S-H-FM Nanokomposite verwendet, um die optimalen Edukte für die Reaktion zu finden. Hierbei wurden jedoch keine neuen Polycarboxylatether (PCEs) verwendet, da die Effektivität von C-S-H-PCE Nanokompositen schon bekannt ist und nicht im Hauptfokus dieser Arbeit lag. Trotzdem werden einige Versuche durchgeführt, um die Effektivität von C-S-H-PCE Nanokompositen noch weiter zu steigern. Jedoch beinhalteten diese Versuche keine Optimierung der C-S-H-PCE Synthese, sondern den Zusatz von Doppelschichthydroxiden (LDHs) bei der Verwendung in Mörtel. Optimierungen der Syntheseparameter umfassten beispielsweise die obengenannten Parameter, aber auch die Verwendung einer Kolloidmühle oder die Kombination verschiedener Fließmittel. Ziel dieses Arbeitsschritts ist das Herauskristallisieren der am besten geeigneten Fließmittel und die Optimierung der Syntheseparameter.

Der konzeptionelle Beweis (proof of concept) erfolgt im zweiten Abschnitt der Arbeit, indem der Fokus

auf einem neuen C-S-H-Fließmittel Nanokomposit liegt, welches über dynamische Lichtstreuung, Messungen des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen analysiert wird. Dessen beschleunigende Wirkung in Portlandzementpaste und CEM I-basierten Mörtelproben findet über die Verfolgung der Hydratationswärme durch kalorimetrische Aufnahmen sowie durch Mörtelfestigkeitsprüfungen zur Bestimmung der Frühfestigkeit nach Aushärtedauern zwischen 6 – 24 Stunden sowie Prüfungen der Endfestigkeit nach 28 Tagen statt. Ziel ist hier der konzeptionelle Beweis der Wirksamkeit eines alternativen C-S-H-FM Nanokomposits als Beschleuniger in Portlandzement-basierten Systemen.

Im letzten Abschnitt werden verschiedene neue C-S-H-FM Nanokomposite, welche auf dem im zweiten Abschnitt bewiesenen Prinzip basieren in einem klimafreundlicheren Portlandkompositzement angewendet. Auch hier werden die Nanokomposite zunächst über dynamische Lichtstreuung, Messungen des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen analysiert, jedoch werden zusätzlich noch röntgendiffraktometrische Messungen durchgeführt, um Unterschiede in den Kristallstrukturen der Nanokomposite zu erkennen. Neben den kalorimetrischen Aufnahmen zur Messung der Wirksamkeit in Zementpaste und der Mörtelfestigkeitsprüfungen zur Bestimmung der beschleunigenden Wirkung auf die Früh- und Endfestigkeiten werden auch Messungen mit C-S-H-FM Nanokompositen verschiedenen Alters durchgeführt um die Haltbarkeit der Produkte zu demonstrieren.

Zusätzlich wurden die Forschungsergebnisse unseres Lehrstuhls bezüglich der Synthese, Analyse und Optimierung von C-S-H-PCE Nanokompositen noch weiter aufbereitet und das Wissen in Form von Konferenzbeiträgen in angepasster Form verschiedenen Interessensgruppen präsentiert.

3. Theoretischer Hintergrund

3.1. Zementklassifizierung und -herstellung

Portlandzement ist ein anorganisches, hydraulisches Bindemittel und besteht wesentlich aus Mineralphasen, den sogenannten Klinkerphasen, welche aus CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 bestehen. Eine Unterscheidung verschiedener Zementarten kann am sogenannten *Rankin* Diagramm (**Abbildung 3**) veranschaulicht werden [5]. Hier werden Zemente und Zementersatzstoffe wie Puzzolane nach ihren Anteilen an CaO , SiO_2 und Al_2O_3 aufgetragen.

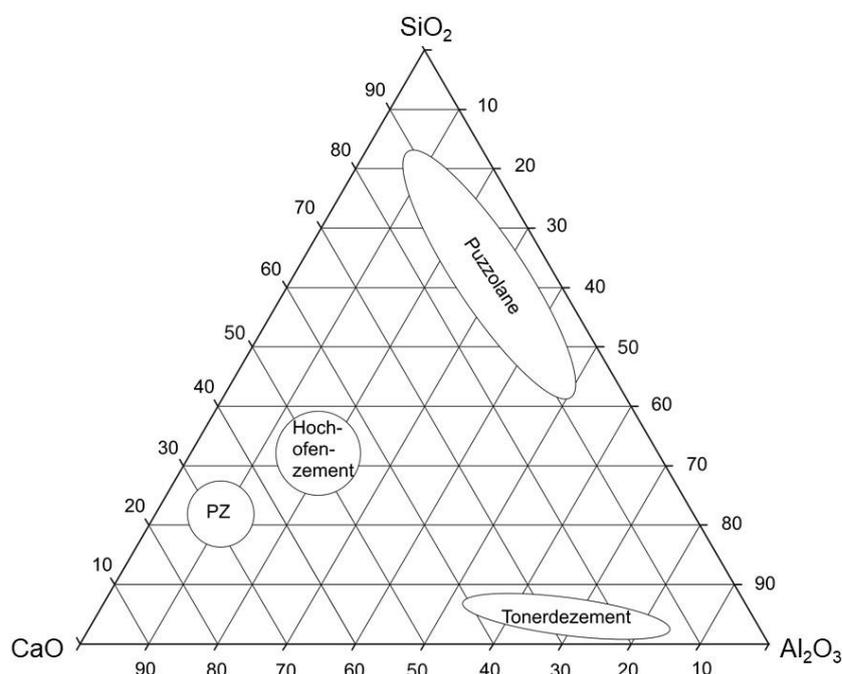


Abbildung 3 Rankin Diagramm mit verschiedenen eingezeichneten Zementen; PZ = Portlandzement (nach [5]).

In **Abbildung 3** ist zu erkennen, dass Portlandzement (PZ) reich an CaO , weniger reich an SiO_2 und arm an Al_2O_3 ist. Puzzolane hingegen sind reich an SiO_2 , weniger reich an Al_2O_3 und arm an CaO , wobei das Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je nach Puzzolan stark variiert. Hochofenzement liegt zwischen diesen beiden Materialien, da dieser eine Mischung aus PZ und dem Puzzolan Hüttensand darstellt.

Nach DIN EN 197-1 besteht die Nomenklatur eines Zements aus der Hauptzementart und deren Normbezeichnung, des Kurzzeichens der Zementart, der Festigkeitsklasse und Anfangsfestigkeit sowie einer zusätzlichen Kennzeichnung für niedrige Hydratationswärme (LH) oder hohen Sulfatwiderstand

(SR). Ein Hochofenzement mit einem Hüttensandgehalt zwischen 66 und 80 Gew.-% der Festigkeitsklasse 32,5 mit üblicher Anfangsfestigkeit und niedriger Hydratationswärme trägt beispielsweise die folgende Nomenklatur: **Hochofenzement EN 197-1 – CEM III/B 32,5 N – LH** [6]. In der Praxis wird jedoch die Normbezeichnung und die ausgeschriebene Hauptzementart selten angegeben und der oben genannte Zement wäre als **CEM III/B 32,5 N – LH** bekannt. Die Einteilung der verschiedenen Zementarten ist in **Kapitel 3.1.2** beschrieben.

Heutzutage wird Portlandzement im Drehrohrofen aus Kalkstein und Tonerde hergestellt. Hierbei werden Kalksteinmehl und Tonerde auf 1450°C erhitzt, wobei die Zementklinkerphasen entstehen, anschließend rasch abgekühlt um eine Umwandlung der metastabilen Klinkerphasen bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden und abschließend mit bis zu 5 Gew.-% Gips zum finalen Portlandzementpulver vermahlen. Die chemischen Vorgänge beim sogenannten Klinkerbrennen auf 1450°C sind im folgenden **Kapitel 3.1.1** beschrieben [7].

3.1.1. Zementklinker

Portlandzement besteht aus 4 Hauptbestandteilen, den sogenannten Klinkerphasen, und Nebenbestandteilen, meistens Gips, welche maximal 5 Gew.-% des Zements ausmachen. Die verschiedenen Klinkerphasen sind mit ihren Namen, chemischen Formeln sowie ihrer Kurzbezeichnung in der Zementchemie und ihrem Gehaltsspektrum in der folgenden **Tabelle 1** angegeben:

Tabelle 1 Zementklinkerphasen mit ihren chemischen Formeln, Kurzbezeichnungen und Gehalten im Zement [8].

Klinkerphasen	Chemische Formeln	Kurzbezeichnung	Gehalt in Gew.-%	
			Hoch	Mittel
Tricalciumoxysilicat (Alit)	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	C_3S	Hoch Mittel Niedrig	80 63 45
Dicalciumsilicat (Belit)	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	C_2S	Hoch Mittel Niedrig	32 16 0
Calciumaluminatferrit	$2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\text{C}_4\text{AF}, \text{C}_2(\text{A},\text{F})$	Hoch Mittel Niedrig	14 8 4
Tricalciumaluminat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{O}_{18}$	C_3A	Hoch Mittel Niedrig	15 11 7

Hier ist zu sehen, dass Tricalciumoxysilicat (C_3S) den höchsten Anteil aller Klinkerphasen im Zement besitzt. Diese Klinkerphase ist maßgeblich für die Frühfestigkeit und die Endfestigkeit des hydratisierten Zements verantwortlich (Siehe **Kapitel 3.2**). C_3S wurde lange als Tricalciumsilicat mit der chemischen Formel $3 CaO \cdot SiO_2$ bezeichnet, jedoch spiegelt dies nicht die korrekte Mineralstruktur wieder, weshalb in dieser Arbeit die korrekte Nomenklatur Tricalciumoxysilicat und die Formel $Ca_3(SiO_4)O$ verwendet werden [9–11].

Dicalciumsilicat (C_2S) ist die zweithäufigste Klinkerphase im Zement und leistet einen maßgeblichen Beitrag zur Endfestigkeit des Zementsteins. Jedoch ist der Beitrag zur Frühfestigkeit dieser Klinkerphase zu vernachlässigen, da die Hydratation dieser zu festigkeitsentscheidenden Calcium-Silicat-Hydratphasen (C-S-H) erst nach einigen Tagen einsetzt [12–15].

Die restlichen beiden Klinkerphasen Tricalciumaluminat (C_3A) und Calciumaluminatferrit (C_4AF) haben keinen maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. C_3A ist die reaktivste Klinkerphase und für das Verhalten in den ersten Stunden und das daraus resultierende Ansteifen des hydratisierenden Zements verantwortlich. Das braune C_4AF sorgt zum Teil für die charakteristische Farbe des Zements und für eine höhere Beständigkeit des Zementsteins [12,16–18].

Während dem Brennvorgang von Kalksteinmehl und Tonerde laufen zahlreiche chemische Umsetzungen ab, bei welchen die 4 Klinkerphasen gebildet werden. Diese Vorgänge sind in der folgenden **Tabelle 2** gelistet:

Tabelle 2 Vorgänge und Chemische Umsetzungen beim Klinkerbrennen bis 1450°C [7].

Temperatur [°C]	Vorgang	Chemische Umsetzung
20-200	Abgabe von freiem Wasser (Trocknung)	-
200-450	Abgabe von adsorbiertem Wasser	-
450-600	Tonzersetzung, Bildung von Metakaolinit	$Al_4(OH)_8Si_4O_{10} \rightarrow 2(Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2) + 4 H_2O$
600-950	Zersetzung von Metakaolinit, Bildung einer reaktionsfähigen Oxidmischung	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2 SiO_2$

800-1000	Kalksteinzersetzung, Bildung von CS und CA	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $3 \text{CaO} + 2 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
1000-1300	CaO Aufnahme durch CS und CA, Bildung von C ₄ AF	$\text{CS} + \text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{S}$ $2 \text{C} + \text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{S}$ $\text{CA} + 2 \text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{A}$ $\text{CA} + 3 \text{C} + \text{F} \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$
1300-1450	Weitere CaO Aufnahme durch C ₂ S	$\text{C}_2\text{S} + \text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$

Es wird ersichtlich, dass bei Temperaturen unter 450°C keine chemischen Reaktionen stattfinden, da hier nur freies und adsorbiertes Wasser abgegeben wird. Zwischen 450°C und 950°C zersetzt sich die Tonerde und wird über das Zwischenprodukt Metakaolinit zu einer reaktionsfähigen Oxidmischung aus Al₂O₃ und SiO₂ umgesetzt. Gleichzeitig zersetzt sich ab 800°C der Kalkstein und es werden die ersten Calciumsilicate und Calciumaluminat gebildet. Zwischen 1000°C und 1300°C werden durch Aufnahme von weiterem CaO, und zum Teil auch Fe₂O₃, die Klinkerphasen C₂S, C₃A und C₄AF gebildet. Erst bei Temperaturen über 1300°C reagiert unter weiterer CaO Aufnahme aus C₂S zu C₃S, welches die wichtigste Klinkerphase bezüglich der Festigkeitsentwicklung darstellt. Abschließend wird die Temperatur rasch abgekühlt (sog. „quenchen“) um zu vermeiden, dass sich das gebildete β-C₂S bei leicht erhöhten Temperaturen in eine weniger reaktive Modifikation (γ-C₂S) umwandelt [19].

3.1.2. Zementersatzstoffe (SCMs)

Zementersatzstoffe (engl. supplementary cementitious materials; SCMs) sind puzzolanische Materialien, welche mit Portlandzement vermahlen werden, um so einen CO₂-freundlicheren Baustoff zu erhalten. SCMs sind meist, wie z.B. Flugasche und Hüttensand, Nebenprodukte aus industriellen Prozessen und somit fast CO₂ neutral. Werden diese nun zu einem maßgeblichen Anteil mit Portlandzement vermischt, sinkt die emittierte Menge an CO₂ pro Tonne dieser sogenannten Portlandkompositzemente. Diese puzzolanischen Materialien enthalten amorphes SiO₂ welches in der puzzolanischen Reaktion zu C-S-H reagiert (siehe **Kapitel 3.2.2**) und dadurch Endfestigkeit liefert [20–24].

In DIN EN 197-1 sind 9 puzzolanische Materialien aufgelistet und darauf aufbauend 27 Normalzementarten definiert. Die Bezeichnung setzt sich hierbei aus dem Kürzel **CEM** gefolgt von den römischen Ziffern **I** bis **V** wiederum gefolgt von dem Buchstaben **A**, **B** oder **C** und schließlich dem Kürzel

des SCMs (z.B. **S** oder **V**) zusammen. CEM I beschreibt hierbei den gewöhnlichen Portlandzement ohne Zusatz von SCMs. CEM II beschreibt beispielsweise Zemente mit 6 – 35 Gew.-% SCM und CEM III Zemente enthalten 36 – 95 Gew.-% Hüttensand (S). Der Buchstabe A, B oder C beschreibt wieviel SCM dem Zement zugeben wurde, so haben CEM II/A Zemente stets einen geringeren SCM Anteil als CEM II/B Zemente. Die 27 Normalzementarten sind in der folgenden **Abbildung 4** definiert [6]:

Hauptarten	Bezeichnung der 27 Produkte (Normalzementarten)	Zusammensetzung (Massenanteile in Prozent ^a)											Nebenbestandteile									
		Hauptbestandteile										K		S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL
		Klinker	Hütten-sand	Silica-staub	Puzzolan		Flugasche		Ge-brann-ter Schie-fer	Kalkstein												
					natürlich	natürlich getempert	kiesel-säurereich	kalk-reich														
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL													
CEM I	Portlandzement	CEM I	95-100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
	Portlandhüttenzement	CEM II/A-S	80-94	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Portlandsilicastaubzement	CEM II/A-D	90-94	–	6-10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Portlandpuzzolan-zement	CEM II/A-P	80-94	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-P	65-79	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
CEM II/A-Q		80-94	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
CEM II/B-Q		65-79	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
CEM II	Portlandflugaschezement	CEM II/A-V	80-94	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-V	65-79	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/A-W	80-94	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-W	65-79	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Portland-schieferzement	CEM II/A-T	80-94	–	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-T	65-79	–	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
Portlandkalksteinzement	CEM II/A-L	80-94	–	–	–	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
	CEM II/B-L	65-79	–	–	–	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
	CEM II/A-LL	80-94	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
	CEM II/B-LL	65-79	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
Portlandkomposit-zement ^c	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->										0-5									
	CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->																			
CEM III	Hochofenzement	CEM III/A	35-64	36-65	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
CEM IV	Puzzolan-zement ^c	CEM IV/A	65-89	–	<----- 11-35 ----->						–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
		CEM IV/B	45-64	–	<----- 36-55 ----->						–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
CEM V	Komposit-zement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	–	<----- 18-30 ----->				–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	–	<----- 31-49 ----->				–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5	

Abbildung 4 Liste der 27 Normalzementarten nach DIN EN 197-1 [6].

Ergebnisse jüngerer Forschungen zeigen ein großes Potential von kalzinierten Tonen als weiteres SCM, jedoch sind diese noch nicht in die offizielle Norm aufgenommen worden. Calciumaluminatzement (auch CAC oder Tonerdezement) ist nach der DIN EN 14647 beschrieben und stellt eine Alternative zu den oben genannten 27 Normalzementen dar. Jedoch ist CAC in Deutschland in Beton derzeit noch nicht erlaubt [6,25].

Im Jahr 2021 wurde die Zementnorm DIN EN 197-5 eingeführt. Diese Erweiterung der Norm DIN EN

197 enthält nunmehr die Zementarten CEM II/C-M und CEM VI, welche stark reduzierte Klinkeranteile besitzen (siehe **Abbildung 5**). Bisher wurden jedoch auch bei dieser Erweiterung Zemente mit hohen Anteilen an kalzinierten Tonen (< 35 Gew.-%) nicht als genormtes SCM aufgenommen [26,27]. Jedoch enthält die deutsche Norm DIN EN 197-1 Zemente mit gebranntem Ölschiefer (CEM II/A-T und CEM II/B-T) welche als Vorreiter dieser Entwicklung gesehen werden können.

Hauptarten	Bezeichnung der Produkte (Zementarten)		Zusammensetzung (Massenanteile in Prozent ^a)										Nebenbestandteile	
			Hauptbestandteile											
			Klinker	Hütten-sand	Silica-staub	Puzzolan		Flugasche		Gebrannter Schiefer	Kalkstein			
						natür-lich	natür-lich getem-pert	kiesel-säure-reich	kalk-reich		L ^c	LL ^c		
Zement-name	Kurzzeichen	K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L ^c	LL ^c			
CEM II	Portland-komposit-zement ^d	CEM II/C-M	50-64	←----- 36-50 -----→										0-5
CEM VI	Komposit-zement	CEM VI (S-P)	35-49	31-59	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM VI (S-V)	35-49	31-59	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	0-5
		CEM VI (S-L)	35-49	31-59	–	–	–	–	–	–	–	6-20	–	0-5
		CEM VI (S-LL)	35-49	31-59	–	–	–	–	–	–	–	–	6-20	0-5

^a Die Werte in der Tabelle beziehen sich auf die Summe der Haupt- und Nebenbestandteile.
^b Der Anteil an Silicastaub ist auf 6 - 10 M.-% begrenzt.
^c Der Anteil an Kalkstein (Summe von L, LL) ist auf 6 - 20 M.-% begrenzt.
^d Die zwei weiteren Hauptbestandteile außer Klinker müssen durch die Bezeichnung des Zements angegeben werden.

Abbildung 5 Beschreibung der in DIN EN 197-5 beschriebenen Zementarten CEM II/C-M und CEM IV [26,27].

3.2. Zementhydratation

Kommt Zement mit Wasser in Kontakt beginnt die sogenannte Hydratationsreaktion, bei welcher alle Bestandteile des Zements reagieren. Hierbei sind die Reaktivität der verschiedenen Klinkerphasen sowie deren Produkte stark unterschiedlich und bestimmen hiermit die Materialeigenschaften des Zements während der Reaktion. Die folgende **Abbildung 6** zeigt die Druckfestigkeitsentwicklung der Klinkerphasen über den Zeitraum von einem Jahr:

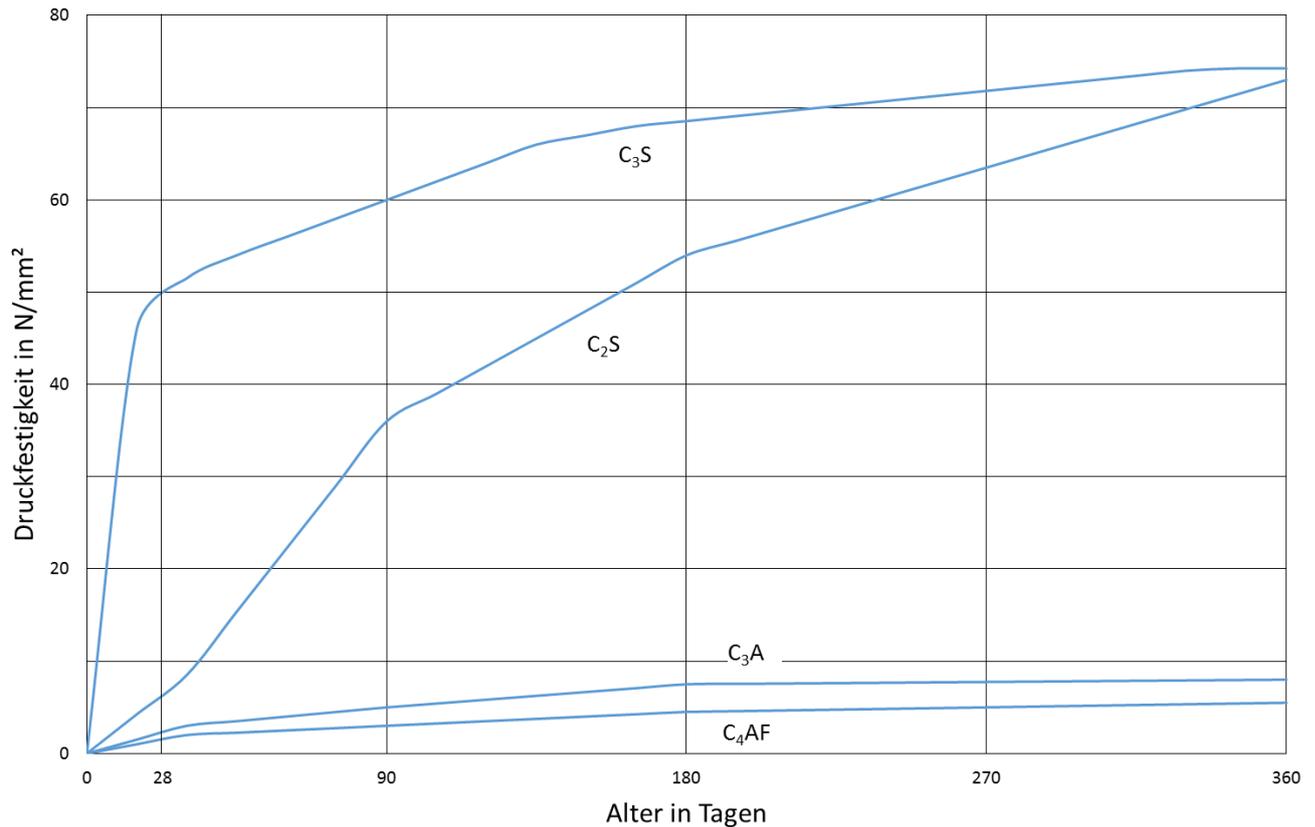


Abbildung 6 Druckfestigkeitsentwicklung der Zementklinkerphasen während der Hydratationsreaktion (nach [8]).

Es zeigt sich, dass C_3S und C_2S maßgeblich für die Druckfestigkeitsentwicklung während der Hydratation verantwortlich sind. Hierbei zeigt C_3S bereits nach 28 Tagen eine beträchtliche Druckfestigkeit von ca. 50 N/mm² auf, während C_2S diesen Wert erst nach ca. 160 Tagen erreicht. Nach 360 Tagen sind die Druckfestigkeiten dieser beiden Klinkerphasen vergleichbar. C_3A und C_4AF entwickeln unabhängig von der Hydratationsdauer keine hohen Druckfestigkeiten.

3.2.1. Hydratationsmodelle

Die Zementhydratation verläuft klassisch nach einem bestimmten Muster, welches in 5 Stadien eingeteilt werden kann. **Abbildung 7** zeigt diese Einteilung anhand der Wärmeentwicklung während der Hydratation von C_3S und Portlandzement in den ersten 100 Stunden.

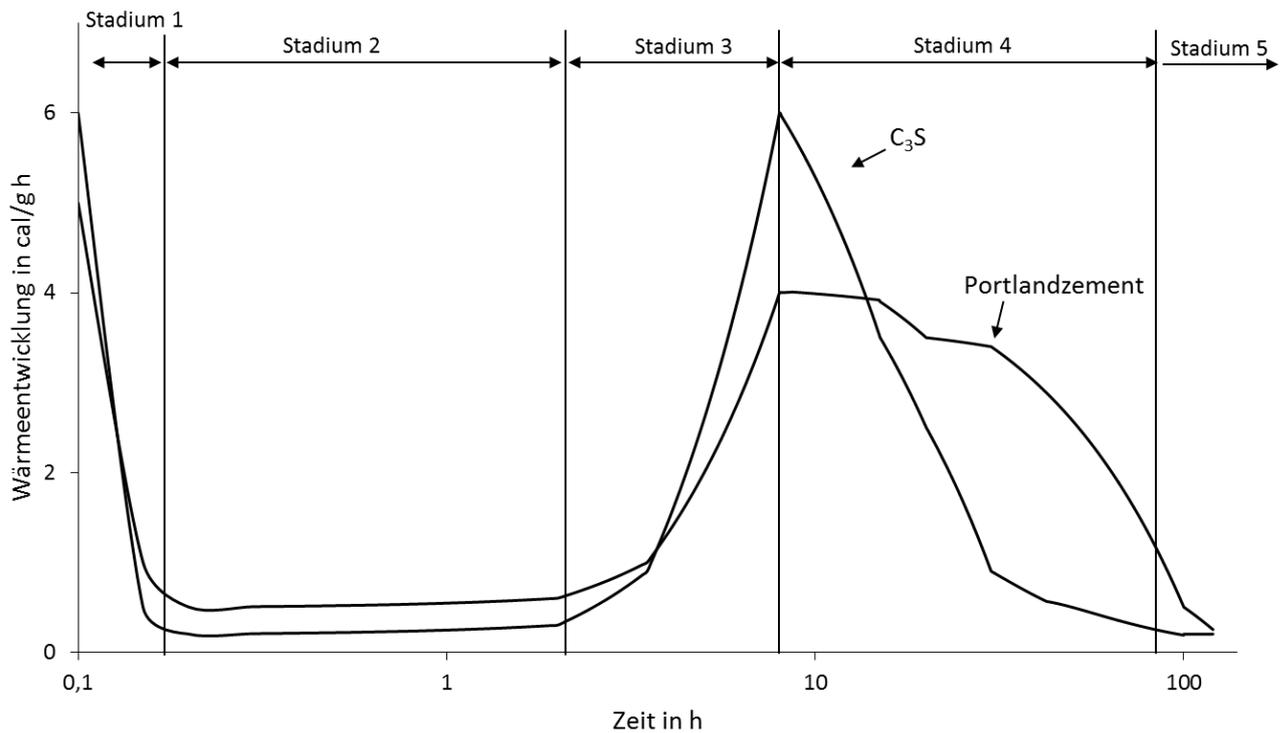


Abbildung 7 Wärmeentwicklung von C₃S und Portlandzement sowie Einteilung der Hydratation in 5 Stadien (nach [5]).

Das erste Stadium bezeichnet die Induktionsperiode, bei welcher maßgeblich C₃A als reaktivste Klinkerphase zur Wärmeentwicklung beiträgt. Diese Reaktion ist sehr stark, ist jedoch auch nach einigen Minuten abgeklungen, was zum Einleiten der dormanten Periode (Stadium 2) führt.

Die dormante Periode ist durch einen sehr geringen Wärmefluss gekennzeichnet, da hier nur wenige Reaktionen ablaufen. Durch die in Stadium 1 gebildeten ersten Hydratationsprodukte hat sich eine Hülle um die Zementkörner gebildet, welche die weitere Hydratation stark einschränkt. Sobald sich einige dieser Produkte an der Oberfläche abgebaut und gelöst haben, kann weiteres C₃S in Lösung gehen, womit die silicatische Reaktion und somit Stadium 3 beginnt.

In dieser Akzelerationsperiode (Stadium 3) werden hauptsächlich Calcium-Silicat-Hydrat (C-S-H) Phasen gebildet. Durch immer weiteres Lösen von C₃S können immer mehr C-S-H Phasen gebildet werden, was zu einem starken Anstieg in der Reaktivität und dem Wärmefluss führt. Sobald das Maximum der Reaktivität überschritten ist, beginnt das 4. Stadium, die Retardationsperiode.

Hier klingt die silicatische Reaktion innerhalb von einigen Stunden langsam ab und es werden immer

weniger C-S-H Phasen gebildet, weshalb der Wärmefluss konstant abnimmt. Durch die Lösung von Sulfatträgern kann hier je nach Zementssystem ein zweiter Peak im Wärmefluss auftreten, welcher jedoch nicht mit der Bildung von Hydratphasen verbunden ist.

Die Finalperiode (Stadium 5) beginnt, sobald der Wärmefluss fast zum Erliegen gekommen ist. In diesem Stadium findet weiterhin die silicatische Reaktion zur Bildung von C-S-H statt, jedoch wird diese zunehmend diffusionskontrollierter und somit langsamer. Dies resultiert in einem sehr geringen Wärmefluss und hochkristallinen C-S-H Nadeln, welche für die hohe Endfestigkeit des Zementsteins sorgen. Die folgende **Tabelle 3** fasst die Eigenschaften der Zementpaste während der einzelnen Hydratationsstadien zusammen.

Tabelle 3 Zusammenfassung der 5 Stadien der Zementhydratation [7].

Stadium	Periode	Zeit nach dem Anmischen mit Wasser	Eigenschaften der Zementpaste
1	Induktionsperiode	0 - 15 min	Fließfähig
2	Dormante Periode	15 min - 2 h	Angesteift, noch plastisch verformbar
3	Akzelerationsperiode	2 - 5 h	Erstarrt, Beginn der Erhärtung
4	Retardationsperiode	5 - 24 h	Erstarrt/Fest, entwickelt Festigkeit
5	Finalperiode	1 - 365 d	Fest, entwickelt Endfestigkeit

In den letzten Jahren wurde von Scrivener et al. eine neue Einteilung der Hydratation in 3 Stadien postuliert, welche auf einer neuen Interpretation der Hydratationsvorgänge beruht. Im Vergleich zum klassischen Hydratationsmodell sind hier die Stadien 2-4 zu einem Stadium zusammengefasst [28].

3.2.2. Puzzolanische Reaktion

Die in **Kapitel 3.1.2** beschriebenen SCMs sind latent hydraulische Bindemittel, welche einen hohen Anteil an amorphem SiO₂ enthalten. Das bedeutet, dass sie nach der Zugabe einer Base hydraulisch abbinden und dabei Hydratphasen bilden und aushärten. In diesem Fall ist die Base Ca(OH)₂, Portlandit,

welches bei der Zementhydratation gebildet wird und das Produkt der Reaktion sind die festigkeitsgebenden C-S-H-Phasen. Dieser Vorgang wird „puzzolanische Reaktion“ genannt und ist in der folgenden Reaktionsgleichung dargestellt:



Da C-S-H-Phasen auch aus der silicatischen Reaktion von C₃S und Wasser gebildet werden, ist die Verfolgung der puzzolanischen Reaktion über die Menge an gebildetem C-S-H nicht trivial. Da hier jedoch Portlandit verbraucht wird, kann die Ca(OH)₂-Konzentration im System Aufschluss über den Fortschritt der Reaktion geben. Ein Beispiel hierfür ist in der folgenden **Abbildung 8** gezeigt:

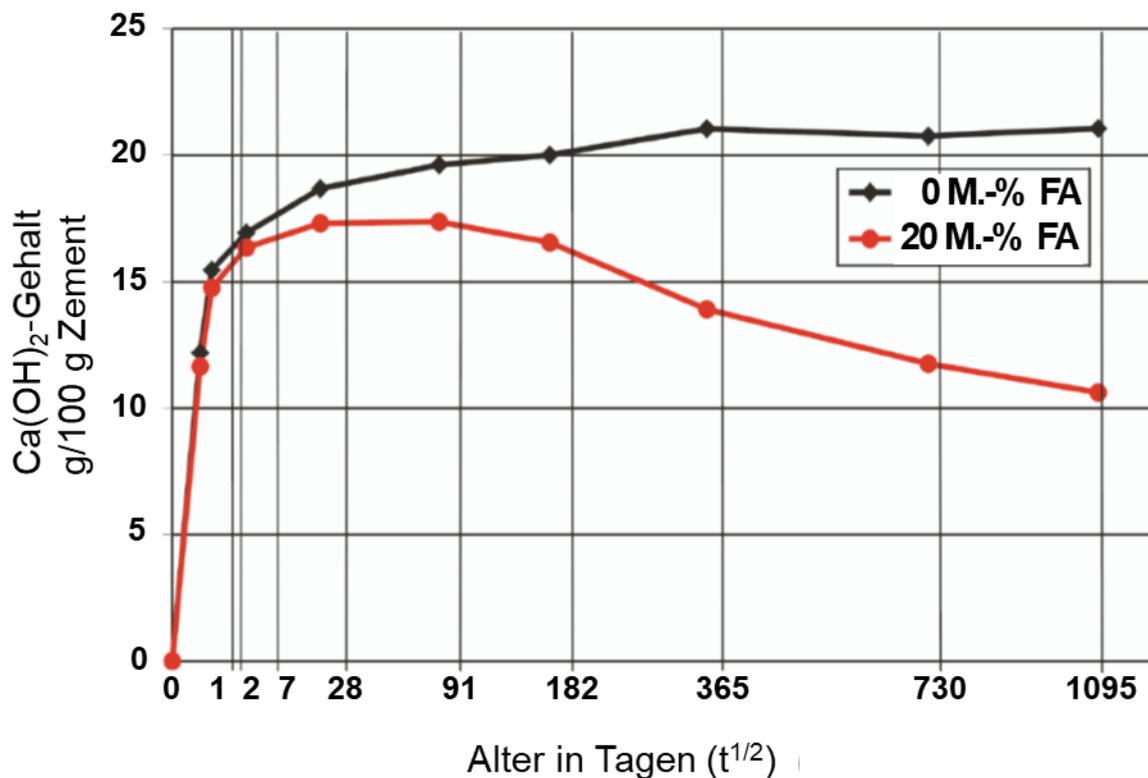


Abbildung 8 Ca(OH)₂ Gehalt bezogen auf die Zementmasse mit und ohne 20% Flugasche (FA) über den Zeitraum von 3 Jahren (nach [29]).

Hier ist zu erkennen, dass innerhalb der ersten Woche bereits Unterschiede im Portlanditgehalt zu erkennen sind, jedoch diese Unterschiede im Verlauf von 3 Monaten bis hin zu 3 Jahren Hydratationsdauer deutlich größer werden. Dies verdeutlicht den langsamen Charakter der puzzolanischen Reaktion, woraus die Problematik der verringerten Frühfestigkeit von

Komponenten resultiert. Dieses Problem geht außerdem aus der folgenden **Abbildung 9** deutlich hervor:

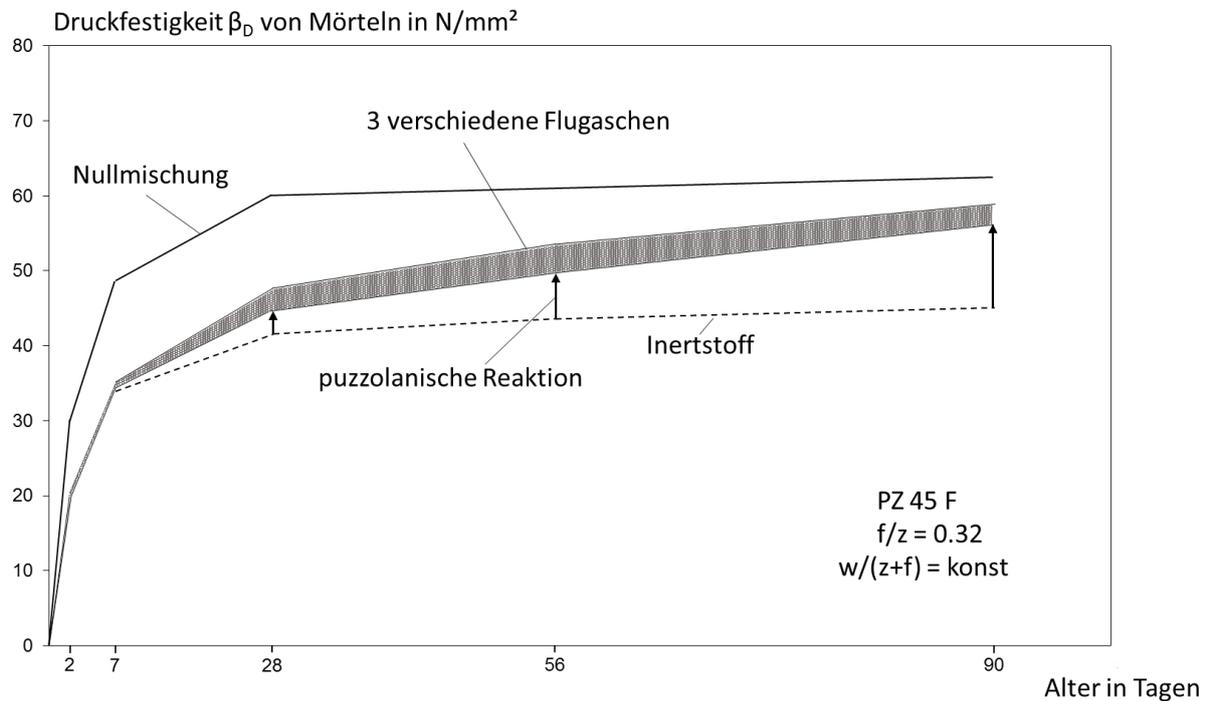


Abbildung 9 Druckfestigkeit von Mörteln mit und ohne 32 M.-% Flugasche oder einem Inertstoff (nach [30]).

Nach 7 Tagen Aushärtedauer ist die Druckfestigkeit des Mörtels mit 32 M.-% vergleichbar mit deren der Mörtel, welche mit 32 M.-% Flugasche versetzt wurden. Nach 28 Tagen ist die Festigkeitssteigerung durch die puzzolanische Reaktion deutlich erkennbar, jedoch liegt die Druckfestigkeit noch deutlich unter der Referenzprobe (Nullmischung). Erst nach 90 Tagen gleichen sich die Druckfestigkeiten an, wobei die Referenzprobe im Zeitraum zwischen 28 und 90 Tagen nur geringfügig an Festigkeit gewonnen hat. Mit 32 M.-% Flugasche benötigt der Mörtel hier etwa die dreifache Zeit, um die Endfestigkeit zu erreichen.

3.2.3. Hydratationsprodukte

Durch die zahlreichen Komponenten, welche bei der Hydratation von Portlandzement gleichzeitig unter anderem mit Wasser reagieren, laufen mehrere Reaktionen teilweise gleichzeitig ab. Hierbei sind die

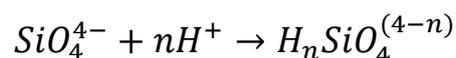
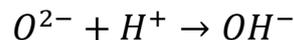
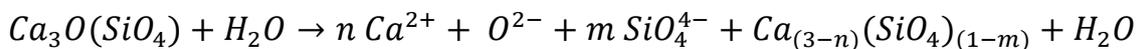
Ionenkonzentrationen in der Zementporenlösung entscheidend und geben an, welche Produkte gebildet werden.

Legt man den Fokus auf die Details der chemischen Prozesse bei der Hydratation, lässt sich die oben gezeigte **Tabelle 3** folgendermaßen erweitern:

Tabelle 4 Chemische Vorgänge während der Hydratation [31,32].

Stadium	Periode	Zeit nach dem Anmischen mit Wasser	Ablaufende chemische Prozesse
1	Induktionsperiode	0 - 15 min	Hydratation von C ₃ A und C ₄ AF, Bildung von AF _t und ggfs. AF _m -Phasen
2	Dormante Periode	15 min - 2 h	Topochemische Reaktion von C ₃ S mit Wasser, C-S-H-Keimbildung
3	Akzelerationsperiode	2 - 5 h	Hydratation von C ₃ S, C-S-H-Bildung
4	Retardationsperiode	5 - 24 h	Weitere C ₃ S-Hydratation, Beginn C ₂ S-Hydratation
5	Finalperiode	1 - 365 d	C ₃ S- und C ₂ S-Hydratation

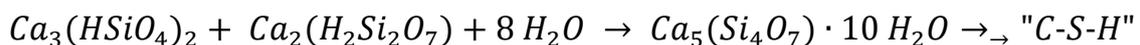
Hierbei gehen in den ersten Minuten nach dem Kontakt mit Wasser, neben der sofortigen Reaktion von C₃A und C₄AF, einige Ca²⁺- sowie Hydroxid-Ionen aus den silikatischen Klinkerphasen C₃S und C₂S in Lösung. Zusätzlich geht das Oxyd-Anion des Tricalciumoxysilikats (C₃S) unmittelbar in Lösung, zusammen mit wenigen Silikationen:



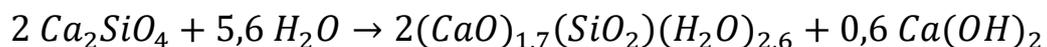
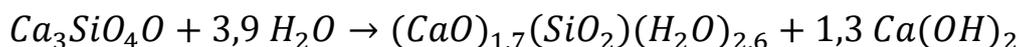
Das Lösen der Oxyd-Anionen aus dem C₃S-Gitter sorgt für die deutlich höhere Reaktivität im Vergleich zum C₂S, weshalb eine initiale C-S-H Bildung schon vor der dormanten Periode stattfindet. Der eindeutige Auslöser der dormanten Periode ist weiterhin nicht geklärt, jedoch existiert das Modell, dass

die initial gebildete C-S-H Schicht sich schneller bildet, als die Diffusion den Konzentrationsgradienten ausgleichen kann, was zu einer Inhibition der Auflösungsprozesse der Klinkerphasen und damit der Hydratation führt [9,12,32].

Gegen Ende der dormanten Periode bilden sich weitere C-S-H-Phasen, indem C₃S weiter mit Wasser reagiert und ein Hydrosilikat bildet. Diese Hydrosilikate beginnen dann, nach den folgenden Reaktionsgleichungen in einem Gleichgewicht zwischen Kristallwachstum und erneutem Auflösen Dimere, Trimere und schließlich längere C-S-H-Ketten zu bilden [9,12,32].



Sobald diese Cluster den kritischen Kristallradius r^* überschreiten fangen sie rapide an zu wachsen. Die Details des beschriebenen Kräftegleichgewichts sind im untenstehenden **Kapitel 3.4.2** ausführlich beschrieben. Nach dem Überwinden dieser Barriere findet die Hydratation der C₃S- und C₂S- Phasen nach den folgenden chemischen Reaktionsgleichungen statt, wobei die Hydratation von C₂S erst um einige Stunden verzögert beginnt und deutlich langsamer abläuft [33]. Hierbei wurde für die C-S-H Zusammensetzung ein Mittelwert von CaO/SiO₂/H₂O von 1,7/1/2,6 verwendet:



Ein Beispiel für die obengenannte Abhängigkeit der Ionenkonzentration der ist die Hydratationsreaktion von C₃A welche, in Abwesenheit von Sulfationen in der Lösung, sehr rasch Calcium-Aluminat-Hydratphasen wie Katoit (C₃A₂H₆) bilden. Diese tafelförmigen Kristalle überwachsen den Porenraum schlagartig, was zum kompletten Verlust der Verarbeitbarkeit der Zementpaste führt, weshalb diese Reaktion in der Praxis auch „Löffelbinder“ genannt wird. Befinden sich jedoch Sulfationen in der Zementporenlösung, so wird bei hoher Sulfatkonzentration Ettringit (3 CaO · Al₂O₃ · 3 CaSO₄ · 32 H₂O, AF_t) und bei geringer Sulfatkonzentration Monosulfat

($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, AF_m) gebildet. Diese wachsen primär an der Oberfläche des Zementkorns und unterlaufen je nach Ionenkonzentration in der Porenlösung immer wieder Lösungs- und Rekristallisationsprozessen [34,35].

Bezüglich der Hydratation von C_4AF gibt es bis heute keine eindeutige Erklärung und es wird nach zwei Modellen der Hydratation unterschieden. Nach Taylor reagiert C_4AF analog zu C_3A zu eisenhaltigem Monosulfat bzw. Trisulfat, sowie Aluminium- bzw. Eisenhydroxid wobei teilweise Aluminium-Atome durch Eisen-Atome ersetzt wurden [32]. Das Modell nach Stark beschreibt ein Auslaugen des Aluminats aus der Klinkerphase, welches anschließend zu eisenfreiem Monosulfat bzw. Ettringit reagiert. Nach diesem Modell bleibt am Ende C_2F zurück, welches unlöslich ist und auch als „Eisengel“ bezeichnet wird [5].

Zusammenfassend ist eine detaillierte zeitliche Beschreibung der Bildung verschiedener Hydratationsprodukte in **Abbildung 10** dargestellt.

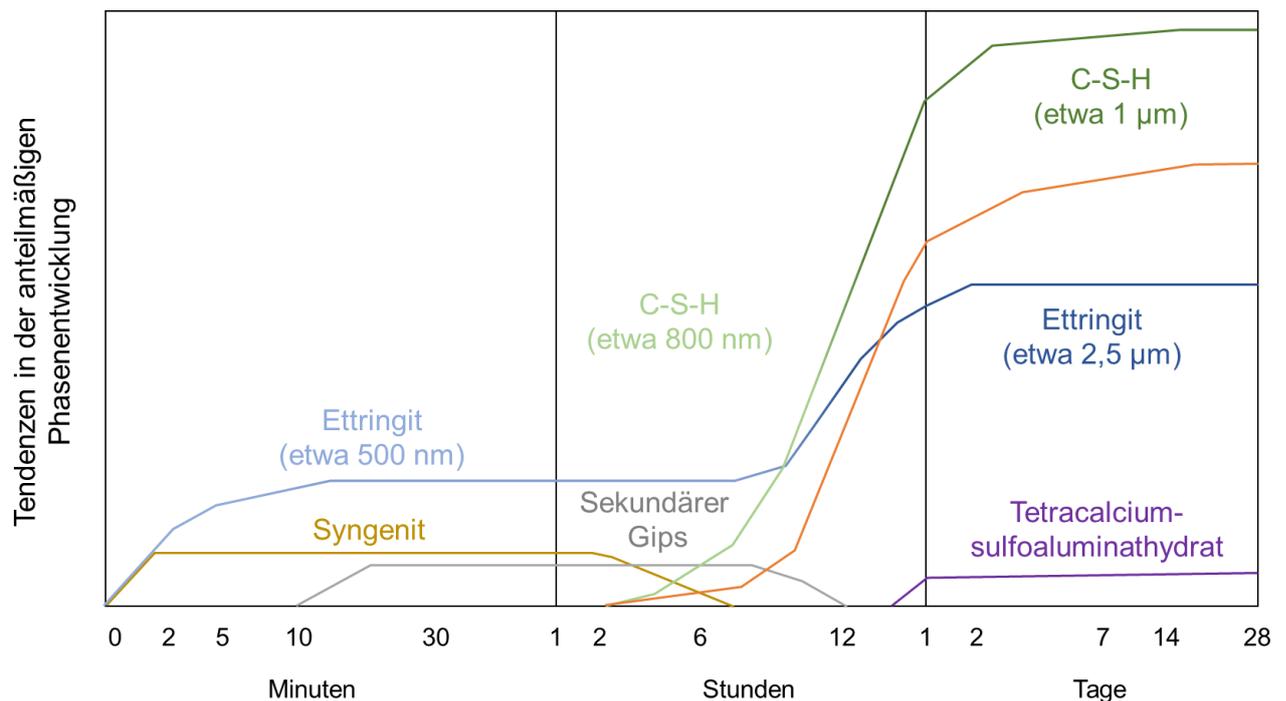


Abbildung 10 Entwicklung verschiedener Hydratphasen über den Hydratationsverlauf von 28 Tagen (nach [36]).

3.2.4. Calcium-Silicat-Hydratphasen

In der Akzelerationsperiode der Zementhydratation sowie bei der puzzolanischen Reaktion werden Calcium-Silicat-Hydratphasen als primäre Produkte gebildet, welche für die Festigkeit des hydratisierten Zementsteins verantwortlich sind. Diese haben die generelle Zusammensetzung $C_xS_yH_z$, wobei das Ca/Si Verhältnis (x/y) sowie der Wassergehalt (z) stark variieren können (Siehe **Kapitel 3.2.4.1**).

C-S-H weist eine Schichtstruktur aus Silicatketten auf, zwischen welchen sich die CaO-Schichten befinden. Die Silicatketten bestehen aus eckenverknüpften Silicattetraedern, welche sogenannte Dreierketten-Einheiten bilden (siehe **Abbildung 11**) wobei immer zwei gepaarte Tetraeder („paired“, Q^2_p) durch einen verbrückenden Tetraeder („bridging“, Q^2_b) verbunden sind. Die Beschaffenheit der Zwischenschicht wird maßgeblich über das Ca/Si Verhältnis sowie den Wassergehalt der C-S-H Phase bestimmt.

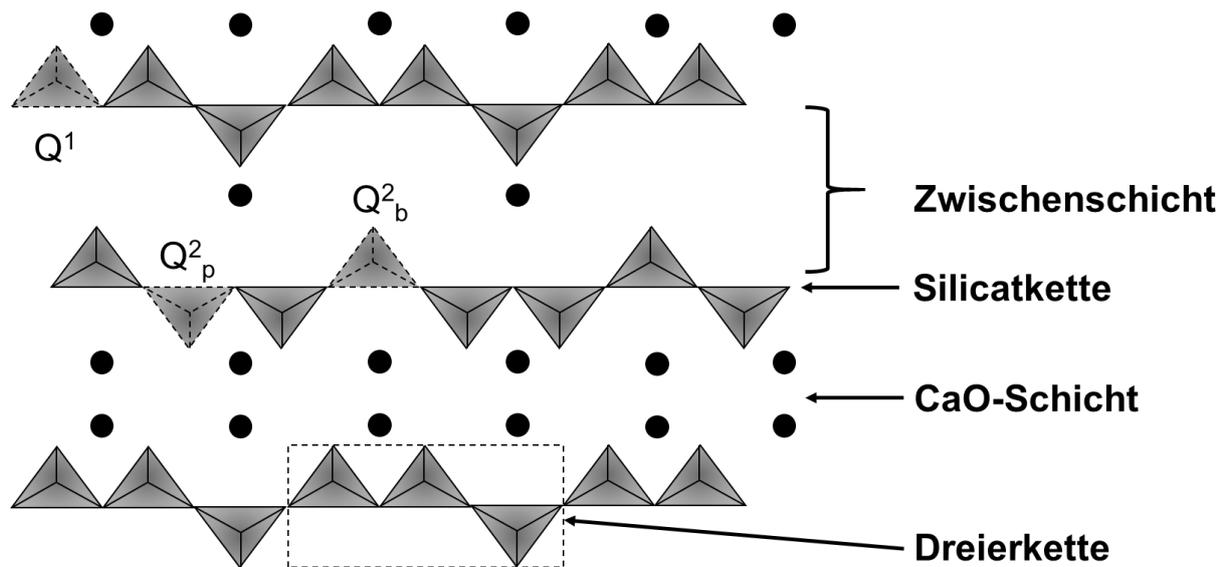


Abbildung 11 Aufbau der C-S-H Phasen aus Silicatketten und CaO Zwischenschichten (nach [37]).

3.2.4.1. Abgrenzungskriterien von Calcium-Silicat-Hydratphasen

Wie oben (**Kapitel 3.2.4**) bereits erwähnt, ist die Zusammensetzung von C-S-H Phasen variabel, weshalb eine Vielzahl dieser Phasen bekannt sind. Als Abgrenzungskriterien können beispielsweise das Ca/Si Verhältnis sowie die Kristallinität bzw. der Schichtabstand der Phasen verwendet werden. So werden klassisch C-S-H(I)-Phasen mit einem molaren Ca/Si Verhältnis zwischen 0,8 und 1,5 von

C-S-H(II)-Phasen mit einem Verhältnis zwischen 1,0 und 2,0 unterschieden, wobei sich die Kristallinität mit steigendem Ca-Gehalt verringert [38]. Nach dieser Definition kann es jedoch zu Überschneidungen kommen, welche eine eindeutige Einteilung nicht immer ermöglichen.

Daher werden oft natürliche C-S-H Phasen wie Tobermorit ($C_5S_6H_9$) oder Jennit ($C_9S_6H_{11}$) als Vergleichsmaterialien herangezogen und weitere C-S-H Phasen als beispielsweise tobermoritähnlich bezeichnet. Hierbei spielt auch der Schichtabstand der Silicatketten eine entscheidende Rolle, welcher trotz konstantem Ca/Si Verhältnis variieren kann. Dieser befindet sich für Tobermorit zwischen 0,9 und 1,4 nm. Während der ungestörten Portlandzementhydratation wird C-S-H mit der gemittelten Zusammensetzung $C_{1,7}S_1H_{1,8}$ gebildet, wobei die Morphologien von 1,4 nm Tobermorit und Jennit als Grenzstrukturen betrachtet werden [38].

3.2.4.2. Inneres und äußeres C-S-H

In **Abbildung 10** ist gezeigt, dass sich über den Verlauf der Hydratation zwei verschiedene C-S-H Phasen bilden, welche oben anhand ihrer Größe unterschieden wurden. Diese beiden Phasen werden auch als inneres C-S-H (inner product, I_p) und äußeres C-S-H (outer product, O_p) bezeichnet.

I_p C-S-H stellt hierbei die feinere Phase dar, welche später gebildet wird und durch die langsamere Reaktionsrate der Hydratation eine homogene Morphologie mit Poren im Bereich von 10 nm aufweist. O_p C-S-H wird zu Beginn der silicatischen Reaktion gebildet und wächst gewöhnlich in den Porenraum hinein. Durch dieses schnelle Wachstum ist die Morphologie gröber und inhomogener im Vergleich zu I_p C-S-H [39,40]. Durch diese Abgrenzung wird deutlich, dass C-S-H sowohl für die Frühfestigkeit als auch für die Endfestigkeit des hydratisierten Zementsteins verantwortlich ist und wieso diese beiden Festigkeiten sich unterschiedlich entwickeln.

3.3. Zementzusatzmittel

Moderne Bauweise auf Zementbasis ist ohne Zusatzmittel nicht mehr denkbar, da nahezu alle Produkte wie z.B. Trockenmörtel oder Transportbeton eine Kombination verschiedenster Additive enthalten. Dieses Prinzip ist besonders bei hochkomplexen Produkten wie beispielsweise selbstverdichtenden Beton (SCC), Dränbeton, ultrahochfesten Beton (UHPC) oder Spritzbeton bis ins Detail abgestimmt und ermöglicht somit eine sehr hohe Funktionalität und Qualität des resultierenden Materials.

In den folgenden Abschnitten liegt der Fokus auf zwei bestimmten Arten unter den Zusatzmitteln, namentlich den Fließmitteln und den Beschleunigern. Dargestellt sind jeweils die grundlegenden Mechanismen hinter der Wirkweise sowie praktische Beispiele.

3.3.1. Fließmittel

Fließmittel sind Zementzusatzmittel welche die Fließfähigkeit des Zements, auch Konsistenz genannt, erhöhen und somit die Verarbeitbarkeit verbessern. Abzugrenzen sind Fließmittel hierbei von Verflüssigern, welche die gleichen Eigenschaften verbessern, jedoch deutlich engeren Limitierungen unterlegen. Verflüssiger können nur einen Bruchteil der Wirkung von Fließmitteln erreichen und sind nicht der Fokus dieser Arbeit [20].

Mechanistisch verhindern Fließmittel die Agglomeration von Zementpartikeln, welche in **Abbildung 12** gezeigt ist. Ohne Fließmittel erzeugen die in wässriger Matrix positiv geladenen Aluminatphasen und negativ geladenen Silikatphasen eine elektrostatische Anziehung, welche zur Bildung von Agglomeraten führt [20].

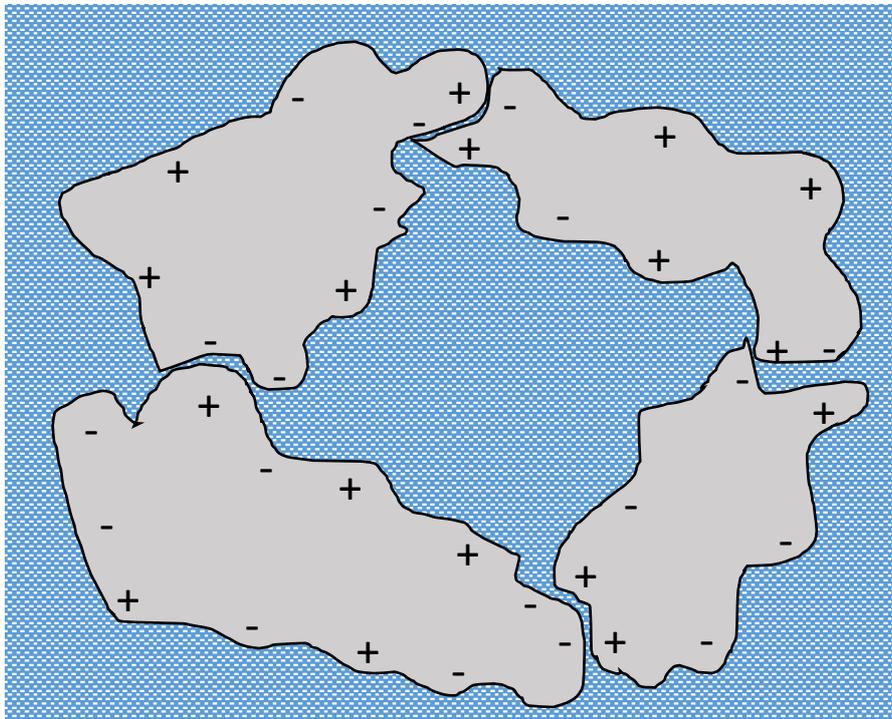


Abbildung 12 Schematische Agglomeration von Zementpartikeln in wässriger Matrix ohne Zusatzmittel.

Die Bildung dieser Strukturen hat weitreichende Auswirkungen auf die Eigenschaften der Zementpaste.

In erster Linie ist die Beweglichkeit der Zementpartikel stark eingeschränkt da zuerst die elektrostatische Anziehung überwunden werden muss, was die Verarbeitbarkeit der Partikel stark senkt. Weiterhin können die Agglomerate Wasser einschließen, welches dann weder für die regelmäßige Hydratation noch für die Erhöhung der Fließfähigkeit der Zementpaste zur Verfügung steht [20].

Somit kann die Konsistenz der Zementpaste, welche auch in Konsistenzklassen eingeteilt ist, durch den Zusatz von Fließmitteln deutlich erhöht werden. Ein anderer Anwendungsfall ist die Verringerung des w/z-Werts bei gleichbleibender Konsistenz. Hierbei wird eine höhere Qualität des Zementsteins erzeugt, besonders in Bezug auf die Druck- und Biegezugfestigkeiten und die Beständigkeit z.B. gegenüber Frost-Tau-Wechsel [41]. Beide Anwendungsfälle sowie die Kombination aus beiden sind graphisch in **Abbildung 13** gezeigt [25].

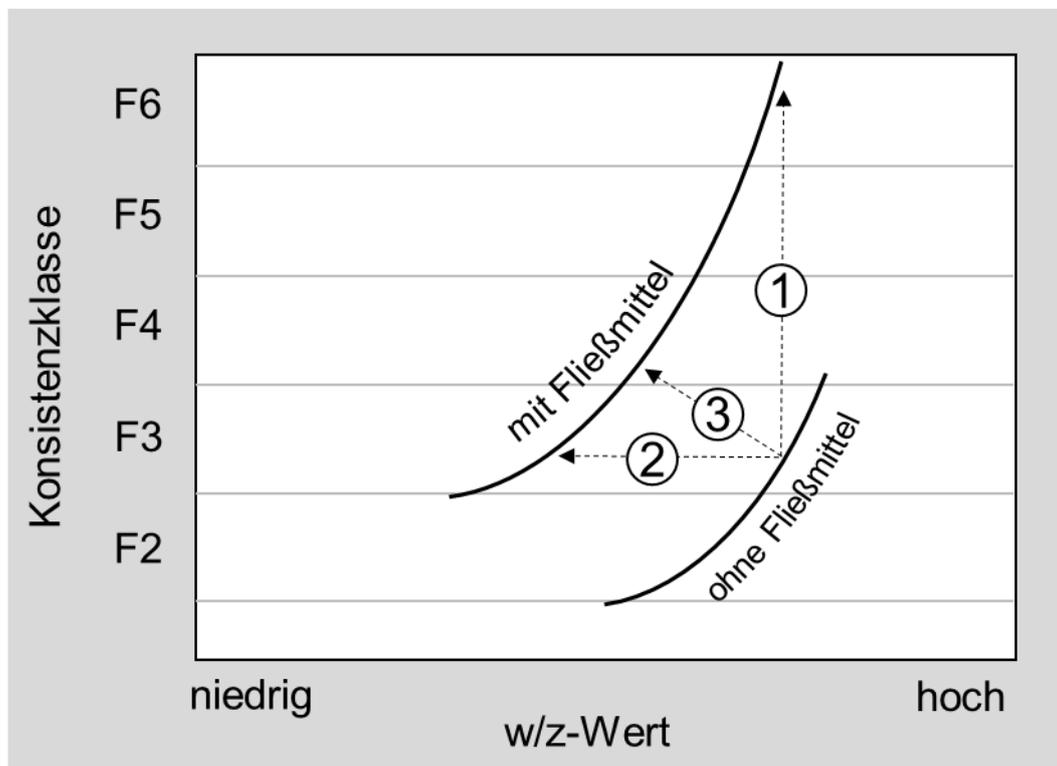


Abbildung 13 Einfluss des Zusatzes von Fließmittel auf die Konsistenzklasse bei gleichbleibendem (1) oder wechselndem (2,3) w/z-Wert (nach [25]).

Im Folgenden werden die zwei aktuell am häufigsten verwendeten Fließmitteltypen, Polykondensat- und Polycarboxylat-Fließmittel, im Detail vorgestellt und diskutiert.

3.3.1.1. Polykondensat-Fließmittel

Polykondensate sind lineare, oligomere organische Verbindungen mit endständigen Sulfid-Gruppen, welche in wässriger Matrix zu einer negativ geladenen Moleküloberfläche führen. Durch diese elektrostatisch negative Ladung können sie leicht an den positiv geladenen Stellen des Zementkorns adsorbieren. Hierfür kann jedoch auch Ettringit, welches bei der frühen Hydratation auf der Oberfläche des Zementkorns gebildet wird, eine Adsorptionsmöglichkeit bieten [42].

Sobald genügend Polykondensat-Moleküle auf der Oberfläche des Zementkorns adsorbiert sind, ist diese durch die restlichen Sulfid-Gruppen des Polykondensats und den negativ geladenen Arealen auf dem Korn durchgängig negativ geladen. Dies verhindert die in **Kapitel 3.3.1** beschriebene Agglomeration durch eine elektrostatische Abstoßung der Zementpartikel. Graphisch ist dieser Effekt in der folgenden **Abbildung 14** gezeigt.

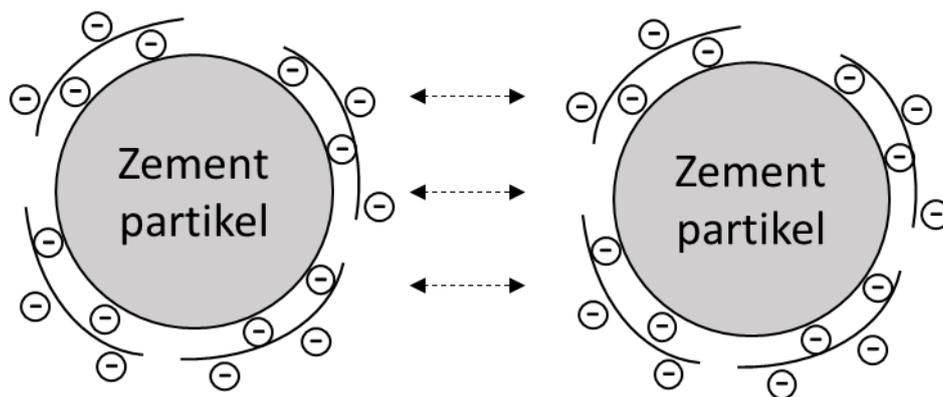


Abbildung 14 Verflüssigungsmechanismus der Polykondensate durch elektrostatische Abstoßung.

Klassische Vertreter der Polykondensate sind beispielsweise das AFS (Aceton-Formaldehyd-Sulfid), NSF (Naphthalinsulfonsäure- Formaldehyd) oder das MFS (Melamin-Formaldehyd-Sulfid).

AFS ist ein rotbraunes Polykondensat, welches oft als Feststoff eingesetzt wird, beispielsweise bei der Zementierung von Ölbohrlöchern [43]. Entwickelt wurde dieses Fließmittel von deutschen Firma *SKW Trostberg AG* und wird allgemein aus den Ausgangsstoffen Aceton, Formaldehyd und Sulfid hergestellt [44,45]. Aus der in **Abbildung 15** gezeigten Strukturformel wird ersichtlich, dass AFS aus zwei Strukturbausteinen aufgebaut ist, welche verschiedene Verhältnisse aufweisen können. Diese können in der Synthese angepasst werden und somit kann die negative Ladung des AFS angepasst werden.

Im häufigsten Fall wird ein Verhältnis von 1:3 verwendet, wobei die 1 für die Menge der sulfonierten Bausteine steht [44,45].

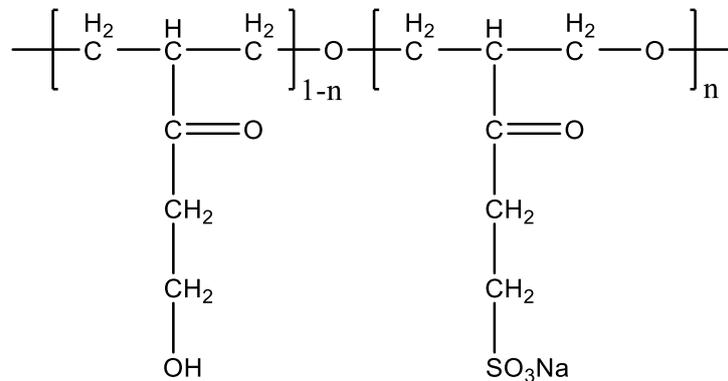


Abbildung 15 Allgemeine Strukturformel eines AFS Polykondensat Fließmittels.

NSF und MFS hingegen bieten wenig Flexibilität während der Synthese bezüglich der Molekülstruktur des Endprodukts, was für Polykondensate auch der Regelfall ist. Die NSF-Fließmittel wurden 1962 von der japanischen Firma *KAO SOAP* entwickelt und sind weit verbreitet in ihrer Anwendung, beispielsweise im Transportbeton [46]. Die Struktur der NSF-Polykondensate ist in **Abbildung 16** gezeigt.

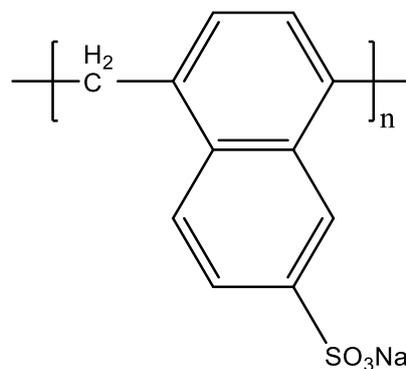


Abbildung 16 Allgemeine Strukturformel eines NSF Polykondensat Fließmittels.

Hergestellt werden NSF-Polykondensate aus Naphthalin, Schwefelsäure und Formaldehyd, wobei nach der Synthese die vorhandenen Restmengen Formaldehyd durch die sogenannte Cannizzaro-Reaktion abgebaut werden [43]. In der Praxis werden wässrige, braune Lösungen mit Feststoffgehalten von ca. 40 % verwendet.

Zeitgleich zur oben genannten Entwicklung der NSF-Fließmittel in Japan wurden auch 1962 in

Japan entwickelt. Diese PCEs wurden durch radikalische Copolymerisation aus Methacrylsäure und Methacrylsäure-Methoxypolyethylenglycol-Ester (MPEG) synthetisiert und trugen daher den Namen MPEG-PCEs.

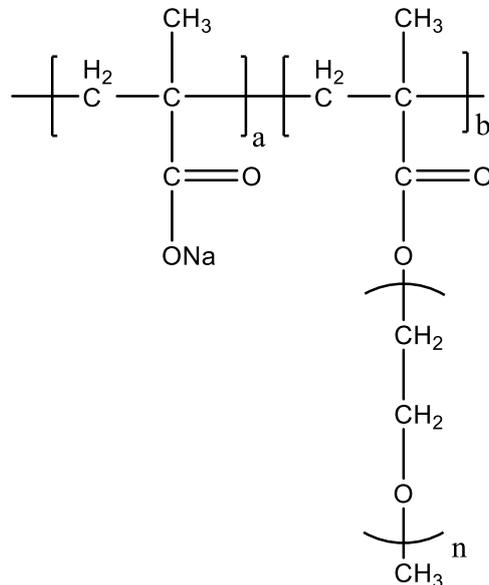


Abbildung 18 Allgemeine Strukturformel eines Methacrylatester-basierten Polycarboxylat-Fließmittels.

3.3.1.3. Wirkmechanismus der Polycarboxylat-Fließmittel

Neben dem elektrostatischen Dispergiereffekt, beruht der Mechanismus der PCEs zusätzlich auf der sterischen Dispergierwirkung der Polyethyleglykolketten. Die negativ geladene Hauptkette des Polycarboxylats adsorbiert dabei - ähnlich wie bei den Polykondensaten - auf der Zementkornoberfläche, während die ungeladenen Seitenketten als „Abstandshalter“ von der Oberfläche hinweg ragen. Die Kombination aus dieser sterischen Wirkung und der elektrostatischen Aufladung wird elektrosterischer Effekt genannt. Graphisch ist der Mechanismus in der folgenden **Abbildung 19** illustriert.

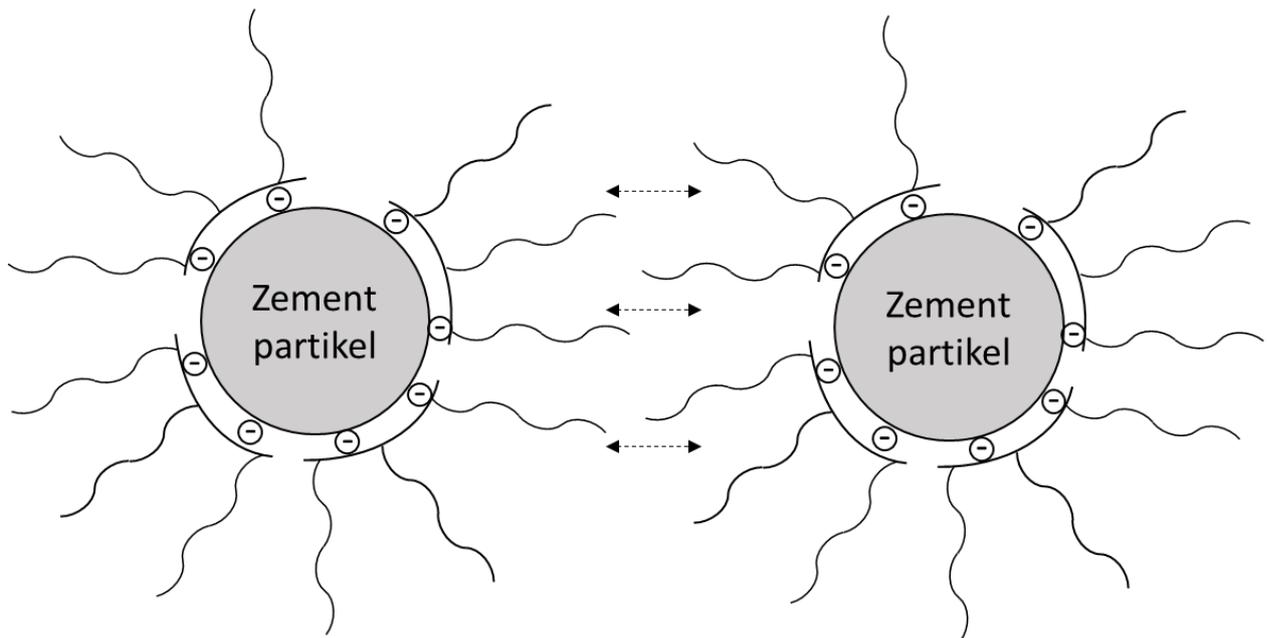


Abbildung 19 Schematische Aufzeichnung des elektrosterischen Dispersionseffekts von Polycarboxylat-Fließmitteln [48].

Allgemein kann die Stabilität in kolloidaler Dispersionen (Verhinderung von Teilchenagglomeration) durch die DLVO-Theorie (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*), welche die elektrostatische Stabilisierung beschreibt, im Zusammenspiel mit der *Ottewill-Walker*-Gleichung, welche die sterische bzw. elektrosterische Stabilisierung, ausdrückt beschrieben werden [49,50].

Die DLVO-Theorie quantifiziert die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen von gleichnamig geladenen Partikeln oder Tröpfchen in Dispersionen. Die Gesamtwechselwirkung V_T kann als Summe der einzelnen Beiträge V_A , V_R und V_B dargestellt werden:

$$V_T = V_A + V_R + V_B$$

Dabei repräsentiert V_A die attraktiven Kräfte (*Van-der-Waals*-Wechselwirkung) unter der Annahme von sphärischen Teilchen und V_R die repulsiven, elektrostatischen Abstoßungskräfte. V_B beschreibt die Born'schen Abstoßungskräfte, welche nur im Falle eines nahezu direkten Kontakts der Partikel auftreten und daher für diese Betrachtung nicht ins Gewicht fallen. Graphisch sind das elektrostatische Abstoßungspotential sowie die stabilen, metastabilen und instabilen Bereiche in der folgenden **Abbildung 20** gezeigt.

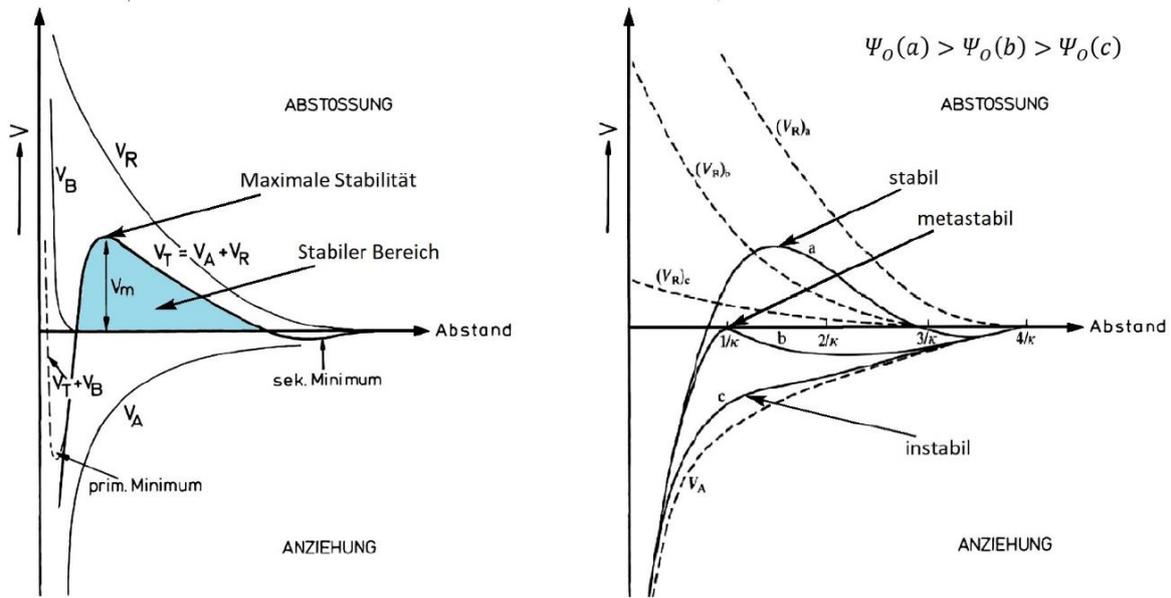


Abbildung 20 Potentialkurven elektrostatisch geladener Teilchen mit Stabilitätsbereichen der Suspensionen [51].

Neben der elektrostatischen Stabilisierung ist ferner die sterische bzw. die elektrosterische Wechselwirkung von adsorbierten Molekülen ein wichtiger Stabilisierungsmechanismus für kolloidale Dispersionen. Das dazugehörige Potential V_{steric} wird durch die *Ottewill-Walker*-Gleichung beschrieben [50,51].

$$V_{steric} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k \cdot T \cdot C_V^2}{3 \cdot v_1^2 \cdot \rho_2^2} \cdot (\psi_1 - \kappa_1) \cdot (\delta - a)^2 \cdot (3R + 2\delta + a/2)$$

Darin sind k die *Boltzmann*-Konstante, T die Temperatur, C_V die Materialkonzentration in der adsorbierten Schicht, v_1 das molekulare Volumen der Lösemittelmoleküle, ρ_2 die Dichte des Adsorbats, ψ_1 und κ_1 die Entropie- bzw. Enthalpieparameter durch Mischen (nach *Flory*), R der Partikelradius, a die Oberflächendistanz zweier sich nähernder Partikel und δ die adsorbierte Schichtdicke. Da letztere einen sehr starken Einfluss auf das Potential einnimmt, zeigen Polymere mit langen Seitenketten eine sehr effektive Dispergierwirkung [52]. Graphisch ist die Entwicklung der Potentiale in der folgenden **Abbildung 21** gezeigt. Stabile Dispersionen sind beispielsweise Naturlatex oder durch einen Emulgator dispergiertes Styrol in Wasser, wobei das Gemisch Styrol/Wasser ohne Emulgator ein Beispiel für eine instabile Dispersion darstellt.

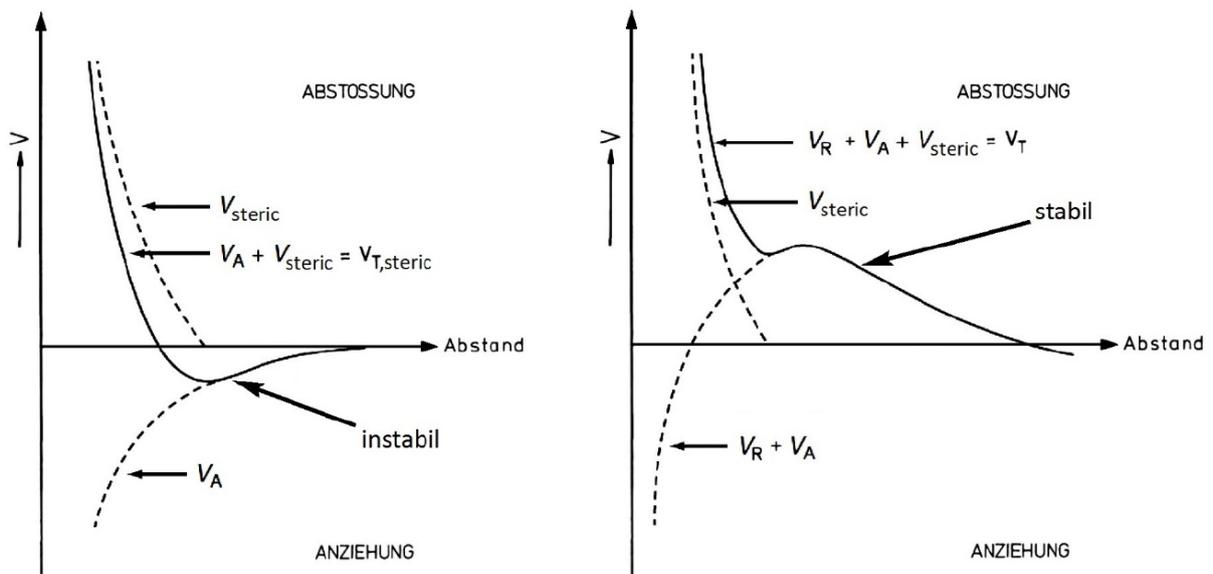


Abbildung 21 Potentialkurven von sterisch stabilisierten Partikeln ohne (links) bzw. mit (rechts) Einbeziehung der elektrostatischen Wechselwirkung [51].

Als zusätzlicher Unterschied zu den Polykondensaten ist das Zetapotential zu erwähnen, welches bei Polykondensaten durch deren elektrostatischen Effekt mit steigender Dosierung annähernd linear bis zur Sättigung der freien Adsorptionspositionen abnimmt. Bei der Verwendung von Polycarboxylaten adsorbieren die Fließmittel an denselben Positionen, jedoch nimmt das Zetapotential hier nicht ab. Dies ist eine weitere Auswirkung des sterischen Effekts der PCEs, da durch deren sterischen Anspruch die Scherebene, an welcher das Zetapotential gemessen wird, weiter von der Zementkornoberfläche weg verschoben wird, was zu positiveren Messwerten führt, obwohl die Zementkornoberfläche elektrostatisch negativer aufgeladen ist. **Abbildung 22** zeigt diesen Effekt Anhand von PCEs mit und einem PCE-Rückgrat (aus Polymethacrylsäure) ohne Seitenketten [53].

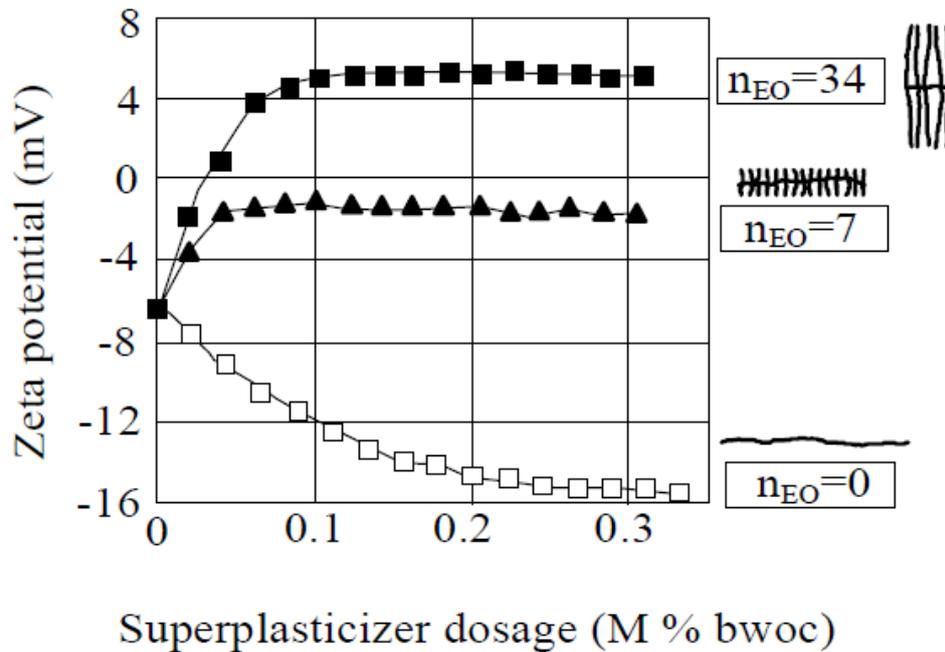


Abbildung 22 Zetapotential von Zementschlämmen mit PCEs bzw. einem PCE-Rückgrat ohne Seitenketten [53].

3.3.1.4. Entwicklung der Polycarboxylat-Fließmittel

Seit ihrer Entdeckung in den 1980er Jahren waren die Polycarboxylat-Fließmittel bis heute das Objekt zahlreicher Weiterentwicklungen und Optimierungen. Inzwischen gibt es zahlreiche Generationen von PCEs welche stark modifiziert werden können, um an die Anforderungen von speziellen Einsatzgebieten angepasst zu werden [54].

Beispiele aus der Praxis umfassen auf Methacrylsäureester-Basis (MPEG-PCEs) sowie Copolymere von Allyl- (APEG-PCEs), Methallyl- (HPEG-PCEs), Vinyl- (VPEG-PCEs) und Isoprenyl-Ethern (IPEG-PCEs) sowie Pfropfpolymeren aus Polyacrylsäure und sog. Jeffaminen® (PAAM-PCEs) [33,54–59]. Dazu finden noch PCEs mit Phosphat und Silanolgruppen (Phos-PCEs bzw. OSi-PCEs) sowie teilvernetzte Polycarboxylate (X-PEG PCEs) Anwendung [54,60]. In der folgenden **Abbildung 23** sind die generellen chemischen Strukturformeln der verschiedenen PCE Typen dargestellt.

auf:

MPEG PCEs stellen die erste Generation der PCEs dar und benötigen deutlich geringere Dosierungen im Vergleich zu Polykondensaten. Hergestellt werden MPEG PCEs entweder durch eine Veresterung (sog. Aufpfropfen oder Grafting) von ω -Methoxypoly(ethylenglycol) an ein Polymethacrylsäure-Rückgrat oder durch freie radikalische Copolymerisation von Acryl- bzw. Methacrylsäure und ω -Methoxypoly(ethylenglycol)methacrylatester hergestellt werden. Ein entscheidender Nachteil dieser ersten Generation der PCEs besteht in den Esterbindungen zwischen Rückgrat und Seitenkette, welche bei hohen Temperaturen oder alkalischen pH-Werten teilweise hydrolysieren [59].

APEG PCEs werden ebenfalls durch freie radikalische Copolymerisation aus Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und dem Makromonomer α -Allyl- ω -methoxy- oder α -Allyl- ω -hydroxypoly(ethylenglycol)ether hergestellt. Der Vorteil besteht hierbei darin, dass Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid nicht homopolymerisieren, was zu einer streng alternierenden Polymerstruktur führt. Zusätzlich kann die Synthese ebenfalls lösungsmittelfrei (engl. „in bulk“) durchgeführt werden. APEG PCEs weisen eine gute Verflüssigung über die Zeit, jedoch eine geringere initiale Fließwirkung auf [56].

VPEG PCEs werden durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure mit einem Vinylether-Makromonomer wie 4-Hydroxybutylpoly(ethylenglycol)vinylether hergestellt. Im Vergleich zu APEG PCEs zeigen sie höhere Reaktivität auf, was zu höheren Umsätzen führt. Jedoch muss hier die Reaktionstemperatur geringer gehalten werden, damit der Vinylether nicht zerfällt, weshalb gekühlt werden muss ($< 30^{\circ}\text{C}$). Außerdem ist wegen der niedrigen Temperaturen ein spezieller Radikalstator z.B. Vazo 50[®] (2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) zu verwenden [57].

IPEG PCEs sind ebenfalls reaktiver als APEG PCEs und werden durch Copolymerisation aus Acrylsäure und Isoprenyl-oxy-poly(ethylenglycol)ether hergestellt. Diese PCEs weisen eine gute Variabilität der Kettenlänge und Ladung auf. Leider zersetzen sich die Polymere, wenn sie in Reinsubstanz, weshalb die Synthese in bulk nicht sinnvoll ist [58].

HPEG PCEs sind den IPEG PCEs sehr ähnlich, jedoch zersetzen sich diese Polymere auch bei lösungsmittelfreier Lagerung nicht. Hergestellt werden sie über Copolymerisation aus Acrylsäure und α -methallyl- ω -Methoxy- oder α -Methallyl- ω -hydroxypoly(ethylenglycol)ether. Diese Synthese kann selbst

bei Raumtemperatur und damit sehr Kostengünstig durchgeführt werden [54].

Bei XPEG PCEs werden leicht quervernetzte Monomere, welche Diester enthalten verwendet um, eine höhere Bedeckung der Zementkornoberfläche zu erhalten und um die benötigte Dosierung bei gleichbleibender Verflüssigungswirkung zu verringern [60].

OSi-PCEs werden durch Copolymerisation von Methacrylsäure mit beispielsweise 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat hergestellt. Durch eine Kondensationsreaktion der Silanolgruppen (-Si-OH) kann eine chemische Bindung entstehen, welche das Fließmittelpolymer irreversibel auf der Zementkornoberfläche verankert. Dies führt zu einer erhöhten Sulfattoleranz des PCEs [54].

Phos-PCEs nutzen Phosphatgruppen als Ankergruppen und werden ebenfalls durch Copolymerisation hergestellt. Die Monomere hierfür werden durch Veresterung von Hydroxyethylmethacrylat mit Phosphorsäure gewonnen. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Ankergruppen zeigen Phos-PCEs verbesserte Fließwirkung in Zementpaste, geringere Verzögerung der Zementhydratation und eine hohe Fließgeschwindigkeit des Mörtels bzw. Betons auf [61].

Bei PAAM PCEs werden sogenannte Jeffamine® (Ethylenoxid- oder Propylenoxidamine) an ein Polyacryl oder -methacrylsäure-Rückgrat aufgepfropft. Der Nachteil bei der Herstellung dieser PCEs sind die hohen Kosten der Seitenketten [33].

Diese Flexibilität ist der große Vorteil der PCE Fließmittel und es gibt zahlreiche, auch noch unbekannt, Kombinationen was die Forschung in diesem Gebiet vorantreibt. Dazu wirken PCEs auch bei geringen w/z-Werten ($< 0,3$), bei welchen Polykondensate keine Wirkung mehr erzeugen. Ein weiterer Vorteil der PCEs ist der sogenannte Depoteffekt bei langen Seitenketten und geringer Ladung des Rückgrats. Damit ist die Eigenschaft dieser Fließmittel gemeint, nicht unmittelbar vollständig am Zementkorn zu adsorbieren, sondern anfangs zum Teil in Lösung zu bleiben. Bilden sich nun weitere Hydratationsprodukte wie z.B. Ettringit, so werden neue Stellen zur Adsorption der in Lösung verbliebenen PCE-Moleküle frei, welche dann besetzt werden. In der Praxis führt dies zu einem deutlich länger anhaltenden Verflüssigungseffekt, welcher beispielsweise im Transportbeton notwendig ist [33].

Leider sind die Herstellungskosten von PCEs deutlich höher im Vergleich zu Polykondensaten, weshalb ihre Anwendung trotz der geringeren Dosierungen teilweise aus wirtschaftlichen Gründen nicht den Polykondensaten vorgezogen wird.

3.3.2. Beschleuniger

Nach der Norm DIN EN 934-2 werden Beschleuniger in Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger eingeteilt.

Als Erstarrungsbeschleuniger werden dabei diejenigen Beschleuniger bezeichnet, welche die Zeitspanne zwischen dem plastischen und dem festen Zustand des Betons verkürzen. Erhärtungsbeschleuniger sorgen dagegen für ein schnelleres Erreichen einer bestimmten Frühfestigkeit, was mit oder ohne Beeinflussung der Erstarrungszeit passiert [38].

Als Erstarrungs- bzw. Erhärtungsbeschleuniger werden klassisch vor allem lösliche, anorganische Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet. Als Alternative hierzu hat sich die Beschleunigung durch den Zusatz von Kristallkeimen nach deren Erfindung in den letzten Jahren als sehr lukrativ erwiesen. Im Folgenden wird der Unterschied zwischen diesen Beschleunigern im Detail dargestellt.

3.3.2.1. Anorganische Salze

Im Allgemeinen zielt die Anwendung von Beschleunigern primär auf die Erhöhung der Hydratationsrate von C_3S und C_2S ab. Hierbei wird bei der Verwendung von anorganischen Salzen das Ionengleichgewicht in der Zementporenlösung verändert, was zu einem favorisierten Wachstum von C-S-H und dem damit einhergehenden Abbau der Silicatphasen des Zements führt.

Untersuchungen der Hydratation von Tricalciumsilicat ergaben die folgende hierarchische Reihenfolge der Beschleunigungswirkung von verschiedenen Anionen und Kationen [32]:

Anionen: $Br^- \approx Cl^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > ClO_4^-$

Kationen: $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > K^+ > Na^+ \approx Cs^+ > Rb^+$

Am häufigsten werden $CaCl_2$, welches den Nachteil der korrosiven Wirkung auf Stahlbeton mit sich bringt, sowie $Ca(NO_3)_2$ verwendet. Beispielsweise für Spritzbeton kommen alkalihaltige und alkalifreie Beschleuniger zum Einsatz. Als alkalihaltige Beschleuniger werden meist Natrium- oder Kaliumaluminat verwendet, die stark basisch ($pH \approx 13$) sind. Deshalb treten bei ihrer Verarbeitung nicht selten unerwünschte Begleiterscheinungen wie Hautverätzungen und Augenreizungen auf. Aufgrund dieser Probleme werden auch alkalifreie Beschleuniger verwendet. Der pH-Wert der alkalifreien

Beschleuniger liegt üblicherweise zwischen 3 und 8. Verwendet wird meistens amorphes Aluminiumhydroxid-Hexahydrat zusammen mit Eisen- oder Aluminiumsulfaten [38].

Der bedeutendste Nachteil der anorganischen Salze als Beschleuniger zeigt sich jedoch erst in der Endfestigkeit. Diese nimmt proportional zu der eingesetzten Menge an anorganischem Salz ab, was einen stark unerwünschten Effekt darstellt. Grund für die verringerte Endfestigkeit ist ein in den ersten Hydratationsphasen schneller geformtes und daher gröberes Gefüge der C-S-H-Phasen. Durch das beschleunigte Wachstum aufgrund des Ionengleichgewichts bilden sich vermehrt grobe C-S-H-Nadeln und weniger nanoskalige Nadeln. Diese groben Nadeln sind deutlich weniger miteinander verhakt und führen daher zu teilweise drastisch gesenkten Festigkeitseigenschaften [8,32].

3.3.2.2. Kristallkeime

Als Alternative zu den oben genannten anorganischen Salzen stehen die C-S-H Kristallkeime. Diese beschleunigen ebenfalls die Hydratationsreaktion und führen zu höheren Frühfestigkeiten, jedoch basiert der Mechanismus auf einer komplett unterschiedlichen Grundlage. Der entscheidende Vorteil ist keine Verringerung der Endfestigkeit nach Anwendung der C-S-H-Kristallkeime. Im Folgenden wird der Hintergrund sowie der Wirkmechanismus dieser Keime detailliert beschrieben und mit Beispielen aus der aktuellen Forschung illustriert.

3.4. C-S-H Seeding

Wie im vergangenen **Kapitel 3.3.2.2** beschrieben, ist der große Vorteil der Verwendung von C-S-H Kristallkeimen (auch „C-S-H Seeds“ genannt), dass sie die Endfestigkeit des Zementsteingefüges nicht herabsetzen. In den folgenden Kapiteln wird kurz die Geschichte um die Entdeckung der C-S-H Seeds beleuchtet, bevor deren Wirkmechanismus im Detail erklärt wird. Abschließend werden verschiedene Herstellungsmethoden der Keime sowie aktuelle Entwicklungen in der Forschung aufgezeigt.

3.4.1. Geschichte

Die Entdeckung der C-S-H Seeds kann auf die Patentanmeldung von *Luc Nicoleau* im Jahre 2006 zurückgeführt werden [62]. Hierbei handelte es sich um reine C-S-H Kristallkeime, welche schon den gewünschten beschleunigenden Effekt vorwiesen und eine lukrative Alternative zu den klassischen anorganischen Salzen darstellten.

Einige Jahre später wurde 2010 ein neues Patent angemeldet, welches die Kombination der C-S-H Seeds mit phosphathaltigen Polykondensaten beschrieb [63]. Der Durchbruch gelang jedoch nochmals einige Jahre später als 2013 die Kombination von C-S-H-Kristallkeimen mit PCE Fließmitteln patentiert wurde [64]. Diese Kombination zeigte eine deutlich effektivere Beschleunigungswirkung und wurde seither unter dem Produktnamen *X-Seed™* von der Firma *BASF Construction Chemicals GmbH* vertrieben. In der Zwischenzeit wurde dieses kommerzielle Produkt stetig weiterentwickelt und ist seit wenigen Jahren als *Master X-Seed™* in verschiedenen Ausführungen vorhanden, beispielsweise in einer nitratfreien Variante (*Master X-Seed 120™*).

3.4.2. Wirkmechanismus und Kristallwachstum

Im Gegensatz zu den anorganischen Salzen, wirken C-S-H-Kristallkeime nicht primär durch eine Verschiebung des Ionengleichgewichts zugunsten der Bildung von C-S-H. Ihr beschleunigender Effekt kann in zwei große Bestandteile aufgegliedert werden: der Überwindung der kritischen Keimbildungsgröße und dem Wachstum von C-S-H im Zementporenraum.

Zur Erläuterung des ersten Effekts ist zunächst ein Blick auf die klassische Nukleationstheorie hilfreich. Hiernach bilden sich aus freien Ionen in einer Lösung zunächst durch zufällige Begegnungen kleine Cluster von einigen Teilchen. Ein Teil dieser Cluster löst sich wieder in ihre Bestandteile auf, wohingegen andere Cluster zufällig weitere Ionen anziehen und leicht wachsen [65–67].

Thermodynamisch betrachtet beschreibt die freie Enthalpie ΔG in einem System die treibende Kraft hinter den Nukleationsprozessen. Nimmt ΔG einen negativen Wert an, so finden überwiegend Keimbildung und -wachstum statt, wohingegen eine positive freie Enthalpie überwiegend zum Schrumpfen und Auflösen der Keime führt. ΔG ist dabei als Summe der Oberflächenenthalpie ΔG_o und der Volumenenthalpie ΔG_v definiert [65,67].

$$\Delta G = \Delta G_o + \Delta G_v$$

Hierbei ist die Volumenenthalpie durch die folgende Formel beschrieben. Sie nimmt bei Volumenzunahme negative Werte an, da die feste Phase thermodynamisch bevorzugt ist.

$$\Delta G_v = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu$$

Dabei ist V_m das Molvolumen, r der Radius des Keims und $\Delta\mu$ die Differenz des chemischen Potentials μ , welche die Übersättigung und damit die Triebkraft für die Kristallisation darstellt [67].

Die Oberflächenenthalpie wirkt der Volumenenthalpie entgegen und beschreibt generell die Änderungen durch die Ausbreitung einer Grenzfläche zwischen einer Fest- und einer Flüssigphase. Sie nimmt bei wachsender Grenzfläche positive Werte an und zeigt somit, dass Grenzflächen thermodynamisch nicht bevorzugt sind. Beschrieben wird ΔG_o durch die folgende Formel:

$$\Delta G_o = 4\pi r^2 \sigma$$

Hierbei steht σ für die spezifische Oberflächenenergie [67]. Die Enthalpien ΔG_o und ΔG_v erhöhen sich beide proportional mit dem Clusterradius, wobei die Oberflächenthalpie proportional zu r^2 zunimmt und die Volumensenthalpie proportional zu r^3 (im negativen) wächst. Somit überwiegt die Oberflächenenergie bei kleinen Clusterradien und die Volumensenergie bei großen Radien. Der Punkt, an welchem die Volumensenergie dominant wird ist der kritischer Nukleationsradius r^* und dieser markiert den Start des Wachstums des Clusters. Ab diesem Punkt wächst der Kristall kontinuierlich an, ohne sich wieder komplett aufzulösen. Graphisch ist dieser Vorgang in der untenstehenden **Abbildung 24** gezeigt.

C-S-H-Seeds bringen Kristallkeime in das hydratisierende Zementssystem ein, welche bereits größer sind als der kritische Radius. Damit wird die initiale Phase der zufälligen Clusterbildung übersprungen und es beginnt ab dem Anmischen bereits die Bildung der C-S-H-Phasen, welche maßgeblich für die Festigkeit verantwortlich sind.

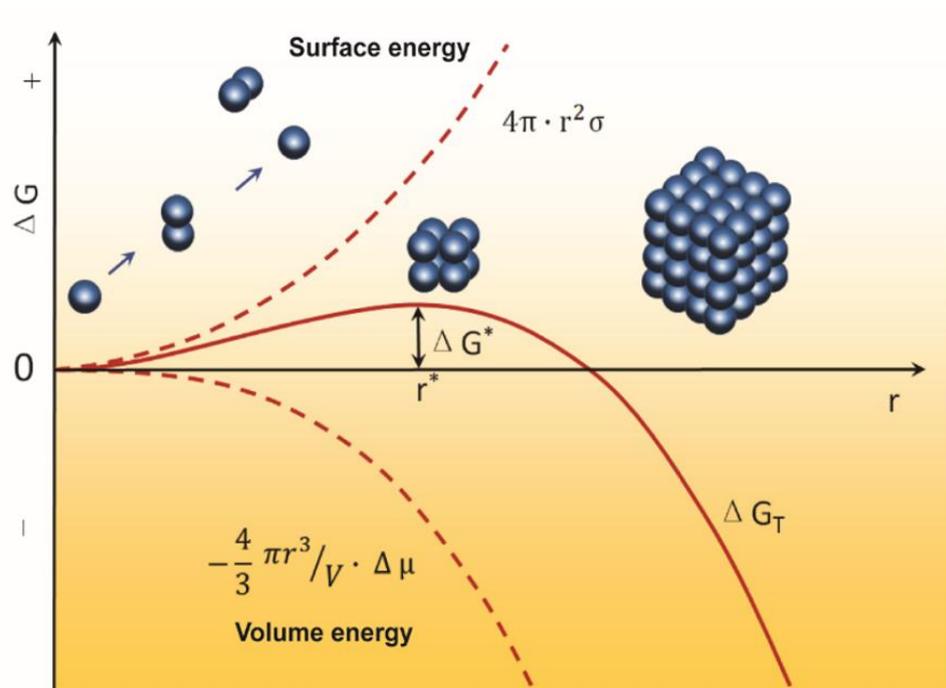


Abbildung 24 Illustration der klassischen Nukleation und Clusterbildung inklusive kritischem Nukleationsradius r^* [68].

Zusätzlich zur sofortigen Überwindung der energetischen Barriere der Clusterbildung, besteht der beschleunigende Effekt der C-S-H-Kristallkeime auch aus einer kinetischen Komponente, welche auf die verfügbare Wachstumsoberfläche zurückzuführen ist.

Beim klassischen, unbeschleunigten C-S-H Wachstum findet dieses fast ausschließlich auf der Oberfläche des Zementkorns statt. Von dieser Ausgangsposition ragen die Kristalle dann in den Porenraum und füllen diesen allmählich aus. Durch den Zusatz von C-S-H-Seeds kann das Wachstum jedoch auch direkt an dem jeweiligen Kristallkeim stattfinden, welcher frei in der Porenlösung vorliegt. Dadurch ist nun nicht mehr die Zementkorngröße ausschlaggebend für die zum Wachstum von C-S-H verfügbare Oberfläche, sondern die Größe der C-S-H-Kristallkeime, welche optimalerweise im zweistelligen Nanometerbereich liegt. Das Ergebnis ist eine deutlich größere Oberfläche welche zusätzlich zur Beschleunigung beiträgt und das Wachstum von C-S-H in alle Raumrichtungen gleichzeitig ermöglicht. Graphisch ist der Unterschied der resultierenden C-S-H Wachstumspositionen in der folgenden **Abbildung 25** dargestellt.

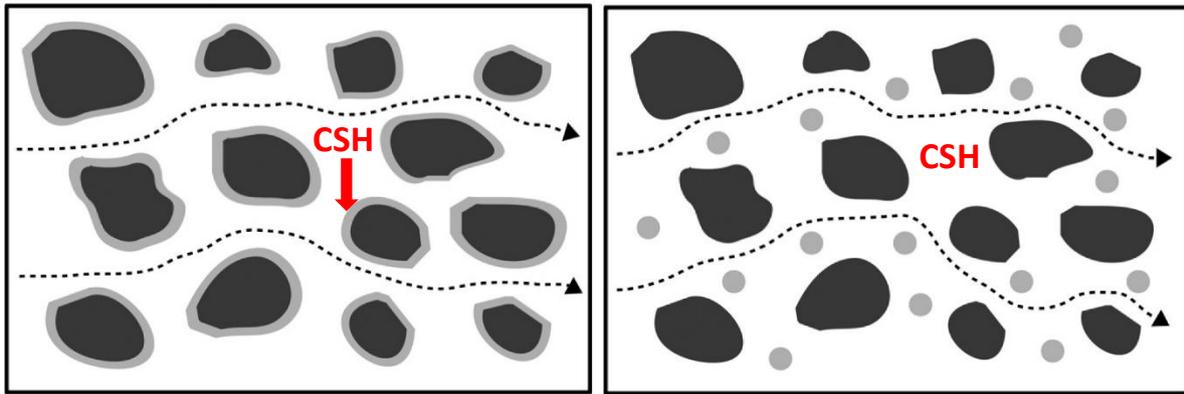


Abbildung 25 Primäre Bildungs- und Wachstumsposition von C-S-H bei klassischer Hydratation (links) und Beschleunigung durch C-S-H-Seeds [69].

Zusätzlich zur klassischen Nukleation gibt es jedoch auch viele Fälle, in welchen die auftretende Kristallbildung mit dem klassischen Mechanismus nicht erklärt werden kann. Die nicht-klassische Nukleationstheorie ist ein Sammelbegriff für alternative Kristallisationsrouten, welche über das klassische Modell hinaus gehen. Neben der Bildung von amorphen Clustern und Partikeln als Zwischenstufe, gibt es auch Routen, die über die Bildung von Nanopartikeln verlaufen, welche sich zu sogenannten Mesokristallen zusammenlagern. Dieser Prozess tritt oft bei organischen oder biologischen Molekülen auf, die mit den Intermediaten interagieren und somit wesentlich zur späteren Kristallmorphologie beitragen [66,70–72].

Heute sind bereits mehrere Kristallisationsrouten des nicht-klassischen Nuklationsmechanismus nachgewiesen worden. Einige Beispiele sind in der folgenden **Abbildung 26** dargestellt.

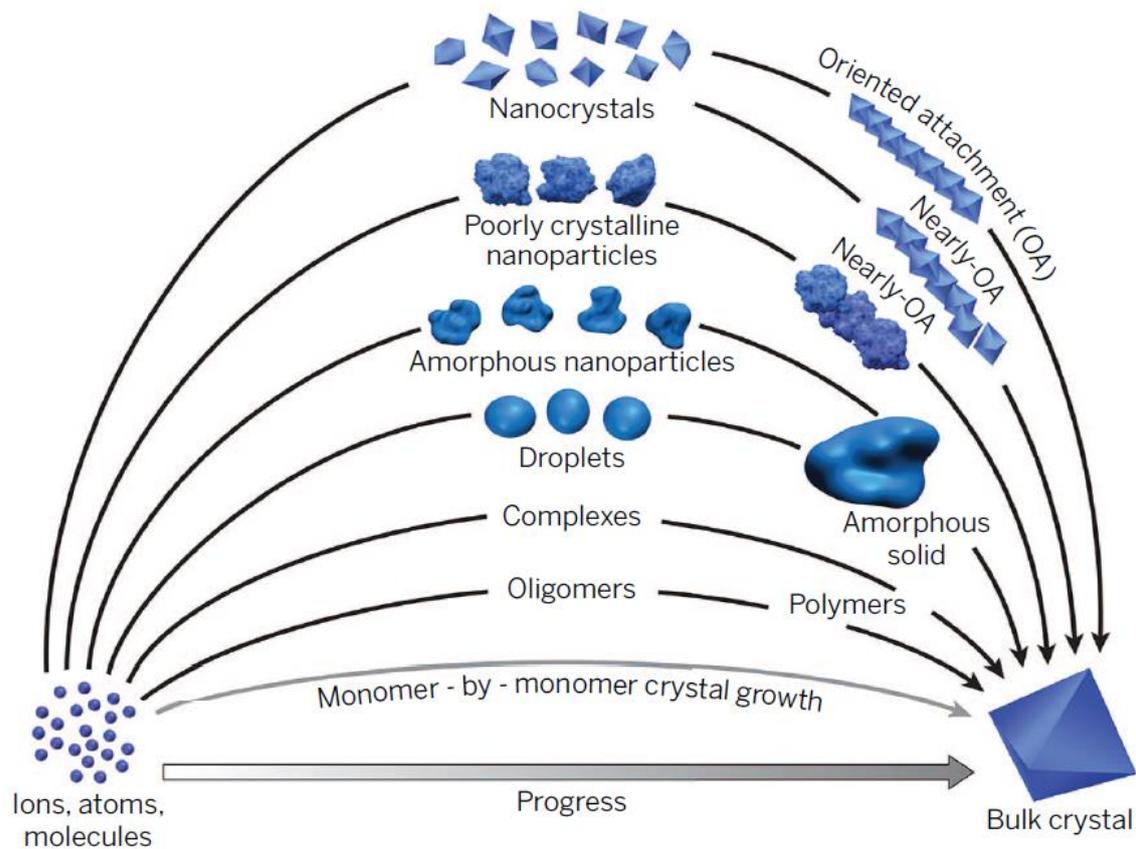


Abbildung 26 Schematische Darstellung verschiedener Arten vorkritischer Cluster nach der nicht-klassischen Kristallisationstheorie [71].

Bei der Bildung komplexer Kristallmorphologien ist der Weg über amorphe Partikel sogar bevorzugt, da den amorphen Precursoren in der Formgebung keine Grenzen gesetzt sind. Weiterhin ist die Bildung amorpher Phasen bei Übersättigung bevorzugt, gemäß der *Ostwald-Regel* ist deren Bildung bei sehr hohen Übersättigungen sogar kaum vermeidbar [66,71,73]. Auch die Nukleation von C-S-H (siehe **Kapitel 3.4.3**) findet über eine amorphe Zwischenstufe statt. Außer bei der C-S-H Keimbildung treten diese Nukleationsmechanismen in industriellen Fertigungsprozessen (z.B. von Kaliumnitrat-Lösungen), speziellen Polymerisationstechniken und biologischen Vorgängen wie der Aktinnukleation auf [74–76].

3.4.3. Herstellung von C-S-H Keimen

Seit der Entdeckung der beschleunigenden Wirkung von C-S-H Kristallkeimen wurden zahlreiche Herstellungsmethoden entdeckt und weiterentwickelt, welche zu C-S-H-Seeds mit verschiedenen Eigenschaften führen. Im Folgenden wird insbesondere auf die Herstellung im Autoklaven (überkritischer Bereich), der Sol-Gel Methode sowie der mechanochemischen Synthese und der Co-

Präzipitation in Wasser oder Fließmittellösungen eingegangen.

Bei der hydrothermalen Synthese im Autoklaven führen die hohen Temperaturen und Drücke typischerweise zur Bildung von kristallinem C-S-H. Wie bei allen C-S-H Synthesen werden auch hier eine Si-Quelle sowie eine Ca-Quelle als Edukte benötigt, welche klassischerweise durch Ca(OH)_2 oder $\text{Ca(NO}_3)_2$ und SiO_2 oder Na_2SiO_3 abgedeckt werden. Die Bildung spezifischer Produkte kann durch den Einsatz verschiedener Ca/Si Verhältnisse gesteuert werden, wobei jedoch die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich beachtet werden müssen [77,78]. Durch den Einsatz von Tensiden kann die Morphologie der gebildeten C-S-H Phasen verändert und somit beispielsweise mithilfe von EDTA/ Ca^{2+} Tobermorit-Nanodrähte und -Plättchen hergestellt werden [79,80]. Nachteile dieser Synthesemethode sind die relativ hohen Partikelgrößen, welche zu einer geringeren Reaktionsoberfläche der Keime führen sowie die langen Synthesedauern und der hohe Energieaufwand [81,82].

Die Sol-Gel Synthesemethode ist eine Polykondensation von Metallalkoxiden, welche mit Wasser hydrolysiert werden. Als Si-Precursor wird hier in der Regel Tetraethylorthosilikat (TEOS) und als Ca-Precursor Calciumethylat (Ca(OEt)_2) verwendet. Während der Reaktion interkalieren die Ca^{2+} -Ionen durch einen Ionenaustausch mit der schwach sauren Silanolgruppe in das Si-Netzwerk [83]. Hierbei sind der pH-Wert der Lösung sowie die Konzentration an Fremdionen ausschlaggebend, ob ein Gelnetzwerk oder ein Sol gebildet wird. So wird bei einem $\text{pH} < 7$ (oder bei Anwesenheit von Fremdionen) ein Gelnetzwerk ausgebildet, wobei bei einem $\text{pH} > 7$ und der Abwesenheit von Fremdionen ein kolloidales Sol entsteht. Durch die Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen wird hier in der Regel ein Gel gebildet und wurde von keiner Bildung eines kolloidalen Sols berichtet [84,85]. Hier liegt auch der größte Nachteil der Methode, da über diesen Weg keine kolloidalen Lösungen oder Feststoffe hergestellt werden können. Jedoch sprechen die kurzen Reaktionszeiten von einigen Stunden für die Methode [86].

Als Basis für die mechanochemische Synthese fungiert die in **Kapitel 3.2.2** beschriebene puzzolanische Reaktion zur Bildung von C-S-H. Durch mechanische Einwirkung kann die Reaktionsrate deutlich erhöht werden, was zur Bildung der Produkte nach wenigen Stunden bis hin zu mehreren Minuten führt, je nach gewählter Mahlausrüstung. Ein weiterer Vorteil ist hierbei die Synthese bei geringen Wasser-zu-Feststoff Verhältnissen (water/solid ratio), weshalb ausschließlich Feststoffe als Edukte verwendet

werden können, solange diese über ausreichend Kristallwasser verfügen, beispielsweise $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Nachteile sind hierbei der hohe Aufwand an Laborausrüstung und keine triviale Skalierbarkeit der Synthese [86–88].

Im Gegenzug zur mechanochemischen Synthese basiert die Co-Präzipitationsmethode auf der direkten Reaktion von Ca- und Si-Salzlösungen in wässriger Umgebung bei pH-Werten zwischen 11 und 12. Hierbei wird beim Zusammentreffen der Ca- und Si-haltigen Lösungen (z.B. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2SiO_3) direkt bei Raumtemperatur das Produkt C-S-H gebildet, was eine hohe Flexibilität in der Steuerung des Ca/Si-Verhältnisses erlaubt. Interessant bei dieser Methode ist der nicht-klassische Nukleationsmechanismus der gebildeten C-S-H Phasen, welche zunächst als globuläre Partikel auftreten und sich im Laufe einiger Stunden zu Folien verwandeln (siehe **Abbildung 27**) [89].

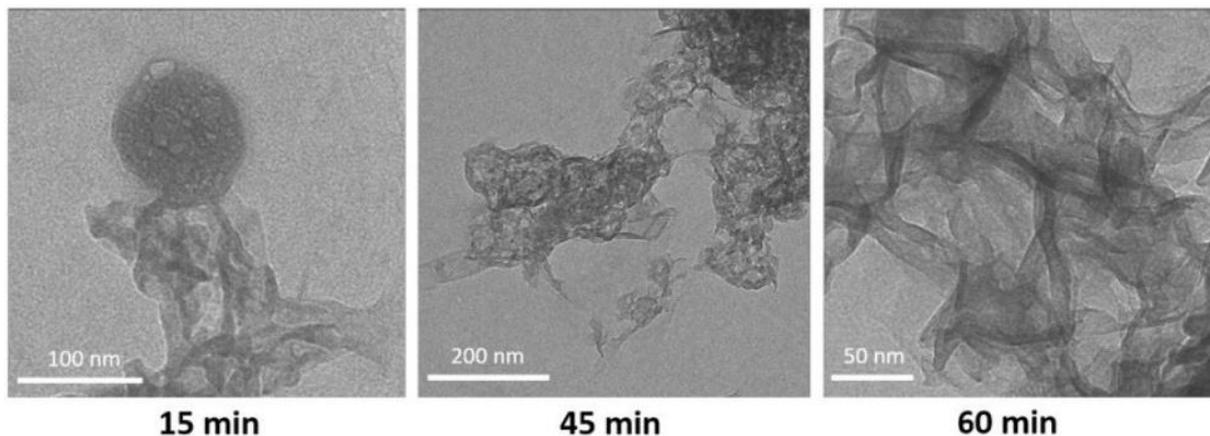


Abbildung 27 TEM Aufnahmen von globulärem C-S-H (links) und deren Wachstum zu C-S-H-Folien [89].

Ein Nachteil an dieser Synthese in Wasser ist jedoch die hohe Partikelgröße der gebildeten C-S-H Produkte. Jedoch kann durch die Zugabe von Polymeren in die wässrige Syntheseumgebung vor Beginn der Zugabe der Ca- und Si-Lösungen die Partikelgröße des Produkts deutlich gesenkt werden. Beispiele sind hierbei Poly(1-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure) oder Polycarboxylat-Fließmittel [90,91]. In diesem Fall wird bei den Produkten nicht mehr von reinen C-S-H Kristallkeimen, sondern von C-S-H-PCE Nanokompositen gesprochen, da diese Partikeldurchmesser $< 100 \text{ nm}$ aufweisen und dadurch sehr effektive Beschleuniger darstellen [37,92]. Ein Nachteil dieser Synthese ist jedoch der Bedarf an PCE-Fließmittel, welches deutlich höhere Kosten im Vergleich zu Ca- und Si-Salzen aufweist.

Trotz dieser zusätzlichen Kosten zeigen C-S-H-PCE Nanokomposite jedoch zahlreiche Unterschiede

z.B. im Kristallwachstum auf, was zu bedeutenden Vorteilen in der Anwendung führt. In der folgenden **Abbildung 28** sind die Unterschiede einzelner C-S-H Partikel mit und ohne PCE gezeigt und es kann in Anwesenheit des PCEs eine deutliche Schicht um das C-S-H Tröpfchen erkannt werden.

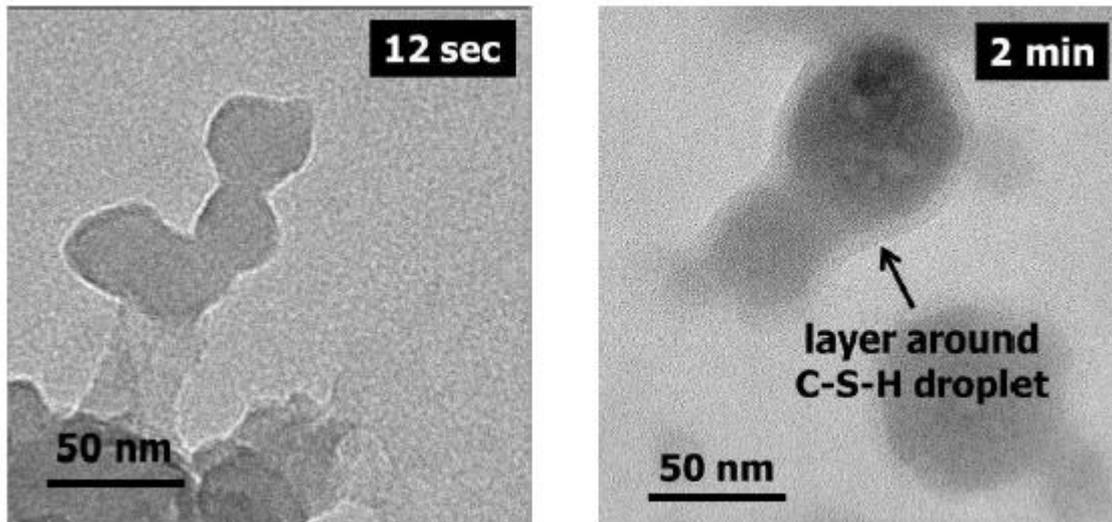


Abbildung 28 TEM Aufnahmen von über Co-Präzipitation synthetisierten C-S-H-Partikeln in Abwesenheit (links) und Präsenz (rechts) eines IPEG-PCEs. Die Probennahme erfolgte 12 Sek. bzw. 2 Min nach dem Beginn des Zutropfens der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2SiO_3 Lösungen [93].

Diese Schicht wirkt verzögernd auf das Kristallwachstum der C-S-H-Partikel, wodurch die ummantelten Partikel länger ihre Tröpfchenmorphologie erhalten, wie in der folgenden **Abbildung 29** ersichtlich wird. Hierdurch ergeben sich jedoch nach abgeschlossener Umwandlung zu Nanofolien nach 24 h deutlich kleinere Partikel im Bereich von < 100 nm. Diese verringerten Partikelgrößen gehen mit einer exponentiell erhöhten Oberfläche einher, was die Effektivität der so gewonnenen Nanokomposite drastisch erhöht, da die C-S-H-Seeds das Kristallwachstum frei in der Zementporenlösung anregen (siehe **Abbildung 25**). Dadurch können C-S-H-PCE Nanokomposite mit sehr geringen Dosierungen enorme beschleunigende Effekte erzeugen. Sie stellen damit deutlich effizientere Beschleuniger im Vergleich zu reinen C-S-H-Seeds dar [69,93].

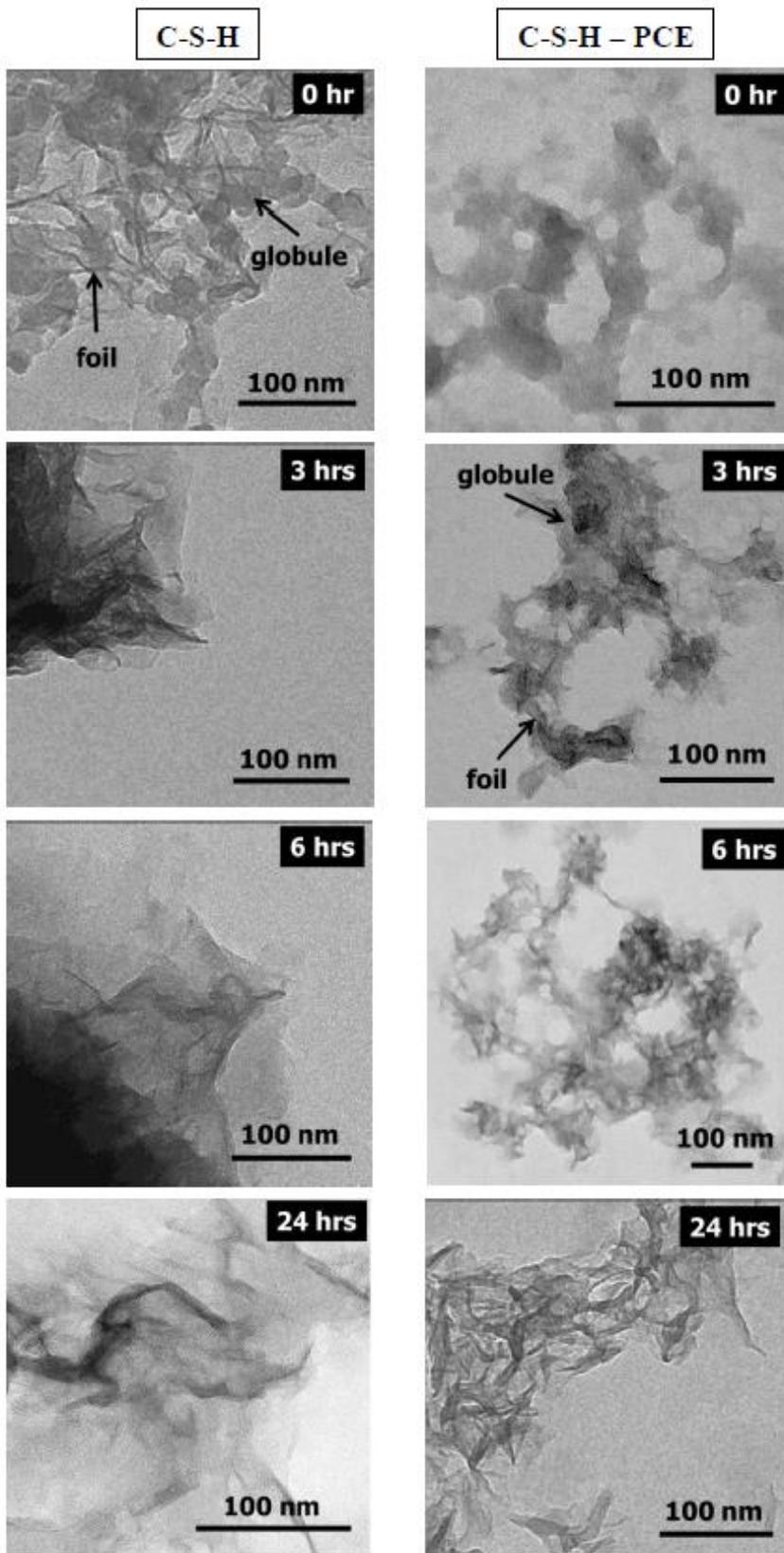


Abbildung 29 TEM Aufnahmen von über Co-Präzipitation synthetisierten C-S-H-Partikeln in Abwesenheit (links) und Präsenz (rechts) eines IPEG-PCEs nach Alterungszeiten zwischen 0-24 h [93].

3.4.4. Aktuelle Trends in der C-S-H Forschung

Neben der Entwicklung von neuen Synthesemethoden sind die aktuellen Trends in der C-S-H Forschung facettenreich. So wird beispielsweise an einem besseren Verständnis der Wirkung von C-S-H Kristallkeimen auf die Zementhydratation und des entstandenen Gefüges geforscht. Andere Gruppen untersuchen die Struktur der Kristallkeime mit modernen Analysemethoden wie z.B. XANES und bei wiederum andern Forschungseinrichtungen steht die Synthese von alternativen C-S-H Seeds im Fokus. In den folgenden Absätzen werden einige Ergebnisse dieser Forschungsrichtungen vorgestellt und diskutiert.

Bei ihren Untersuchungen der Hydratation von Zementpaste mit und ohne Zusatz von C-S-H Seeds, stellten Wyrzykowski et al. ein deutliches stärkeres Schwinden des Gefüges nach der Zugabe der Seeds fest. Dies kann zu unerwünschten Nebenwirkungen wie z.B. Rissbildungen in der Praxis führen und ist grundsätzlich zu vermeiden. Als Lösung präsentierte die Gruppe den Zusatz von superabsorbierenden polymeren (SAP), wodurch die Intensität des Schrumpfens deutlich abnimmt und nach mehreren Tagen vergleichbar mit der reinen Zementpaste ist. Die Kernergebnisse sind in der folgenden **Abbildung 30** gezeigt [94].

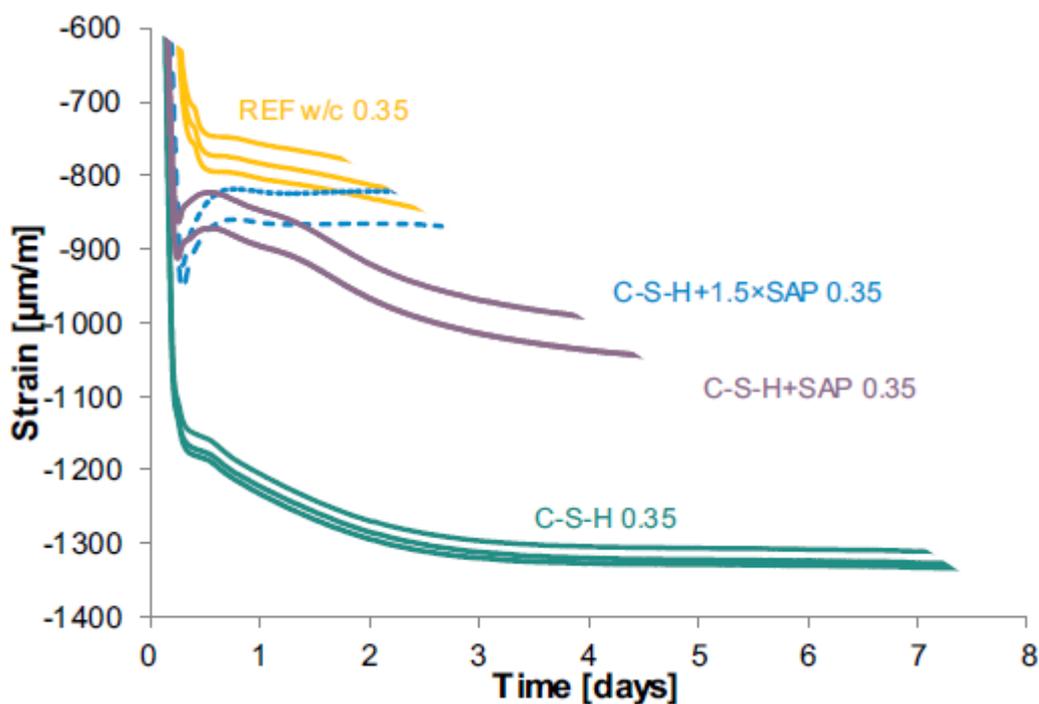


Abbildung 30 Abnahme des Schwindens von Mörtelproben durch Kombination von C-S-H-Seeds mit SAP [94].

Die Untersuchungen von Reales et al. fokussierten sich auf die Auswirkungen der Beschleunigung mit C-S-H-PCE Seeds auf das Zementsteingefüge bei verschiedenen Temperaturen (25°C, 40 °C und 60 °C). Getestet wurden verschiedene Dosierungen der Seeds (0,5 %, 2% und 5%) und das Gefüge wurde unter anderem durch die Nanoindentationsmethode (nanoindentation method) untersucht, wobei ein nanoskaliger Stempel auf die Oberfläche des Zementsteins gedrückt und der erfahrene Widerstand gemessen wird. Dadurch wird ein Profil der Härte des Zementsteins erstellt, welches Rückschlüsse auf die Wirkung der Seeds erlaubt (siehe **Abbildung 31**). Hier wurde unter Anderem entdeckt, dass das Gefüge des Zementsteins nach der Beschleunigung mit 2% und 5% C-S-H-PCE Seeds deutlich breitere Flächen mit geringen Dichten aufweist, im Vergleich zur nicht beschleunigten Probe [95].

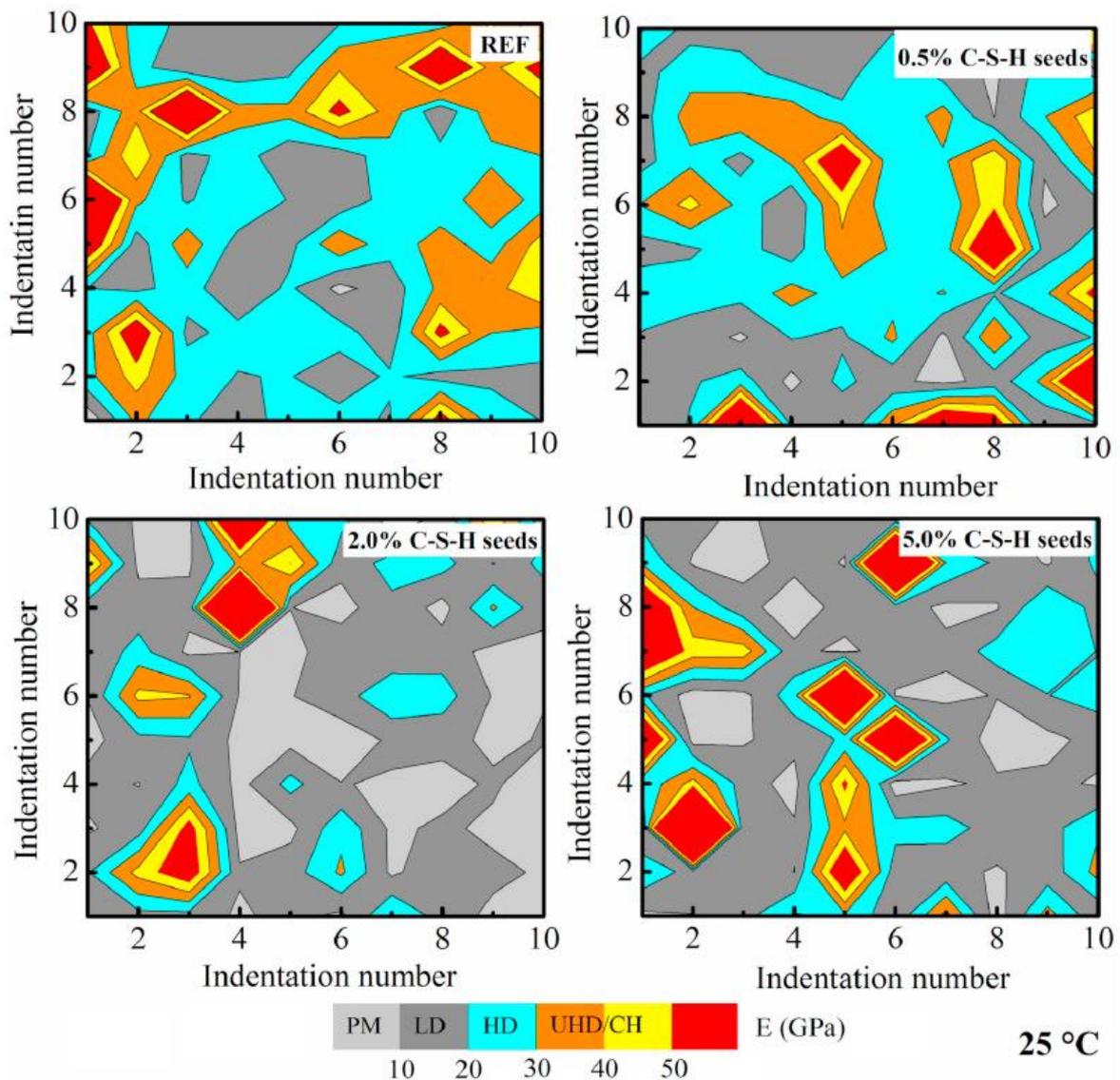


Abbildung 31 Profil der elastischen Module von Zementpasten mit und ohne Zusatz von C-S-H-PCE Seeds [95].

Im Bereich der Analytik wurden von Monteiro et al. in einer ausführlichen Studie C-S-H und Calcium-Aluminium-Silicat-Hydrat (C-A-S-H) Phasen verschiedener Ca/Si und Al/Si Verhältnisse bei unterschiedlichen Temperaturen von 7°C bis 80°C untersucht. Die Untersuchungen beinhalteten dabei die die Röntgenstrahlenbasierten Methoden „extended X-ray absorption fine structure analysis“ (EXAFS) und „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES). Ein Beispiel eines XANES Spektrums ist in der folgenden **Abbildung 32** gezeigt. Durch diese Studien konnte unter anderem das Verständnis der Feinstruktur inklusive der Dreierkettenstruktur (Siehe **Kapitel 3.2.4**) von C-S-H Phasen verfeinert werden [96].

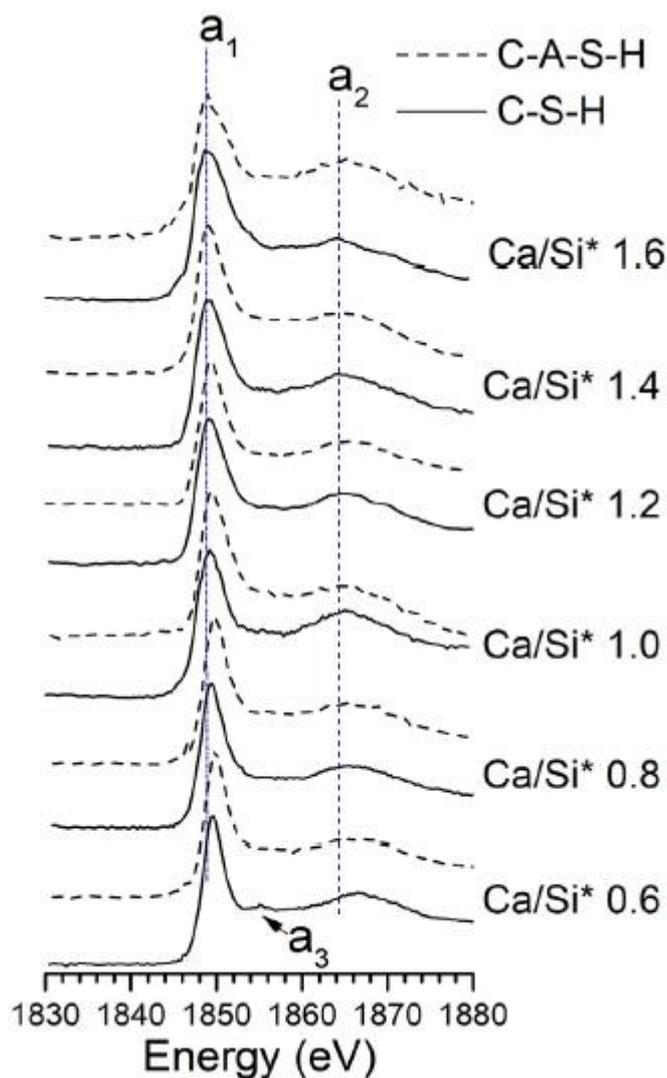


Abbildung 32 XANES Spektrum von C-S-H und C-A-S-H Phasen verschiedener Ca/Si Verhältnisse [96].

Auf dem Forschungsgebiet der C-S-H Seeds wird zusätzlich stetig an neuen Ausprägungen

wirkungsvoller Kristallkeime geforscht. Ein Ansatz von Bellmann et al. lag in der Anwendung von Afwillit-Kristallkeimen, wobei Afwillit eine natürliche Ausprägung von C-S-H darstellt. Die synthetisierten Kristallkeime wurden unter anderem durch ^{29}Si -NMR und rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen analysiert und deren Wirkung in Kalorimetriemessungen in ihrer Wirkung auf die Hydratation von C_3S untersucht. Die Ergebnisse in **Abbildung 33** zeigen eine erhebliche Beschleunigung der C_3S Hydratation zwischen 5-15 h Reaktionszeit [97].

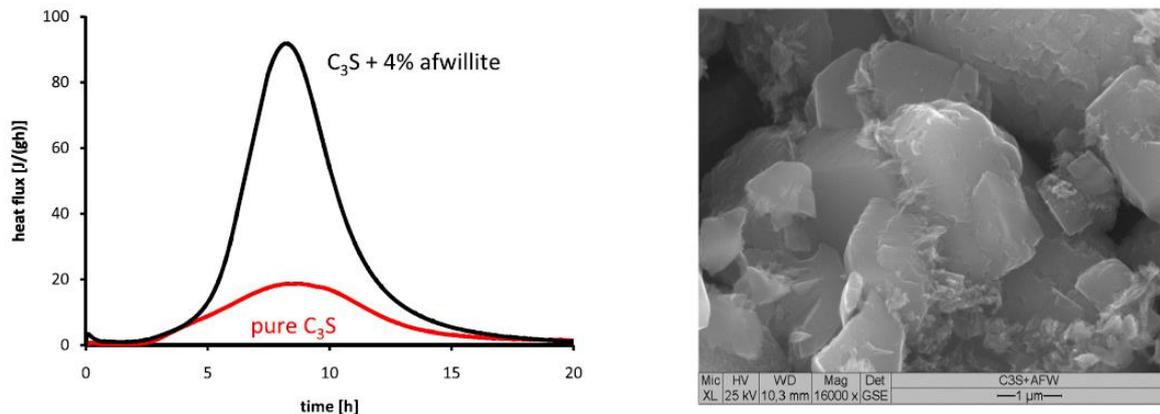


Abbildung 33 Kalorimetrische Messungen der Wirkung von Afwillit-Kristallkeimen in der Hydratation von C_3S (links) sowie REM Aufnahmen der Keime (rechts) [97].

Ein weiterer Ansatz von Krakowiak et al. beinhaltet C-S-H Kristallkeime mit interkalierten dipodalen Organosilanen. Hierbei wurden TEOS sowie 1,8-BIS(Triethoxysilyl)Octan (OCT) über eine Sol-Gel Synthese in die C-S-H Struktur interkaliert und bilden somit eine organisch-anorganische C-S-H Verbindung. Die erhaltenen Gele wurden dann vakuumgetrocknet und es wurde ein festes Produkt erhalten. XRD-Aufnahmen zeigen eine deutliche Erhöhung des Schichtabstands der C-S-H Struktur, besonders bei den Proben mit OCT, was ein deutliches Zeichen für die Interkalation des Organosilans ist (siehe **Abbildung 34**) [98].

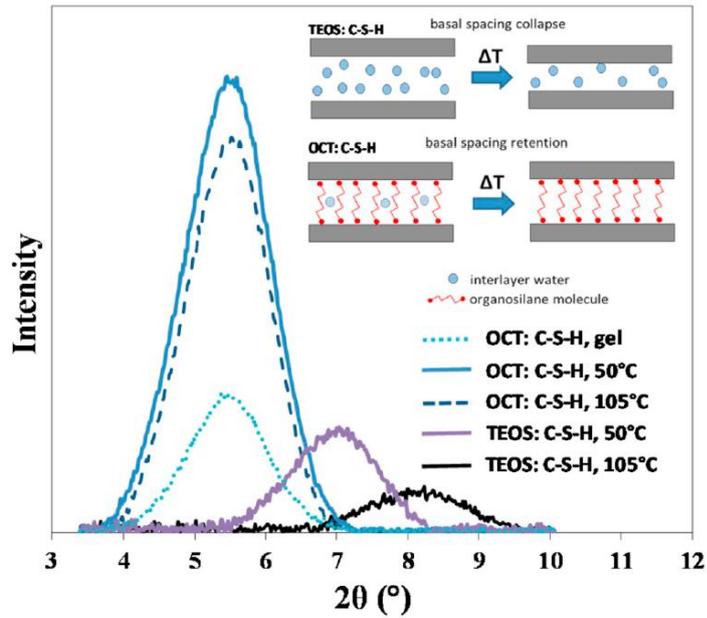


Abbildung 34 XRD Aufnahmen verschiedener Organosilan-C-S-H Verbindungen [98].

Als weitere organisch-anorganische C-S-H Verbindung wurde auf Basis der C-S-H-PCE Nanokomposite eine neue Art von Kristallkeimen entwickelt, welche den hohen Kostenaspekt der PCEs vermeidet. Anstelle der Polycarboxylate wurden Polykondensatfließmittel (PC) verwendet um mit der Co-Präzipitationsmethode C-S-H-PC Nanokomposite herzustellen. Diese Nanokomposite zeigten eine deutliche Beschleunigung bei kalorimetrischen Messungen sowie bei praxisnahen Mörtelfestigkeitsprüfungen [99]. Dieses Prinzip wird durch die Präsentation weiterer Untersuchungen in verschiedenen zementären Systemen in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben und diskutiert.

4. Experimenteller Teil

4.1. Materialien

Für alle durchgeführten Synthesen wurde VE-Wasser verwendet, das zusätzlich durch Einleiten von N₂ entgast wurde. Der dafür verwendete N₂-Strom wurde von CO₂ befreit, indem er durch eine Waschflasche mit gesättigter NaOH-Lösung geleitet wurde.

Zur Herstellung von Mörtelproben für Festigkeitstests und für kalorimetrische Untersuchungen wurde entionisiertes und mikrofiltriertes Wasser aus der Wasseraufbereitungsanlage Synergy Ultrapure von *Merck Millipore* (Billerica, USA) verwendet.

Alle in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Chemikalien sind ohne weitere Aufbereitung direkt eingesetzt worden. Über alle Synthesen wurden die folgenden Chemikalien verwendet (Lieferant in *kursiv*): Calciumnitrat-Tetrahydrat (Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O, *AppliChem*), Natriummetasilikat-Pentahydrat (Na₂SiO₃ · 5 H₂O, *VWR Chemicals*), Natriumhydroxid (NaOH, *Merck*), Salpetersäure (HNO₃, *Merck*) Aluminiumnitrat-Nonahydrat (Al(NO₃)₃ · 9 H₂O, *VWR-Chemicals*), Ammoniak (NH₃, *Merck*) Ammoniumnitrat (NH₄NO₃, *Merck*) und Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O, *Merck*)

Zur Herstellung der C-S-H-PC-Nanokomposite wurden verschiedene kommerzielle Polykondensate verwendet. Als AFS-Fließmittel wurde das Produkt *CFR-3 Cement Friction Reducer* der Firma *Halliburton* (Houston, USA) verwendet, als NSF-Fließmittel kam das Produkt *FLUBE OS 39* der *Bozzetto Group* (Filago, Italien) zum Einsatz, und als MFS-Fließmittel fand das Produkt *Melment L10/40 %* der *BASF Construction Solutions GmbH* (Trostberg, Deutschland) Verwendung. Zur Herstellung von C-S-H-PCE Nanokompositen kam als einziges PCE das Produkt *Vivid-710* der Firma *Shanghai Sunrise Polymer Material Co. Ltd.* (Shanghai, China) zum Einsatz.

Während der initialen Auswahl an geeigneten Fließmitteln wurden zusätzlich *Narlex D72* der Firma *AkzoNobel*, *XIRAN SL40005 S40* der Firma *Polyscope*, sowie die am Lehrstuhl für Bauchemie hergestellten Materialien *Jellyfish PG.40* und das amphotere PCE *IPEG 2400-TMAEMC-AA* verwendet.

Als Zemente kamen zwei verschiedene Portlandzemente, CEM I 42,5 R und CEM I 52,5 R sowie ein Portlandkompositzement CEM II/A-M(V-LL) 42,5 N der Firma *Schwenk* zum Einsatz. Die genauen Zementzusammensetzungen sind in den wissenschaftlichen Publikationen in **Kapitel 5** zu finden.

4.2. Methoden

4.2.1. Synthesemethoden

Für die Synthese der C-S-H-FM Nanokomposite wurde die folgende Vorschrift verwendet, wobei eventuell abweichende Details in den Publikationen in **Kapitel 5** genau erläutert sind.

Die Synthese der C-S-H-FM Nanokomposite erfolgt über die Co-Präzipitationsmethode. Als Ca^{2+} -Quelle wird $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und als SiO_3^{2-} -Quelle $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Dazu wird ein molares Ca/Si-Verhältnis von 1,0 der beiden Verbindungen verwendet indem die Salze in so viel entgastem VE-Wasser gelöst werden, dass die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung einen Massenanteil von 42,6 % wasserfreiem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und die Na_2SiO_3 -Lösung einen Massenanteil von 20,0 % wasserfreiem Na_2SiO_3 erreichen. Bis zur vollständigen Lösung der beiden Verbindungen werden die Lösungen in einem Wasserbad bei ca. 50 °C erhitzt. Bevor die beiden wässrigen Lösungen verwendet werden, wird gewartet, bis diese wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Als Fließmittellösung werden 25,0 g einer Lösung des verwendeten Polykondensats bzw. Polycarboxylats in entgastem VE-Wasser mit verschiedenen Massenanteil von 3,0 %, 5,0 %, 7,0 % oder 10,0 % des Polykondensats bzw. 6,7 % des Polycarboxylats hergestellt, vorgelegt und unmittelbar vor und während der Synthese N_2 eingeleitet, um einer Karbonatisierung entgegenzuwirken. Die Synthese startet mit der Zugabe der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und Na_2SiO_3 -Lösungen zur vorgelegten Fließmittellösung unter Rühren bei ca. 300 UpM bei Raumtemperatur. Die Lösungen werden über einen Zeitraum von 8 Minuten mittels Schlauchpumpen des Typs *MCP ISM404B* der Firma *Ismatec* (Wertheim, Deutschland) zugegeben. Während der Synthese wird der pH-Wert mit Hilfe eines pH-Meters kontinuierlich verfolgt und durch Zugabe von 1 M NaOH oder 1 M HNO_3 mit einer Schlauchpumpe gleichen Typs konstant auf dem gewünschten Wert gehalten, wobei sich die pH-Werte in einem Bereich von 9,5 - 12,3 befinden. Nach der Synthesezeit von 8 Minuten wird die Stickstoffeinleitung beendet und die Suspension für bis zu 5 Tagen bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben gerührt. Der Syntheseaufbau ist in der folgenden **Abbildung 35** zu sehen und eine schematische Zeichnung ist in den untenstehenden Publikationen zu finden.

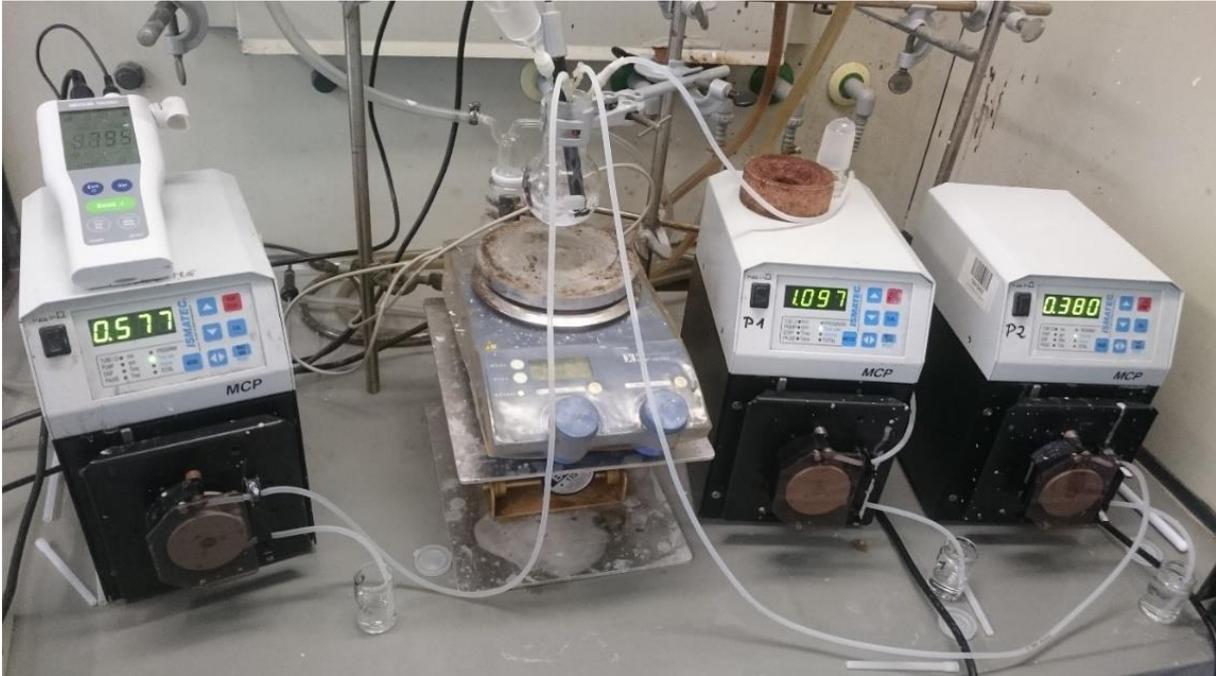


Abbildung 35 Syntheseaufbau zur Herstellung von C-S-H-FM Nanokompositen.

Die Herstellung des LDH-PCE Nanokomposits wurde anhand der folgenden Vorschrift durchgeführt:

Zu 10 g entgastem H_2O werden zeitgleich eine vorgefertigte Basenlösung ($\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$) und eine 1,5 M Salzlösung (aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) über Schlauchpumpen (Flussrate 10 mL/min) zugeführt. Nach 30-minütigem Rühren wird das Präzipitat in Zentrifugen-Röhrchen überführt und anschließend fünf Minuten bei 8500 UpM zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Rückstand in Wasser redispersiert und gewaschen. Dieser Vorgang wird insgesamt zwei Mal wiederholt. Das zurückbleibende Gel wird mit Wasser und dem entsprechenden PCE (20 %-bwo LDH)) erst grob dispersiert und dann mittels einer Kolloidmühle DIAX600 (Firma: *Heidolph* (Schwabach, Deutschland)) für eine Minute bei 20500 UpM fein dispersiert.

4.2.2. Charakterisierungsmethoden

4.2.2.1. Dynamische Lichtstreuung

Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung kann allgemein dazu verwendet werden, um Diffusionskoeffizienten in fluiden Medien und die Partikelgröße zu bestimmen. Es ist geeignet, um Partikelgrößen in einem Bereich zwischen 3 nm und 3 μm zu erfassen. Bei der Messung trifft ein Laserstrahl auf eine Suspension und wird an den Partikeln gestreut. Die Intensität des gestreuten Lichts

wird zu verschiedenen Zeiten gemessen. Über die Änderung der Streulichtintensität wird die Partikelgeschwindigkeit bestimmt, die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten benötigt wird. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung kann nun die hydrodynamische Partikelgröße berechnet werden:

$$d(H) = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \cdot \eta \cdot D}$$

Dabei ist $d(H)$ der hydrodynamische Durchmesser [m], k_B die Boltzmann-Konstante [J/K], T die Temperatur [K], η die dynamische Viskosität [(N · s)/m²] und D der Diffusionskoeffizient [m²/s].

Für die Bestimmung der Partikelgröße wird das Gerät *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Panalytical* (Herrenberg, Deutschland) verwendet. Dazu wird ein kleiner Teil der Suspension unmittelbar vor Beendigung der Rührdauer entnommen und auf 0,1 g/L verdünnt, sodass gewährleistet wird, dass die Messungen nicht konzentrationsabhängig sind. Die verdünnte Probe wird nun für 15 min ultraschallbehandelt, um eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Suspension sicherzustellen. Im Anschluss wird die Probe direkt im Gerät gemessen.

4.2.2.2. Röntgendiffraktometrie

Röntgenkristallographie ist eine Methode der Strukturanalyse, welche auf der Wechselwirkung von Materie mit monochromatischer Röntgenstrahlung basiert. Dabei kann es zur konstruktiven Interferenz kommen, sofern die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin\theta$$

Diese Gleichung setzt die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung (λ) ins Verhältnis zum Beugungswinkel (θ) und dem Gitterabstand (d) der Probe. Die gebeugte Strahlung wird detektiert und die Intensität gemessen. Wird nun die Probe durch einen bestimmten 2θ -Winkelbereich gescannt, so werden alle Beugungsrichtungen des Gitters erhalten. Die gemessenen Reflexe werden mit Referenzmessungen bzw. Literaturwerten verglichen.

Im Falle von in-situ Messungen wird über einen Zeitraum von 48 Stunden, jeweils stündlich ein Spektrum aufgenommen. Als Ansatz werden 4,00 g Zement mit Wasser (mit einem w/z-Wert von 0,5) und den entsprechenden Zusatzstoffen eingesetzt. Die Komponenten werden in einem Kalorimeterglas

zusammengeführt und für zwei Minuten mit einem Vortex Schüttler *VWT 1419* (VWR; Ismaning, Deutschland) homogen durchmischt. Die Suspensionen, welche röntgenographisch untersucht werden sollen, werden auf einem entsprechenden Reflexprobenträger aufgetragen und glattgestrichen. Bei in-situ Messungen wird die Zementpaste mithilfe einer Folie im Probenhalter fixiert. Die Proben werden mittels eines *D-8 Diffraktometers* der Firma *Bruker AXS* (Karlsruhe, Deutschland) (30 kV; 35 mA; Cu-K α Strahlung, 1,5406 Å; 3-60° 2 θ) gemessen.

4.2.2.3. Messungen des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)

Die sorbierte Fließmittelmenge auf den C-S-H-Partikeln, wurde durch Messungen des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) bestimmt. Dazu wurden die C-S-H-FM Suspensionen bei 8500 U/min für 10 min zentrifugiert und der Überstand danach vom Sediment getrennt. Der Überstand wurde dann mit 1 M HCl (*VWR Prolabo BDH Chemicals*, Deutschland) angesäuert, bevor die Probe auf 850 °C erhitzt wurde. Die dabei freigesetzte CO $_2$ -Menge wurde mit einem IR-Detektor erfasst und zur Berechnung des TOC-Gehalts in der Probe verwendet. Auf der Grundlage dieses Ergebnisses und des bekannten Kohlenstoffgehalts im Fließmittel konnte die Menge des nicht absorbierten Fließmittels berechnet werden. Alle Messungen wurden mit einem *LiquiTOC II* (*Elementar*, Deutschland) durchgeführt.

4.2.2.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Um die morphologische Entwicklung der C-S-H-FM Nanokomposite zu verfolgen, wurden zu verschiedenen Zeitpunkten nach Start der Synthese transmissionselektronenmikroskopische Bilder aufgenommen. Die Bilder wurden an einem *JEOL JEM 2011* (JEOL, Japan) Mikroskop aufgenommen, welches mit einer LaB $_6$ -Kathode ausgestattet ist. Zur Probenvorbereitung wurden alle Nanokompositsuspensionen stark in Isopropanol verdünnt, um eine weitere Reaktion der Nanokomposite zu verhindern und sie so in ihrem aktuellen Zustand zu erhalten. Diese verdünnten Proben wurden 2 Minuten lang ultraschallbehandelt bevor sie auf ein plasmabehandeltes 300 Cu-Netz mit Kohlenstoff Trägerfolien (*Quantifoil Micro Tools GmbH*, Deutschland) pipettiert wurden.

4.2.3. Messung der beschleunigenden Wirkung

Die beschleunigende Wirkung der Nanokomposite wurde einerseits in Zementleim über

wärmekalorimetrische Aufnahmen und andererseits in Mörtel über die Festigkeitsprüfungen bestimmt.

4.2.3.1. Wärmekalorimetrie

Die Hydratation von Zement verläuft als exothermer Prozess unter Wärmefreisetzung ab, daher kann der zeitliche Verlauf der Hydratation über die Messung des Wärmeflusses mit einem Kalorimeter verfolgt werden. Kommen Zusatzmittel zum Einsatz, kann deren beschleunigende oder verzögernde Wirkung als Verschiebung der Wärmefreisetzung gegenüber dem Hydratationsverlauf von reinem Zement beobachtet werden.

Für die kalorimetrischen Messungen wurde das 8 - Kanal Kalorimeter *TAM Air* der Firma *Thermometric* (Järfälla, Schweden) verwendet. Dieses gehört zur Klasse der isothermen Wärmefluss-Differenz-Kalorimeter. Die Messung erfolgt in Differenz gegen eine inerte Referenz und bei konstanter Umgebungstemperatur des Kalorimeters, wobei Eintragsvorrichtung und Probenraum thermostatiert werden müssen. Durch die exotherme Reaktion der Probe wird über eine Thermoelement-Messkette eine Thermospannung erzeugt, die gemessen und aufgezeichnet wird.

Für die Probenvorbereitung wird eine bestimmte Menge C-S-H-FM Nanokomposit als Zusatzmittel zusammen mit der benötigten Menge Wasser, um insgesamt 2,0 g Wasser zu erhalten, in einem Probengläschen vorgelegt und 4,0 g Zement zugegeben (w/z-Wert: 0,5). Anschließend wird das Gläschen mit einem Aluminiumverschluss versehen und der Inhalt für 2 min auf dem Vortex Schüttler *VWT 1419* der Firma *VWR* (Ismaning, Deutschland) durchmischt und danach direkt in einen Kanal des Kalorimeters gegeben.

4.2.3.2. Mörteltests

Um die beschleunigende Wirkung der Zusatzmittel auf die Hydratation von zementären Systemen zu überprüfen, wurden Mörtelproben mit und ohne Nanokomposit als Zusatzmittel angefertigt und nach verschiedenen Alterungszeiten deren Druckfestigkeiten bestimmt. Die Herstellung sowie die Messung der Druckfestigkeiten der Mörtelproben erfolgte gemäß der Norm DIN EN 196-1 wurde in einem Mörtelprüflabor bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % vollzogen und ist im Folgenden detailliert erläutert [100].

Zunächst werden dazu das Anmachwasser, die benötigte Menge Zusatzmittel und ein Tropfen des

Entschäumers *Surfynol MD-20* der Firma *Air Products & Chemicals* (Allentown, USA) in ein Rührgefäß gegeben. Die Menge des insgesamt verwendeten Wassers beträgt dabei 225 g. Das Rührgefäß wird in dem Mörtelmischer *ToniMIX* der Firma *Toni Technik* (Berlin, Deutschland) befestigt und 1350 g Normsand in eine Vorrichtung am Mörtelmischer gefüllt. Entsprechend des stets verwendeten w/z-Wertes von 0,5 werden anschließend 450 g Zement in das Rührgefäß gefüllt und der Mörtelmischer umgehend gestartet. Dieser vollzieht nun den genormten Mischvorgang nach DIN EN 196-1.

Nach Vollendung des Mischvorgangs wird das Ausbreitmaß des Mörtels auf einem *Ausbreittisch nach Hägermann* von der Firma *Toni Technik* (Berlin, Deutschland) bestimmt. Dafür wird ein Hägermanntrichter (Höhe: 6 cm, Durchmesser unten: 10 cm, Durchmesser oben: 7 cm) mit einem Aufsatz mittig auf der Markierung des Tisches platziert und in zwei Durchgängen mit Mörtel befüllt, wobei nach jedem Durchgang der Mörtel mit einem Stampfer zehn Mal händisch verdichtet wird. Nach Abnehmen des Aufsatzes wird der überstehende Mörtel abgestrichen und der Trichter angehoben, während gleichzeitig der Ausbreittisch gestartet wird. Dadurch werden 15 Hübe des Ausbreittisches ausgelöst, sodass sich der Mörtel kreisförmig auf dem Tisch ausbreitet. Nun wird mit einer Schieblehre der Durchmesser des Mörtels an drei um 60° voneinander versetzte Stellen gemessen und das Ausbreitmaß als arithmetischer Mittelwert der drei Messungen bestimmt.

Anschließend werden drei Prüfkörper (Höhe: 40 mm, Breite: 40 mm, Länge: 160 mm) in einer Normdreifachform hergestellt. Dazu wird das Betontrennmittel *SOK 128* der Firma *Fuchs Lubritech* (Kaiserslautern, Deutschland) mit einem Pinsel auf die Normdreifachform aufgetragen, ein Aufsatzrahmen als Einfüllhilfe auf die Dreifachform aufgesetzt und diese auf dem Vibriertisch *ToniVib* der Firma *Toni Technik* (Berlin, Deutschland) befestigt. Nun wird der Verdichtungsprozess bei einer Vibrationsfrequenz von 50 Hz und einer Schwingbreite von 0,75 mm gestartet und innerhalb von 15 s die drei Kammern der Dreifachform zur Hälfte mit Mörtel befüllt. In den folgenden 15 s wird der Mörtel verdichtet und hierauf innerhalb weiterer 15 s die Kammern der Dreifachform gleichmäßig mit dem restlichen Mörtel befüllt. Im Anschluss wird der Mörtel für 75 s verdichtet, die Dreifachform vom Vibriertisch losgelöst und der Aufsatzrahmen von der Form abgenommen, so dass der überschüssige Mörtel mit einem Abstreichlineal in sägenden Bewegungen abgestrichen und die Oberfläche geglättet werden kann. Zur Bestimmung der Rohdichte des Mörtels werden die Außenflächen der Dreifachform von eventuell anhaftendem Mörtel befreit und die Form im Anschluss gewogen. Zum Schluss wird die Form mit einer Glasplatte abgedeckt und bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 %

gelagert.

Nach der gewünschten Hydratationszeit, jedoch spätestens nach 24 h werden die Mörtelprismen ausgeschalt, gewogen und mit einer digitalen Präzisions-Schieblehre deren Länge, Breite und Höhe vermessen und gegebenenfalls direkt deren Druckfestigkeiten bestimmt. Bei Messungen der Endfestigkeiten werden die Mörtelprismen bis zum Ende der Aushärtedauer unter Wasser gelagert, bevor die Druckfestigkeiten der Prismen bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeiten der Mörtelprismen nach DIN EN 196-1 wird die Prüfmaschine *ToniNORM* der Firma *Toni Technik* (Berlin, Deutschland) verwendet. Für die Messung der 3-Punkt-Biegezugfestigkeit wird das Prisma bei einer Stützweite von $100 + 0,5$ mm stufenweise mit Lasten von 50 ± 10 N/s bis zum Bruch belastet. Nachfolgend werden die beiden Bruchstücke für die Druckfestigkeitsbestimmung jeweils stufenweise mit Lasten von $2400 + 200$ N/s bis zum Bruch belastet. Dabei werden die Bruchlasten mit der Software *TestXPERT* [101] der Firma *Zwick Roell* (Ulm, Deutschland) aufgenommen

Die Berechnung der Druckfestigkeit R_c [N/mm²] kann bei bekannter Druckfläche der Platten [40 mm x 40 mm] zusammen mit dem Messwert F_c [N] für die Höchstlast im Bruchzustand nach der folgenden Formel erfolgen.

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

Da die Druckfestigkeit jeweils doppelt für drei Mörtelprismen gemessen werden, wird als Endergebnis das arithmetische Mittel der sechs Messungen berechnet und die Standardabweichung der sechs Messwerte vom Mittelwert angegeben.

5. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel präsentiert die Hauptergebnisse dieser Arbeit in der Form von wissenschaftlichen Publikationen. Zunächst werden jedoch zur Vollständigkeit noch Forschungsergebnisse bestimmter Untersuchungen präsentiert, welche bislang noch nicht im Rahmen einer Publikation veröffentlicht wurden.

5.1. Vorstudie

Zu Beginn der Forschungsarbeiten wurde eine weite Auswahl an Fließmitteln in der Synthese von C-S-H-FM Nanokompositen verwendet und die Effektivität der entstandenen Nanokomposite getestet. Hierbei stellte sich heraus, dass abgesehen von den bekannten, hochspezialisierten PCEs nur Polykondensate geeignete Edukte zur Bildung effektiver Nanokompositbeschleuniger waren. Wie in der untenstehenden **Publikation #1** ersichtlich wird, waren AFS, NFS und MFS die besten Ausgangsmaterialien für die Synthese effektiver Kristallkeime.

5.2. C-S-H-NSF Nanokomposite als neue Kristallkeime zur Beschleunigung von Portlandzement

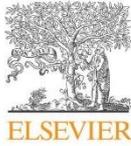
In diesem Abschnitt ist der konzeptionelle Beweis über die Wirksamkeit von C-S-H-Polykondensat Nanokompositen am Beispiel von C-S-H-NSF aufgezeigt. Die verschiedenen C-S-H-NSF Nanokomposite wurden mit der Co-Präzipitationsmethode synthetisiert, wobei der Unterschied zwischen den Nanokompositen in der eingesetzten Menge an NSF liegt. Getestet wurden Nanokomposite, welche in 3 %, 5 %, 7 % oder 10 %igen NSF-Lösungen hergestellt wurden. Analysiert wurden die Partikelgrößen über dynamische Lichtstreuung und die morphologische Entwicklung der Partikel wurde in den ersten 24 h mit TEM Aufnahmen verfolgt. Die Wirkung der Nanokomposite wurde in CEM I-basierten Systemen getestet. So wurden wärmekalorimetrische Messungen in Zementleim sowie Mörtelfestigkeitsprüfungen nach 6 – 24 h sowie 28 Tagen Aushärtedauer durchgeführt. Zusammenfassend beschleunigen die Nanokomposite die Hydratation von Portlandzement drastisch, jedoch werden hierzu im Vergleich zu C-S-H-PCE höhere Dosierungen benötigt, um eine ähnliche Wirkung zu erzielen.

Publikation #1

β -Naphthalene sulfonate formaldehyde-based nanocomposites as new seeding materials for Portland cement

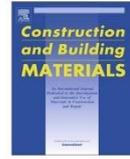
M. Theobald, J. Plank

Construction and Building Materials 264, 2020, 120240



Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

β -Naphthalene sulfonate formaldehyde-based nanocomposites as new seeding materials for Portland cement



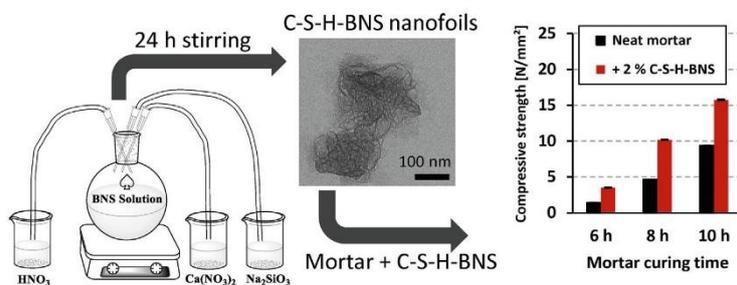
Matthias Theobald, Johann Plank*

Technical University of Munich, Department of Chemistry, Chair for Construction Chemistry, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching, Germany

HIGHLIGHTS

- C-S-H-BNS synthesized via co-precipitation from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ in BNS solution.
- Co-precipitation produces nanofoils of a C-S-H-BNS composite.
- C-S-H-BNS significantly accelerates early strength development (6–24 h) of OPC.
- Mortar fluidity can be modulated via BNS concentration in synthesis.
- C-S-H-BNS nanofoils act as nucleation and seeding materials.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
 Received 27 April 2020
 Received in revised form 26 June 2020
 Accepted 8 July 2020

Keywords:
 Acceleration
 Calcium-silicate-hydrate (C-S-H)
 Nanocomposite
 Seeding material
 Nucleation
 Cement hydration

ABSTRACT

Preparation, characterization, application performance and formation mechanism of novel calcium-silicate-hydrate- β -naphthalenesulfonate-formaldehyde (C-S-H-BNS) nanocomposites are presented. C-S-H-BNS was synthesized via co-precipitation of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 in BNS solution. The C-S-H-BNS seeds contain nanofoils of < 130 nm which act as seeding material and hydration accelerator for Portland cement with adjustable impact on fluidity. Calorimetric and mortar strength tests confirm substantial strength increases within the first 24 h of hydration, without decrease of 28 day strength. Transmission electron microscopy revealed a non-classical nucleation mechanism for C-S-H-BNS whereby initially formed globules exhibiting a layer of adsorbed BNS convert into nanofoils which cause the acceleration.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

On a world-wide scale and by annual volume, no industrial material is produced in higher quantities than cement [1]. However, many challenges arise with this large-scale production such as considerable emission of environmentally harmful CO_2 . Approximately 850 kg of CO_2 are emitted for every ton of cement clinker produced [2]. Thus, many approaches have been undertaken to

reduce the CO_2 emission from cement manufacturing [1,3,4]. One approach includes the use of supplementary cementitious materials (SCMs) which are often interground with cement to reduce the clinker factor. This procedure can reduce the CO_2 footprint of cement as SCMs often are by-products from industrial processes and therefore are considered as almost CO_2 neutral. However, this approach also comes with many challenges, one being the delayed early strength development of such composite cements, compared to Ordinary Portland Cement (OPC), resulting from the slow pozzolanic reaction of SCMs [5]. This problem provokes the need for

* Corresponding author.

E-mail address: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de (J. Plank).

accelerators which are particularly effective in such composite cements.

Conventional accelerators such as calcium salts (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), sodium metasilicate (Na_2SiO_3), sodium aluminate ($\text{Na}(\text{Al}(\text{OH})_4)$ or aluminum salts ($\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HCOO})$ or $\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4)$) effectively promote the early hydration of cement, however they noticeably reduce the final (28 d) strength which is highly undesirable [6]. This disadvantage can be avoided by using calcium silicate hydrate (C-S-H) nanoparticles which act as seeding materials and greatly promote the growth of C-S-H phases during the early hydration of cement [7–11]. Generally, C-S-H presents the main hydration product of OPC and is responsible for the strength of hardened cement. The C-S-H which is formed during OPC hydration exhibits a relatively low crystallinity and a Ca/Si molar ratio of 1.6 – 1.9, depending on different parameters like e.g. the water-to-cement (w/c) ratio [12,13]. Based on their different morphologies, outer product (O_p) C-S-H which develops on the surface of the cement grain and forms larger needles of lower crystallinity and inner product (I_p) C-S-H which is formed inside the cement particle and consists of ultra-thin, highly crystalline foils are distinguished [14].

C-S-H seeds are widely used in concrete and mortar and can be synthesized according to different methods, some examples being a sol-gel process or mechanochemical synthesis [15–17]. However, these methods produce relatively large seeds with limited effectiveness regarding hydration acceleration and shelf life. More effective seeds can be prepared via co-precipitation of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 in the presence of PCE superplasticizers. These polymers confine the size of the C-S-H seeds to the nanoscale and thus result in a higher number of extremely small seeds with superior accelerating effect [10,18,19]. Mechanistic studies revealed that in this process, globular precursors (droplets) with diameters of <100 nm are formed initially which over time convert into nanofoils which present the actual seeding material [11,20,21]. However, a disadvantage of these nanocomposites is the need for a very specific type of PCE to achieve optimal effectiveness [18,22–25].

This work was undertaken with the aim to synthesize C-S-H nanocomposites which can significantly promote cement hydration by using a beta-naphthalenesulfonate-formaldehyde (BNS) superplasticizer instead of a PCE while keeping the different adsorption behaviors of these superplasticizers in mind [6,26]. For this purpose, a viable synthesis method for C-S-H-BNS nanocomposites was developed and the products obtained in the presence of different BNS concentrations were characterized with respect to their particle size distribution and their effectiveness as accelerators in mortar cured for 6–24 h or 28 days. Finally, the mechanism of their formation was uncovered via TEM analysis of particles obtained in the synthesis process, and their overall effectiveness as accelerators was compared with that from previously known C-S-H-PCE nanocomposites.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

The materials used for the synthesis of the C-S-H-BNS nanocomposites were $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (PanReac AppliChem, Germany) and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany). Additionally, HNO_3 65 wt-% (VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany) was applied to adjust the pH during the synthesis.

Moreover, a commercial sodium β -naphthalenesulfonate-formaldehyde polycondensate (Na-BNS, Flube OS 39 from Bozzetto Group, Filago, Italy) exhibiting a solid content of 40 wt-% was

employed in the synthesis. The chemical structure of Na-BNS is shown in Fig. 1.

Two rapidly hydrating Ordinary Portland Cement (OPC) samples, a CEM I 42.5 R obtained from Schwenk Zement (Allmendingen plant, Germany) and a CEM I 52.5 R obtained from HeidelbergCement (Burglengenfeld plant, Germany) were used in the experiments. CEM I 42.5 R was applied in heat flow calorimetry and mortar strength tests after 10–24 h of curing whereas CEM I 52.5 R was employed in the mortar strength tests performed after 6–24 h as well as 28 d of curing. These cement samples were chosen because of their practical relevance in the field. Their phase compositions were determined via Q-XRD including Rietveld refinement and separate thermogravimetric analysis of the calcium sulfate hydrates. Their specific surface area (Blaine method), median particle size (d_{50} value) as obtained via laser granulometry, and their phase compositions are listed in Table 1.

2.2. Preparation of C-S-H and C-S-H-BNS seeds

C-S-H seeds and C-S-H-BNS nanocomposite seeds were synthesized via the co-precipitation method (see Fig. 2). In this process, aqueous solutions of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 are fed into water or a BNS solution to produce either C-S-H or C-S-H-BNS. In all syntheses, the Ca/Si molar ratio was fixed at 1.0 based on earlier results from C-S-H-PCE [10,22].

The synthesis followed the description published in [10] except that here, a Na-BNS solution was applied instead of the PCE admixture: 75 mL of 3, 5, 7 or 10 wt-% BNS solutions were prepared by diluting the commercial 40 wt-% Na-BNS solution accordingly. Furthermore, 20.78 mL of a 42.6 wt-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and 32.94 mL of a 20.0 wt-% Na_2SiO_3 solution, each corresponding to 54 mmol of Ca^{2+} and SiO_3^{2-} respectively, were fed into the stirred BNS solution over 8 min while constantly monitoring the pH value. Moreover, based on preliminary screening experiments, optimal accelerating performance was achieved when a pH value of 12.1 was adjusted instead of 11.7 as applied in the presence of PCEs [10]. Once the addition of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 is finished, the suspension is sealed and slightly stirred for another 24 h. The solid contents of the produced light-brown nanocomposite suspensions range from 12 wt-% (at 3% BNS concentration solution) to 17 wt-% (at 10% BNS). For reference, a suspension of pristine C-S-H was prepared by conducting the co-precipitation in water instead of a BNS solution.

For TEM measurements, the first samples were taken immediately when the addition of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 was finished (0 h), and after 45 min, 5 h and 24 h of ageing respectively to trace their morphological development over time. Detailed sample

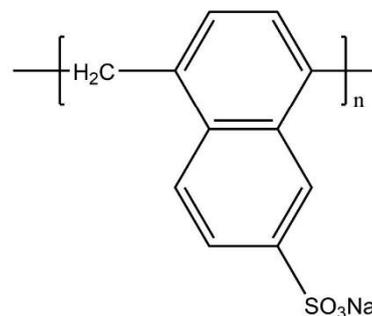


Fig. 1. Chemical structure of the sodium β -naphthalenesulfonate-formaldehyde polycondensate.

Table 1
Phase compositions, d_{50} and Blaine values for the cement samples used in this study.

Phase	CEM I 42.5 R [wt.-%]	CEM I 52.5 R [wt.-%]
C ₃ S	54.5	64.3
C ₂ S	18.4	11.2
C ₃ A, cubic	05.3	03.0
C ₃ A, orth.	00.9	02.5
C ₄ AF	10.9	10.8
Free CaO	00.1	00.9
Periclase	<0.1	00.2
CaSO ₄ ·0.5 H ₂ O ^a	00.3	01.7
CaSO ₄ ·2 H ₂ O ^a	03.6	<0.1
Anhydrite	00.9	02.4
Calcite	03.1	00.8
Quartz	00.9	00.5
Arcanite	<0.1	<0.1
Dolomite	01.1	00.8
Total	100.0	100.0
d_{50} [μm]	18.16	3.78
Blaine value [cm ² /g]	3010	5720

^a Determined by thermogravimetry.

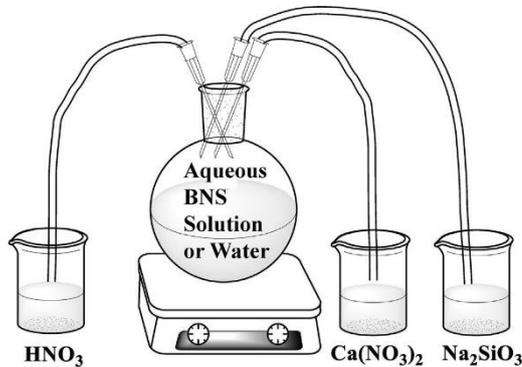


Fig. 2. Synthesis setup for the preparation of C-S-H seeds or C-S-H-BNS nanocomposites via co-precipitation.

preparation procedures for the TEM measurements, particle size and total organic carbon analysis are described below. Apart from that, the nanocomposite samples employed in mortar testing and heat flow calorimetry were taken after 24 h of stirring and used without further refinement.

2.3. Characterization methods

2.3.1. Particle size distribution

Dynamic light scattering (DLS) was used to determine the particle size distribution of the synthesized nanocomposites. The suspensions were diluted to a concentration of 0.1 g/l and dispersed in an ultrasonic bath for 10 min before measurements were taken. A Zetasizer Nano ZS (Malvern PANalytical, Germany) was employed to conduct the measurements. Each run included 12 tests and was repeated 3 times. The values given present the average from all measurements.

2.3.2. Isothermal heat calorimetry

Hydration of cement paste was tracked via isothermal heat flow calorimetry in order to investigate the accelerating effect of the C-S-H-BNS nanocomposites. The samples consisted of 4.0 g CEM I 42.5 R, 2.0 g deionized water and, except for the reference sample, of 1.3% or 2.0% by weight of cement (bwoc) of pristine C-S-H

(prepared without BNS) or C-S-H-BNS. All dosages given refer to the solids content of the suspension. The water content present in the nanocomposite suspensions was accounted for in all measurements. The samples were mixed on a vortex shaker for 2 min before being placed in a TAM Air (Thermometric, Sweden) calorimeter at 20 °C for 40 h.

2.3.3. Sorption of BNS on C-S-H

The amount of BNS which was sorbed by the C-S-H nanofoils was determined via total organic carbon (TOC) measurements. Here, the C-S-H-BNS suspensions were centrifuged at 8500 rpm for 10 min, thereafter the supernatant was separated from the precipitate. The supernatant was then acidified with 1 M HCl (VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany) before the sample was heated to 850 °C. The amount of CO₂ emitted during this process was captured via an IR detector and allowed to calculate the TOC content in the sample. Based on this result and the known C content present in BNS the amount of non-sorbed BNS could be calculated. All measurements were conducted on a LiquiTOC II (Elementar, Germany) instrument.

2.3.4. Transmission electron microscopy

Time-dependent morphological development of the C-S-H-BNS nanocomposites was tracked via transmission electron microscopy (TEM). All images were captured on a JEOL JEM 2011 (JEOL, Japan) microscope equipped with a LaB₆ cathode. The nanocomposite suspensions were diluted in isopropanol to preserve them in their original state. These diluted samples were sonicated for 2 min before being dropped on a plasma surface-treated 300 Cu mesh with carbon support films (Quantifoil Micro Tools GmbH, Germany).

2.3.5. Mortar strength tests

Mortar tests according to DIN EN 196-1 were conducted to validate the accelerating effect of the C-S-H-BNS nanocomposites in actual application [27]. A mortar comprised of 450 g CEM I 52.5 R or 42.5 R and 1350 g norm sand according to DIN EN 196-1 was prepared following the mixing protocol of the DIN EN 196-1 standard whereby the nanocomposite was added to the mixing water. The w/c ratio was fixed at 0.5 while the nanocomposite dosage was either 1.3% or 2.0% bwoc, except for the reference sample. Mortar spread flow values were measured on a spread shock table after 15 lifts at a frequency of 1 lift per second. After that, the mortar was filled into 40 × 40 × 160 mm steel molds and then cured at 20 ± 1 °C and 90% relative humidity. For the 28 day strength tests, the mortar prisms were first cured for 24 h on air under the conditions described before, and then were demolded and cured under water at 20 ± 1 °C until the end of the 28 d period. When CEM I 42.5 R was used, the curing time was always 10–24 h while for CEM I 52.5 R samples it varied between 6 h and 28 d. Across all samples, one drop of a defoamer (*Surfynol MD-20*, Air Products & Chemicals, Allentown, USA) was added to the mortars when the mixing started to ensure comparable mortar densities.

3. Results and discussion

At first, the particle size of the nanocomposites was determined, because it is well established that a small particle size is crucial to obtain a strong seeding effect [10].

3.1. Particle size analysis

As a first step, the particle size distributions of C-S-H-BNS nanocomposites precipitated in 3 wt-%, 5 wt-%, 7 wt-% or 10 wt-% BNS solution were measured and compared with that of C-S-H

particles which were synthesized in the absence of BNS using exactly the same process. It was found that the C-S-H-BNS particles formed at lower BNS concentration (3.0%) exhibit a relatively large mean diameter of ~130 nm while for the nanocomposites synthesized at 5.0% BNS, smaller diameters of ~90 nm were recorded (Fig. 3). Moreover, when 7.0% or 10% BNS were present during the co-precipitation, particularly small particles of <70 nm were achieved. For comparison, in the absence of BNS superplasticizer during the synthesis, very large C-S-H particles (mean diameter of ~900 nm) were obtained.

The results suggest that the BNS superplasticizer controls the particle size of the C-S-H nanocomposites, and that higher BNS concentrations result in smaller particles. This effect was also observed when PCEs were applied in the synthesis of C-S-H-PCE seeds [10]. From those studies it was established that particles with mean diameters <100 nm work best as seeding materials and hardening accelerators.

Next, a potential accelerating effect was studied via heat flow calorimetry.

3.2. Heat flow calorimetry

When admixed to cement paste, all C-S-H-BNS nanocomposites produced an earlier and increased heat flow as compared to the neat cement paste. At first, the effect of 1.3 wt-% dosage of C-S-H-BNS 3%, C-S-H-BNS 5%, C-S-H-BNS 7% and C-S-H-BNS 10% were studied.

It was found that all C-S-H-BNS nanocomposites tested accelerate cement hydration significantly as compared to the reference samples holding only pristine C-S-H or no C-S-H (neat cement). As can be seen from Fig. 4, when C-S-H seeds (without BNS) are admixed to this cement, then the main peak of heat release is shifted to earlier times. However, this peak becomes much more pronounced when C-S-H-BNS nanocomposites are added, thus signifying even stronger promotion of C-S-H formation. Moreover, the total heat released over the first 40 hrs of hydration from the pastes holding the C-S-H-BNS precipitates is significantly higher than for the pristine C-S-H seeds or the neat cement only (Fig. 5)

which is consistent with results reported before for C-S-H-PCE [28].

Surprisingly, all C-S-H-BNS nanocomposites perform similarly and quite independent of the BNS concentration used in the synthesis. Only the nanocomposite prepared in the presence of 5% BNS appears to present a slight optimum in performance. This result suggests that average particle sizes of ≤ 130 nm are generally small enough to produce a strong seeding effect.

Fig. 6 displays the results from heat flow calorimetry when 2.0% bwoc of the nanocomposites were admixed. There, the offset of the silicate reaction as expressed by the main hydration peak occurs even much earlier than when 1.3% of the nanocomposites were dosed in, and the accumulated heat release is even higher than at the lower dosage (see Fig. 7), thus signifying that by employing different dosages of the nanocomposites, the early strength development of cement can be modulated in a controlled manner. A slightly different behavior was recorded at this dosage for C-S-H-BNS 10% as it produced a particularly strong peak which is commonly assigned to sulfate depletion [29]. This effect is also observed to a lesser extent for C-S-H-BNS 5% at 1.3% bwoc dosage (see Fig. 4). We attribute this to the introduction of excessive amounts of sodium sulfate which is present in every Na-BNS superplasticizer resulting from its manufacturing process [30]. Obviously, C-S-H-BNS 10% contains the highest amount of free Na_2SO_4 of all nanocomposites.

To verify these observations, mortar tests were conducted after 6–24 h of curing.

3.3. Mortar tests

In the following, the compressive strengths of mortar after different curing times and their spread flow values are presented and discussed. All specimens were prepared according to DIN EN 196-1 [27].

3.3.1. Early strength development in highly reactive OPC

The development of early compressive strength of mortars (6–24 h of curing) was assessed for all C-S-H-BNS nanocomposites

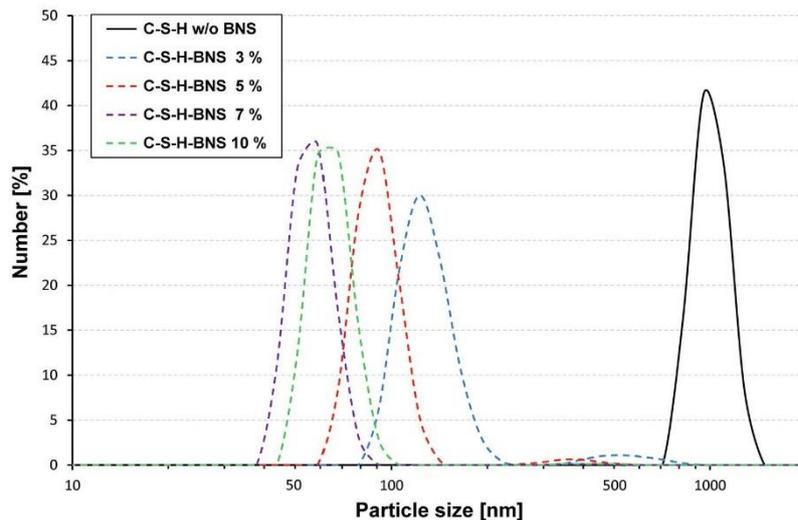


Fig. 3. Particle size distributions of C-S-H and C-S-H-BNS nanocomposites synthesized in 3; 5; 7; or 10 wt-% BNS solution after 24 h of ageing, measured via dynamic light scattering.

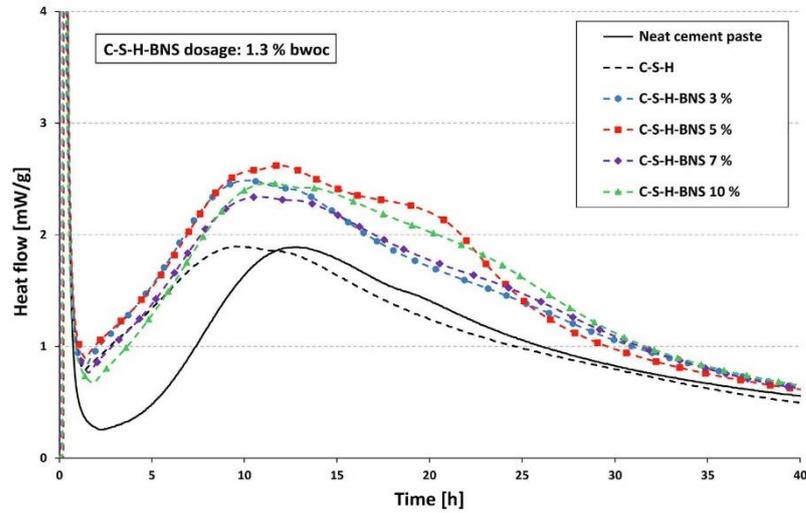


Fig. 4. Isothermal heat flow curves of neat cement paste (CEM I 42.5 R, w/c = 0.5), without and treated with 1.3% bwoc of C-S-H or different C-S-H-BNS nanocomposites.

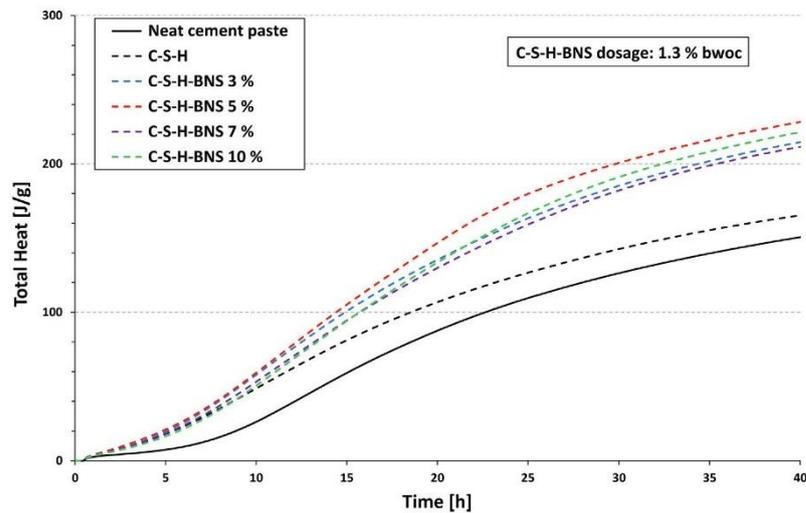


Fig. 5. Cumulative heat release from CEM I 42.5 R pastes (w/c = 0.5), without and treated with 1.3% bwoc of C-S-H seeds or different C-S-H-BNS nanocomposites.

dosed at 2.0% bwoc to the mortar. Here, a sample of the fast hydrating CEM I 52.5 R was used which allowed to capture strength data already after only 6 h of cement hydration.

At 2% addition, all nanocomposites substantially increased the compressive strength of mortar after 6 – 12 h of curing (Fig. 8). By percentage, the strength increase is most pronounced at very early times (~ +200% to 100% after 6–10 hrs) and then decreases to ~ +5% only after 24 hrs of curing. After 28 days of curing, all samples attain the same compressive strength of ~68 N/mm², thus signifying that the nanocomposites do not negatively impact final strength as is well-known from conventional accelerators. Furthermore, in accordance with previous results from heat flow calorimetry, all nanocomposites provide comparable strength increases,

and no sample sticks out considering the margin of error associated with these tests. It is interesting to note that, similar to C-S-H-PCE, the C-S-H-BNS seeding admixture achieves higher early strength values without decreasing the final (28 day) strength as is commonly observed from conventional hardening accelerators such as Ca(NO₃)₂ or sodium silicate [31,32].

To summarize, the results demonstrate that by admixing C-S-H-BNS nanocomposites to this cement, a gain of 2 h relative to its strength development can be achieved.

Next, additional strength tests employing a different, less reactive Portland cement (CEM I 42.5 R) were conducted involving 10–24 h of curing. The purpose of those experiments was to investigate the impact of different cement reactivities (finenesses) on

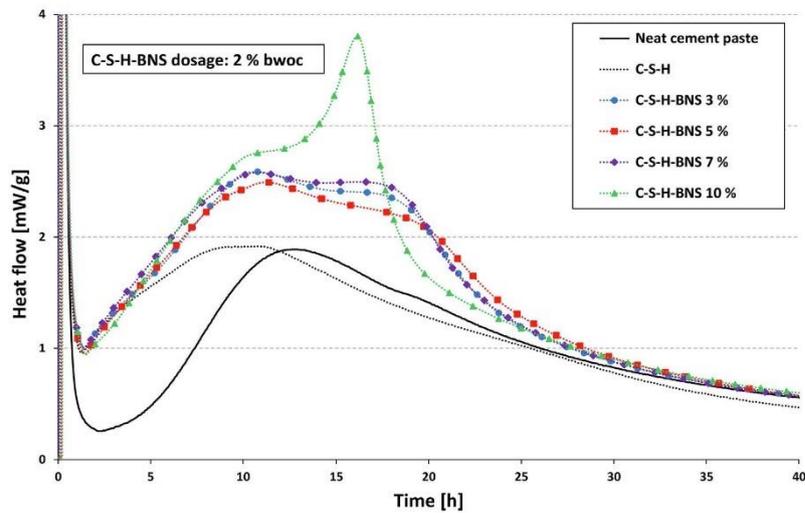


Fig. 6. Isothermal heat flow curves of neat cement paste (CEM I 42.5 R, w/c = 0.5), without and treated with 2.0% bwoc of C-S-H or different C-S-H-BNS nanocomposites.

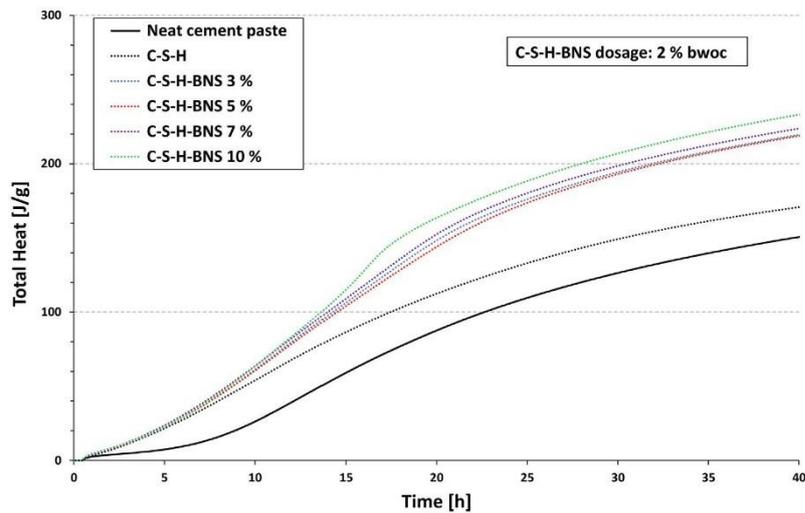


Fig. 7. Cumulative heat release from CEM I 42.5 R pastes (w/c = 0.5), without and treated with 2.0% bwoc of C-S-H seeds or different C-S-H-BNS nanocomposites.

the performance of C-S-H-BNS nanocomposites with respect to early strength development.

3.3.2. Early strength development in less reactive OPC

Here, the 10–24 h compressive strength of mortars was measured for all nanocomposites. In this test series, a relatively coarse CEM I 42.5 R sample was utilized because of its greater practical relevance as its use is significantly more widespread (especially in ready-mix concrete) than that of the CEM I 52.5 R sample studied in the previous section. The nanocomposites were admixed at dosages of 1.3% and 2.0% bwoc respectively.

Again and at both dosages, all nanocomposites increased the compressive strength values significantly (Figs. 9 and 10). However, at 1.3% addition to this less reactive cement the gain in compressive strength commenced later (after ~10 hrs vs. ~6 hrs for the CEM I 52.5 R) and was less pronounced (~+50% at 10–24 hrs). A similar overall trend was observed when 2.0% of the nanocomposites were dosed to this cement, albeit there the gain in compressive strength as compared to the neat cement was considerably higher (~+100% after 10–24 hrs of curing). These accelerating effects are comparable with those reported earlier for C-S-H-PCE, however at significantly higher C-S-H-BNS dosage (2.0% vs 0.35% bwoc) [10,28]. On the other hand, the much easier availability and lower

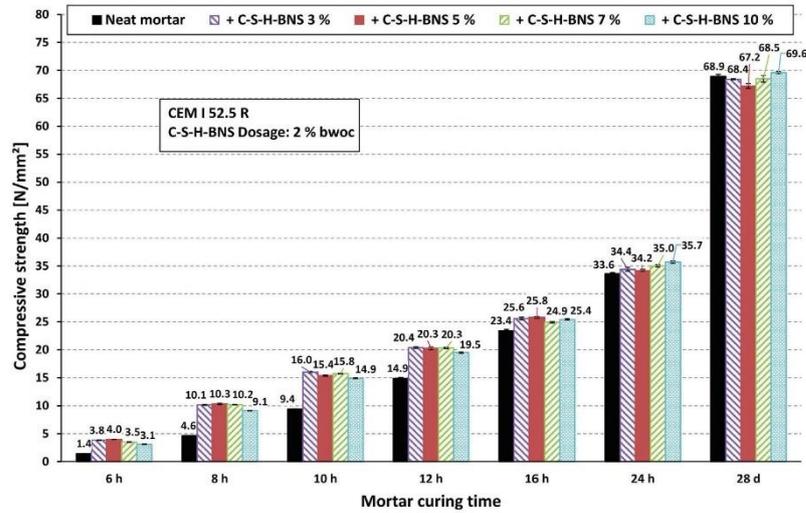


Fig. 8. Compressive strength of mortar samples (CEM I 52.5 R, w/c = 0.5), without and with different C-S-H-BNS nanocomposites admixed at 2.0% bwoc; curing times 6 hrs – 28 d.

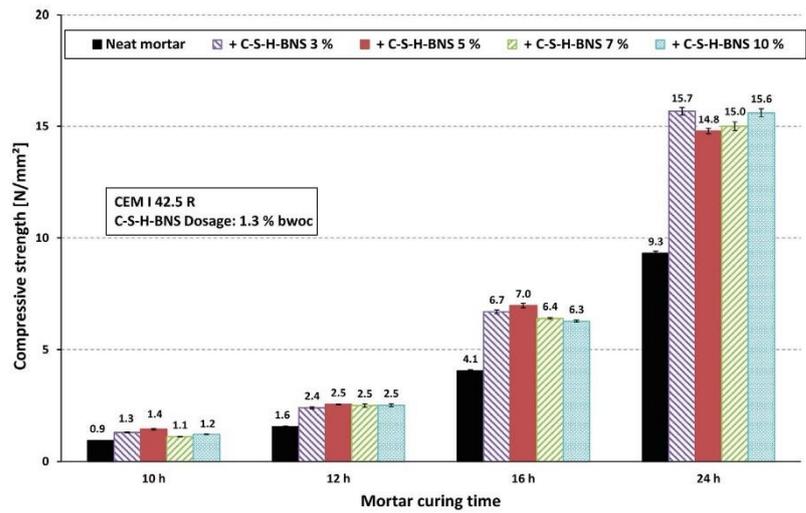


Fig. 9. Compressive strength of mortar samples (CEM I 42.5 R, w/c = 0.5), without and with C-S-H-BNS nanocomposites admixed at 1.3% bwoc; curing times 10–24 h.

cost of BNS versus the specialized PCE required for C-S-H-PCE needs to be considered.

To test the impact of the C-S-H-BNS nanocomposites on the workability (fluidity) of mortar, spread flow values were determined for all seeding materials at dosages of 1.3% and 2.0% bwoc, respectively.

3.3.3. Fluidity of mortars

All mortar spread flow values were captured using the CEM I 42.5 R sample (w/c = 0.5), and the results are displayed in Fig. 11.

There, a clear dependence of mortar workability on the amount of BNS used in the synthesis of the nanocomposite was found. At low BNS concentrations in the preparation of the seeds (3 or 5%),

mortar fluidity is slightly decreased, and the decrease becomes more pronounced at 2.0% addition to the cement. Whereas at higher BNS concentrations (7 or 10%), the nanocomposites start to disperse (=fluidize) the cement, and this is particularly noticeable for the nanocomposite exhibiting the highest BNS content (C-S-H-BNS 10%). In comparison, pristine C-S-H seeds prepared without BNS decrease mortar fluidity even stronger, and for example at 2.0% addition the mortar spread flow is decreased by more than 3 cm from 16 cm to 12.9 cm only.

For the C-S-H-BNS seeds this trend can be explained by the presence of different amounts of free, non-sorbed BNS in the nanocomposites. TOC analysis revealed that all nanocomposites contained free dissolved BNS, and this amount increased with

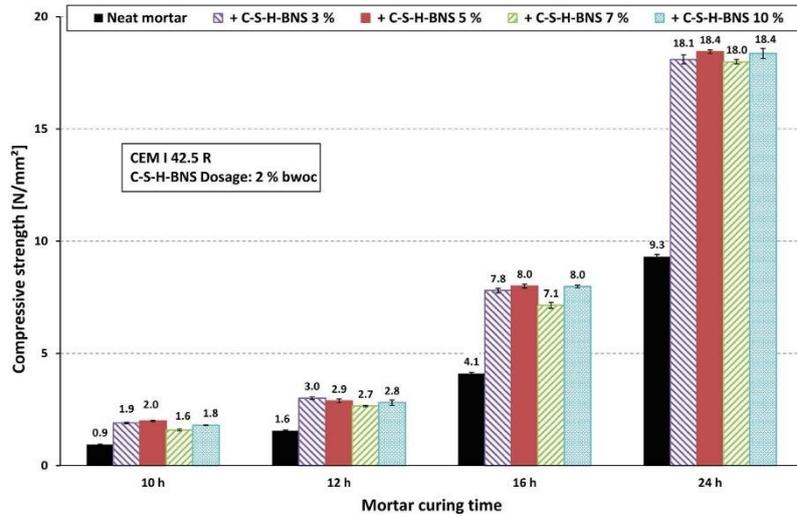


Fig. 10. Compressive strength of mortar samples (CEM I 42.5 R, w/c = 0.5), without and with C-S-H-BNS nanocomposites admixed at 2.0% bwoc; curing times 10–24 h.

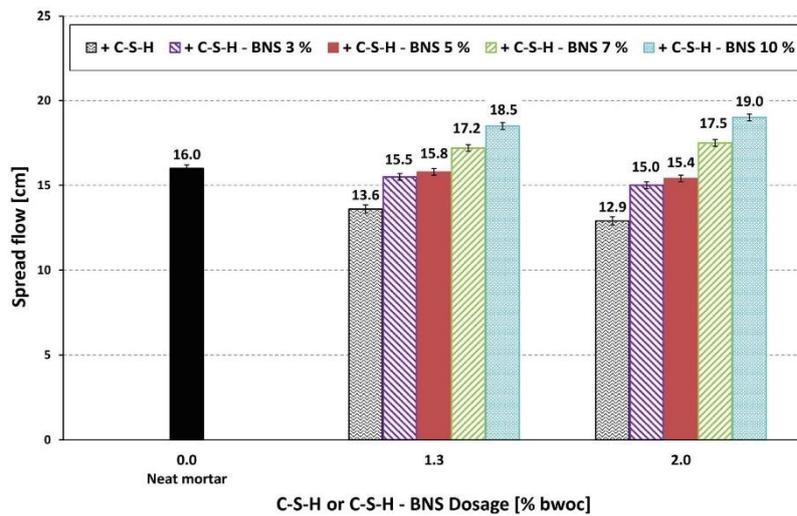


Fig. 11. Spread flow of fresh mortar samples (CEM I 42.5 R, w/c = 0.5), prepared without and with C-S-H or different C-S-H-BNS nanocomposites, admixed at 1.3% or 2.0% bwoc.

the BNS concentration used in the synthesis of the seeding material. According to the TOC results tabulated in Table 2, the amount of BNS which is sorbed by the nanocomposite decreases from 79% for C-S-H-BNS 3% to 53.5% for C-S-H-BNS 10%, thus indicating that at higher BNS concentrations in the preparation a major portion of the BNS does not interact with the C-S-H nanocomposite. Similar results have been reported for C-S-H-PCE where different pH values during synthesis caused significant differences in the sorbed amount of PCE by C-S-H [10]. As a result, C-S-H BNS 7% and C-S-H-BNS 10% exhibit both fluidizing and accelerating effects whereas C-S-H-BNS 3 and 5% slightly decrease

Table 2
Sorbed and non-sorbed amounts of BNS present in the C-S-H-BNS nanocomposite suspensions prepared at different BNS concentrations; values from TOC measurements.

BNS present in synthesis [wt.-%]	Concentration of non-sorbed BNS in supernatant [g/L]	BNS [%]	
		Sorbed by C-S-H	free dissolved
3.0	3.7	79.0	21.0
5.0	11.5	69.9	30.1
7.0	17.1	59.5	40.5
10.0	23.0	53.5	46.5

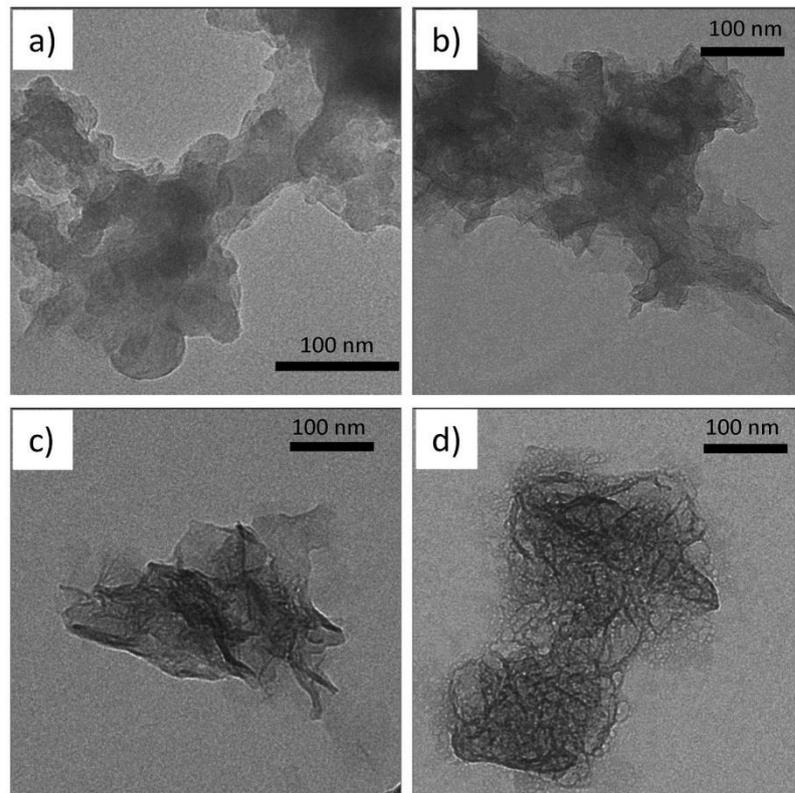


Fig. 12. TEM images of C-S-H-BNS 7%, directly after co-precipitation (a); and 45 min (b), 5 h (c) and 24 h (d) after preparation.

mortar workability. These behaviors signify that in C-S-H-BNS 7 and 10% significant amounts of non-sorbed BNS (17.1 and 23.0 g/L) are present which act as superplasticizers and induce fluidity to the mortar. As such, they counterbalance the increased water consumption at early ages caused by the nanocomposite which decreases fluidity. Whereas in the case of C-S-H-BNS 3 and 5%, much less free BNS is available, therefore the increased water demand caused by the rapid onset of cement hydration (see calorimetric results in Figs. 4 and 6) cannot be compensated by the relatively low concentration of BNS which is not attached to the C-S-H nanofoils. As a consequence, the spread flow decreases.

The results suggest that the rheological impact of the C-S-H-BNS seeding materials on mortar consistency easily can be modulated by the amount of BNS used in the synthesis without negative effects on its performance as seeding material. This behavior is comparable to that of C-S-H-PCE nanocomposites which also can be prepared to accommodate different impacts on the fluidity of the binder system [31].

In the following, the morphological development of the C-S-H-BNS nanocomposites was monitored with the goal to better understand their effectiveness as nucleation and seeding material.

3.4. Mechanism of nanocomposite formation

Transmission electron microscopic (TEM) images were taken at different ageing times to investigate the morphological development of the C-S-H-BNS nanocomposites. To this end, images were

captured directly after the synthesis (0 h) and 45 min, 5 h and 24 h after preparation. For all nanocomposites, the same mechanism of formation was observed, therefore in the following as a representative sample, only images from C-S-H-BNS 7% are presented and discussed.

It was observed that in the co-precipitation initially globular C-S-H particles are formed which gradually convert into nanofoils presenting the species which is ultimately responsible for the seeding and accelerating effect (Fig. 12). As such, the formation of the C-S-H-BNS nanocomposites follows a similar mechanism which has been established before for the C-S-H-PCE nanocomposites [21,33]. Moreover, the early C-S-H globuli are coated with a layer of BNS molecules adsorbed onto the initial droplets, as is illustrated in the detailed image exhibited in Fig. 13. Compared to C-S-H-PCE, the layer thickness of the adsorbed BNS as shown on TEM images is much less (~2 nm vs. 6–8 nm for PCE in C-S-H-PCE), because BNS presents a linear polymer without side chains which deposits flat onto the surface of the cementitious substances [21,34].

Additionally, the conversion time from globules to nanofoils was investigated. Interestingly, it was found that it is much shorter for C-S-H-BNS than for PCE-based nanocomposites. Apparently, BNS cannot stabilize the early C-S-H droplets as well as PCE because of the much thinner polymer layer. As a consequence of the faster conversion, larger foils exhibiting a decreased seeding effect are formed which explains why C-S-H-BNS composites require ~4 times higher dosages to achieve the same acceleration

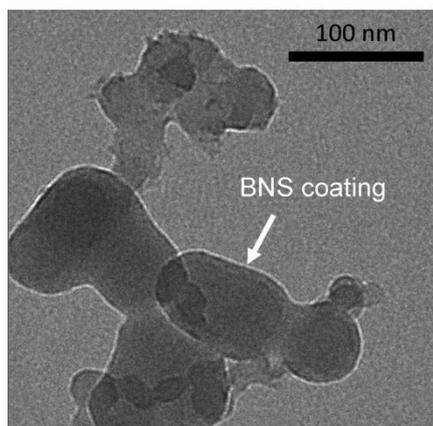


Fig. 13. HR-TEM image of C-S-H-BNS 7% globules exhibiting a BNS coating (image taken from particles directly after co-precipitation).

as compared to a PCE-based counterpart which however requires a highly specific PCE comb polymer exhibiting extremely long side chains [23]. For these C-S-H-PCE nanofibers a particle size (d_{50} value) of ~ 40 nm has been reported which is less than for the C-S-H-BNS nanocomposites reported here (see Fig. 3).

4. Conclusion

C-S-H-BNS nanocomposites were successfully synthesized from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 via co-precipitation in solutions holding different concentrations of BNS.

It was found that all nanocomposites present effective seeding materials and significantly accelerate the hydration of cement and mortar at early stages, as was demonstrated by earlier and increased heat flow and higher compressive strength values. As such, the effectiveness of the seeding materials which promote the growth of early C-S-H nuclei is demonstrated again as was found before for C-S-H-PCE nanocomposites. The seeding effect increases with increased dosages of the nanocomposites and this allows to modulate the gain sought in compressive strength. Furthermore, the accelerating effect is more pronounced in highly reactive, more fine cements (e.g. CEM I 52.5 R) as compared to coarser cements (e.g. CEM I 42.5 R). Interestingly, the gain in early strength achieved by C-S-H-BNS is not associated with a decrease of final (28 day) strength which is most common for conventional accelerators [32].

In addition to being a seeding material and hardening accelerator, the C-S-H-BNS nanocomposites also impact the fluidity of the mortar. The nanocomposites can either slightly reduce or increase the fluidity of the mortar, dependent on the amount of BNS used in the synthesis of the seeds. Hence, nanocomposites with different impact on mortar or concrete workability can be designed according to the needs in specific applications.

TEM images reveal that during the co-precipitation, at first C-S-H globuli exhibiting a BNS coating are formed which within ~ 24 h convert to bundles of nanofibers which provide the seeding and accelerating effect.

When compared with C-S-H-PCE nanocomposites synthesized under similar conditions, the C-S-H-BNS seeds require higher dosages to reach the same accelerating effect in the first 24 h of hydration. This is explained by the faster conversion of the C-S-

H-BNS globules to nanofibers, as was evidenced by TEM images. Apparently, a faster conversion results in fewer and larger fibers which are less effective as seeding material.

The significance of this work lies in that C-S-H-BNS nanocomposites can offer an alternative to the hitherto known PCE-based seeding materials, in particular where those highly specific PCE polymers required to achieve highly effective C-S-H-PCE nanocomposites are unavailable. Moreover, BNS presents a more economical superplasticizer than PCE.

The application of those seeding materials can greatly enhance the early strength development of environmentally friendly cements exhibiting a reduced CO_2 footprint. There, as clinker replacement often less reactive pozzolanic materials including fly ash, granulated blast furnace slag and – more recently – calcined clays are used [31,35]. Addition of seeding materials as those described here can lead to a more widespread use of “greener cements”.

CRedit authorship contribution statement

Matthias Theobald: Investigation, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Johann Plank:** Conceptualization, Investigation, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors want to thank Prof. S. Weinkauff and her team from the center of Electron Microscopy at TUM's Chemistry department for support in capturing the TEM images as well as Schwenk and HeidelbergCement companies for providing the cement samples. Also, the supply of the BNS superplasticizer by the Bozzetto Group is well acknowledged.

References

- [1] K. Scrivener, V. John, E. Gartner, Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low- CO_2 cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26.
- [2] E. Gartner, H. Hirao, A review of alternative approaches to the reduction of CO_2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 126–142.
- [3] H. Klee, E. Geraghty, The Cement Sustainability Initiative, in: FICEM Co-Processing Forum, Florida (USA) (2008).
- [4] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low- CO_2 ” cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498.
- [5] M. Juenger, R. Snellings, S. Bernal, Supplementary cementitious materials: New sources, characterization and performance insights, *Cem. Concr. Res.* 112 (2019) 257–273.
- [6] J. Plank, M. Ilg, The Role of Chemical Admixtures in the Formulation of Modern Advanced Concrete, in: W. Boshoff et al. (Eds.), 3rd International Conference on the Application of Superabsorbent Polymers (SAP) and Other New Admixtures Towards Smart Concrete, RILEM Bookseries 24 (2020) 143–157.
- [7] J. Thomas, H. Jennings, J. Chen, Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4327–4334.
- [8] R. Alizadeh, L. Raki, J. Makar, J. Beaudoin, I. Moudrakovski, Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7937.
- [9] L. Nicoleau, Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1339–1348.
- [10] V. Kanchanasorn, J. Plank, Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 102 (2017) 90–98.
- [11] M. Schönlein, J. Plank, 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 nanofibers, *Cem. Concr. Res.* 106 (2018) 33–39.

- [12] I. Richardson, The nature of the hydration products in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Compos.* 22 (2000) 97–113.
- [13] E. Rodriguez, I. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, J. Skibsted, Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates C-S-H synthesized by silica-lime reaction and by the controlled hydration of tricalcium silicate (C3S), *Adv. Appl. Ceram.* 114 (2015) 362–371.
- [14] I. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158.
- [15] F. Saito, Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, *Solid State Ionics* 101–103 (1997) 37–43.
- [16] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 63–72.
- [17] J. Plank, T. Echt, C-S-H-PCE Nanofibers: A New Generation of Accelerators for Oil Well Cement, in: *SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Texas (USA)* (2019) SPE-193639-MS.
- [18] C. Hesse, M. Bichler, A. Kraus, L. Nicoleau, T. Gädt, M. Winklbauer, Additive for Hydraulically Setting Masses, *EP 2 948 239 B1* (2014).
- [19] L. Nicoleau, New calcium silicate hydrate network, *Transp. Res. Rec.* 2142 (2010) 42–51.
- [20] J. Plank, M. Schönlein, V. Kanchanason, Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers, *J. Organomet. Chem.* 869 (2018) 227–232.
- [21] M. Theobald, V. Kanchanason, J. Plank, PCE-based Nanocomposites as Seeding Materials for Cement, in: *3rd International Conference on Polycarboxylate Superplasticizers, Munich (Germany), Conference proceedings* (2019) 169 – 180.
- [22] V. Kanchanason, J. Plank, CSH-PCE nanocomposites for enhancement of early strength of Portland cement, in: C. Shi, Y. Yao (Eds.), *14th ICCB, Beijing (China), Proceedings CD, Section 4: Admixtures* (2015).
- [23] V. Kanchanason, J. Plank, C-S-H Formation via Non-Classical Nucleation from an Amorphous Precursor and its Transformation to C-S-H Foils, in: 20. ibausil, *Bauhaus-Universität Weimar (Germany), Tagungsband 1* (2018) 113–120.
- [24] V. Kanchanason, J. Plank, C-S-H-PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement, in: 19th ibausil, *Bauhaus-Universität Weimar (Germany), Tagungsband 1* (2015) 756–766.
- [25] L. Nicoleau, T. Gädt, L. Chitu, G. Maier, O. Paris, Oriented aggregation of calcium silicate hydrate platelets by the use of comb-like copolymers, *Soft Matter* 9 (2013) 4864.
- [26] Y. Nakajima, T. Goto, K. Yamada, A practical model for the interactions between hydrating portland cements and poly-b-naphthalene sulfonate condensate superplasticizers, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 850–857.
- [27] DIN EN 196-1: 2016-11, *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2016*, Berlin (2016).
- [28] V. Kanchanason, J. Plank, Effectiveness of C-S-H-PCE nanocomposites possessing globular and foil-like morphology on early strength development of Portland cement, in: *2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials, Munich (Germany), GDCh-Monographie 50* (2016) 85–88.
- [29] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, A. Mohamed, Advances in understanding cement hydration mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105823.
- [30] J. Plank, *Bauchemie* in: K. Zilch (Ed.), *Handbuch für Bauingenieure* (2019) 1-57
- [31] V. Kanchanason, J. Plank, Effectiveness of a calcium silicate hydrate - Polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement, *Constr. Build. Mater.* 169 (2018) 20–27.
- [32] R. Myrdal, Accelerating admixtures for concrete: State of the art, *SINTEF Report SBF BK A07025* (2007).
- [33] J. Plank, M. Spörl, M. Schönlein, Untersuchungen zur Umwandlung von globulärem in folienartiges C-S-H während der Frühphase der C-S-H-Nukleation, in: *Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Weimar (Germany), GDCh Monographie 52* (2017) 72–75.
- [34] B.-G. Kim, S. Jiang, C. Jolicœur, P.-C. Aitcin, The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 887–893.
- [35] V. Kanchanason, J. Plank, Effect of calcium silicate hydrate - polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite as accelerating admixture on early strength enhancement of slag and calcined clay blended cements, *Cem. Concr. Res.* 119 (2019) 44–50.

5.3. Wirksamkeit verschiedener C-S-H-PC Nanokomposite in Portlandkompositement

Die folgende Publikation beschreibt die Synthese, Charakterisierung und Wirksamkeit drei verschiedener C-S-H-Polykondensat Nanokomposite, welche über Co-Präzipitation unter Verwendung verschiedener Konzentrationen von AFS, NSF oder MFS synthetisiert wurden. Über einen Zeitraum von 5 Tagen wurden die Partikelgrößen aller Nanokomposite über DLS Messungen sowie deren Kristallstrukturen über XRD Aufnahmen charakterisiert. Ferner wurde die morphologische Entwicklung aller Nanokomposite in diesem Zeitraum mittels TEM Aufnahmen verfolgt.

Zusätzlich wurde die beschleunigende Wirkung dieser Nanokomposite nach 24 h und 5 Tagen Lagerdauer über wärmekalorimetrische Messungen des Zementleims und Mörtelfestigkeitsprüfungen nach 8 – 24 h sowie 28 Tagen erfasst. Alle Messungen wurden mit einem CO₂-neutraleren Portlandkompositement (CEM II) durchgeführt.

Hierbei konnte klar gezeigt werden, dass die verringerte Frühfestigkeit des CEM II-basierten Mörtelsystems durch den Einsatz der C-S-H-PC Nanokomposite ausgeglichen werden kann. Erstaunlicherweise wurde hier festgestellt, dass der Einsatz der Nanokomposite zu einem leichten Rückgang der Endfestigkeit führt. Ein möglicher Hinweis auf die Ursache dieses Effekts liefern die unterschiedlichen Schichtabstände der C-S-H-Strukturen zwischen C-S-H-PCE und C-S-H-PC Keimen.

Durch die Verfolgung der morphologischen Entwicklung via TEM konnte gezeigt werden, dass die C-S-H-PC Nanokomposite, wie auch die C-S-H-PCE Keime, über einen nicht-klassischen Nukleationsmechanismus von globularen Hülle-Kern Partikeln zu Nanofolien heranwachsen.

Publikation #2

C–S–H–Polycondensate nanocomposites as effective seeding materials for Portland composite cements

M. Theobald, J. Plank

Cement and Concrete Composites 125, 2022, 104278



Contents lists available at ScienceDirect

Cement and Concrete Composites

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cemconcomp

C–S–H–Polycondensate nano composites as effective seeding materials for Portland composite cements

Matthias Theobald, Johann Plank*

Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München, 85 747, Garching b. München, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:
Acceleration
Calcium-silicate-hydrate (C–S–H)
Nanocomposite
Seeding material
Nucleation
Cement hydration

ABSTRACT

Preparation, properties and accelerating performance in a fly ash-limestone blended composite cement (CEM II) of three different C–S–H-polycondensate nano composites are presented. The nano composites were synthesized from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 via co-precipitation in different solutions of acetone-formaldehyde-sulfite, melamine-formaldehyde-sulfite or beta-naphthalenesulfonate-formaldehyde polycondensate superplasticizers. The resulting precipitates contain nano foils with diameters of <100 nm and present effective accelerators and seeding materials. Their formation occurs via a non-classical nucleation mechanism whereby as amorphous precursors initially formed globules gradually convert into the final C–S–H-polymer nano foils. Heat flow calorimetry and mortar compressive strength tests after 8–24 h demonstrate high effectiveness as seeding material and accelerator in the early stages of cement hydration, yet a slight decline in final (28 d) strength was observed. X-ray diffraction patterns reveal a slight difference between polycondensate and the well-established C–S–H-PCE seeds with respect to the interlayer distance in C–S–H. The polycondensate-based C–S–H seeds described here are attractive because of the universal availability of polycondensates, their attractive cost and the facile preparation method.

1. Introduction

The use of Portland composite cements is increasing world-wide in an endeavor to reduce CO_2 emissions while keeping cement quality and performance within industrial standards [1]. As approximately 850 kg of CO_2 are emitted per ton of clinker produced, the approach to blend clinker with supplementary cementitious materials (SCMs) like fly ash or ground granulated blast furnace slag (GGBFS) offers a great potential to reduce CO_2 emissions from cement manufacturing [2–5]. A more recent approach to solve this challenge includes the use of calcined clays as SCM [6]. Unfortunately, most SCMs decrease early strength as a result of their slow pozzolanic reaction in alkaline systems [5]. This kinetic peculiarity necessitates the use of accelerators which are particularly effective in such composite cements.

Conventional accelerators such as sodium metasilicate (Na_2SiO_3), calcium salts (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{SCN})_2$), sodium aluminate ($\text{Na}(\text{Al}(\text{OH})_4)$) or aluminum salts ($\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HCOO})$ or $\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4)$) strongly promote the early hydration of cement, however at the same time they also considerably reduce the final (28 d) strength which is highly undesirable [7]. This disadvantage can be avoided by using

calcium-silicate-hydrate based seeding materials or calcium-silicate-hydrate-polycarboxylate (C–S–H-PCE) nano composites which greatly promote the growth of C–S–H phases during the very early hydration stages and at the same time do not reduce final strength [8–12].

Generally, C–S–H presents the main hydration product from cement and causes the fabric to develop its well-known strength. The C–S–H formed in cement exhibits a relatively low crystallinity and the Ca/Si molar ratios vary between 1.6 and 1.9, depending on parameters such as the water-to-cement ratio [13,14]. Furthermore, outer product (O_p) C–S–H which develops on the surface of the cement grain and forms large needles with low crystallinity is distinguished from inner product (I_p) C–S–H which forms inside the cement particle and is characterized by higher crystallinity and density while it appears as very thin foils [15, 16].

Various C–S–H seeds are already used by the industry and are prepared by different methods including mechanochemical syntheses or sol-gel processes [17–19]. However, a significant disadvantage of these methods is the large size of the produced seeds which limits their effectiveness in regard to hydration acceleration as well as their shelf life [20]. More effective C–S–H seeds can be prepared via co-precipitation

* Corresponding author.

E-mail address: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de (J. Plank).<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104278>

Received 25 March 2021; Received in revised form 6 August 2021; Accepted 26 September 2021

Available online 12 October 2021

0958-9465/© 2021 Published by Elsevier Ltd.

Table 1
Phase composition, d_{50} and Blaine values for the cement sample used in this study.

Phase	CEM II/A-M(V-LL) 42.5 N [wt.-%]
C ₃ S	50.3
C ₂ S	18.4
C ₃ A, cubic	02.8
C ₃ A, orth.	03.3
C ₄ AF	10.1
Free CaO	00.6
Periclase	00.6
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O ^a	02.7
CaSO ₄ ·2H ₂ O ^a	<0.1
Anhydrite	01.9
Calcite	10.7
Quartz	00.9
Arcanite	<0.1
Dolomite	01.8
Total	100.0
d_{50} [μm]	8.87
Blaine value [cm ² /g]	4650

^a Determined by thermogravimetry.

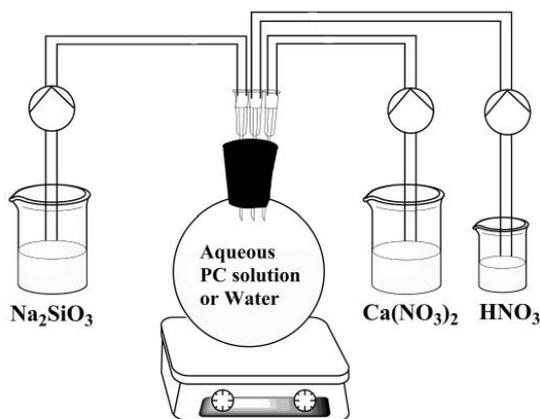


Fig. 1. Synthesis setup for the preparation of C-S-H and C-S-H-PC nano-composite seeds via co-precipitation.

from Ca(NO₃)₂ and Na₂SiO₃ in the presence of polycarboxylate (PCE) superplasticizers. These polymers limit the size of the seeds to the nanoscale, resulting in extremely small seeds with increased effectiveness [21–27]. In this synthesis process, globular precursors with diameters of ~50 nm are formed which over the course of 24 h convert into particularly small nanofoils ($l < 100$ nm) which present the actual seeds [12,25]. The drawback here is the need for a specifically designed PCE to gain optimal effectiveness. Very recently alternative seeds prepared from β -naphthalenesulfonate-formaldehyde (BNS) superplasticizer as a replacement for PCE have been introduced and were shown to also provide a promising accelerating effect in OPC [28].

This work was conducted with the aim to synthesize C-S-H nano-composites from structurally different polycondensate superplasticizers, to expand this concept from BNS to other common polycondensate dispersants. For this purpose, an acetone-formaldehyde-sulfite (AFS), a

melamine-formaldehyde-sulfite (PMS) as well as a β -naphthalenesulfonate-formaldehyde (BNS) polycondensate as reference were employed in the synthesis of the nano-composites and their properties and performances were compared. These products were characterized with respect to their particle size distribution, crystal structure and effectiveness as seeding material in CEM II/A-M(V-LL) composite cement-based pastes and mortars. To this end, heat flow calorimetric measurements as well as mortar compressive strength tests after curing periods of 8–24 h as well as 28 d were conducted. Finally, to elucidate the mechanism of formation, the morphological development of the nano-composites was observed via TEM analysis of the particles after different ageing times.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

The reagents used in the synthesis of the C-S-H-PC nano-composites were Na₂SiO₃·5H₂O (VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany) as well as Ca(NO₃)₂·4H₂O (PanReac AppliChem, Germany). In addition, 1 M HNO₃ (VWR Prolabo, Germany) was employed to adjust the pH value during the synthesis procedure.

Furthermore, three different commercial polycondensates (PC) were employed, an acetone-formaldehyde-sulfite (AFS) polycondensate (CFR-3 from BASF Trostberg, Germany), a melamine-formaldehyde-sulfite superplasticizer (PMS, Melment L10 from SKW Trostberg, Germany) as well as a sodium β -naphthalenesulfonate-formaldehyde polycondensate (Na-BNS, Flube OS 39 from Bozzetto Group, Filago, Italy). The AFS sample was a powder while the BNS and PMS samples presented aqueous solutions (solids content 40 wt.-%).

An industrial Portland Composite Cement CEM II-A/M(V-LL) 42.5 N supplied by Schwenk Zement, Allmendingen plant, Germany containing 9 wt.-% fly ash and 7 wt.-% limestone was employed in all experiments. This cement sample was chosen because of its reduced CO₂ footprint compared to OPC. Its phase composition was determined via Q-XRD including Rietveld refinement and additional thermogravimetric analysis of the calcium sulfate hydrates. Its specific surface area (Blaine method), median particle size (d_{50} value) as obtained via laser granulometry and phase composition are listed in Table 1. CEN standard sand with a composition described in DIN EN 196-1 was employed for all mortar tests.

2.2. Preparation of C-S-H and C-S-H-PC seeds

C-S-H and C-S-H-PC nano-composite seeds were synthesized by simultaneously feeding Na₂SiO₃ and Ca(NO₃)₂ solutions into an aqueous phase containing only water (C-S-H) or aqueous solutions of the polycondensates (C-S-H-PC). The Ca/Si molar ratio was fixed at 1.0 for all syntheses, based on earlier results from C-S-H-PCE [24]. The synthesis setup is displayed in Fig. 1 [11,23,29].

The synthesis followed the description published in [11] except that here, an AFS, PMS or Na-BNS solution was applied: 75 mL of 3; 5 or 7 wt.-% AFS/PMS/BNS solutions were prepared by diluting the commercial 40 wt.-% PMS/Na-BNS solutions or dissolving the solid AFS powder accordingly. Furthermore, 20.78 mL of a 42.6 wt.-% Ca(NO₃)₂ and 32.94 mL of a 20.0 wt.-% Na₂SiO₃ solution, each corresponding to 54 mmol of Ca²⁺ and SiO₃²⁻ respectively, were fed over 8 min into the stirred polycondensate solution while constantly monitoring and manually adjusting the pH value to 12.1 via addition of HNO₃. Once the addition of Ca(NO₃)₂ and Na₂SiO₃ is complete, the suspension is sealed and slightly stirred at 250 rpm for up to 5 d. The solid contents of the

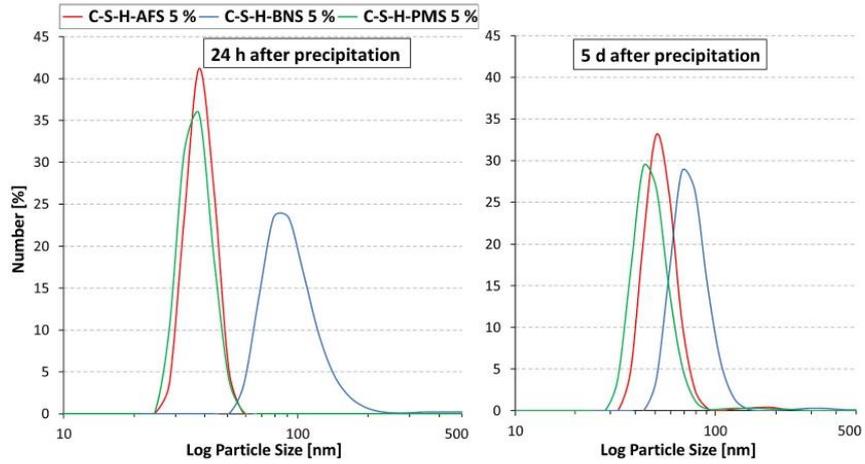


Fig. 2. Particle size distributions of C-S-H-AFS, C-S-H-BNS and C-S-H-PMS nanocomposites synthesized in 5 wt.-% polycondensate solutions after 24 h (left) or 5 d (right) of ageing, measured via dynamic light scattering.

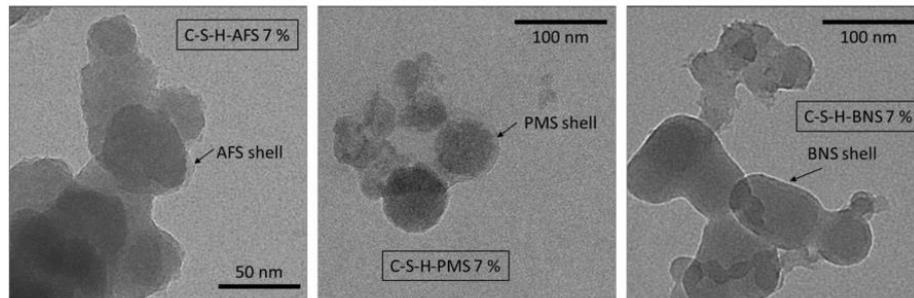


Fig. 3. TEM images of C-S-H-PC 7% co-precipitates taken directly after the synthesis (0 h); image of C-S-H-BNS 7% adapted from [28].

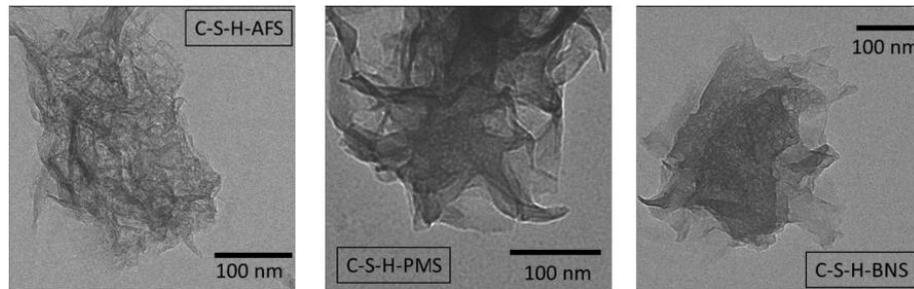


Fig. 4. TEM images of C-S-H-PC 7% nanocomposites, taken 24 h after completion of coprecipitation.

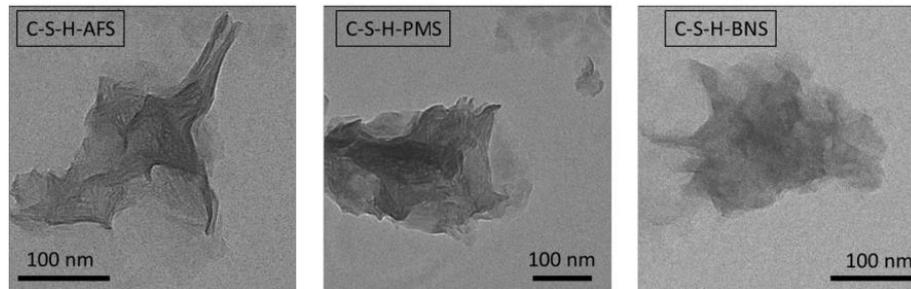


Fig. 5. TEM images of C-S-H-PC 7% nanocomposites taken after 5 d of storage.

produced light-brown (AFS, BNS) or white (PMS) nanocomposite suspensions range from 12 wt.-% (at 3% polycondensate concentration solution) to 15 wt.-% (at 7% PC). For reference, a suspension of pristine C-S-H was prepared by conducting the co-precipitation in water instead of a PC solution.

For TEM measurements, the first samples were taken immediately after the addition of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 has been finished (0 h). Further samples were pulled after 24 h as well as 5 d of ageing to track their morphological development over time. The samples employed in mortar testing and heat flow calorimetry were taken after 24 h or 5 d of stirring and used without further refinement.

2.3. Characterization methods

2.3.1. Particle size distribution

Dynamic light scattering (DLS) was used to determine the particle size distribution of all synthesized nanocomposites. The C-S-H-PC nanocomposite suspensions were diluted to a concentration of 0.1 g/L and dispersed for 10 min via ultrasound before measurements were taken on a Zetasizer Nano ZS (Malvern PANalytical, Germany). Each run included 14 tests and was repeated 3 times. The values given present the average calculated from all measurements.

2.3.2. Isothermal heat flow calorimetry

In order to investigate the accelerating and seeding effect of the C-S-H-PC nanocomposites, the heat of hydration released by cement pastes was recorded via isothermal heat flow calorimetry. Samples were prepared from 4.0 g CEM II, 2.0 g deionized water and 1.3%, 2.0% or 3.0% by weight of cement (bwoc) of the individual C-S-H-PC nanocomposites. The dosages given refer to the solids content of the nanocomposite suspensions. The samples were placed in a TAM Air (Thermometric, Järfälla, Sweden) calorimeter at 20 °C after being mixed on a vortex shaker for 2 min and measurements were taken over a time period of 24 h.

2.3.3. XRD analysis

Powder X-ray diffraction patterns were acquired for all C-S-H-PC nanocomposites as well as for the pristine C-S-H seeds. Suspensions of the respective seeds were taken 24 h or 5 d after completion of the synthesis and centrifuged for 10 min at 8500 rpm whereafter the supernatant was discarded. The remaining solid was freeze-dried and subsequently analyzed on a BRUKER AXS D8 diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) with *Bragg-Brentano* geometry working at 30 kV

acceleration voltage and 35 mA with $\text{Cu K}\alpha$ radiation covering the range between 3.0° and 60° 2 θ .

2.3.4. Transmission electron microscopy (TEM)

Overall morphological development of the C-S-H-BNS nanocomposites was tracked over time via TEM. Images were captured on a JEOL JEM 2011 (JEOL, Japan) microscope equipped with a LaB_6 cathode. All nanocomposite suspensions were diluted in isopropanol to prevent them from reacting further and thus to preserve them in their original state. These diluted samples were sonicated for 2 min before being dropped on a plasma surface-treated 300 Cu mesh with carbon support films (Quantifoil Micro Tools GmbH, Germany).

2.3.5. Mortar strength tests

Mortar tests were carried out according to DIN EN 196-1 to validate the accelerating effect of all C-S-H-PC nanocomposites in actual building materials [30]. A mortar sample comprised of 450 g CEM II as well as 1350 g CEN standard sand and was prepared according to the mixing protocol described in DIN EN 196-1 standard, with the nanocomposite being added to the mixing water. Nanocomposite dosages were either 1.3%, 2.0% or 3.0% bwoc, and the w/c ratio was 0.5 across all tests. Mortar spread flow values were measured on a spread shock table after 15 lifts at a frequency of 1 lift per second. After that, the mortar was filled into 40 × 40 × 160 mm steel molds over 2 min while being compacted on a vibrating table before being cured at 20 ± 1 °C and 90% relative humidity. For the 28 day strength tests, the mortar prisms were first cured for 24 h on air under the conditions described before, then were demolded and cured under water at 20 ± 1 °C till the end of the 28 d curing period. To all samples, one drop of defoamer (*Surfynol MD-20*, Air Products & Chemicals, Allentown, USA) was added during mixing to ensure comparable fresh mortar densities.

3. Results and discussion

3.1. Particle size analysis of C-S-H-PC nanocomposites

As a first step, the particle size distributions of all C-S-H-PC nanocomposites were determined after 24 h and 5 d of ageing respectively, because it has been established in literature that a small particle size presents a prerequisite for a strong seeding and thus accelerating effect [11]. In Fig. 2, the particle size distributions of the C-S-H-AFS/PMS/BNS nanocomposites synthesized in a 5 wt.-% polycondensate solution are shown as an example. It was found that the

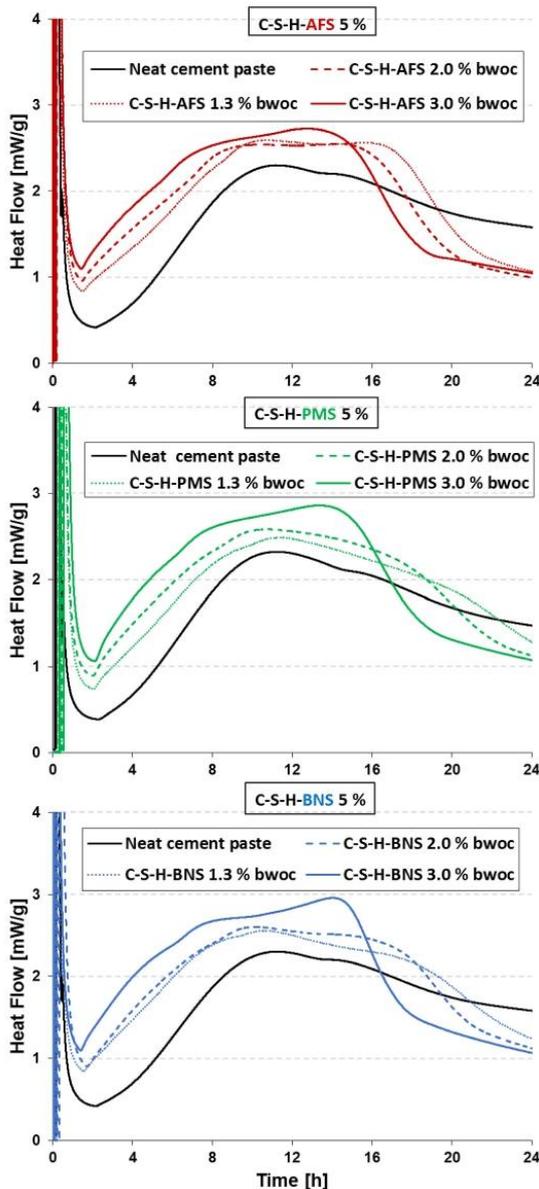


Fig. 6. Isothermal heat flow curves of neat cement pastes ($w/c = 0.5$), treated with 1.3%; 2.0% or 3.0% bwoc of C-S-H-AFS 5%, C-S-H-PMS 5% and C-S-H-BNS 5% respectively; neat cement paste as reference.

nanocomposites from AFS and PMS exhibited the smallest and almost identical average particle sizes of ~ 40 nm whereas the C-S-H-BNS produced distinctly larger particles of ~ 90 nm in average size. (Fig. 2). A similar trend was observed for the nanocomposites prepared at lower (3 wt.-%) or higher (7 wt.-%) polycondensate concentrations (curves shown in supporting information). Interestingly, after 5 d of ageing the particle size distribution of the C-S-H-BNS nanocomposite had decreased to ~ 70 nm in average size while those of the AFS and PMS nanocomposites had barely changed (Fig. 2).

The results instigate that AFS and PMS more effectively produce small nanocomposites as compared to BNS when used at the same concentrations. Furthermore, no increase in the particle sizes during storage up to 5 d was observed, thus suggesting reasonable shelf-life stability for these admixtures.

3.2. Mechanism of nanocomposite formation

In previous literature it has been established that the formation of PCE-based C-S-H nanocomposites occurs via an amorphous globular precursor exhibiting a layer of adsorbed PCE which then gradually converts to the C-S-H-PCE nanofoils which present the actual seeding material [12,25].

To probe into the mechanism underlying the formation of the C-S-H-polycondensate nanocomposites, transmission electron microscopy images were taken from the precipitates gained at PC concentrations of 7% as an example. Images were captured directly after the synthesis (0 h) as well as after 24 h and 5 d of ageing.

Immediately after completion of the coprecipitation, clearly globular particles are observed for all samples (Fig. 3) which is in full agreement with the formation reported before for the PCE-based seeding material [12,25]. Also here, a thin layer of polycondensate polymer appears to cover the globular particles. Interestingly and opposite to the PCE coated globules.

In the next step, conversion of the globules into nanofoils following a non-classical nucleation mechanism was tracked [29]. As is evidenced in Fig. 4, after 24 h all globular precursors had completely converted into distinct nanofoils with lengths l of ~ 50 – 100 nm and diameters d of ~ 2 – 5 nm. Those values for l are in good agreement with the results obtained via DLS measurements, as presented in the previous section 3.1 and Fig. 2. Apparently, such minute nanofoils should be able to provide a considerable seeding effect.

Finally, to probe into the stability of the C-S-H-PC foils with respect to their nanosize, additional TEM images were captured after 5 d of storage. As presented in Fig. 5, nanofoils of similar sizes as observed at 24 h are visible, thus confirming the shelf-life which has been indicated already before by DLS measurements (see Fig. 2). This result is interesting because for thermodynamic reasons (volume energy > surface energy), nanoparticles usually exhibit a strong tendency to coalesce into larger particles (so-called *Ostwald* ripening unless stabilized by specific surface modifications [29,31]). The fact that this process does not occur here again suggests that the nanofoils are stabilized by a layer of adsorbed PC polymer.

As a next step, the potential accelerating effect was investigated via heat flow calorimetry.

3.3. Heat flow calorimetry

When added to cement paste, all C-S-H-PC nanocomposites caused

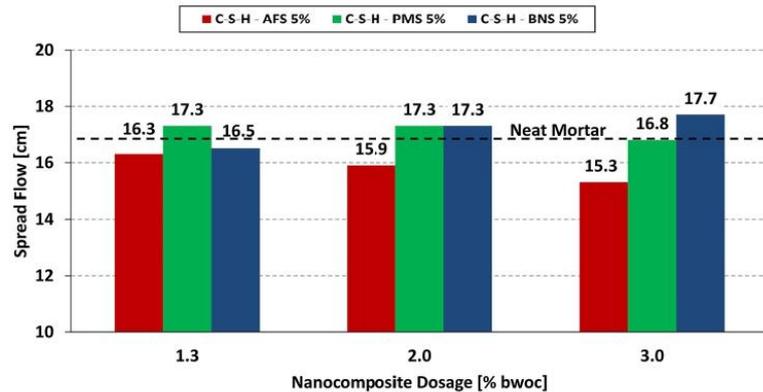


Fig. 7. Spread flow values of mortars holding 1.3–3.0% of individual C-S-H-PC 5% nanocomposites; neat mortar as reference (spread flow = 16.8 cm).

an earlier and increased heat flow in comparison to the neat cement paste as reference. The effects of different dosages (1.3–3.0%) of C-S-H-AFS/PMS/BNS 5% nanocomposites are displayed in the following Fig. 6. Again, the samples prepared from 5% PC solutions are displayed and discussed as a representative example with similar trends observed for the nanocomposites prepared at 3% or 7% PC concentrations (curves not shown here).

According to Fig. 6 all C-S-H-PC nanocomposites dramatically accelerate cement hydration which is demonstrated by an increased heat flow as well as a shift of the peak of maximum heat release to earlier times. Additionally, the seeding effect is also evident from a significantly decreased dormant period (from ~3 h to 1–2 h after mixing). Moreover, increased nanocomposite dosage consistently results in an increased accelerating effect.

Differences between the nanocomposites become apparent in the heat released after 12–16 h of hydration. This second maximum in heat release is generally attributed to sulfate depletion which does not contribute to the strength [32]. At 5% PC concentration, for C-S-H-BNS and C-S-H-PMS these peaks appear relatively stronger as compared to C-S-H-AFS. We attribute this difference to the presence of sodium sulfate in Na-BNS and PMS superplasticizers while AFS is essentially free of sulfate [33].

To verify the calorimetric observations, mortar tests were conducted after 8–24 h of curing.

3.4. Mortar tests

In the following section, initial spread flow values of mortars and their compressive strengths after different curing times are presented. Furthermore, the influence of the PC concentration during the C-S-H-PC synthesis, the dosage and ageing of the nanocomposites on their accelerating performance are discussed in detail.

3.4.1. Fluidity of mortars

The spread flow values of mortars holding 1.3–3.0% bwoc of each nanocomposite prepared at 5% PC concentration are displayed in Fig. 7. It was found that all nanocomposites produce relatively minor effects on mortar fluidity. C-S-H-AFS reveals a slight tendency to decrease mortar

consistency whereas the nanocomposites from PMS and BNS slightly improve workability, presumably because of the presence of more polycarboxylate which is not sufficiently bound to the nanocomposite. This assumption is supported by the observation that the fluidizing effect increases with the dosage of these nanocomposites. Hence, nanocomposites prepared at 5 wt.-% concentration of PC present single effect admixtures, i.e. they only provide acceleration and do not noticeably influence workability. This differentiates them from C-S-H-PCE nanocomposites which always impart higher fluidity to mortar and thus present dual effect admixtures [24].

3.4.2. Influence of concentration on accelerating effect

In order to probe into the accelerating performance of the nanocomposites, the 16 h compressive strength values of mortars admixed with 2.0% bwoc of the individual nanocomposites prepared from 3; 5 and 7% PC are compared, and the experimental results are displayed in Fig. 8.

First, it was found that the nanocomposites prepared at the lowest PC concentration of 3% increase the strength gained from this CEM II sample after 16 h of curing by at least 90%, thus signifying a strong accelerating effect produced by the nanocomposites. Interestingly, when higher PC concentrations were present during the synthesis, the accelerating effectiveness of the BNS nanocomposite decreases slightly (~10%) and that of the AFS seeds more pronounced (~25%) whereas that from PMS remains constant and is not affected by the PC concentration (Fig. 8). We attribute this observation to the well-established effects of these superplasticizers from which it is known that AFS and BNS can slightly reduce cement strength because of air entrainment while PMS either has no or even a minor increasing effect [33].

3.4.3. Impact of nanocomposite dosage

As presented in section 3.3 via heat flow calorimetry, increased nanocomposite dosages resulted in an increased heat release from the CEM II paste which suggests increasing accelerating performance. To verify this effect in actual mortar systems, nanocomposites prepared at 5% PC concentration were admixed at 1.3; 2.0 and 3.0% bwoc to CEM II, and the compressive strength values achieved after 16 h of curing were recorded. The results are exhibited in Fig. 9.

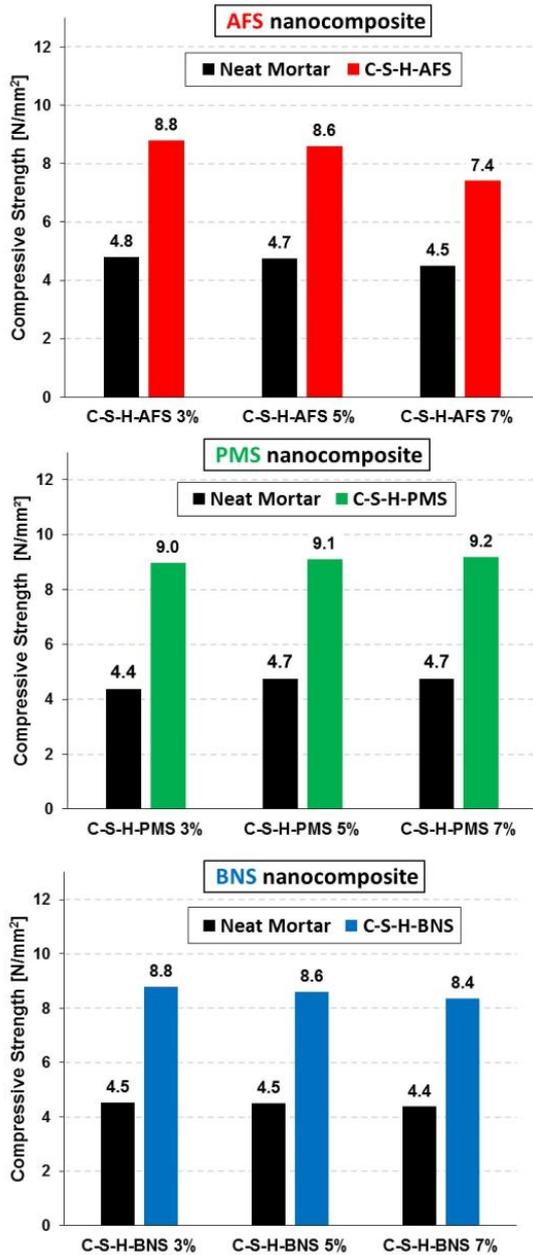


Fig. 8. Compressive strengths of CEM II mortars admixed with 2% bwoc of different C-S-H-PC nanocomposites after 16 h curing time; non-treated mortar as reference.

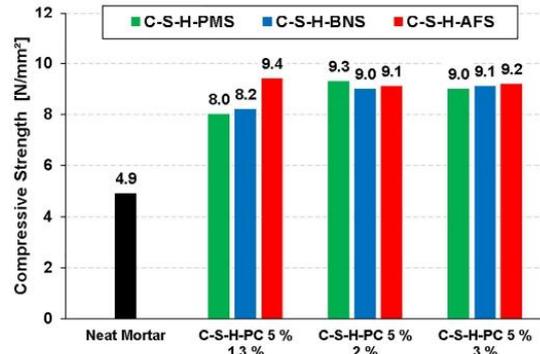


Fig. 9. Compressive strengths of CEM II mortars admixed with different dosages of the C-S-H-PC 5% nanocomposites after 16 h curing time; non-treated mortar as reference.

Most interestingly, the AFS nanocomposite achieves its maximum accelerating efficiency already at a dosage of 1.3% while its PMS and BNS counterparts achieve their maximal effect at 2.0% addition, with an even higher dosage (3.0%) showing no further improvement.

The results signify that with respect to dosage effectiveness, the AFS nanocomposite outperforms those based on PMS or BNS superplasticizers.

3.4.4. Effect of nanocomposite ageing

As was shown in section 3.2 via DLS, nanocomposites which were stored 5 d had changed their particle sizes just marginally. This allowed to conclude that their seeding effectiveness might not change over time. To prove this, the 16 h compressive strengths of mortars admixed with 2% of the 5 d stored nanocomposites were compared with those of fresh (24 h) seeds. According to Fig. 10 the accelerating effect of the nanocomposites does not drop after ageing for 5 d. To the contrary, for C-S-H-AFS and C-S-H-PMS even slightly higher (5–10%) compressive strength values were recorded than for the fresh nanocomposites while the BNS-based seeding material did not reveal any change as a consequence of ageing. It can be concluded that the C-S-H-PC nanocomposites possess reasonable shelf life and do not lose their effectiveness resulting from Ostwald ripening.

3.4.5. Impact on final strength

As has been presented in the introduction part, common accelerators enhance early strength, but significantly (by up to ~60%) reduce final strength which is highly unwanted. To elucidate the behavior of the nanocomposites synthesized here, their time-dependent impact on mortar strength development was monitored over 8–24 h and after 28 days.

As can be seen from Fig. 11, in this CEM II cement their accelerating effect first shows after 10 h of curing, becomes most pronounced after 16 h of curing and then gradually diminishes. It also becomes evident that AFS instigates a particularly strong effect at earlier curing times whereas PMS exhibits advantages after 16 h and 24 h of curing, respectively.

To summarize, all nanocomposites provide strength increases of roughly 100% after 10; 12 and 16 h of curing and ~35% after 1 d, with slight variations between individual PC samples. These gains in compressive strength are impressive considering the slow hydration

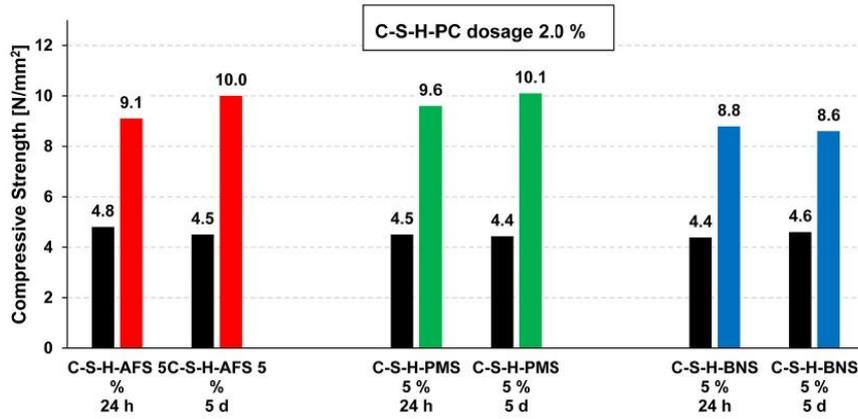


Fig. 10. Compressive strengths of mortars admixed with 2% of individual C-S-H-PC 5% nanocomposites stored for 1 d or 5 d, after 16 h curing time; non treated mortar as reference.

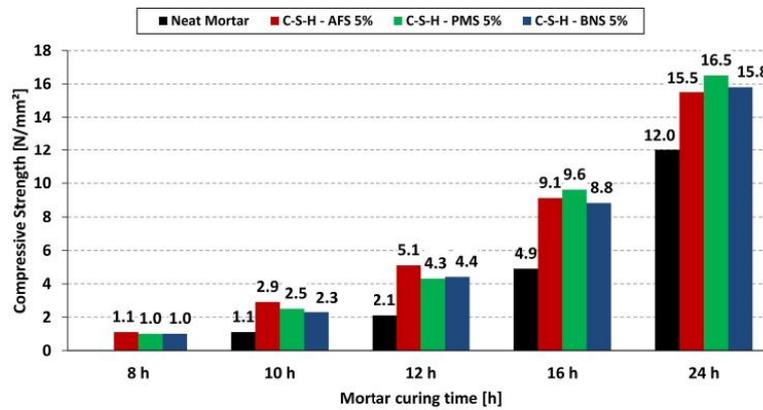


Fig. 11. Compressive strength development of mortars admixed with 2% bwoc of different C-S-H-PC 5% nanocomposites, recorded after curing times from 8 to 24 h.

kinetics of the CEM II sample tested here.

As a last, the values for compressive strength achieved after a curing time of 28 d were determined (Fig. 12). There, it becomes obvious that these nanocomposites slightly decrease final strength by ~9%. This effect is least for the AFS seeding material and most pronounced for C-S-H-BNS. One possible explanation for this effect is the presence of additional Na⁺-ions released from NaNO₃ which presents a by-product of the C-S-H-PC synthesis. While this decrease is undesirable, it is however far from the extremely strong reduction encountered from common accelerators which can be up to 60%. It is noteworthy here that C-S-H-PCE nanocomposites have not shown such decrease in 28 d strength which is obviously more preferable [22].

3.5. XRD analysis of C-S-H-PC nanocomposites

Finally, the question arises why PC-based nanocomposites generally require substantially higher dosages (3–5 times, depending on cement and targeted effect) than their PCE-based counterparts to achieve comparable early strength increases. A comparison of particle sizes did not reveal any noticeable difference as has been documented before for C-S-H-PCE nanocomposites [11]. Hence, a different factor appears to come into play here which has not yet been identified.

To this end, XRD diagrams were developed for all C-S-H-PC nanocomposites, a C-S-H-PCE from previous work [22] and from pristine C-S-H. The results are displayed in Fig. 13. As can be seen there, the diffractograms of the polycondensate-based seeds are almost identical and quite similar to that of pristine C-S-H except that the amorphous peak at 2-9° 2θ is slightly shifted to lower angles, thus suggesting a

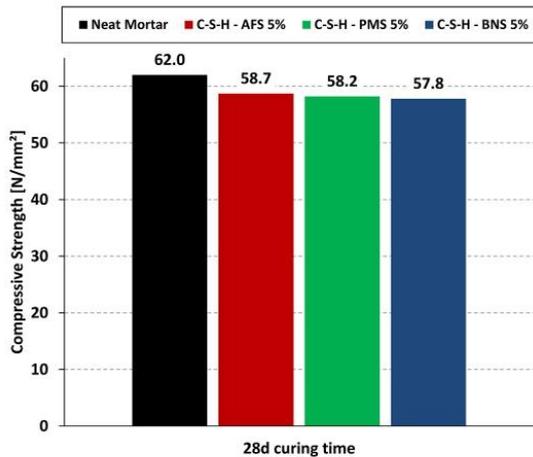


Fig. 12. 28 d compressive strength values of mortars admixed with 2% bwoc of individual C-S-H-PC 5% nanocomposites.

larger interlayer distance within the C-S-H structure [34]. However, the PCE-based nanocomposite clearly produces the amorphous peak at lower 2θ angles and at higher intensity as compared to the PC nanocomposites which indicates some difference in the interlayer distance of those two types of seeding materials.

At this time, it only can be speculated about the reason behind those differences in interlayer distance. A potential explanation is intercalation of the PCE polymers in between individual C-S-H layers. As PCEs present more bulky molecules than PCs this effect could clearly lead to different interlayer distances.

It should be noted here that the XRD patterns of C-S-H-PC nanocomposites stored for 5 d showed no differences (diagrams not shown

here) when compared to the samples here investigated 24 h after preparation.

4. Conclusion

Our study demonstrates that highly effective C-S-H seeds can be prepared via a facile synthesis employing polycondensate superplasticizers such as AFS, PMS or BNS instead of the hitherto known route utilizing polycarboxylate (PCE) polymers. The seeds are obtained by simple co-precipitation of Ca(NO₃)₂ and Na₂SiO₃ in solutions of the polycondensates. The resulting nanocomposites present effective seeding materials and drastically boost the early strength development of cements. For the CEM II/A-M(V-LL) fly ash and limestone blended cement studied here, increases of between 50 and 100% in compressive strength were recorded.

TEM imaging revealed a non-classical nucleation mechanism for the C-S-H-PC nanofoils to occur from PC coated globules initially formed in the coprecipitation which gradually convert into nanofoils of <100 nm in length, as suggested by DLS measurements. Heat flow calorimetric as well as compressive strength results from mortar confirm a significant acceleration of cement hydration, with optimal effectiveness for the AFS-based seeds. All C-S-H-PC nanocomposites do not affect mortar fluidity significantly. Unexpectedly, the C-S-H-PC seeds reduce final (28 d) strength which has not been observed for their PCE-based counterparts. XRD analysis suggests that both PC as well as PCE are intercalated between individual C-S-H layers, although differences in the microstructure seem to exist which were not investigated further.

To summarize, polycondensates appear to present a viable alternative to polycarboxylate superplasticizers for the preparation of highly effective seeding materials which can boost the early strength development of OPC and composite cements. Their disadvantage of considerably higher nanocomposite dosage is however compensated by their lower unit cost and their universal availability which is not the case for the specifically composed PCE polymers which only can provide such superior effect. As the industry is migrating more and more from OPC to less reactive composite cements (e.g. incorporation of calcined clays),

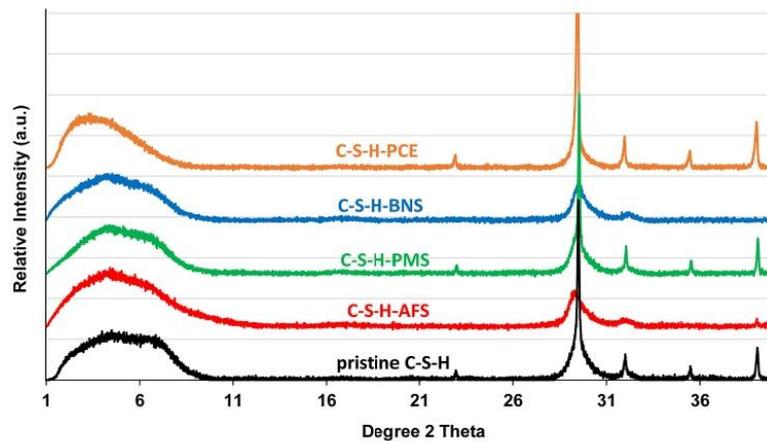


Fig. 13. X-Ray diffraction patterns for pristine C-S-H seeds, C-S-H-PC and C-S-H-PCE nanocomposites recorded for samples obtained 24 h after the end of coprecipitation.

availability of a potent accelerator which is especially effective in the very first hours of cement hydration is highly desirable.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank Prof. S. Weinkauff (TUM) from the Center of Electron Microscopy for capturing the TEM images, as well as Schwenk company for providing the cement sample. Also, the supply of BNS superplasticizer by Bozzetto Group is acknowledged.

References

- [1] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cement Concr. Res.* 114 (2018) 27–39.
- [2] E. Gartner, H. Hirao, A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cement Concr. Res.* 78 (2015) 126–142.
- [3] H. Klee, E. Geraghty, The Cement Sustainability Initiative, FICEM Co-Processing Forum, Florida (USA), 2008.
- [4] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, *Cement Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498.
- [5] M. Juenger, R. Snellings, S. Bernal, Supplementary cementitious materials: new sources, characterization and performance insights, *Cement Concr. Res.* 112 (2019) 257–273.
- [6] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity, Calcined clay limestone cements (LC²), *Cement and Concrete Research* 114 (2018) 49–56.
- [7] J. Plank, M. Ilg, The role of chemical admixtures in the formulation of modern advanced concrete, in: W. Boshoff, et al. (Eds.), 3rd International Conference on the Application of Superabsorbent Polymers (SAP) and Other New Admixtures towards Smart Concrete, RILEM Bookseries, 24, 2020, pp. 143–157.
- [8] J. Thomas, H. Jennings, J. Chen, Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4327–4334.
- [9] R. Alizadeh, L. Raki, J. Makar, J. Beaudoin, I. Moudrakovski, Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7937.
- [10] L. Nicoleau, Accelerated growth of calcium silicate hydrates: experiments and simulations, *Cement Concr. Res.* 41 (2011) 1339–1348.
- [11] V. Kanchanasorn, J. Plank, Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement, *Cement Concr. Res.* 102 (2017) 90–98.
- [12] M. Schönlein, J. Plank, 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 nanofibers, *Cement Concr. Res.* 106 (2018) 33–39.
- [13] I. Richardson, The nature of the hydration products in hardened cement pastes, *Cement Concr. Compos.* 22 (2000) 97–113.
- [14] E. Rodriguez, I. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, J. Skibsted, Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesized by silica-lime reaction and by the controlled hydration of tricalcium silicate (C₃S), *Advances in Applied Ceramics* 114 (2015) 362–371.
- [15] I. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cement Concr. Res.* 38 (2008) 137–158.
- [16] L. Zhang, K. Yamauchi, Z. Li, X. Zhang, H. Ma, S. Ge, Novel understanding of calcium silicate hydrate from dilute hydration, *Cement Concr. Res.* 99 (2017) 95–105.
- [17] F. Saito, Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, *Solid State Ionics* 101–103 (1997) 37–43.
- [18] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 63–72.
- [19] J. Plank, T. Echt, C-S-H-PCE nanofibers: a new generation of accelerators for oil well cement, in: SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Texas (USA), 2019. SPE-193639-MS.
- [20] L. Black, K. Garbev, I. Gee, Surface carbonation of synthetic C-S-H samples: a comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy, *Cement Concr. Res.* 38 (2008) 745–750.
- [21] C. Hesse, M. Bichler, A. Kraus, L. Nicoleau, T. Gädt, M. Winklbauer, Additive for Hydraulically Setting Masses, 2014. EP 2 948 239 B1.
- [22] V. Kanchanasorn, J. Plank, CSH-PCE nanocomposites for enhancement of early strength of Portland cement, in: C. Shi, Y. Yao (Eds.), 14th ICCG, Beijing (China), Proceedings CD, 4, Admixtures, Section, 2015.
- [23] V. Kanchanasorn, J. Plank, C-S-H formation via non-classical nucleation from an amorphous precursor and its transformation to C-S-H foils, in: 20. Ibausil, Bauhaus-Universität Weimar (Germany), Tagungsband, 1, 2018, pp. 113–120.
- [24] V. Kanchanasorn, J. Plank, C-S-H-PCE nanocomposites for enhancement of early strength of cement, in: 19th Ibausil, Bauhaus-Universität Weimar (Germany), Tagungsband, 1, 2015, pp. 756–766.
- [25] J. Plank, M. Schönlein, V. Kanchanasorn, Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers, *J. Organomet. Chem.* 869 (2018) 227–232.
- [26] M. Theobald, V. Kanchanasorn, J. Plank, PCE-based nanocomposites as seeding materials for cement, in: 3rd International Conference on Polycarboxylate Superplasticizers, Munich (Germany), Conference Proceedings, 2019, pp. 169–180.
- [27] L. Nicoleau, T. Gädt, L. Chiu, G. Maier, O. Paris, Oriented aggregation of calcium silicate hydrate platelets by the use of comb-like copolymers, *Soft Matter* 9 (2013) 4864.
- [28] M. Theobald, J. Plank, β -Naphthalene sulfonate formaldehyde - based nanocomposites as new seeding materials for Portland cement, *Construct. Build. Mater.* 264 (2020) 120240.
- [29] J. de Yoreo, More than one pathway, *Nat. Mater.* 12 (2013) 284–285.
- [30] DIN EN 196-1: 2016-11, Methods of Testing Cement - Part 1: Determination of Strength, DIN, 2016.
- [31] P. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys.* 38 (1985) 231–252.
- [32] E. Bérédier, A. Muller, K. Scrivener, Effect of sulfate on C-S-H at early age, *Cement Concr. Res.* 138 (2020) 106248.
- [33] J. Plank, *Bauchemie*, in: K. Zilch (Ed.), *Handbuch für Bauingenieure*, 2019, pp. 1–57.
- [34] J. Beaudoin, H. Dramé, L. Raki, R. Alizadeh, Formation and properties of C-S-H-PEG nano-structures, *Mater. Struct.* 42 (2009) 1003–1014.

5.4. Synthese, Charakterisierung und Wirkung von C-S-H-PCE Nanokompositen

In der folgenden Publikation #3 sind die Ergebnisse der Synthese, Charakterisierung sowie der beschleunigenden Wirkung von C-S-H-PCE-Nanokompositen dargestellt. Der Fokus liegt hier auf dem Unterschied zwischen reinen C-S-H-Kristallkeimen und C-S-H-PCE-Nanokompositen sowie der Anwendung von C-S-H-PCE in OPC.

Die morphologische Entwicklung von reinem C-S-H folgt auch einem nicht-klassischen Nukleationsmechanismus, jedoch wachsen die tröpfchenförmigen Precursoren deutlich schneller zu Folien heran als die mit PCE umhüllten Nanokomposite. In Abwesenheit von PCE entstehen somit deutlich größere Partikel, welche eine geringere Reaktionsoberfläche und dadurch eine geringere Beschleunigungswirkung aufweisen. Die Versuche zeigen zudem, dass die vollständige Wirkung von C-S-H-PCE-Nanokompositen erst 24 h nach Abschluss der Synthese erreicht wird, was den Unterschied in der morphologischen Entwicklung erneut unterstreicht.

In CEM I-basierten Systemen zeigen die C-S-H-PCE-Nanokomposite bereits bei geringen Dosierungen erhebliche Beschleunigungen in den ersten 16 h der Zementhydratation, wie über Mörtelfestigkeitsprüfungen gezeigt wurde.

Publikation #3

PCE-based Nanocomposites as Seeding Materials for Cement

M. Theobald, V. Kanchanason, J. Plank

3rd International Conference on Polycarboxylate Superplasticizers (PCE 2019), September
24 – 25 2019, Munich (Germany), Conference proceedings, p. 169 – 180

PCE-based Nanocomposites as Seeding Materials for Cement

M. Theobald, V. Kanchanason and J. Plank
Technische Universität München, Munich, Germany

Abstract

The influence of an isoprenyl oxy poly(ethylene glycol) (IPEG) based PCE on the nucleation and crystallization of C-S-H precipitated from aqueous solutions of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 was investigated. It was found that in the absence of IPEG-PCE, globular nanoparticles of C-S-H with a diameter of ~50 nm are formed. Subsequently, within an hour the globules convert to C-S-H nanofoils with ~150 nm length following a non-classical nucleation mechanism. In the presence of the PCE, the initial globules show a core-shell structure whereby a layer, presumably PCE polymer, coats the C-S-H core. The shell around the C-S-H globules delays the conversion to the nanofoils for several hours and leads to significantly smaller foils and a superior seeding material in cement. Finally, effectiveness of the synthesized IPEG PCE-based C-S-H nanocomposite on the early strength development of OPC was probed on mortar samples.

Introduction

The nucleation and crystallization of inorganic minerals is described by two theories. The first, classical nucleation theory is based on the formation and growth of nuclei [1]. The second, non-classical nucleation concept presents that the morphology of the precritical clusters can differ significantly from that of the final bulk crystal [2, 3]. Calcium silicate hydrate (C-S-H) is well-known as the main hydration product of ordinary Portland cement. C-S-H presents ~ 60 % of hardened cement and results from the hydration of the tricalcium oxy silicate (C_3S) and dicalcium silicate (C_2S) phases via dissolution-precipitation steps [4]. It presents the binding phase and is also responsible for the strength properties and durability of hardened cement. Generally, C-S-H exhibits low crystallinity and typically a Ca/Si molar ratio of ~ 1.6 in concrete [5]. The layered structure of C-S-H consists of linear silicate chains which are aligned in segments of "dreierketten" and share oxygen atoms with calcium ions in plane [6]. Polycarboxylate (PCE) superplasticizers are known high range water reducing admixtures for concrete. PCEs improve the rheology via an electrosteric dispersing effect [7]. The structure of anionic comb-like PCE copolymers consists of carboxylate

anchor groups at the backbone which are a negatively charged and responsible for the adsorption onto the positively charged surface sites of cement particles such as from hydration products like ettringite [8-12]. While the non-ionic side chains of PCEs are normally made of polyethylene glycol (PEG) which is accountable for the steric effect promoting dispersing ability [8]. It has been found that specific PCE polymers can exert a noticeable retarding effect on the hydration of the calcium silicates, C_3S and C_2S . Some studies even suggest that these admixtures can induce changes to the nanostructure of C-S-H which can negatively impact the mechanical properties of concrete [13].

Generally, the external surfaces of C-S-H contain silanol groups which are ionized in high alkaline condition and are able to complex with dissolved calcium ions [14]. Consequently, the surfaces of C-S-H exhibit a slightly positive charge which can facilitate the adsorption of anionic comb-like copolymers such as PCE superplasticizers [15].

Synthetic C-S-H – PCE nanocomposites are established seeding materials to enhance the early strength of Portland cement and blended cements [15]. They are composed of C-S-H nanofoils which are dispersed via PCE polymers adsorbed onto their positively charged surfaces [16]. A particularly small size of the C-S-H seeds is required to achieve such superior seeding efficiency and consequently, a much enhanced early strength development of concrete [17, 18]. In previous works, we have investigated the effect of pH on the structure, composition and morphology of the nanocomposites [17]. However, the effect of reaction and ageing time on the composition and performance of these nanocomposites has not yet been disclosed.

Thus, in this study the very early nucleation and subsequent crystallization of C-S-H (2 minutes - 24 hours) precipitated from $Ca(NO_3)_2$ and Na_2SiO_3 solutions at a Ca/Si ratio of 1.0 in the presence of an IPEG-PCE superplasticizer was investigated by capturing the initial precursors of C-S-H via transmission electron microscopy (TEM). Moreover, the effectiveness of the C-S-H – PCE nanocomposites prepared at different ageing times on the early strength development was determined from mortar samples cured for 6; 8; 10; 12 and 16 hours.

Research significance

C-S-H – PCE nanocomposites are being used for early strength enhancement of concrete. However, the formation of these nanocomposites is not yet completely understood and the time-dependence of their effectiveness has not been revealed so far. The ultimate purpose of our study was to explain why the C-S-H – PCE nanocomposites are so much superior over conventional C-S-H nanofoils prepared according to exactly the same method.

Experimental procedure

Materials

The starting materials used in the synthesis of C-S-H were $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PanReac AppliChem, Germany), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany) and HNO_3 (65 wt. %; VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany). As PCE superplasticizer, a commercial IPEG-PCE (Sunrise Co., Ltd., Shanghai, China) was used and the pH value of the PCE solution was adjusted by using NaOH (Merck KGaA, Germany). The chemical structure of the IPEG-PCE is presented in **Figure 1** and its properties are listed in **Table 1**.

Table 1: Molecular properties and specific anionic charge density of the IPEG-PCE sample

Molar masses (g/mol)		Polydispersity index	Specific anionic charge density in NaOH at pH = 11.7 ($\mu\text{eq/g}$)
M_w	M_n	(PDI)	
35,100	15,700	2.2	2,750

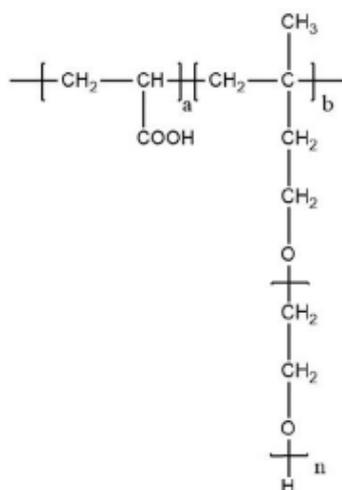


Figure 1: Chemical structure of the IPEG PCE sample used in the study.

Furthermore, a rapidly hydrating Ordinary Portland Cement (OPC) sample (CEM I 52.5R) obtained from Schwenk (Germany) was used for testing the early strength development of mortars. Its phase composition was determined by quantitative XRD including Rietveld refinement and thermogravimetric analysis. The results are listed in **Table 2**. Its specific surface area (Blaine) and mean particle size (d_{50} value) were found at 5,000 cm²/g and 6 μm, respectively.

Preparation of C-S-H and C-S-H – PCE

The C-S-H and C-S-H – PCE nanocomposite were prepared by the co-precipitation method. Aqueous Ca(NO₃)₂ and Na₂SiO₃ solutions were combined in water or the IPEG-PCE solution to obtain either pure C-S-H or the C-S-H – PCE nanocomposite. The initial molar ratio of CaO/SiO₂ based on the starting materials was 1.0. First, 4.2 g of the IPEG-PCE solution (concentration 40 wt.-%) were diluted with 20.8 mL of water resulting in a 6.7 wt.-% PCE solution which was adjusted to pH = 8.5 ± 0.1 by using aqueous 30 wt.-% NaOH. Next, solutions of 4.2 g (18 mmol) of Ca(NO₃)₂ · 4H₂O dissolved in 2.7 mL of water and 3.8 g (18 mmol) of Na₂SiO₃ · 5H₂O in 7.2 mL of water were prepared in a water bath at 75 °C. After that, both solutions were added continuously and at a constant dosing rate to water or the PCE solution within 8 minutes while stirring at 20 °C. Morphologies of the resulting C-S-H and C-S-H – PCE respectively were monitored over time via TEM microscopy, first during addition of the Ca(NO₃)₂/Na₂SiO₃ solutions (at 2 min), and then 0 h, 3 h, 6 h and 24 h after completion of the addition of the Ca(NO₃)₂/Na₂SiO₃ solutions.

Characterization techniques

Micrographs of the C-S-H and C-S-H – PCE samples were collected by transmission electron microscopy (TEM) performed on a JEOL JEM 2011 instrument (JEOL, Japan) equipped with a LaB₆ cathode. Suspensions of pure C-S-H and the C-S-H – PCE nanocomposite respectively were diluted with isopropanol and dispersed in an ultrasonic bath for 2 minutes. After that, 4 μL of the dispersed samples were dropped on a 300 mesh Cu grid with carbon support films (Quantifoil Micro Tools GmbH, Germany) with a plasma-treated surface. The size of the C-S-H and C-S-H – PCE nanofoils and the thickness of the PCE layer on the C-S-H particles were assessed by using the software ImageJ.

Mortar testing

The C-S-H – PCE precipitates were tested for their effectiveness as strength enhancing admixtures in a standard mortar prepared according to DIN EN 196-1. The dosage of the C-S-H – PCE nanocomposite was 0.35 % (as solid) by weight of cement (bwoc). The water-to-cement (w/c) ratio of the mortar was 0.5. The mortar was cast into 40 x 40 x 160 mm steel prism moulds and cured at 20 ± 1 °C and 90 % relative humidity for 6; 8; 10; 12 and 16 hours respectively. After curing, the compressive strengths were measured on a test apparatus provided by Toni Technik (Berlin, Germany).

Results and discussion

Nucleation and crystallization of C-S-H

The early nucleation and crystallization of C-S-H synthesized from Na_2SiO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in the absence and presence of an IPEG-PCE copolymer was observed via TEM imaging. Samples taken during the synthesis at 2 minutes from the beginning of the combination of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ reveal polydisperse C-S-H and C-S-H – PCE particles exhibiting globular morphology with diameters in the range of ~ 30 – 60 nm (**Figure 2**). Most interestingly, a thin layer (thickness ~ 5 – 7 nm) surrounding the C-S-H globules was observed on the C-S-H – PCE precipitates, resulting in a core-shell structure. When addition of the raw materials was finished (0 hours of ageing), the C-S-H formed in water only (no PCE present) exhibits a mixture of globules and nanofibers while the C-S-H precipitated in the presence of the IPEG-PCE consists of globules only (**Figure 3**).

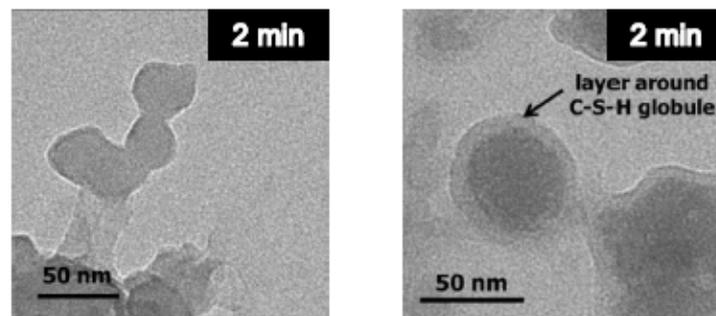


Figure 2: TEM images of C-S-H particles formed in the absence (left) and presence (right) of an IPEG-PCE polymer; images taken from samples acquired after addition of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ solutions (2 min).

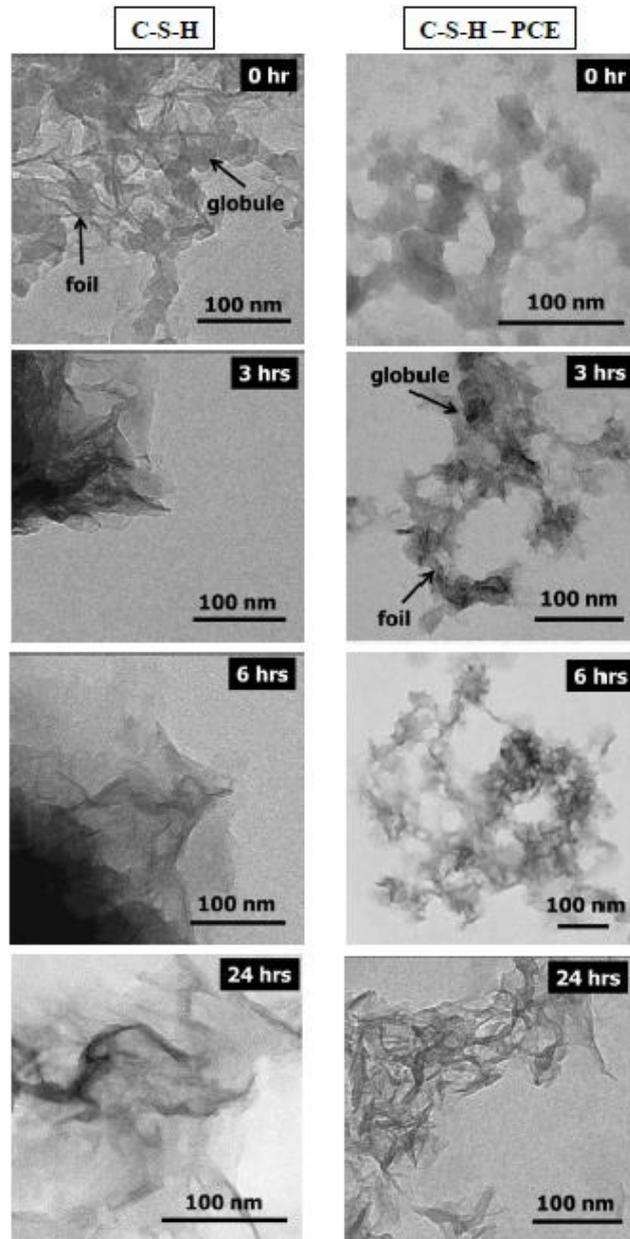


Figure 3: TEM images of C-S-H and C-S-H – PCE precipitates after 0, 3, 6 and 24 hours of storage, respectively.

Furthermore, the appearance of the globular C-S-H and C-S-H – PCE precursors was monitored over time via TEM imaging (**Figure 3**). For the pure C-S-H, the transformation from globular to foil-like morphology

had immediately started after the combination of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ solutions was completed. At 3 hours, the initial C-S-H globules had disappeared entirely while a network of C-S-H nanofibers with lengths of > 150 nm was observed. However, TEM imaging of the C-S-H – PCE precipitates revealed a delayed transformation from the initial globules to the nanofibers. At 3 hours of ageing, a mixture of globules and fibers was still present while after 6 hours of ageing, the C-S-H globules had completely transformed to fibers with lengths of $\sim 30 - 50$ nm (and thus much smaller than for C-S-H).

The results suggest that following a non-classical nucleation mechanism, early on C-S-H is formed as a metastable droplet, which then transforms to the thermodynamically more stable, fiber-like morphology. Apparently, the IPEG-PCE delays the conversion of the globules to the nanofibers significantly.

Effect of ageing time on the performance of C-S-H – PCE

First, the 16-hour compressive strengths of mortars admixed with 0.35 wt.-% of the C-S-H – PCE particles obtained at various storage times are shown in **Figure 4**. It was found that the C-S-H – PCE nanocomposites generally increased the early strength of mortar. Moreover, the compressive strength values were significantly higher for mortars seeded with fiber-like C-S-H – PCE formed after 3 hours than with the initially formed globular C-S-H – PCE particles. However, the C-S-H – PCE nanofibers precipitated after 24 hours of storage showed the best strength development and achieved ~ 20 N/mm² at 16 hours of mortar curing, representing an 63 % increase over the neat mortar. Longer storage times (>24 hours) of the nanocomposites did not produce higher mortar strengths, thus indicating that the system had equilibrated to its optimum after 24 hours. Interestingly, the globule-like C-S-H – PCE nanocomposites (obtained immediately after precipitation) containing numerous agglomerated droplets were less effective as seeding material and increased the compressive strength only by ~ 21 %. Thus, the enhancement in early strength of mortar depends on the morphology of the synthesized C-S-H – PCE nanocomposites which is controlled by the ageing period following the co-precipitation of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ solutions.

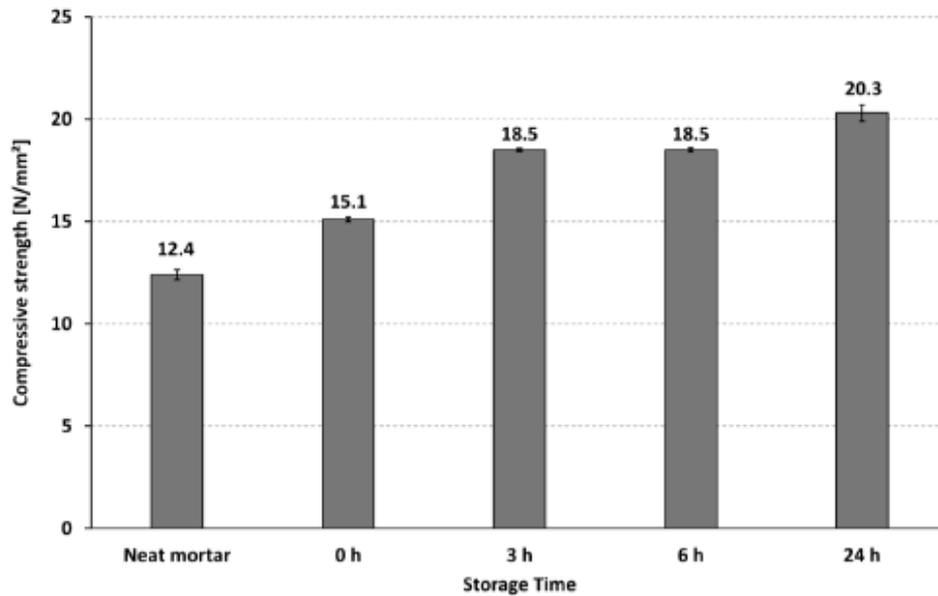


Figure 4: Compressive strengths of mortars cured for 16 hours and admixed with 0.35 % bwoc of the C-S-H – PCE nanocomposites collected after different storage times.

Effectiveness of C-S-H – PCE on early strength development of mortar

Based on those results, effectiveness of the optimal IPEG PCE-based C-S-H nanocomposite on the early strength development of an OPC (CEM I 52.5 R) was studied. For this purpose, mortar specimens were prepared and admixed with 0.35 wt.-% of the C-S-H – PCE nanocomposite aged for 24 hours, as described above. Strength development of the mortar samples after 6; 8; 10; 12 and 16 hours of curing at 20°C and 90% relative humidity were then determined. The results are displayed in **Figure 5**.

As can be seen, the nanocomposite strongly promotes early strength development of the OPC sample. The effect is particularly obvious in the very early stages of cement hydration (6 – 10 hours) and diminishes when curing time approaches 16 hours. This suggests that the C-S-H – PCE admixture effectively works as a seeding material, which can initiate C-S-H growth at a much earlier time than in non-seeded systems.

Compared to other common accelerating admixtures such as Ca(NO₃), sodium silicate etc., the C-S-H – PCE nanocomposite offers the

advantage that is does not reduce the final strength of mortar or concrete (results not shown here). Moreover, the nanocomposite employed here also exhibits a noticeable fluidizing effect on the mortar, thus improving also the workability of the system.

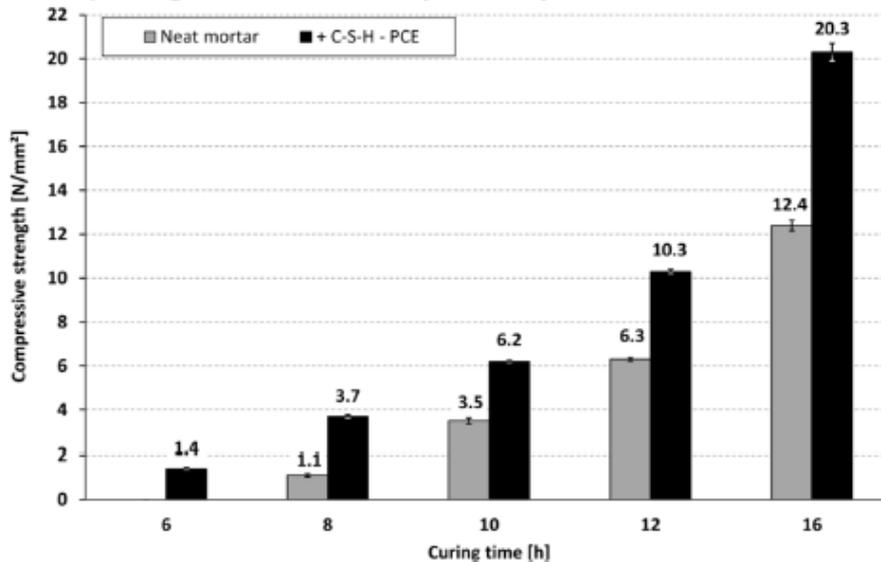


Figure 5: Compressive strength development of a mortar prepared from CEM I 52.5R ($w/c = 0.5$), admixed without and with 0.35 % bwoc of IPEG PCE-based C-S-H nanocomposite, over 6 – 16 hours of curing. (The neat mortar did not yield a measurable compressive strength after 6 hours of curing)

Conclusions

The early nucleation and crystallization of C-S-H prepared by coprecipitation from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 in the absence and presence of an IPEG-PCE superplasticizer was studied. It was found that the initially formed, metastable precursor of C-S-H exhibits a globular morphology and later converts to C-S-H nanofibers following a non-classical nucleation mechanism. The presence of the IPEG-PCE strongly delays the conversion from globular to nanofiber-like C-S-H for several hours because of a layer surrounding the globules. The fiber-like particles prepared after 24 hours of ageing exhibit the strongest seeding effect for the hydration and early strength development of cement.

Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. S. Weinkauff and her team from the center of Electron Microscopy at TUM's Chemistry department for capturing the TEM images.

References

- [1] J. Gibbs, "Equilibrium of Heterogeneous Substances," *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3 (1876) 108-248.
- [2] J.J. De Yoreo, et al., "Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments," *Science* 349 (2015) 6247-6256.
- [3] J. Rieger, T. Frechen, G. Cox, W. Heckmann, C. Schmidt, J. Thieme, "Precursor Structures in the Crystallization/Precipitation Processes of CaCO_3 and Control of Particle Formation by Polyelectrolytes" *Faraday Discuss* 136 (2007) 265-277.
- [4] J.W. Bullard et al., "Mechanisms of Cement Hydration," *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1208-1223.
- [5] I.G. Richardson, "The Nature of C-S-H in Hardened Cements," *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1131-1147.
- [6] H.F. Taylor, "Cement Chemistry," 2nd Edition, Thomas Telford Publishing, London, 1997, 142.
- [7] H. Uchikawa, S. Hanchara, D Sawaki, "The Role of Steric Repulsion Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture", *Cement and Concrete Research* 27 (1997) 37-50.
- [8] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, "Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete," *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 2667-2671.
- [9] J. Plank, C. Hirsch, "Superplasticizer Adsorption on Synthetic Ettringite," Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete (Editor V. M. Malhotra), SP-217-19, ACI, Berlin, (2003) 283-298.
- [10] J. Plank, B. Sachsenhauser, "Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene Glycol – Maleic Anhydride Superplasticizers," *Journal of Advanced Concrete Technology*, 4 (2006) 233-239.
- [11] J. Plank, C. Hirsch, "Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption," *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 537-542.
- [12] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, "Adsorption of Polyelectrolytes and its Influence on the Rheology, Zeta Potential, and Microstructure of Various Cement and Hydrate Phases," *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 301-312.
- [13] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, "Effects of the Molecular Architecture of Comb-shaped Superplasticizers on their Performance in Cementitious Systems," *Cement and Concrete Composites* 29 (2007) 251-262.
- [14] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J.C. Petit, "Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations," *Journal of Colloid and Interface Science* 253 (2001) 140-149.
- [15] V. Kanchanason, J. Plank, "C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Portland Cement," in: C. Shi, Y. Yao (Eds.) 14th ICCS, Beijing, China, 2015, Proceedings CD, Section 4: Admixtures.
- [16] L. Nicoleau, T. Gädt, L. Chitu, G. Maier, O. Paris, "Oriented Aggregation of Calcium Silicate Hydrate Platelets by the Use of Comb-like Copolymer," *Soft Matter* 9 (2013) 4864-4874.

- [17] V. Kanchanason, J. Plank, "Role of pH on the Structure, Composition and Morphology of C-S-H-PCE Nanocomposites and their Effect on Early Strength Development of Portland Cement," *Cement and Concrete Research*, 102 (2017) 90-98.
- [18] V. Kanchanason, J. Plank, "Effectiveness of a Calcium Silicate Hydrate – Polycarboxylate Ether (C-S-H-PCE) Nanocomposite on Early Strength Development of Fly Ash Cement," *Construction and Building Materials*, 169 (2018) 20–27.

5.5. Einfluss von Fließmitteln auf das frühe Kristallwachstum von C-S-H

Im folgenden Abstract (Publikation #4) sind anhand von TEM-Aufnahmen die Ergebnisse zum Wachstum reiner C-S-H Partikel sowie von C-S-H-PCE Nanokompositen gezeigt.

Hier wird deutlich, dass C-S-H sowohl in An- als auch in Abwesenheit von PCE-Fließmitteln während der Synthese über einen nicht-klassischen Nukleationsmechanismus zu den bekannten C-S-H-Folien heranwächst. Der Unterschied liegt hierbei in der Geschwindigkeit der Umwandlung von den globulären Precursoren in kristalline Nanofolien, wobei reines C-S-H innerhalb von einer Stunde vollständig ausgeprägte Folien bildet. Im Gegenzug dauert die Umwandlung der C-S-H-PCE-Nanokompositen in Anwesenheit von nur 2,7 Gew.-% IPEG-PCE während der Synthese die vierfache Zeit. Diese Verzögerung wird durch höhere PCE-Konzentrationen während der Synthese noch deutlich verstärkt, sodass die Folien erst nach über 24 h sichtbar sind.

Publikation #4

Insights into the Very Early Nucleation and Growth of C-S-H in the Presence and Absence of Superplasticizers

J. Plank, M. Theobald, V. Kanchanason

ERICA-CASH II Final Conference, January 24 – 27 2021, Heidelberg, Germany, Book of
Abstracts, 2 pages



Insights into the Very Early Nucleation and Growth of C-S-H in the Presence and Absence of Superplasticizers

Johann Plank^{1*}, Matthias Theobald², Vipasri Kanchanason²

ABSTRACT: The pathway for C-S-H nucleation in cement is still under discussion. Current concepts include C-S-H formation at the surface of silicates exposed to the pore solution (=heterogeneous nucleation) as well as nucleation in the pore solution which is oversaturated with Ca^{2+} and SiO_4^{4-} ions (=homogeneous nucleation). In a series of experiments, the homogeneous nucleation and growth of C-S-H was studied. It was found that under such conditions, C-S-H nucleation follows a non-classical mechanism and first occurs in droplets whereafter C-S-H nanofoils ($l < 100 \text{ nm}$) form which later grow into larger needles. The presence of polycondensate superplasticizers (e.g. BNS) slightly slows down the conversion from droplet to nanofoil while addition of polycarboxylates significantly retards this conversion and results in particularly short nanofoils ($l < 50 \text{ nm}$). The reason behind the impact of superplasticizer polymers is their adsorption onto the surfaces of the droplets, as was confirmed via TEM imaging.

1. INTRODUCTION

Calcium silicate hydrate or C-S-H presents the main hydration product of ordinary Portland cement. C-S-H is generated from the hydration of the tricalcium silicate (C_3S) and dicalcium silicate (C_2S) phases via a dissolution-precipitation mechanism [1]. It presents the binding phase which is responsible for the strength, brittleness and durability of concrete. Generally, C-S-H exhibits low crystallinity and in hardened cement typically exhibits a Ca/Si molar ratio of $\sim 1.6 - 1.8$ [2]. The nucleation and crystallization of inorganic minerals is described by two theories. The classical nucleation theory is based on the formation and growth of clusters exceeding a certain critical size. In the clusters, the ions/atoms already attain the same lattice positions as in the final bulk crystal [3]. The second, non-classical nucleation concept presents that the morphology of the precritical clusters can differ significantly from that of the final bulk crystal [4,5]. There, from an amorphous intermediate (e.g. droplets, amorphous nanoparticles) the final crystals form through continued growth. In this study, the very early nucleation and subsequent crystallization of C-S-H (5 minutes - 48 hours) precipitated from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 solutions at a Ca/Si ratio of 1.0 in the absence and presence of low and high concentrations of an IPEG-PCE superplasticizer was investigated by capturing the initial precursors of C-S-H via transmission electron microscopy (TEM).

2. Results and Discussion

2.1 Initial nucleation of C-S-H

The early nucleation and crystallization of C-S-H synthesized from aqueous solutions of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 in the absence and presence of an IPEG-PCE

copolymer was observed via TEM imaging. After 5 minutes of reaction (**Figure 1**), pure C-S-H as well as C-S-H – PCE particles exhibit globular morphology, with diameters in the range of $\sim 40 - 60 \text{ nm}$. Most interestingly, a thin layer of adsorbed PCE surrounding the C-S-H droplets was observed on the C-S-H – PCE precipitates, resulting in a core-shell structure [6]. The layer thickness of the C-S-H particles precipitated at low concentration of the IPEG-PCE solution (2.7 wt. %) was found at $\sim 3 - 4 \text{ nm}$ (**Figure 2**)

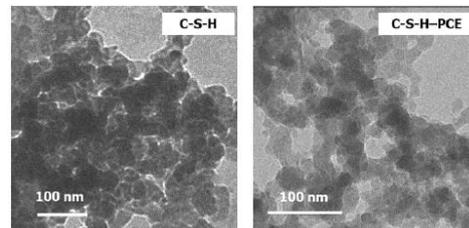


Figure 1: TEM images of C-S-H (left) and C-S-H-PCE (right) precipitates after 5 minutes of ageing.

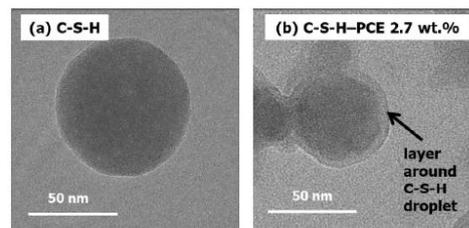


Figure 2: High resolution TEM images of C-S-H droplets formed in (a) the absence and (b) the presence of an IPEG-PCE polymer.

¹ Johann Plank, Technische Universität München, sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

² Technische Universität München,

2.2 Conversion of C-S-H globules to nanofoils

Appearance of the initially globular C-S-H and C-S-H – PCE precursors was monitored over time via TEM imaging. For the pure C-S-H, the transformation from globular to foil-like morphology had already started 15 minutes after the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{SiO}_3$ solutions had been combined. After 1 hour, the C-S-H globules had completely disappeared while a network of C-S-H nanofoils with lengths of ~ 150 nm and a thickness of ~ 5 nm was found (Figure 3).

However, TEM imaging of the C-S-H – PCE precipitates revealed a delayed transformation from globules to nanofoils. Beginning conversion was evidenced after 2 hours by the appearance of first needle-like C-S-H crystallites. Furthermore, after 4 hours the globules had completely transformed into nanofoils (Figure 4).

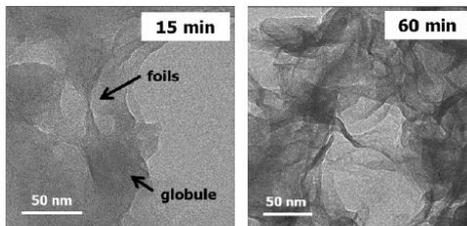


Figure 3: TEM images of C-S-H particles after 15 and 60 minutes of crystallization.

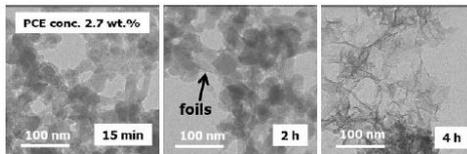


Figure 4: TEM images of C-S-H precipitated in the presence of an IPEG-PCE polymer at various ageing times.

The results suggest that, following a non-classical nucleation mechanism, early on C-S-H is formed as a metastable droplet which then transforms to the thermodynamically more stable, foil-like morphology. The IPEG-PCE delays the conversion to the nanofoils significantly.

3. CONCLUSION

The initial nucleation of C-S-H prepared by co-precipitation from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 occurs via a metastable precursor exhibiting globular morphology which later converts to C-S-H nanofoils following a non-classical nucleation mechanism. The presence of the PCE delays the conversion from globular to nanofoil-like C-S-H because of a layer surrounding the globules which presumably consists of PCE polymer. At high PCE concentration, transformation to the C-S-H nanofoils may be delayed for several days due to the thicker layer of adsorbed PCE polymer, thus producing particularly small

C-S-H nanofoils which present excellent seeding materials and allow to reach very high early strength [7].

REFERENCES

- 1 Scrivener, K. and Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 651-665.
- 2 Richardson, I.G. (1999). The Nature of C-S-H in Hardened Cements. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1131-1147.
- 3 Cölfen, H. and Antonietti, M. (2008). *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, 1st ed., Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., pp. 7-50.
- 4 Rieger, J., Frechen, T., Cox, G., Heckmann, W., Schmidt, C. and Thieme, J. (2007). Precursor Structures in the Crystallization/Precipitation Processes of CaCO_3 and Control of Particle Formation by Polyelectrolytes. *Faraday Discuss*, 136, pp. 265-277.
- 5 De Yoreo, J.J., Gilbert, P.U.P.A., Sommerdijk, N.A.J.M., Penn, R.L., Whitlam, S., Joester, D., Zhang, H., Rimer, J.D., Navrotsky, A., Banfield, J.F., Wallace, A.F., Michel, F.M., Meldrum, F.C., Cölfen, H. and Dove, P.M. (2015). Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments. *Science*, 349, pp. 6247-6256.
- 6 Kanchanason V. and Plank J. (2017). Role of pH on the Structure, Composition and Morphology of C-S-H–PCE Nanocomposites and their Effect on Early Strength Development of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, 102, pp. 90-98.
- 7 Kanchanason V. and Plank J. (2017). Effectiveness of a Calcium Silicate Hydrate – Polycarboxylate Ether (C-S-H–PCE) Nanocomposite on Early Strength Development of Fly Ash Cement. *Construction and Building Materials*, accepted.

5.6. Zusatzstudie zur Kombination von C-S-H-PCE und LDH-PCE

Zusätzlich zu den **Publikationen #1 - #4** wurden Untersuchungen auf Basis von C-S-H-PCE-Nanokompositen durchgeführt. Hier wurden in einer separaten Synthese Ca-Al-NO₃-basierte Doppelschichthydroxide (LDHs) hergestellt, in deren Zwischenschichten dann PCE-Moleküle interkaliert wurden. Diese LDH-PCEs wurden dann in Mörtelfestigkeitsprüfungen mit einer Dosierung von 0,5% bwoc eingesetzt, zum einen als alleiniges Zusatzmittel und zum anderen in Kombination mit C-S-H-PCE Nanokompositen (0,35 % bwoc Dosierung). Die Ergebnisse der Mörtelfestigkeitsprüfungen (CEM I) nach einer Aushärtezeit von 16 h (siehe **Abbildung 36**) zeigten einen leichten Rückgang der Festigkeit beim Einsatz von ausschließlich LDH-PCE, wohingegen C-S-H-PCE den bekannten beschleunigenden Effekt ergab (ca. +50 % höhere Festigkeit). Jedoch wurde eine deutlich stärkere Festigkeitszunahme (ca. + 90 %) beobachtet, sobald sowohl LDH-PCE als auch C-S-H-PCE gleichzeitig eingesetzt wurden. Detaillierte Folgeuntersuchungen auf diesem Thema könnten Einblicke in den Mechanismus der Beschleunigung durch C-S-H-PCE liefern und die Wirkung aktuell eingesetzter C-S-H-PCE-basierter Beschleuniger verbessern.

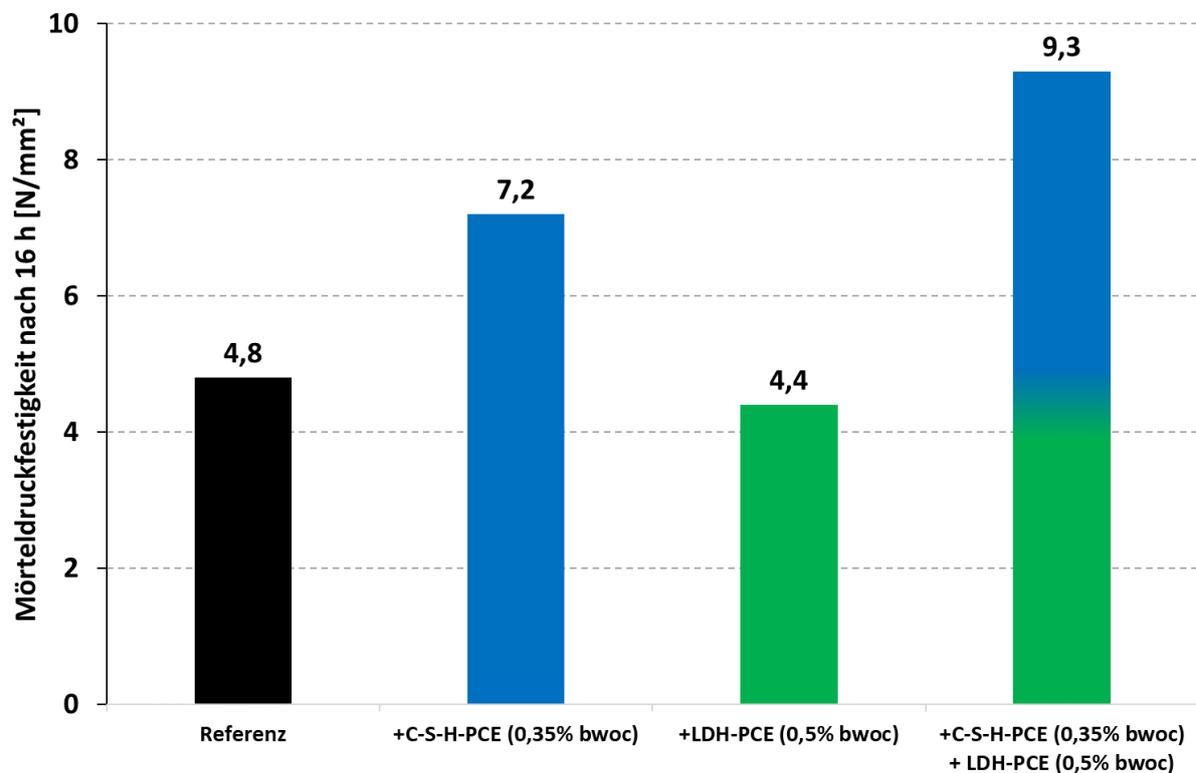


Abbildung 36 Druckfestigkeiten von Mörtelproben ohne und mit Zusatz von entweder C-S-H-PCE oder LDH-PCE oder von beiden Zusatzmitteln

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Umfang dieser Arbeit wurde die Synthese, Charakterisierung von C-S-H-Fließmittel Nanokompositen durchgeführt und deren Wirkung auf hydratisierende zementäre Systeme untersucht. Der Hintergrund der Verwendung von unterschiedlichen Fließmitteln, insbesondere von Polykondensaten, bestand aus der besseren Verfügbarkeit, den geringeren Kosten und dem reinen elektrostatischen Wirkmechanismus dieser Zusatzmittel im Gegensatz zu den bekannten Polycarboxylat-Fließmitteln. Hierbei wurden zahlreiche Parameter bei der Synthese durch die Co-Präzipitationsmethode variiert und optimiert. Einige Beispiele hierfür sind verschiedene Fließmittel als Edukte, der pH-Wert während der Synthese, die Synthesedauer und Synthesetemperatur. Optimiert wurden die Parameter, um die Produkte mit der geringsten Partikelgröße, gemessen durch dynamische Lichtstreuung, und der stärksten Beschleunigungswirkung zu erhalten. Diese Wirkung wurde in unterschiedlichen Zementen und Zementarten anhand von wärmekalorimetrischen Aufnahmen und Mörtelfestigkeitsprüfungen nach Aushärtedauern zwischen 6 – 24 h sowie nach 28 Tagen gemessen. Die Festigkeitsprüfungen wurden stets im Vergleich zu einer reinen Mörtelprobe, welche unter den gleichen Bedingungen angefertigt wurde, durchgeführt. Weiterführende Untersuchungen schlossen röntgendiffraktometrische Messungen (XRD) zur Bestimmung der Kristallstruktur und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) zur Untersuchung der morphologischen Entwicklung der Nanokomposite in den ersten 5 Tagen ein.

Die Untersuchungen ergaben eine starke Beschleunigungswirkung der optimierten C-S-H-Polykondensat (C-S-H-PC) Nanokomposite, bei welchen Aceton-Formaldehyd-Sulfit (AFS), β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd (NSF) oder Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MFS) unter optimalen Synthesebedingungen verwendet wurden. Diese Nanokomposite erhöhten die Druckfestigkeit von CEM II-basiertem Mörtel um über 100% in den ersten 12 h der Hydratation und zeigten auch deutlich erhöhte Wärmefreisetzungen bei kalorimetrischen Aufnahmen. Die Intensität der Beschleunigungswirkung stellte sich als zementabhängig heraus. So beschleunigt C-S-H-NFS einen weniger reaktiven CEM I 42,5 R nach 24 h Hydratationsdauer noch deutlich und erhöht die Druckfestigkeit, um ca. 100% wobei diese Erhöhung bei einem hochreaktiven CEM I 52,5 R nach 24 h nicht mehr zu erkennen ist. Auch wurde bei der Verwendung der C-S-H-PC Nanokomposite ein leichter Rückgang der 28-Tage Festigkeit bei CEM II festgestellt, welcher bei CEM I nicht gemessen wurde. Bei allen Zementarten konnten die Fließwirkungen der C-S-H-PC Nanokomposite durch Änderungen an

den Syntheseparametern so angepasst werden, dass die Verarbeitbarkeit des Mörtels nicht beeinträchtigt wurde.

Im Vergleich zu C-S-H-PCE Nanokompositen weisen die hier synthetisierten C-S-H-PC Nanokomposite viele Gemeinsamkeiten und einige Unterschiede auf. Durch den Zusatz des Fließmittels bei der Synthese weisen beide Arten der C-S-H-Nanokomposite Partikelgrößen unter 100 nm auf. Hier zeigt sich bei C-S-H-PCE Nanokompositen klassischerweise eine bimodale Verteilung, wobei die C-S-H-PC Nanokomposite eine unimodale Verteilung aufweisen. Ferner zeigen TEM Bilder, dass beide Nanokomposite von einer globularen „Kern-Hülle“-Struktur über einen nicht-klassischen Nukleationsmechanismus innerhalb von 24 h zu Nanofolien wachsen. Unterschiede konnten hier bei den Dicken der „Hülle“ um die initialen globaleren Partikel festgestellt werden, welche bei allen C-S-H-PC Nanokompositen dünner waren im Vergleich zu C-S-H-PCE. Letztlich konnten bei den XRD Diffraktogrammen für alle Nanokomposite die klassischen Reflexe gefunden werden. Jedoch zeigte sich hier ein deutlicher Unterschied im Basalreflex, welcher Informationen über die Schichtabstände der C-S-H Struktur ausgibt. Demnach sind diese Abstände bei C-S-H-PCE höher als bei reinem C-S-H oder den C-S-H-PC Nanokompositen. In der Wirkung auf die Mörtelfestigkeit können die C-S-H-PC Nanokomposite ähnlich gute Ergebnisse erzielen, jedoch mit der Ausnahme, dass sie die Endfestigkeit von CEM II-basierten Systemen leicht herabsetzen. Zusätzlich wird zum Erzielen vergleichbarer Beschleunigungswirkung eine deutlich höhere Dosierung (ca. +300%) an C-S-H-PC benötigt.

Als weitere Forschungsschwerpunkte können in der Zukunft detaillierte Untersuchungen der Beschleunigungswirkung von C-S-H-Fließmittel Nanokompositen an hochsubstituierten Zementarten wie z.B. dem Hochofenzement (CEM III) durchgeführt werden. Hierbei können die Grenzen der Wirksamkeit der Nanokomposite in Abhängigkeit des Substitutionsgrads oder des Substitutionsmaterials (SCMs) erforscht werden. Ferner können weitere C-S-H-Fließmittel Nanokomposite mit beispielsweise Vinyl-Copolymeren oder phosphatbasierten-PCEs synthetisiert und untersucht werden. Letztlich verbleibt noch ein tiefes mechanistisches Verständnis für das Wachstum von C-S-H während der Zementhydratation zu erlangen und hier insbesondere die Unterschiede bei der Beschleunigung durch einerseits klassische Beschleuniger, aber andererseits auch durch C-S-H-Kristallkeime aufzudecken. Mögliche Anhaltspunkte geben hier die mineralogische Zusammensetzung, die Dichte des Gefüges und die Schichtabstände der gebildeten C-S-H Strukturen an verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation, sowie dem finalen Gefüge nach 28 Tagen.

7. Summary and Outlook

In the scope of this work, the synthesis, characterization of C-S-H superplasticizer nanocomposites were carried out and their effect on hydrating cementitious systems was studied. The background to the use of different superplasticizers, in particular polycondensates, consisted of the better availability, lower cost and pure electrostatic mechanism of action of these admixtures in contrast to the known polycarboxylate superplasticizers. Here, numerous parameters were varied and optimized during the synthesis via the co-precipitation method. Some examples are different superplasticizers as reactants, the pH during synthesis, synthesis time and synthesis temperature. The parameters were optimized to obtain the products with the smallest particle size, measured by dynamic light scattering, and the strongest accelerating effect. This effect was measured in different cements and cement types by means of heat calorimetric measurements and mortar strength tests after curing times between 6 - 24 h as well as after 28 days. The strength tests were always carried out in comparison to a neat mortar sample prepared under the same conditions. Further investigations included X-ray diffraction (XRD) measurements to determine the crystal structure and transmission electron microscopy (TEM) images to study the morphological evolution of the nanocomposites during the first 5 days.

The studies revealed a strong acceleration effect of the optimized C-S-H polycondensate (C-S-H-PC) nanocomposites, in which acetone-formaldehyde sulfite (AFS), β -naphthalenesulfonic acid-formaldehyde (BNS), or melamine-formaldehyde sulfite (PMS) were used under optimal synthesis conditions. These nanocomposites increased the compressive strength of CEM II-based mortar by over 100% in the first 12 hours of hydration and also showed significantly increased heat releases in calorimetric recordings. The intensity of the accelerating effect was found to be cement-dependent. Thus, C-S-H-BNS accelerates a less reactive CEM I 42.5 R after 24 h of hydration significantly and increases the compressive strength, by about 100% whereas this increase is no longer evident in a highly reactive CEM I 52.5 R after 24 h. Also, when using the C-S-H-PC nanocomposites, a slight decrease in 28-day strength was observed for CEM II, which was not measured for CEM I. For all cement types, the effects of the C-S-H-PC nanocomposites on the mortar spread flow could be adjusted by changing the synthesis parameters to keep the workability of the mortar constant.

Compared to C-S-H-PCE nanocomposites, the C-S-H-PC nanocomposites synthesized here show many similarities but differ at certain aspects. Due to the addition of superplasticizer during the synthesis, both types of nanocomposites exhibit particle sizes below 100 nm. Here, C-S-H-PCE

nanocomposites classically show a bimodal distribution, whereas the C-S-H-PC nanocomposites show a unimodal distribution. Furthermore, TEM images show that both nanocomposites grow from a "core-shell" structure to nanosheets within 24 h via a non-classical nucleation mechanism. Differences could be observed in the thickness of the "shell" covering the initial globular particles, which was thinner for all C-S-H-PC nanocomposites compared to C-S-H-PCE. Finally, the classical C-S-H reflexes could be detected in the XRD diffractograms for all nanocomposites. However, there was a clear difference in the basal reflex, which provides information about the layer spacing of the C-S-H structure. Accordingly, these distances are higher for C-S-H-PCE than for pure C-S-H or the C-S-H-PC nanocomposites. In the effect on mortar strength, the C-S-H-PC nanocomposites can achieve similar results as C-S-H-PCE, with the exception that they slightly lower the final strength of CEM II-based mortars. In addition, to achieve comparable acceleration effects, a significantly higher dosage (about +300%) of C-S-H-PC nanocomposites is required.

As a future research focus, detailed studies of the acceleration effect of C-S-H superplasticizer nanocomposites on highly substituted cements such as blast furnace cement (CEM III) are pending. Here, the limits of the effectiveness of the nanocomposites can be explored as a function of the degree of substitution or the substitution material (SCMs). Furthermore, other C-S-H superplasticizer nanocomposites with, for example, vinyl copolymers or phosphate-based PCEs can be synthesized and investigated. Finally, a deep mechanistic understanding of the growth of C-S-H during cement hydration remains to be obtained. Here, in particular, the effects of acceleration by classical accelerators on the one hand, but also by C-S-H crystal nuclei on the other hand, on the C-S-H fabric have to be uncovered. The mineralogical composition, the density of the microstructure and the layer spacing of the formed C-S-H structures at different times of hydration, as well as the final microstructure after 28 days, could provide possible clues.

8. Literaturverzeichnis

- [1] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, *Cement and Concrete Research* 114 (2018) 2–26.
- [2] M. Hohmann, Produktion von Zement nach den wichtigsten Ländern weltweit im Jahr 2020, accessed 5 December 2021.
- [3] H. Klee, E. Geraghty, The Cement Sustainability Initiative, in: FICEM Co-Processing Forum, Florida (USA) (2008).
- [4] HeidelbergCement, CEM II- und CEM III/A-Zemente: Zemente im Einklang mit der Natur, accessed 5 December 2021.
- [5] J. Stark, B. Wicht, *Zement und Kalk*, Birkhäuser Basel, Basel, 2000.
- [6] DIN EN 197-1:2011-11, Zement_- Teil_1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN_197-1:2011, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [7] R. Benedix, *Bauchemie für das Bachelor-Studium*, 2014.
- [8] Verein Deutscher Zementwerke e. V, *Zement-Taschenbuch*, 2008.
- [9] J. Plank, On the correct chemical nomenclature of C₃S, tricalcium oxy silicate, *Cement and Concrete Research* 130 (2020) 105957.
- [10] K. Niesel, P. Thorman, The stability fields of dicalcium silicate modifications, *Tonindustrie Zeitung Keramische Rundschau* (1967) 362–369.
- [11] M. Bredig, Polymorphism of calcium orthosilicate, *Journal of the American Ceramic Society* (1950) 188–192.
- [12] Peter Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 2004.
- [13] I. Maki, S. Chromy, Characterisation of the alite phase in Portland cement clinker by microscopy, *Il Cemento* (1978) 247–252.
- [14] I. Maki, S. Chromy, Microscopic study on the polymorphism of Ca₃SiO₄, *Cement and Concrete Research* (1978) 407–414.
- [15] M. Regourd, Determination of microcrystalline lattices. Application to different forms of tricalcium silicate, *Bulletin du Societe Frangais pour Mineralogie et Crystallographie* (1964) 241–272.
- [16] W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, Y. Zhang, Standard X-ray diffraction powder patterns of

- sixteen ceramic phases, Powder Diffraction Journal (1987) 195.
- [17] T. Newkirk, R. Thwaite, Pseudoternary system calcium oxide-monocalcium aluminate-dicalcium ferrite, Journal of Research of the National Bureau of Standards (1958) 233–245.
- [18] A. Majumdar, The ferrite phase in cements., Transactions of the British Ceramic Society (1965) 105–119.
- [19] W. Kurdowski, Cement and Concrete Chemistry, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014.
- [20] John Newman, Ban Seng Choo, Advanced Concrete Technology: Constituent Materials.
- [21] S.A. Rodger, G.W. Groves, The microstructure of tricalcium silicate/pulverized-fuel ash blended cement pastes, Advances in Cement Research 1 (1988) 84–91.
- [22] G. Malquori, in: 4th ISCC, p. 983.
- [23] M. Regourd, Slags and slag cement, Concrete Technology and Design (1986).
- [24] P. Schießl, Wirkung von Steinkohlenflugaschen in Beton, in: Beton 40 (1990), pp. 519–523.
- [25] HeidelbergCement, Betontechnische Daten, accessed 5 December 2021.
- [26] D. Küchlin, Die neue Zementnorm DIN EN 197-5 für CEM II/C- und CEM VI-Zemente ist erschienen, 2021.
- [27] DIN EN 197-5:2021-07, Zement_- Teil_5: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI; Deutsche Fassung EN_197-5:2021, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [28] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, A. Kunhi Mohamed, Advances in understanding cement hydration mechanisms, Cement and Concrete Research 124 (2019) 105823.
- [29] R. Härdtl, Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften, in: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton.
- [30] P. Schießl, Betontechnischer Bericht: Wirkung von Steinkohleflugasche in Beton, 1990.
- [31] O. Henning, D. Knöfel, Baustoffchemie: Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten; mit 103 Tafeln und zahlreichen Übungsbeispielen, 5th ed., Verl. für Bauwesen, Berlin, 1997.
- [32] H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, 1997.
- [33] J. Plank, D. Stephan, C. Hirsch, Bauchemie, in: Winacker-Küchler (Hrsg) Chemische Technik-Prozesse und Produkte, pp. 1–167.
- [34] F. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement. Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes, Zement-Kalk-Gips (1980) 271–277.
- [35] F. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement. Teil I: Reaktionen und

- Gefügeentwicklung, Zement-Kalk-Gips (1976) 435–442.
- [36] J. Stark, B. Möser, F. Bellmann, Ein neues Modell der Zementhydratation, in: Tagungsband der 16. Internationale Baustofftagung.
- [37] V. Kanchanason, J. Plank, Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H–PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 102 (2017) 90–98.
- [38] R. Benedix, *Bauchemie*, 2015.
- [39] I. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 137–158.
- [40] I. Richardson, The nature of C-S-H in hardened cements, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1131–1147.
- [41] P. Boos, R. Härdtl, E. Bohlmann, Die Prüfung des Frostwiderstands von Beton mit verschiedenen Zementarten – Vergleich von Laborergebnissen mit Praxiserfahrungen, in: *Beton-Informationen* 5/6, 2008.
- [42] J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 537–542.
- [43] J. Plank, *Bauchemie*, in: *Handbuch für Bauingenieure*, 2012, pp. 1–378.
- [44] J. Plank, A. Aignesberger, Säuregruppen enthaltende thermostabile, hydrophile Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ketonen.
- [45] J. Plank, A. Aignesberger, Dispersant for concrete mixtures of high salt content.
- [46] G. König, N. Viet Tue, M. Zink, *Hochleistungsbeton. Bemessung, Herstellung und Anwendung*, 2001.
- [47] G. König, *Hochleistungsbeton: Bemessung, Herstellung und Anwendung*, *Beton- und Stahlbetonbau*, *Beton- und Stahlbetonbau* 97 (2002) A20-A20.
- [48] J. Pickelmann, Analyse der Mikrostruktur von Polycarboxylat-Fließmitteln, hergestellt über Copolymerisation und Grafting und ihre Auswirkung auf die Interaktion mit Zement, 2015.
- [49] B. Derjaguin, L.D. Landau, Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes, *Acta Physicochimica U.R.S.S* (1941) 633–662.
- [50] R. Ottewill, T. Walker, The influence of non-ionic surface active agents on the stability of polystyrene latex dispersions, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* (1968) 108–116.

- [51] P. Somasundaran, S. Mehta, X. Yu, S. Krishnakumar, K. Birdi, Handbook of Surface and Colloid Chemistry, CRC Press, 2008.
- [52] C. Tiemeyer, A. Lange, J. Plank, Determination of the adsorbed layer thickness of functional anionic polymers utilizing chemically modified polystyrene nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 456 (2014) 139–145.
- [53] J. Plank, B. Sachsenhauser, Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of .ALPHA.-Allyl-.OMEGA.-Methoxypolyethylene Glycol-Maleic Anhydride Superplasticizers, ACT 4 (2006) 233–239.
- [54] J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao, C. Yu, J.X. Hong, Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability, Cement and Concrete Research 78 (2015) 81–99.
- [55] J. Plank, L. Lei, Future perspectives of PCE technology, in: 2nd international conference on polycarboxylate superplasticizers (PCE 2017), Munich, Conference proceedings, pp. 19–62.
- [56] B. Sachsenhauser, Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von α -Allyl- ω -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit CaCO₃ und Portlandzement, 2009.
- [57] L. Lei, J. Plank, Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Clay Tolerance, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 1048–1055.
- [58] J. Plank, H. Li, M. Ilg, J. Pickelmann, W. Eisenreich, Y. Yao, Z. Wang, A microstructural analysis of isoprenol ether-based polycarboxylates and the impact of structural motifs on the dispersing effectiveness, Cement and Concrete Research 84 (2016) 20–29.
- [59] J. Pickelmann, Analyse der Mikrostruktur von Polycarboxylat-Fließmitteln, hergestellt über Copolymerisation und Grafting und ihre Auswirkung auf die Interaktion mit Zement: Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, TU München, 2015.
- [60] J. Plank, Concrete Admixtures – Present and Future, in: 3rd R.N. Raikar Memorial International Conference & Gettu-Kodur International Symposium on Advances in Science & Technology of Concrete, Mumbai (India), December 14 – 15, 2018, pp. 320–330.
- [61] J. Stecher, J. Plank, Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters, Cement and Concrete Research 119 (2019) 36–43.
- [62] J. Castaing, L. Nicoleau, P. Taquet, A. Nonat, Method for accelerating setting of a hydraulic

- mineral binder composition with added adjuvant including hydrophilic functions, and composition obtainable by said method and use thereof.
- [63] L. Nicoleau, G. Albrecht, K. Lorenz, E. Jetzlsperger, D. Friedrich, T. Wohlhaupter, R. Dorfner, H. Leitner, M. Vierle, D. Schmitt, M. Braeu, C. Hesse, S. Pancera, S. Zuern, M. Kutschera, Hardening accelerator composition containing phosphated polycondensates.
- [64] L. Nicoleau, T. Gädt, H. Grassl, Hardning Accelerator Composition.
- [65] D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models, *Accounts of chemical research* 42 (2009) 621–629.
- [66] H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and nonclassical crystallization*, John Wiley & Sons, 2008.
- [67] K. Benz, W. Neumann, *Introduction to Crystal Growth and Characterization*, John Wiley & Sons, 2016.
- [68] N.E. Chayen, E. Saridakis, Protein crystallization: from purified protein to diffraction-quality crystal, *Nature methods* 5 (2008) 147–153.
- [69] L. Valentini, G. Ferrari, V. Russo, M. Štefančič, V. Zalar Serjun, G. Artioli, Use of nanocomposites as permeability reducing admixtures, *J Am Ceram Soc* 101 (2018) 4275–4284.
- [70] H. Cölfen, S. Mann, Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 42 (2003) 2350–2365.
- [71] J.J. de Yoreo, P.U.P.A. Gilbert, N.A.J.M. Sommerdijk, R.L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J.D. Rimer, A. Navrotsky, J.F. Banfield, A.F. Wallace, F.M. Michel, F.C. Meldrum, H. Cölfen, P.M. Dove, CRYSTAL GROWTH. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments, *Science (New York, N.Y.)* 349 (2015) aaa6760.
- [72] M. Niederberger, H. Cölfen, Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, *Physical chemistry chemical physics PCCP* 8 (2006) 3271–3287.
- [73] J. Rieger, E. Hädicke, I.U. Rau, D. Boeckh, A rational approach to the mechanisms of incrustation inhibition by polymeric additives / Wirkungsweise von polymeren Inkrustationsinhibitoren, *Tenside Surfactants Detergents* 34 (1997) 430–435.
- [74] E.N. Firat-Karalar, M.D. Welch, New mechanisms and functions of actin nucleation, *Current opinion in cell biology* 23 (2011) 4–13.
- [75] L. Sangroniz, D. Cavallo, A.J. Müller, Self-Nucleation Effects on Polymer Crystallization,

- Macromolecules 53 (2020) 4581–4604.
- [76] D. Selzer, B. Spiegel, M. Kind, A Generic Polycarbonate Based Microfluidic Tool to Study Crystal Nucleation in Microdroplets, *JCPT 08* (2018) 1–17.
- [77] K. Garbev, Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen), 2004.
- [78] J.R. Houston, R.S. Maxwell, S.A. Carroll, Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical transactions* 10 (2009) 1.
- [79] X. Huang, D. Jiang, S. Tan, Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 123–126.
- [80] K. Lin, J. Chang, J. Lu, Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods, *Materials Letters* 60 (2006) 3007–3010.
- [81] F. Meducin, H. Zanni, C. Noik, G. Hamel, B. Bresson, Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 °C), *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 320–324.
- [82] M. Horgnies, L. Fei, R. Arroyo, J.J. Chen, E.M. Gartner, The effects of seeding C3S pastes with afwillite, *Cement and Concrete Research* 89 (2016) 145–157.
- [83] T. Hayashi, H. Saito, Preparation of CaO-SiO₂ glasses by the gel method, *J Mater Sci* 15 (1980) 1971–1977.
- [84] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H, *J Sol-Gel Sci Technol* 45 (2008) 63–72.
- [85] N.P. Bansal, Low temperature synthesis of CaO-SiO₂ glasses having stable liquid-liquid immiscibility by the sol-gel process, *J Mater Sci* 27 (1992) 2922–2933.
- [86] G. Land, D. Stephan, The synthesis of C–S–H seeds Methods, variables and their impact on the ability to accelerate cement hydration, 2015.
- [87] F. Saito, Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 37–43.
- [88] O. Rindle, Mechanochemische Synthese von C-S-H - PCE Nanokompositen, 2020.
- [89] M. Schönlein, J. Plank, 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* 106 (2018) 33–39.

- [90] J. Plank, M. Schönlein, V. Kanchanason, Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers, *Journal of Organometallic Chemistry* 869 (2018) 227–232.
- [91] A. Picker, L. Nicoleau, Z. Burghard, J. Bill, I. Zlotnikov, C. Labbez, A. Nonat, H. Cölfen, Mesocrystalline calcium silicate hydrate: A bioinspired route toward elastic concrete materials, *Science advances* 3 (2017) e1701216.
- [92] V. Kanchanason, J. Plank, Effectiveness of a calcium silicate hydrate – Polycarboxylate ether (C-S-H–PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement, *Construction and Building Materials* 169 (2018) 20–27.
- [93] V. Kanchanason, J. Plank, Early Nucleation and Growth of C-S-H-PCE Used as Strength Enhancers in Cement, in: Liu J., Wang Z., Holland T. C., Huang J., Plank J. (Eds.), *Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Proceedings Twelfth International Conference, Beijing (China), October 28 – 31, 2018, pp. 67–76.
- [94] M. Wyrzykowski, A. Assmann, C. Hesse, P. Lura, Microstructure development and autogenous shrinkage of mortars with C-S-H seeding and internal curing, *Cement and Concrete Research* 129 (2020) 105967.
- [95] H.C. Pedrosa, O.M. Reales, V.D. Reis, M.d.D. Paiva, E.M.R. Fairbairn, Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures, *Cement and Concrete Research* 129 (2020) 105978.
- [96] J. Li, G. Geng, R. Myers, Y.-S. Yu, D. Shapiro, C. Carraro, R. Maboudian, P.J. Monteiro, The chemistry and structure of calcium (alumino) silicate hydrate: A study by XANES, ptychographic imaging, and wide- and small-angle scattering, *Cement and Concrete Research* 115 (2019) 367–378.
- [97] C. Naber, F. Bellmann, T. Sowoidnich, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration, *Cement and Concrete Research* 115 (2019) 283–293.
- [98] A. Moshiri, D. Stefaniuk, S.K. Smith, A. Morshedifard, D.F. Rodrigues, M.J.A. Qomi, K.J. Krakowiak, Structure and morphology of calcium-silicate-hydrates cross-linked with dipodal organosilanes, *Cement and Concrete Research* 133 (2020) 106076.
- [99] A. Lautenbacher, Untersuchungen zu Synthese und Wirkung von C-S-H – Polykondensat Nanokompositen in zementären Systemen: Masterarbeit, Lehrstuhl für Bauchemie, TU München, 2019.

[100]DIN EN 196-1:2016-11, Prüfverfahren für Zement_ - Teil_1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN_196-1:2016, Beuth Verlag GmbH, Berlin.

[101]Zwick Roell, TestXPERT.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir eingereichte Abschlussarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift