

Jörg Rickert, Düsseldorf

Zeta-Potential und Rheologie von Zementleimen – Einfluss von Fließmittel sowie Hüttensand und Kalkstein

Zeta potential and rheology of cement pastes – influence of superplasticisers and of granulated blastfurnace slag and limestone

Übersicht

Im Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) wurde der Einfluss von vier gezielt im Labor synthetisierten Fließmitteln auf der Basis von Polycarboxylatether (PCE) auf den Scherwiderstand und insbesondere den Sättigungspunkt von Zementleimen mit zwei handelsüblichen Zementen untersucht. Damit sollte geklärt werden, ob und ggf. aus welchen Parametern der Molekülstruktur von PCE sich eine allgemeine Wirkungsweise in Verbindung mit verschiedenen Zementen ableiten lässt. Rheologischen Untersuchungen zum Scherwiderstand, insbesondere zum Sättigungspunkt, wurden Zeta-Potential-Messungen gegenübergestellt. Des Weiteren wurde der Einfluss von zwei Kalksteinen und zwei Hüttensanden auf das Zeta-Potential und den Scherwiderstand von Leimen damit hergestellter Laborzemente sowie auf die Adsorption eines handelsüblichen PCE untersucht.

PCE mit einer hohen Ladungsdichte waren relativ unabhängig von der Seitenketten- und Hauptkettenlänge bei den untersuchten Zementen in Bezug auf das Erreichen des Sättigungspunkts am wirksamsten. Die Dauer der verflüssigenden Wirkung am Sättigungspunkt korrelierte nicht immer mit der Länge der Seitenketten. Mit steigender Wirkstoffmenge sank der Scherwiderstand und das Zeta-Potential verschob sich, aufgrund der durch die Adsorption der PCE hervorgerufenen Verschiebung der Scherebene, in Richtung des isoelektrischen Punkts (0 mV). Die adsorbierte Wirkstoffmenge, das Zeta-Potential und der Scherwiderstand korrelierten miteinander. Der Sättigungspunkt konnte sowohl anhand rheologischer Messungen über den Scherwiderstand als auch über die Bestimmung des Zeta-Potentials ermittelt werden.

Die untersuchten Kalksteine und Hüttensande können u.a. Sulfat-Ionen aus der Porenlösung adsorbieren, sodass sich ein negatives Zeta-Potential einstellt. Infolgedessen ist auch bei diesen Komponenten eine kompetitive Adsorption zwischen Sulfat-Ionen und Fließmittelmolekülen zu erwarten. Die Erhöhung des Hüttensandanteils führte zu einer deutlichen Absenkung des Scherwiderstands der Zementleime und Verschiebung des Zeta-Potentials in Richtung des isoelektrischen Punkts. Die verwendeten Kalksteine beeinflussten den Scherwiderstand sowie das Zeta-Potential von Zementleim unterschiedlich und deutlicher als die untersuchten Hüttensande.

1 Einleitung

Durch die Herstellung leistungsfähiger Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen tragen die Zementhersteller zur Schonung von Ressourcen, zu einem effizienten Energieeinsatz und somit zum globalen Klimaschutz bei. Vor dem Hintergrund eines für die nächsten Jahrzehnte prognostizierten Anstiegs des weltweiten Bedarfs an Zement werden u.a. leistungsfähige Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen mit noch niedrigeren spezifischen CO₂-Emissionen entwickelt, die z.B. höhere Gehalte an Kalkstein und/oder Hüttensand aufweisen können als bislang üblich [1, 2]. Mit steigender Substitution von Portlandzementklinker werden die Eigenschaften der Zemente zunehmend durch die entsprechenden weiteren Hauptkomponenten bestimmt.

Abstract

The influence of four PCE-based superplasticisers (synthesized selectively in the laboratory) on the shear resistance, especially at the saturation point, of cement pastes was investigated at the FIZ (Research Institute of the Cement Industry) using two commercially available cements. The intention was to clarify whether, and possibly from which parameters of the molecular structure of the PCE (polycarboxylate ether), it is possible to deduce a general mode of operation in conjunction with different cements. Rheological investigations of the shear resistance, especially at the saturation point, were compared with zeta potential measurements. The influence of two limestones and two granulated blastfurnace slags on the zeta potential and the shear resistance of laboratory cements produced with them, as well as on the adsorption of a commercially available PCE, was also examined.

For the cements investigated the PCEs with high charge densities were relatively independent of the lengths of the side and main chains with respect to reaching the saturation point most effectively. The duration of the plasticizing action on the saturation point did not always correlate with the lengths of the side chains. The shear resistance fell with increasing quantity of active substance and the zeta potential was displaced in the direction of the isoelectric point (0 mV) due to the displacement of the shear plane caused by adsorption of the PCE. There was a correlation between the quantity of active substance adsorbed, the zeta potential and the shear resistance. The saturation point was determined both with the aid of rheological measurements of the shear resistance and by determining the zeta potential.

The limestones and granulated blastfurnace slags investigated were able to adsorb sulfate ions from the pore solution, resulting in a negative zeta potential. Competitive adsorption between sulfate ions and plasticizer molecules is therefore also to be expected with these components. Increasing the proportion of granulated blastfurnace slag led to a significant drop in the shear resistance of the cement pastes and displacement of the zeta potential in the direction of the isokinetic point. The limestones used affected the shear resistance and the zeta potential of the cement paste to different extents and more significantly than the granulated blastfurnace slags investigated.

1 Introduction

By producing efficient cements with several main constituents the cement producers are contributing to conserving resources and the efficient use of energy and therefore to global climate protection. Efficient cements with several main constituents and with even lower specific CO₂ emissions that can, for example, contain higher levels of limestone and/or granulated blastfurnace slag than have been usual in the past are being developed against the background of a predicted rise in the worldwide demand for cement over the coming decades [1, 2]. The increasing replacement of Portland cement clinker means that the properties of the cements are determined increasingly by the other main constituents.

Leistungsfähige und dauerhafte Betone werden heute großenteils mit verflüssigenden Betonzusatzmitteln hergestellt. Somit steigt die Bedeutung der Kenntnis über die Wechselwirkungen zwischen verflüssigenden Betonzusatzmitteln und den Zementhauptkomponenten neben dem Klinker. So können sich insbesondere in Verbindung mit Fließmitteln bislang unbekannt oder weniger beachtete Wechselwirkungen, z.B. mit Kalkstein und Hüttensand, ergeben. Diese Wechselwirkungen können u.a. durch die Kombination von Untersuchungen zur Adsorption, zur Rheologie und zum Zeta-Potential dargestellt werden.

Die vorgestellten Untersuchungen tragen dazu bei, den Kenntnisstand über die Wirkung von Fließmitteln auf der Basis von Polycarboxylatether (PCE) auf die Rheologie und das Zeta-Potential von Leimen aus Portlandzement sowie Zementen mit unterschiedlichen Anteilen an Hüttensand oder Kalkstein zu erweitern. Das soll den Betontechnologen helfen im Vorfeld abzuschätzen, welche Wechselwirkungen in dem von ihm geplanten Beton zu erwarten sind. Somit kann der Umfang von Erstprüfungen verringert und das Auftreten unerwünschter Reaktionen im Frischbeton, wie z.B. unkontrolliertes Ansteifen oder Nachverflüssigen bzw. starkes Wasserabsondern etc. vermindert werden.

2 Stand der Kenntnis

Die Verwendung von Kalkstein und Hüttensand einzeln oder auch kombiniert als Zementhauptbestandteile ist gängige Praxis und seit langem bewährt [3]. Der Einsatz von Betonzusatzmitteln zur Steuerung von Frisch- und Festbetoneigenschaften ist Stand der Technik. Etwa 90 % der in Deutschland hergestellten Betone enthalten Betonzusatzmittel. Im Jahr 2009 betrug der Verbrauch an Betonzusatzmitteln in Deutschland rd. 7 kg je Tonne Zement. Insgesamt stehen in Deutschland derzeit mehr als 550 Betonzusatzmittel zur Verfügung, die 15 unterschiedlichen Wirkungsgruppen zugeordnet sind. Betonverflüssiger (BV) und Fließmittel (FM) bilden mit einem Anteil von rd. 85 % die größte Gruppe der eingesetzten Betonzusatzmittel. Die klassischen Fließmittelwirkstoffe Lignin-, Melamin- und Naphthalinsulfonat werden zunehmend durch Polycarboxylatether (PCE), etwa 60 % der verwendeten Fließmittel, ersetzt. Die Wirkungsmechanismen von Fließmitteln wurden in der Vergangenheit umfangreich untersucht und sind heute weitgehend bekannt [4–18]. Die Wirkung von Verflüssigern und Fließmitteln ist von der Sorption der negativ geladenen Zusatzmittelmoleküle an positiv geladenen Bereichen der Zementoberfläche bzw. ersten Hydratationsprodukten abhängig. Die verflüssigende Wirkung von Lignin-, Melamin- und Naphthalinsulfonat beruht auf einer elektrostatischen Abstoßung. Die verflüssigende Wirkung von PCE ist im Wesentlichen auf die sterische, d.h. räumliche Abstoßung durch die Seitenketten zurückzuführen. Beides vermindert die Agglomeratbildung der Zementkörner und anderer feiner Feststoffpartikel. Bei PCE kann u.a. durch Variation der Ladungsdichte sowie der Länge der Hauptkette bzw. Seitenketten die Adsorption gezielt verändert werden, wodurch z.B. eine starke Anfangsverflüssigung bzw. eine verlängerte Verarbeitungszeit von Betonen erzielt werden können.

Das Zeta-Potential gibt Hinweise über die Ladungsverhältnisse an Partikeloberflächen, wodurch die Adsorption von Fließmitteln auf der Zementoberfläche bzw. ersten Hydratationsprodukten verfolgt werden kann. Hierzu wurden u.a. in [6, 15, 17, 19, 20–28] umfangreiche Untersuchungen vorgenommen. Dennoch kann die häufig auftretende Frage, warum z.B. ein Fließmittel bei verschiedenen Zementen unterschiedlich wirksam ist, oft nicht ausreichend beantwortet werden. Hierzu fehlen systematische Grundlagenuntersuchungen sowie die Verknüpfung von Untersuchungen auf molekularer Ebene mit z.B. rheologischen Untersuchungen.

3 Forschungsziel und Lösungsweg

Ziel des Forschungsvorhabens war es, festzustellen, ob und ggf. aus welchen Parametern der Molekülstruktur von PCE sich eine allgemeine Wirkungsweise in Verbindung mit verschiedenen Zementen ableiten lässt. Des Weiteren sollte geklärt werden, welcher Zusammenhang zwischen dem anhand rheologischer Messungen und dem über das Zeta-Potential ermittelten Sättigungspunkt besteht

The majority of efficient and durable concretes are now produced with plasticizing concrete admixtures. It has therefore become more important to understand the interactions between plasticizing concrete admixtures and the main cement constituents in addition to clinker. Interactions, e.g. with limestone and granulated blastfurnace slag, that have previously been unknown or have attracted little attention can occur, especially in conjunction with superplasticizers. These reactions can be demonstrated by combining the investigations into adsorption, rheology and the zeta potential.

The investigations presented here contribute to extending the understanding of the effect of superplasticizers based on polycarboxylate ether (PCE) on the rheology and zeta potential of pastes made from Portland cement and from cements containing different proportions of granulated blastfurnace slag or limestone. This should help concrete technologists to estimate in advance the interactions to be expected in the concretes that they have designed. It can reduce the amount of initial testing and the occurrence of unwanted reactions in the fresh concrete, such as uncontrolled stiffening, secondary plasticizing effects or severe bleeding, etc.

2 Present state of knowledge

It is current practice to use limestone and granulated blastfurnace slag, individually or in combination, as cement main constituents and this has proved successful over a long period [3]. The use of concrete admixtures to control the fresh and hardened concrete properties is state of the art. About 90 % of the concretes produced in Germany contain concrete admixtures. In 2009 the consumption of concrete admixtures in Germany amounted to about 7 kg per tonne of cement. At present there are more than 550 concrete admixtures available in Germany that can be assigned to 15 different active groups. Concrete plasticizers and superplasticizers form the largest group of concrete admixtures used and account for about 85 % of the admixtures. The classical active substances in superplasticizers, namely lignin, melamine and naphthalene sulfonates, are being increasingly replaced by polycarboxylate ether, which accounts for about 60 % of the superplasticizers used. The action mechanisms of superplasticizers have been extensively investigated in the past and are now very largely understood [4–18]. The action of plasticizers and superplasticizers is dependent on the sorption of the negatively charged admixture molecules on positively charged regions of the cement surface and initial hydration products. The plasticizing action of lignin, melamine and naphthalene sulfonates is based on electrostatic repulsion. The plasticizing action of PCE is attributable mainly to the steric, i.e. spatial, repulsion by the side chains. Both mechanisms reduce the formation of agglomerates by the cement grains and other fine solid particles. With PCE the adsorption can be varied selectively by, among other things, varying the charge density and the lengths of the main chain and side chains. This could achieve a strong initial plasticizing effect or an extended workability time of the concretes.

The zeta potential provides information about the charge conditions on the particle surface, which makes it possible to follow the adsorption of superplasticizers on the cement surface and initial hydration products. Extensive investigations on the subject have been carried out in [6, 15, 17, 19, 20–28] among others. In spite of this there is often no adequate answer to the question that frequently occurs about why a superplasticizer affects different cements in different ways. There is a lack of systematic basic research and of a link between investigations at the molecular level and, for example, the rheological investigations.

3 Research objective and investigative procedure

The aim of the research project was to establish whether, and possibly from which parameters of the molecular structure of PCE, it is possible to deduce a general mode of operation in relation to different cements. The intention was also to clarify the relationship between the saturation point determined using rheological measurements and that determined by the zeta potential and how limestone and granulated blastfurnace slag used as cement main

und wie Kalkstein sowie Hüttensand als Zementhauptbestandteil das Zeta-Potential und die Adsorption von PCE beeinflussen können.

Dazu wurde im Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) der Einfluss von vier gezielt im Labor synthetisierten Fließmitteln auf der Basis von PCE (FM01 bis FM04) auf den Scherwiderstand, insbesondere den Sättigungspunkt, von Zementleimen mit zwei handelsüblichen Zementen (Z01, Z06) untersucht. Zudem wurde der Einfluss der Molekülstruktur der PCE auf die Adsorption und die Wirkung der PCE-Fließmittel ermittelt. Rheologischen Untersuchungen zum Scherwiderstand wurden Zeta-Potential-Messungen gegenübergestellt. Des Weiteren wurde der Einfluss von zwei Kalksteinen (LL1, LL2) und zwei Hüttensanden (S1, S2) auf das Zeta-Potential und den Scherwiderstand von Leimen damit hergestellter Laborzemente sowie auf die Adsorption eines handelsüblichen PCE (FM05) untersucht.

4 Ausgangsstoffe

4.1 Zemente und Zementhauptbestandteile

Für die Untersuchungen mit den vier synthetisierten Fließmitteln wurden zwei handelsübliche Portlandzemente CEM I 42,5 N verwendet. Für die Untersuchung des Einflusses von Kalkstein und Hüttensand als Zementhauptbestandteile auf das Zeta-Potential von Zement wurden Laborzemente mit verschiedenen Anteilen an Hüttensand bzw. Kalkstein und gleicher Portlandzementklinker-basis (Zement Z01) hergestellt. Hierzu wurden zwei Kalksteine (LL1, LL2) bzw. zwei Hüttensande (S1, S2) verwendet, die in der Praxis zur Herstellung von Zementen eingesetzt werden. Die Zemente sowie Kalksteine und Hüttensande wurden chemisch-mineralogisch und physikalisch untersucht und entsprachen DIN EN 197-1. Die Analysedaten der verwendeten Portlandzemente, Kalksteine und Hüttensande sind in Tafel 1 enthalten.

4.2 Fließmittel

Anhand einer Datenbasis über die Molekülstruktur handelsüblicher Fließmittel wurden für gezielte Untersuchungen des Einflusses der Molekülstruktur von PCE auf die Verflüssigung vier PCE (FM01 bis FM04) mit definierten Haupt- und Seitenkettenlängen sowie festgelegten Ladungsdichten am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München (TUM) gezielt synthetisiert. Die Polycarboxylate wurden aus Methacrylsäure und Methacrylsäure- ω -methoxy-polyethylenglykol durch radikalische Polymerisation hergestellt. Die Hauptkettenlänge variierte zwischen 27 und 260 Methacrylsäure-Monomeren. Die Seitenkettenlänge betrug 17 bzw. 111 Ethylenoxid-Einheiten (PEO). Die Ladungsdichte, ausgedrückt als Verhältnis COO⁻/Ester, wurde auf 6 (hohe Ladungsdichte) bzw. 1,5 (niedrige Ladungsdichte) eingestellt. Die Molekülstrukturen der synthetisierten Fließmittel stellten in etwa die Eckwerte bislang durch das FIZ analysierter handelsüblicher PCE dar. Neben den synthetisierten PCE wurde auch ein handelsübliches Fließmittel auf der Basis von PCE (FM05) verwendet.

Die Fließmittel FM01 bis FM03 bzw. FM05 entsprachen DIN EN 934-2 und wurden über Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) an der TUM bzw. über ¹³C-NMR-Spektroskopie am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz analysiert. Die wesentlichen Parameter der Fließmittel sind in Tafel 2 angegeben.

5 Zementleimversuche

5.1 Zusammensetzung und Herstellung der Zementleime

Die Zementleime wurden mit deionisiertem Wasser mit einem Wasserzementwert von 0,45 im Mörtelmischer gemäß DIN EN 196 hergestellt. Die Fließmittel wurden stets 60 s nach der Wasserzugabe zugegeben. Die Gesamtmischzeit betrug drei Minuten. Der Wassergehalt des jeweiligen Fließmittels wurde dem Zugabewasser angerechnet. Bei einigen Zementleimen wurde durch Zugabe von Natriumsulfat der Anteil an gelöstem Sulfat im Zugabewasser auf rd. 31 g SO₄²⁻/l erhöht. Wenn nicht anders dargestellt, ist die jeweilige Fließmittelmenge als Wirkstoffmenge angegeben und bezieht sich auf die jeweilige Zementmasse.

constituents can influence the zeta potential and the adsorption of PCE.

The influence of four PCE-based superplasticizers (FM01 to FM04) synthesized selectively in the laboratory on the shear resistance, and particularly on the saturation point, of cement pastes made from two commercially available cements (Z01, Z06) was examined at the FIZ (Research Institute of the Cement Industry). The influence of the molecular structure of the PCE on the adsorption and the action of the PCE superplasticizer was also determined. Rheological investigations into the shear resistance were compared with zeta potential measurements. The influence of two limestones (LL1 and LL2) and two granulated blastfurnace slags (S1, S2) on the zeta potential and shear resistance of pastes made from laboratory cements produced with them and on the adsorption of a commercially available PCE (FM05) was also examined.

4 Starting materials

4.1 Cements and cement main constituents

Two commercially available CEM I 42,5 N Portland cements were used for the investigations with the four synthesized superplasticizers. Laboratory cements containing different proportions of granulated blastfurnace slag or limestone and based on the same Portland cement clinker (cement Z01) were produced for examining the influence of limestone and granulated blastfurnace slag (as cement main constituents) on the zeta potential of cement. Two limestones (LL1, LL2) and two granulated blastfurnace slags (S1, S2) that are used in practice for producing cements were employed. The cements as well as the limestones and granulated blastfurnace slags were examined chemically, mineralogically and physically, and complied with DIN EN 197-1. The analysis data for the Portland cements, limestones and granulated blastfurnace slags used are shown in Table 1.

4.2 Superplasticizers

Four PCEs (FM01 to FM04) with specific main and side chain lengths and defined charge densities were synthesized selectively in the Construction Chemistry faculty at Munich Technical University (TUM) with the aid of a database for the molecular structures of commercially available superplasticizers. These were used for examining the influence of the molecular structure of the PCE on the plasticizing effect. The polycarboxylates were produced from methacrylic acid and methacrylic acid ω -methoxy-polyethylene glycol by radical polymerization. The main chain lengths varied between 27 and 260 methacrylic acid monomers. The side chains had lengths of 17 or 111 ethylene oxide units. The charge density, expressed as the COO⁻/ester ratio, was set at 6 (high charge density) or 1.5 (low charge density). The molecular structures of the synthesized superplasticizers are an approximate representation of the parameters of the commercially available PCEs analyzed so far by the FIZ. A commercially available PCE-based superplasticizer (FM05) was also used in addition to the synthesized PCEs.

The superplasticizers FM01 to FM03 and FM05 complied with DIN EN 934-2 and were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) at the TUM and by ¹³C NMR spectroscopy at the Max Planck Institute for Polymer Research in Mainz. The main parameters of the superplasticizers are given in Table 2.

5 Cement trials

5.1 Composition and production of the cement pastes

The cement pastes were produced with de-ionized water with a water/cement ratio of 0.45 in a mortar mixer complying with DIN EN 196. In each case the superplasticizer was added 60 s after the water addition. The total mixing time was three minutes. Allowance for the water content of the particular superplasticizer was made in the amount of mixing water. For some cement pastes the amount of dissolved sulfate in the mixing water was raised to about 31 g SO₄²⁻/l by the addition of sodium sulfate. Unless stated otherwise the quantity of the particular superplasticizer is specified as the amount of active substance and relates to the respective mass of cement.

Tafel 1: Analysedaten der verwendeten Zemente, Kalksteine und Hüttensande
 Table 1: Analysis data for the cements, limestones and granulated blastfurnace slags used

Parameter	Einheit/Unit	CEM I 42,5 N Z01 ¹⁾	CEM I 42,5 N Z06 ²⁾	Parameter	Kalkstein Limestone LL1	Kalkstein Limestone LL2	Hüttensand Gbs S1	Hüttensand Gbs S2
H ₂ O	M.-%	1,87	1,00	H ₂ O	0,16	1,23	0,63	0,30
CO ₂	M.-%	0,70	0,96	CO ₂	43,44	38,61	0,43	1,01
SiO ₂	M.-%	19,66	21,05	SiO ₂	0,15	7,34	34,83	37,44
Al ₂ O ₃	M.-%	4,98	5,21	Al ₂ O ₃	0,01	2,35	11,54	10,36
TiO ₂	M.-%	0,22	0,30	TiO ₂	0,03	0,12	0,89	0,42
P ₂ O ₅	M.-%	0,10	0,15	P ₂ O ₅	0,01	0,03	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	M.-%	2,75	2,50	Fe ₂ O ₃	0,01	0,81	0,30	0,45
Mn ₂ O ₃	M.-%	0,14	0,08	Mn ₂ O ₃	0,03	0,01	0,31	1,19
CaO	M.-%	62,98	64,65	CaO/CaCO ₃	55,53/99,1	46,81/83,5	41,45/-	36,54/-
MgO	M.-%	2,51	1,75	MgO	0,42	1,25	6,84	9,29
SO ₃	M.-%	2,88	3,29	SO ₃ /S ²⁻	0,03/-	0,65/-	0,19/1,21	0,18/0,84
K ₂ O	M.-%	1,07	1,13	K ₂ O	0,02	0,69	0,41	1,27
Na ₂ O	M.-%	0,15	0,20	Na ₂ O	0,02	0,09	0,21	0,38
Na ₂ Oäq. Na ₂ Oeq.	M.-%	0,85	0,94	Na ₂ Oäq. Na ₂ Oeq.	0,03	0,54	0,48	1,21
C ₃ S	M.-%	67,2	67,1	TOC	0,01	0,09	-	-
C ₂ S	M.-%	7,8	8,9	Meth. blauw. Meth. blue value	0,03	0,33	-	-
C ₃ A k./o.	M.-%	1,6/5,8	6,3/2,8	Glasgehalt glass content	-	-	91	96
C ₄ AF	M.-%	8,6	7,4					
Dichte Density	g/cm ³	3,08	3,13	Dichte Density	2,69	2,69	2,88	2,88
Blaine	cm ² /g	3240	2830	Blaine	7 000	4 380	4 260	4 220
x'	µm	21,36	25,12	x'	10,87	17,42	17,98	16,34
n	-	0,89	0,94	n	0,76	0,88	0,92	0,80
WA	M.-%	29,5	27,0	BET [cm ² /g]	11881	73812	15463	11593
EB	min	200	175	in deion. H ₂ O	27	-35	5	-30
Druckf. Compr. str. 2d/28d	MPa	26,9/53,9	26,3/52,9	Porenlösg. ¹⁾ Pore soln. ¹⁾	-8	-33	-20	-20

WA: Wasseranspruch; EB: Erstarrungsbeginn/WA: water demand; EB: initial setting time
 Zusammensetzung der Porenlösung im Alter von 10 Minuten in mg/l/Composition of the pore solution after 10 minutes in mg/l:

¹⁾ Z01: Ca²⁺: ~600; SO₄²⁻: ~11 250; K⁺: ~12 000; Na⁺: ~400; pH 13,3
²⁾ Z06: Ca²⁺: ~750; SO₄²⁻: ~14 500; K⁺: ~14 500; Na⁺: ~800; pH 13,4
³⁾ Lösung/Feststoff/Solution/solids = 0,45

5.2 Bestimmung des Scherwiderstands und des Sättigungspunkts von Zementleim

Der Scherwiderstand der Zementleime wurde mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt. Die Leime wurden jeweils fünf Minuten bei 60, 80, 100 und dann wieder bei 80 U/min geschert. Der Sättigungspunkt beschreibt die Menge an Fließmittel, ab der der Zementleim den geringsten Scherwiderstand, d.h. die maximale Fließfähigkeit aufweist und die Fließgrenze nahezu bis auf Null abgesunken ist. Zur Bestimmung des Sättigungspunkts wurde der

5.2 Determination of the shear resistance and saturation point of cement paste

The shear resistances of the cement pastes were determined with a rotation viscometer. The pastes were sheared for five minutes each at 60, 80, 100 and then 80 rpm again. The saturation point describes the quantity of superplasticizer at which the cement paste has the lowest shear resistance, i.e. maximum flowability, and the yield value has fallen to almost zero. The shear resistances of the pastes after about 19 minutes at 80 rpm were used for determining

Tafel 2: Analysedaten der verwendeten Fließmittel
 Table 2: Analysis data for the superplasticisers used

Fließmittel Plasticizer	Feststoffgehalt Solids content	mol. Masse Mol. mass M_w	mol. Masse Mol. mass M_n	Monomere/Hauptkette Monomer/main chain	PEO/Seitenkette PEO/side chain	COO-/Ester
	M.-%	10^5 g/mol	10^5 g/mol	–	–	–
FM01	24	1,41	0,50	~260	~17	6
FM02	22	0,82	0,25	~63	~17	1,5
FM03	15	2,83	0,76	~105	~111	6
FM04	15	1,84	0,50	~27	~111	1,5
FM05	35	1,35	0,49	~100	~100	457 ¹⁾

¹⁾ spezif. anion. Ladung in 10^{-6} eq/g, bestimmt mit DADMAC
 spec. anionic charge in 10^{-6} eq/g, determined by DADMAC

Scherwiderstand der Leime nach rd. 19 Minuten bei 80 U/min herangezogen. Für jede Fließmitteldosierung wurde eine Einzelmessung durchgeführt. Dadurch wird der Wasserzementwert nicht verändert und das Sorptionsverhalten entspricht den Bedingungen in der Praxis.

5.3 Gewinnung und Analyse von Porenlösung

Zur Gewinnung von Porenlösung wurden Leimproben rd. 10 Minuten nach Wasserzugabe mittels Vakuumpumpe über einen Büchnertrichter mit Blaubandfilter ca. 1 Minute lang abfiltriert. Bis zur Filtration lagerten die Leimproben in dicht verschlossenen PE-Weithalsflaschen bei 20 °C. Alle Porenlösungen wurden über einen 0,45- μ m-Teflon-Membranfilter filtriert, mit Argon überspült und in dicht verschließbaren PP-Röhrchen bis zur Analyse gelagert. Die Porenlösungen wurden auf die Gehalte an SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ hin ionenchromatographisch untersucht. Zur Beurteilung der Sorption der Fließmittel wurde der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) durch thermisch-katalytische Oxidation/IR-Detektion bestimmt.

5.4 Bestimmung des Zeta-Potentials

Werden Kolloidalteilchen z.B. durch Ultraschall oder durch Anlegen eines elektrischen Felds angeregt, bewegen sich die Teilchen mit den an ihrer Oberfläche adsorbierten Ionen entlang einer Scherebene (Bild 4, links, Bereich Ψ_0). Die diffuse Schicht verbleibt nahezu stationär. Das Zeta-Potential ist das elektrische Potenzial, welches zur Trennung des dispergierten schwingenden Teilchens mit den adsorbierten Ionen von der diffusen Schicht (Dispergiermittel) notwendig ist [19]. Veränderungen der Zementkornoberfläche, wie z.B. die Bildung von Hydratphasen, die Adsorption von Ionen oder Zusatzmittelmolekülen beeinflussen das Zeta-Potential und lassen sich somit verfolgen. Das Zeta-Potential wurde mittels elektroakustischer Messmethode [29] an Leimen mit einem Wasser/Feststoff-Wert von 0,45 rd. 5 min direkt nach der Herstellung bestimmt. Vor jeder Messung wurde der Einfluss der Ionen in der Lösung auf das Zeta-Potential (Ionen-vibrationsstrom) ermittelt und bei der Bestimmung des Zeta-Potentials des Zementleims berücksichtigt. Bei Kalksteinen und Hüttensanden wurde als Dispergiermittel deionisiertes Wasser sowie Porenlösung von Zement Z01 verwendet, die im Alter von rd. 10 Minuten gewonnen wurde.

6 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

6.1 Scherwiderstand und Adsorption

Bild 1 zeigt den Verlauf des Scherwiderstands von Zementleim mit Zement Z01 (links) und Zement Z06 (rechts) in Abhängigkeit der Molekülstruktur und Zugabemenge der synthetisierten PCE (FM01 bis FM04). Der im Vergleich zu Zementleim mit Zement Z06 wesentlich höhere Scherwiderstand von Zementleim mit

the saturation point. A single measurement was carried out for each addition level of the superplasticizer. The water/cement ratio was not altered and the sorption behaviour corresponds to the conditions found in practice.

5.3 Obtaining and analyzing the pore solution

The pore solutions were obtained by filtering the paste samples for about 1 minute with a vacuum pump through a Buchner funnel using a blue ribbon filter about 10 minutes after the addition of water. Before the filtration the paste samples were stored in tightly sealed wide-neck PE bottles at 20 °C. All the pore solutions were filtered through a 0.45 μ m Teflon membrane filter, flushed with argon and stored in small, tightly sealed, PP tubes until analyzed. The pore solutions were examined for their levels of SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ and Na^+ by ion chromatography. The TOC (total organic carbon) content was determined by thermo-catalytic oxidation/IR detection to assess the sorption of the superplasticizer.

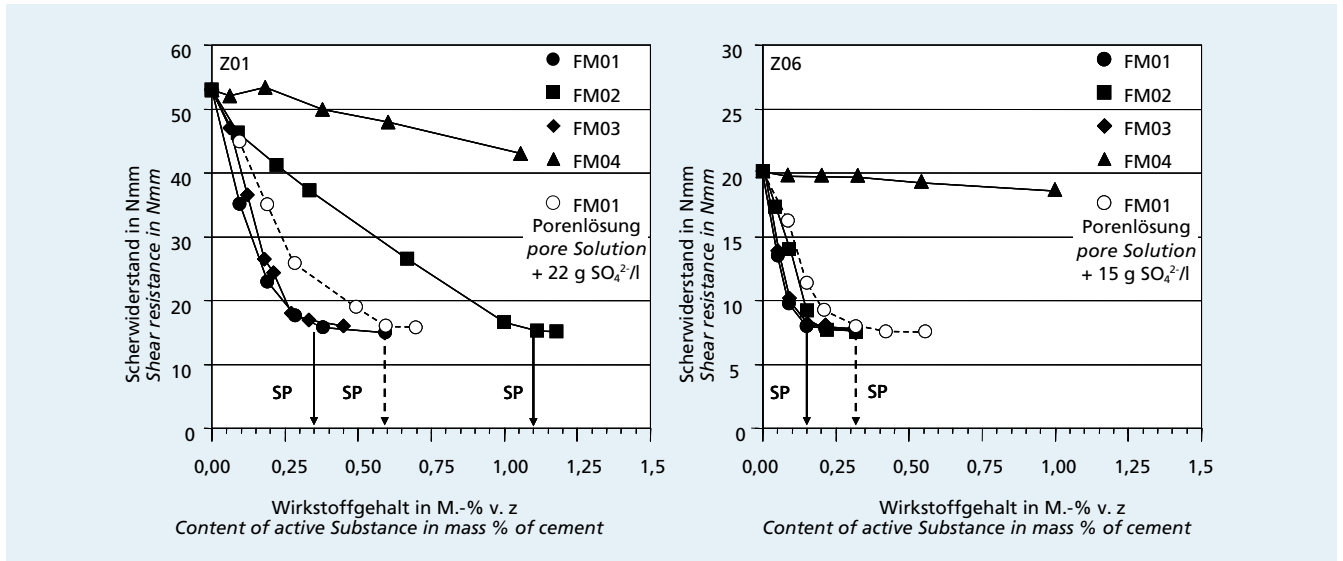
5.4 Determination of the zeta potential

If colloidal particles are activated, e.g. by ultrasound or by applying an electric field, then the particles, together with the ions adsorbed on their surfaces, move along a shear plane (Fig. 4, left, area Ψ_0). The diffuse layer remains virtually stationary. The zeta potential is the electric potential that is necessary to separate the dispersed oscillating particles with adsorbed ions from the diffuse layer (dispersing agent) [19]. Changes to the cement particle surface, such as the formation of hydrate phases or the adsorption of ions or admixture molecules, affect the zeta potential and can therefore be followed by it. The zeta potential was determined immediately after production using electro-acoustic measurements [29] on pastes with a water/solids ratio of 0.45. The influence of the ions in the solution on the zeta potential (ion vibration flow) was established before each measurement and taken into account in the determination of the zeta potential of the cement paste. With limestones and granulated blastfurnace slags de-ionized water was used as the dispersing agent as well as pore solution from cement Z01 that had been obtained at an age of about 10 minutes.

6 Representation and discussion of the results

6.1 Shear resistance and adsorption

Fig. 1 shows shear resistance curves of cement paste made from cement Z01 (left) and cement Z06 (right) as a function of the molecular structure and the quantity of synthesized PCE (FM01 to FM04) added. The substantially higher shear resistance of cement paste made from cement Z01 compared with that made from cement Z06 could be attributed, among other things, to the greater reactivity of the clinker due to the higher propor-



12

Bild 1: Verlauf des Scherwiderstands von Zementleim (links: Z01; rechts: Z06, CEM I 42,5 N, w/z = 0,45) im Viskomat (bei 80 U/min nach rd. 19 Minuten) in Abhängigkeit der Molekülstruktur und Zugabemenge von PCE (Wirkstoff); für FM01 zusätzlich bei erhöhtem Anteil an gelöstem Sulfat auf rd. 31 g/l, Pfeil kennzeichnet den jeweiligen Sättigungspunkt (SP)
Figure 1: Curves showing the shear resistance of cement pastes (left: Z01; right: Z06, CEM I 42,5 N, w/c = 0.45) in the Viskomat (at 80 rpm after about 19 minutes) as a function of the molecular structure and quantity of the PCE (active substance) added; for FM01 also with increased amount of dissolved sulfate at about 31 g/l, arrows show the respective saturation points (SP)

Zement Z01 war u.a. auf eine höhere Reaktivität des Klinkers, bedingt durch den höheren Anteil an orthorhombischem C₃A, zurückzuführen. Aus der linken Grafik von Bild 1 geht hervor, dass die beiden Fließmittel FM01 und FM03 mit einer hohen Ladungsdichte der Hauptkette (COO⁻/Ester = 6), relativ unabhängig von der Haupt- und Seitenkettenlänge den Scherwiderstand des Zementleims mit Zement Z01 bei einer Zugabemenge von rd. 0,35 M.-% v.z auf rd. 16 Nmm abgesenkt haben. Der Kurvenverlauf zeigt, dass bei dieser Dosiermenge der Sättigungspunkt (SP) erreicht war und eine weitere Fließmittelzugabe zu keiner weiteren Absenkung des Scherwiderstands führte. Mit Fließmittel FM02 wurde die maximale Verflüssigung (SP) bei einer Zugabemenge von rd. 1,10 M.-% v.z erreicht.

tion of orthorhombic C₃A. From the left-hand diagram in Fig. 1 it can be seen that at an addition level of about 0.35 mass % w.r.t. cement the two plasticizers FM01 and FM03 with a high charge density on the main chain (COO⁻/ester = 6) have lowered the shear resistance of the cement paste made from cement Z01 to about 16 Nmm relatively independently of the lengths of the main and side chains. The shapes of the curves show that the saturation point (SP) was reached at this addition level and further addition of superplasticizer did not lead to any further reduction in the shear resistance. With superplasticizer FM02 the maximum plasticizing effect (SP) was reached at an addition level of about 1.10 mass % w.r.t. cement.

The right-hand diagram in Fig. 1 shows that for cement paste made from cement Z06 the superplasticizer FM02 exhibited approximately the same effect as superplasticizers FM01 and FM03. The saturation point lay at a quantity of active substance of about 0.15 mass % superplasticizer w.r.t. cement. The shear resistance was reduced to about 8 Nmm. The superplasticizer FM04 exhibited only a slight plasticizing effect with both cements. Increasing the proportion of dissolved sulfate in the pore solution by the addition of sodium sulfate by 22 g SO₄²⁻/l or 15 SO₄²⁻/l to about 31 g SO₄²⁻/l pore solution made superplasticizer FM01 less effective with both cements. In both cases the saturation point was displaced towards a larger quantity of active substance. This can be attributed to competitive adsorption between the negatively charged sulfate ions and the anionic PCE molecules. At high levels of sulfate ions there are fewer sorption positions available to the superplasticizer molecules on the positively charged areas of the surfaces of the cement particles.

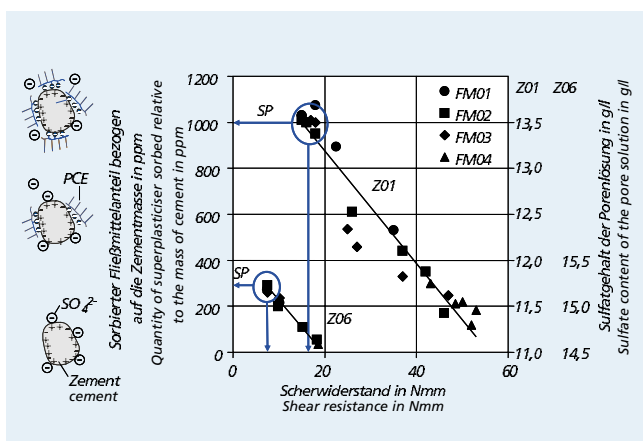


Bild 2: Einfluss der adsorbierten Wirkstoffmenge des Fließmittels auf den Scherwiderstand (80 U/min nach rd. 19 Minuten) und den Sulfatgehalt der Porenlösung (Alter: 10 Minuten) vom Zementleim mit Z01 bzw. Z06; Pfeile kennzeichnen den Scherwiderstand bzw. die adsorbierte Wirkstoffmenge am Sättigungspunkt (SP)
Figure 2: Influence of the quantity of active substance of the superplasticizer adsorbed on the shear resistance (80 rpm after about 19 minutes) and the sulfate content of the pore solution (age: 10 minutes) of cement paste with Z01 and Z06; arrows show shear resistance and quantity of active substance adsorbed at the saturation point (SP)

Fig. 2 shows the quantity of adsorbed superplasticizer and the sulfate content of the pore solution for cement pastes made from cements Z01 and Z06 plotted against the shear resistance. The shear resistance of the cement pastes fell with increasing quantity of adsorbed superplasticizer, essentially due to the reduction of the yield value.

When compared with the other superplasticizers FM03 reduced the shear resistance of the cement paste made from cement Z01 somewhat better in the range from about 20 to about 40 Nmm in spite of the smaller quantity adsorbed. This is presumably attributable to the significantly longer side chains (SK) of

Die rechte Grafik in Bild 1 zeigt, dass bei Zementleim mit Zement Z06 das Fließmittel FM02 in etwa die gleiche Wirkung aufwies, wie die Fließmittel FM01 und FM03. Der Sättigungspunkt lag bei einer Wirkstoffmenge von rd. 0,15 M.-% v.z. Fließmittel. Der Scherwiderstand wurde bis auf rd. 8 Nmm verringert. Fließmittel FM04 wies bei beiden Zementleimen nur einen geringen verflüssigenden Effekt auf. Die Erhöhung des Anteils an gelöstem Sulfat in der Porenlösung durch Zugabe von Natriumsulfat um 22 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ bzw. 15 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ auf rd. 31 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ Porenlösung führte bei beiden Zementen zu einer geringeren Wirksamkeit des Fließmittels FM01. In beiden Fällen wurde der Sättigungspunkt zu höheren Wirkstoffmengen verschoben. Das ist auf die kompetitive Adsorption zwischen den negativ geladenen Sulfationen und den anionischen PCE-Molekülen zurückzuführen. Bei hohen Gehalten an Sulfat-Ionen stehen den Fließmittelmolekülen weniger Sorptionsplätze auf den positiv geladenen Bereichen der Oberfläche der Zementpartikel zur Verfügung.

In Bild 2 ist die adsorbierte Fließmittelmenge über dem Scherwiderstand sowie der Sulfatgehalt der Porenlösung für Zementleime mit Zement Z01 und Z06 dargestellt. Mit zunehmender adsorbierter Fließmittelmenge nahm der Scherwiderstand der Zementleime ab, im Wesentlichen durch die Verringerung der Fließgrenze.

Im Vergleich zu den anderen Fließmitteln verringerte FM03 den Scherwiderstand von Zementleim mit Z01 im Bereich von rd. 20 bis rd. 40 Nmm trotz geringerer adsorbierter Menge etwas besser. Das ist vermutlich auf die im Vergleich zu FM01 deutlich längeren Seitenketten (SK) von FM03 (FM03: SK=111 PEO; FM01: SK=17 PEO) und deren stärkere abschirmende Wirkung zurückzuführen. Das konnte bei Zementleim mit Zement Z06 nicht festgestellt werden. Bei maximaler Verflüssigung am Sättigungspunkt (SP) waren von FM01, FM02 und FM03 jeweils rd. 1000 ppm Wirkstoff auf der Oberfläche bzw. ersten Hydratationsprodukten von Zement Z01 im Alter von rd. 10 Minuten adsorbiert. Bei Zement Z06 betrug die am Sättigungspunkt adsorbierte Wirkstoffmenge von FM01, FM02 und FM03 zum gleichen Zeitpunkt jeweils rd. 300 ppm. Damit waren bei Zement Z01 bei Dosierung am Sättigungspunkt von FM01 und FM03 rd. 30 %, von FM02 rd. 9 % und bei Zement Z06 von FM01 bis FM03 rd. 20 % adsorbiert.

Von FM04 waren bei der Zugabe von rd. 1,05 M.-% v.z. an Zement Z01 bzw. an Z06 nur rd. 3 % bzw. nur 0,3 % adsorbiert, was die geringe Wirksamkeit dieses Zusatzmittels erklärt. Das war im Wesentlichen auf die geringe Ladungsdichte in Kombination mit den langen Seitenketten von FM04 zurückzuführen. In Bezug auf die Dauer der verflüssigenden Wirkung am Sättigungspunkt ergab sich bei Zementleim mit Z01 die Reihenfolge FM02>FM03>FM01 und bei Zementleim mit Z06 die Reihenfolge FM03>FM01>FM02. Bild 2 zeigt weiterhin, dass der Sulfatgehalt der Porenlösung mit zunehmender Menge an adsorbiertem Fließmittel infolge der kompetitiven Adsorption zwischen Sulfat-Ionen und Fließmittelmolekülen bei Zementleim mit Zement Z01 bzw. Z06 von rd. 11,3 g/l bzw. rd. 14,5 g/l bis zum Sättigungspunkt auf rd. 13,5 g/l bzw. rd. 15,3 g/l anstieg.

Der im Vergleich zu Zementleim mit Z01 höhere Sulfatgehalt in der Porenlösung von Zementleim mit Z06 (rd. 14,5 g/l) trug mit dazu bei, dass generell weniger Fließmittelwirkstoff an der Oberfläche bzw. ersten Hydratationsprodukten von Zement Z06 adsorbierte. Die Molekülstruktur hatte erwartungsgemäß einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptiongeschwindigkeit, die adsorbierte Menge und somit die Wirkung der untersuchten Fließmittel. Die Fließmittel mit einer hohen Ladungsdichte (FM01 und FM03) waren relativ unabhängig von der Seiten- und Hauptkettenlänge bei beiden Zementen am wirksamsten. Deutliche Unterschiede in der Wirksamkeit traten bei Fließmittel FM02 mit geringerer Ladungsdichte auf, was die Aussagen in [30] bestätigt. Während bei Zementleim mit Z06 das Fließmittel FM02 ähnlich wie FM01 und FM03 wirkte, war bei Zementleim mit Z01 in etwa die dreifache Menge an FM02 notwendig, um den Sättigungspunkt zu erreichen. In Bezug auf die Verflüssigungsdauer wirkte bei Zement Z01 das Fließmittel FM02 und bei Zement Z06 das Fließmittel FM03 am besten.

FM03 compared with FM01 (FM03: SK = 111 PEO; FM01: SK = 17 PEO) and their stronger screening effect. This could not be detected with cement paste made from cement Z06. For the maximum plasticizing effect at the saturation point (SP) about 1000 ppm active substance of FM01, FM02 or FM03 were adsorbed in each case on the surfaces or initial hydration products of cement Z01 after about 10 minutes. With cement Z06 the quantities of FM01, FM02 and FM03 adsorbed at the saturation point at the same time were in each case about 300 ppm. This means that for cement Z01 for the addition level at the saturation point about 30% of FM01 and FM03 were adsorbed and about 9% of FM02 were adsorbed, and for cement Z06 about 20% of FM01 to FM03 were adsorbed.

On the addition of about 1.05 mass % of FM04 w.r.t. cement to cements Z01 or Z06 only about 3% or 0.3% respectively were adsorbed, which explains the poor effectiveness of this superplasticizer. This was mainly attributable to the low charge density combined with the long side chains of FM04. As far as the duration of the plasticizing action at the saturation point was concerned the sequence FM02 > FM03 > FM01 was obtained for cement paste made from Z06 and the sequence FM03>FM01>FM02 for cement paste made from Z06. Fig. 2 also shows that for cement pastes made from Z01 or Z06 the sulfate content of the pore solution rises with increasing quantity of adsorbed superplasticizer from about 11.3 g/l or about 14.5 g/l respectively to the saturation point at about 13.5 g/l or about 15.3 g/l respectively as a result of the competitive adsorption between sulfate ions and superplasticizer molecules.

The higher sulfate content in the pore solution of cement paste made from Z06 (about 14.5 g/l) when compared with cement paste made from Z01 contributed to the fact that in general less superplasticizer active substance was adsorbed on the surface or the initial hydration products of cement Z06. The molecular structure had, as expected, a substantial influence on the rate of adsorption and the quantity adsorbed and therefore on the effect of the superplasticizer being investigated. The superplasticizers with high charge densities (FM01 and FM03) were the most effective with both cements relatively independently of the lengths of the side and main chains. Significant differences in the effectiveness occurred with superplasticizer FM02 with a low charge density, which supports the statements in [30]. For cement paste made from Z06 the superplasticizer FM02 had a similar effect to FM01 and FM03 but for cement paste made from Z01 about three times the quantity of FM02 was needed to reach the saturation point. As far as the duration of the plasticizing effect was concerned the superplasticizer FM02 was best with cement Z01 and the superplasticizer FM03 was best with cement Z06.

The results show that the effect of a PCE can vary significantly depending on the composition and properties of the cement. Parameters that primarily influence the reactivity of the cement and the adsorption behaviour of the superplasticizer, such as aluminate content and modification, degree of sulfatization, nature and quantity of the sulfate agent and fineness, generally have a significantly stronger influence on the effect of the superplasticizer than the molecular structure of the PCE itself. The superplasticizer must therefore be matched to the particular application, i.e. to the cement and the concrete technology parameters, such as the time of addition, the mixing time and the fresh concrete temperature, to achieve the optimum plasticizing effect.

6.2 Shear resistance and zeta potential

The zeta potential curves are compared in Fig. 3 with the shear resistance curves from Fig. 1 for cement paste made from cement Z01 (left) and Z06 (right). Cements Z01 and Z06 exhibited zeta potentials of about -17 mV and about -13 mV respectively. The shear resistance fell with increasing quantity of superplasticizer added and the zeta potential was always displaced towards the isoelectric point (0 mV). For cement pastes made from cements Z01 and Z06 the zeta potential at the saturation point when using superplasticizers FM01 to FM03 lay in the ranges from about

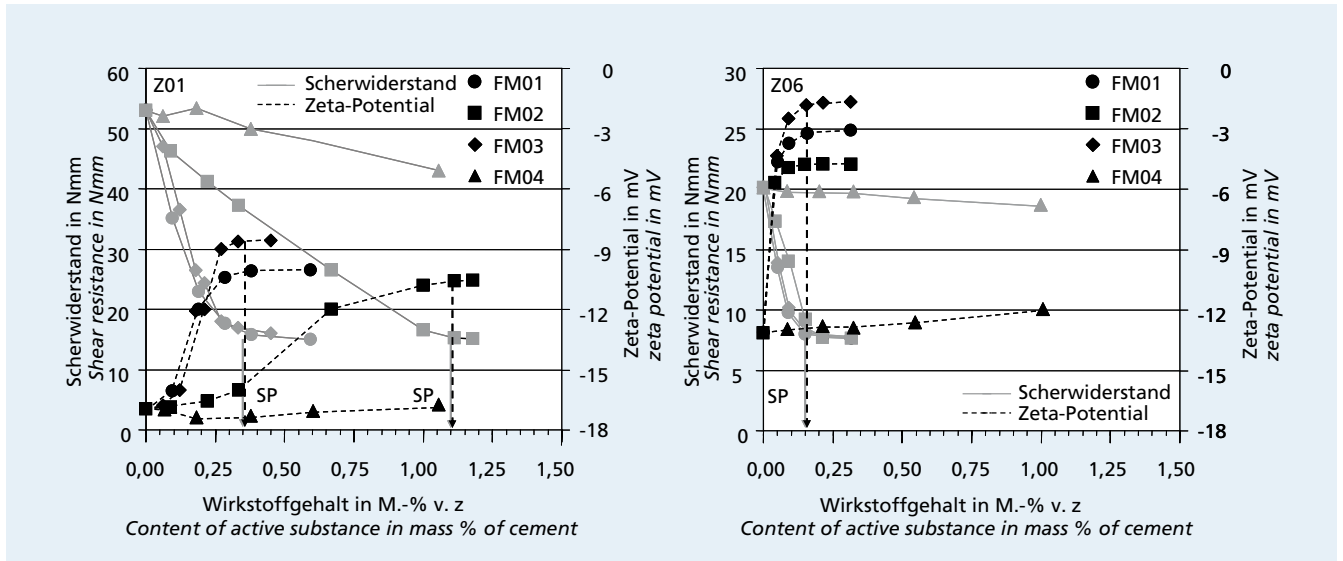


Bild 3: Verlauf des Zeta-Potentials sowie des Scherwiderstands von Zementleim (links: Z01; rechts: Z06, CEM I 42,5 N, w/z = 0,45) im Viskomat (bei 80 U/min nach rd. 19 Minuten) in Abhängigkeit der Molekülstruktur und Zugabemenge von PCE (Wirkstoff); Pfeil kennzeichnet den jeweiligen Sättigungspunkt (SP)

Figure 3: Curves showing the zeta potential and shear resistance of cement pastes (left: Z01; right: Z06, CEM I 42,5 N, w/c = 0.45) in the Viskomat (at 80 rpm after about 19 minutes) as a function of the molecular structure and quantity of the PCE (active substance) added; arrows show the respective saturation points (SP)

Die Ergebnisse zeigen, dass die Wirkung eines PCE je nach Zementzusammensetzung bzw. -eigenschaften deutlich variieren kann. Parameter, die in erster Linie die Reaktivität der Zemente und das Adsorptionsverhalten der Fließmittel beeinflussen, wie z.B. Aluminatgehalt und -modifikation, Sulfatisierungsgrad, Art und Menge der Sulfatträger sowie Mahlfeinheit beeinflussen die Wirkung des Fließmittels im Allgemeinen deutlich stärker als die Molekülstruktur des PCE selbst. Deshalb muss das Fließmittel auf den jeweiligen Anwendungsfall, d.h. auf den Zement und die betontechnologischen Parameter, wie z.B. den Zugabezeitpunkt, die Mischdauer und die Frischbetontemperatur abgestimmt werden, um eine optimale Verflüssigung zu erreichen.

6.2 Scherwiderstand und Zeta-Potential

In Bild 3 ist der Verlauf des Zeta-Potentials dem Verlauf des Scherwiderstands aus Bild 1 für Zementleim mit Zement Z01 (links) und Z06 (rechts) gegenübergestellt. Zement Z01 bzw. Z06 wies ein Zeta-Potential von rd. -17 mV bzw. rd. -13 mV auf. Mit steigender Zugabemenge an Fließmittel sank der Scherwiderstand und das Zeta-Potential verschob sich stets in Richtung des isoelektrischen Punkts (0 mV). Bei Zementleim mit Zement Z01 bzw. Z06 lag das Zeta-Potential bei Verwendung der Fließmittel FM01 bis FM03 am Sättigungspunkt in einem Bereich von rd. -11 mV bis -8 mV bzw. rd. -5 mV bis -2 mV. Tendenziell verschob das Fließmittel FM03 mit langen Seitenketten (111 PEO) und einer hohen Ladungsdichte (COO⁻/Ester = 6) das Zeta-Potential am deutlichsten in Richtung des isoelektrischen Punkts.

Wie aus Bild 4 rechts, hervorgeht, ist diese Verschiebung des Zeta-Potentials auf die Adsorption der PCE-Moleküle zurückzuführen und kennzeichnet den sterischen Effekt der verwendeten PCE. Dass die Adsorption eines negativ geladenen PCE an der Zementoberfläche zu einer Verschiebung des Zeta-Potentials in die positive Richtung hin zum isoelektrischen Punkt führt [15, 27], ist auf die Seitenketten des PCE zurückzuführen. Die Seitenketten verschieben die Scherebene (Bild 4, rechts, Ψ_1), in der das „Zeta-Potential“ ermittelt wird, von der Partikeloberfläche weg in Richtung der diffusen isoelektrischen Schicht [28, 31]. Vergleicht man in Bild 3 den jeweiligen Verlauf des Scherwiderstands mit dem des Zeta-Potentials, wird deutlich, dass die Kurven in etwa bei

-11 mV to -8 mV and about -5 mV to -2 mV respectively. The superplasticizer FM03 with long side chains (111 PEO) and a high charge density (COO⁻/ester = 6) tended to cause the most significant displacement of the zeta potential in the direction of the isoelectric point.

As can be seen from Fig. 4, right, this displacement of the zeta potential is attributable to the adsorption of the PCE molecules, and characterizes the steric effect of the PCE used. The fact that the adsorption of a negatively charged PCE on the cement surface leads to a displacement of the zeta potential in the positive direction towards the isoelectric point [15, 27] is attributable to the side chains of the PCE. The side chains displace the shear plane (Fig. 4, right, Ψ_1) in which the “zeta potential” is measured, away from the particle surface in the direction of the diffuse isoelectric layer [28, 31]. When the curve of the shear resistance is compared with the curve of the respective zeta potential in Fig. 3 it is clear that the curves exhibit breaks at about the same active substance content and the respective saturation points are virtually identical (see arrows).

The quantity of active substance adsorbed, the zeta potential and the shear resistance correlate with one another. It is clear from Fig. 3 that the saturation point can be determined both via the shear resistance, e.g. with a viscomat, and via the determination of the zeta potential.

6.3 Influence of granulated blastfurnace slag and limestone on the zeta potential of cement paste with and without superplasticizer

In order to be able to assess the influence of granulated blastfurnace slag and limestone on the zeta potential of cement pastes the zeta potentials of these substances were determined in de-ionized water and in the pore solution of cement Z01. The use of pore solution as the dispersing agent makes it possible to measure the zeta potential of granulated blastfurnace slag and limestone under the conditions that prevail in cement paste (pH value, composition of the solution). The results of the table in Fig. 5 (see also Table 1) show that the zeta potentials of the granulated blastfurnace slags and the limestones were basically negative in the pore solution; for limestone LL1 and granulated blastfurnace slag S1 they differed significantly from the zeta potentials

dem gleichen Wirkstoffgehalt einen Knickpunkt aufweisen und der jeweilige Sättigungspunkt nahezu identisch ist (s. Pfeile).

Die adsorbierte Wirkstoffmenge, das Zeta-Potential und der Scherwiderstand korrelierten miteinander. Aus Bild 3 geht hervor, dass der Sättigungspunkt sowohl über den Scherwiderstand, z.B. mit dem Viskomat, als auch über die Bestimmung des Zeta-Potentials ermittelt werden kann.

6.3 Einfluss von Hüttensand und Kalkstein auf das Zeta-Potential von Zementleim ohne und mit Fließmittel

Um den Einfluss von Hüttensand und Kalkstein auf das Zeta-Potential von Zementleimen beurteilen zu können, wurde das Zeta-Potential dieser Stoffe in deionisiertem Wasser sowie in Porenlösung des Zements Z01 ermittelt. Die Verwendung von Porenlösung als Dispergiermittel ermöglicht die Messung des Zeta-Potentials von Hüttensand und Kalkstein unter Bedingungen, wie sie im Zementleim vorliegen (pH-Wert, Lösungszusammensetzung). Die Ergebnisse in der Tabelle in Bild 5 (s. auch Tafel 1) zeigen, dass das Zeta-Potential der Hüttensande und Kalksteine in Porenlösung grundsätzlich negativ war und sich bei Kalkstein LL1 und Hüttensand S1 von dem in Wasser ermittelten Zeta-Potential deutlich unterschied. Untersuchungen der Porenlösung zeigten, dass das überwiegend auf die Adsorption von Sulfat-Ionen aus der Porenlösung an positiv geladenen Bereichen von Hüttensand bzw. Kalkstein zurückzuführen war. Kalkstein LL2 wies tonige Bestandteile auf, die die hohe BET-Oberfläche und das negative Zeta-Potential in Wasser erklären. Bei Kalkstein LL2 und Hüttensand S2 unterschied sich das Zeta-Potential in Wasser bzw. Porenlösung nicht wesentlich.

Weiterhin ist in Bild 5 der Einfluss des Anteils an Hüttensand (S1, S2) und Kalkstein (LL1, LL2) auf das Zeta-Potential von Leimen damit hergestellter Laborzemente mit gleicher Portlandzementklinkerkomponente (Z01) dargestellt. Das Zeta-Potential des Leims aus Portlandzement Z01 ohne weitere Hauptbestandteile neben Klinker betrug rd. -17 mV. Bis zu einem Hüttensandanteil von 35 M.-% S1 bzw. S2 veränderten sich das Zeta-Potential sowie der Scherwiderstand der hüttensandhaltigen Zementleime im Vergleich zum Leim mit Portlandzement kaum. Eine weite-

measured in water. Investigations with the pore solution showed that this was attributable predominantly to the adsorption of sulfate ions from the pore solution on positively charged areas of granulated blastfurnace slag or limestone. Limestone LL2 had argillaceous constituents, which explain the high BET surface area and the negative zeta potential in water. With limestone LL2 and granulated blastfurnace slag S2 there is no substantial difference between the zeta potentials in water and in pore solution.

Fig. 5 also shows the influence of the proportion of granulated blastfurnace slag (S1, S2) and limestone (LL1, LL2) on the zeta potential of pastes from laboratory cements produced with them with the same cement clinker component (Z01). The zeta potential of the paste produced from Portland cement Z01 without any other main constituents apart from clinker was about -17 mV. Up to a granulated blastfurnace slag content of 35 mass % of S1 or S2 the zeta potential and shear resistance of the cement pastes containing granulated blastfurnace slag hardly differed from those of the paste made from Portland cement. Any further increase in the proportion of granulated blastfurnace slag led to a significant decrease in the zeta potential in the direction of the isoelectric point (0 mV) and in the shear resistance of the cement pastes. The lowering of the zeta potential can be explained by the decrease in the proportion of sulfate ions in the pore solution that accompanies the reduction in the proportion of Portland cement clinker and by the simultaneous increase in specific surface area due to the increase in the proportion of granulated blastfurnace slag. With a high granulated blastfurnace slag content and a correspondingly low clinker fraction there are fewer sulfate ions available for adsorption on the surface of the respective granulated blastfurnace slag.

The limestones affected the zeta potential of the cement paste significantly more strongly than the granulated blastfurnace slags that were investigated. For both limestones the change in the zeta potential took place in accordance with the respective zeta potentials measured in the pore solution (LL1 = -8 mV; LL2 = -33 mV). Limestone LL1 did not cause any substantial change in the shear resistance but the shear resistance (yield value and dynamic viscosity) increased with increasing proportion of limestone LL2.

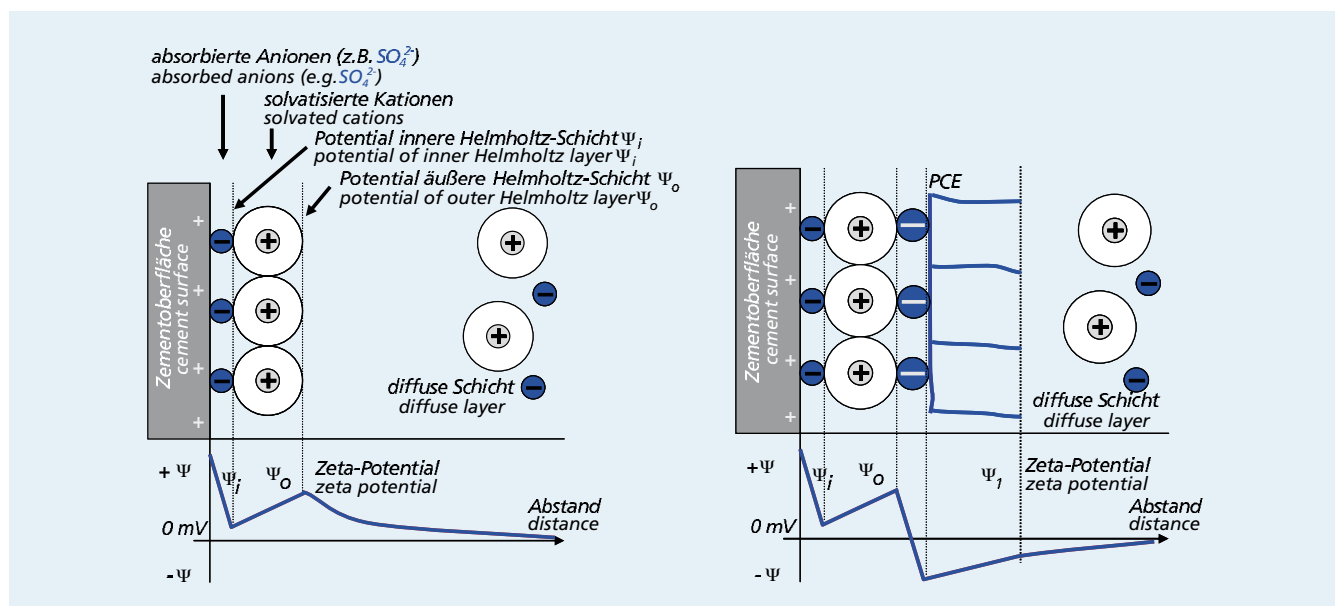


Bild 4: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht und des Potentialverlaufs an der fest/flüssig Grenzphase eines positiv geladenen Bereichs eines Zementteilchens; links: ohne Fließmittel; rechts: mit adsorbiertem PCE-Molekül; Seitenketten verschieben die Scherebene in Richtung der diffusen Schicht

Figure 4: Diagram showing the electric double layer and the potential curve at the solid/liquid boundary phase of a positively charged part of a cement particle; left: without plasticizer; right: with adsorbed PCE molecule; side chains displace the shear plane in the direction of the diffuse layer

re Erhöhung des Hüttensandanteils führte zu einer deutlichen Absenkung des Zeta-Potentials in Richtung des isoelektrischen Punkts (0 mV) und des Scherwiderstands der Zementleime. Die Absenkung des Zeta-Potentials kann mit der durch die Verringerung des Portlandzementklinkeranteils einhergehenden Abnahme des Anteils an Sulfat-Ionen in der Porenlösung und der gleichzeitigen Zunahme der spezifischen Oberfläche durch die Erhöhung des Anteils an Hüttensand erklärt werden. Bei hohem Hüttensandgehalt und entsprechend geringem Klinkeranteil stehen weniger Sulfat-Ionen zur Adsorption auf der Oberfläche des jeweiligen Hüttensands zur Verfügung.

Die Kalksteine beeinflussten das Zeta-Potential von Zementleim deutlich stärker als die untersuchten Hüttensande. Dabei verlief die Änderung des Zeta-Potentials bei beiden Kalksteinen entsprechend dem jeweils in der Porenlösung ermittelten Zeta-Potentials (LL1 = -8 mV; LL2 = -33 mV). Während Kalkstein LL1 zu keiner wesentlichen Änderung des Scherwiderstandes führte, wurde durch Kalkstein LL2 mit zunehmendem Anteil der Scherwiderstand (Fließgrenze und dyn. Viskosität) erhöht. Das kann auf die hohe spezifische Oberfläche von LL2 sowie auf die Bildung von Agglomeraten durch die Verbrückung von durch tonige Bestandteile negativ geladenen Kalksteinoberflächen durch z.B. Calcium-Ionen zurückzuführen sein.

In Bild 6 ist der Verlauf des Zeta-Potentials von Leimen der Laborzemente mit 35 M.-% LL1 oder LL2 bzw. 35 M.-% und 65 M.-% S1 in Abhängigkeit der Wirkstoffmenge von Fließmittel FM05 (PCE) dargestellt. Das Zeta-Potential des Leims mit Zement mit 35 M.-% S1 bzw. 35 M.-% LL1 wurde bereits durch die Adsorption geringer Mengen an Fließmittel in gleicher Weise wie auch beim Zement ohne weitere Hauptbestandteile deutlich reduziert. Das Zeta-Potential des Leims mit Zement mit 65 M.-% S1 wurde durch die Zugabe des Fließmittels nur geringfügig beeinflusst, d.h. nur wenig Fließmittel adsorbierte. Der Verlauf des jeweiligen Zeta-Potentials zeigt, dass bei den Leimen mit Zementen mit S1 und LL1 der Sättigungspunkt jeweils bei einer geringeren Wirkstoffmenge eintrat als bei dem verwendeten Portlandzement.

Das Zeta-Potential und der Scherwiderstand des Leims mit 35 M.-% LL2 änderten sich bis zu einer Wirkstoffmenge von rd.

This can be attributed to the high specific surface area of LL2 and to the formation of agglomerates due to the bridging (by, for example, calcium ions) of the limestone surface that is negatively charged due to argillaceous components.

Fig. 6 shows the curves of the zeta potential of pastes made from laboratory cements containing 35 mass % LL1 or LL2 and 35 mass % or 65 mass % S1 as a function of the quantity of active substance of superplasticizer FM05 (PCE). The zeta potential of the paste made from cement containing 35 mass % S1 or 35 mass % LL1 was significantly reduced by the adsorption of small quantities of superplasticizer in the same way as for the cement without other main constituents. The zeta potential of the paste made from cement containing 65 mass % S1 was only slightly affected by the addition of superplasticizer, i.e. very little superplasticizer was adsorbed. The curve of the respective zeta potential shows that for the pastes made from cements containing S1 and LL1 the saturation point occurred in each case at a lower quantity of active substance than with the Portland cement used.

The zeta potential and shear resistance of the paste made with 35 mass % LL2 changed only slightly up to a quantity of active substance of about 0.1 mass % w.r.t. cement. Only at higher addition levels did the adsorption lead to the development of the steric effect and to appreciable breakdown of the agglomerate structure [see also 32]. This was associated with significant displacement of the zeta potential towards the isoelectric point and a plasticizing effect. The pastes made from cements containing LL2 exhibited very high stability (low tendency to bleeding) when compared with the other pastes at the water/cement ratio investigated. The extent to which the PCE molecules are adsorbed on the limestone, granulated blastfurnace slag and clinker in the cement is currently being investigated.

Examination of limestone and granulated blastfurnace slag in pore solutions showed that sulfate ions, among other things, are adsorbed on granulated blastfurnace slag and limestone, so that competitive adsorption between sulfate ions and superplasticizer molecules can also be expected with these components. Many of the investigations described so far in the literature relating to adsorption with superplasticizers on limestone and granulated blastfurnace slag

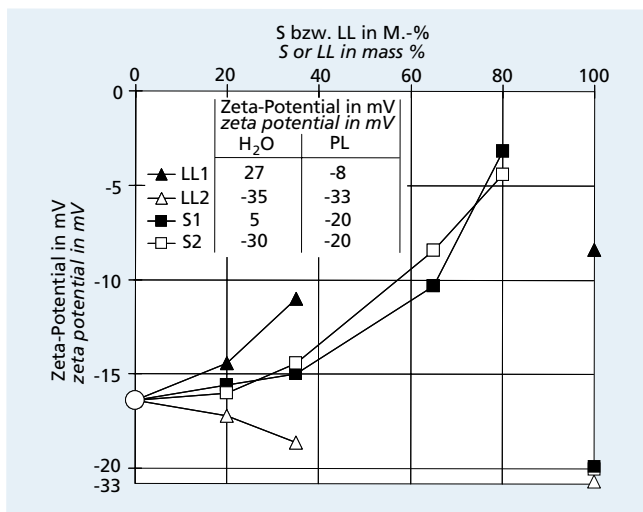


Bild 5: Zeta-Potential von Leimen aus Laborzementen mit gleicher Klinkerkomponente (Z01) und steigendem Anteil verschiedener Hüttensande (S1, S2) und Kalksteine (LL1, LL2); Tabelle: Zeta-Potential in deion. Wasser (H₂O) und Porenlösung (PL)
Figure 5: Zeta potential of pastes made from laboratory cements with the same clinker component (Z01) and rising proportion of different granulated blastfurnace slags (S1, S2) and limestones (LL1, LL2); Table: zeta potential in deionized water (H₂O) and pore solution (PL)

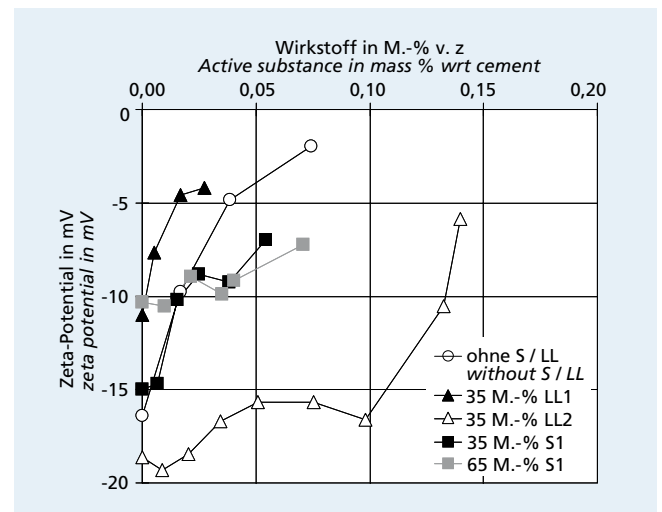


Bild 6: Zeta-Potential von Leimen aus Laborzementen mit gleicher Klinkerkomponente (Z01) und 35 M.-% LL1, LL2 bzw. 35 und 65 M.-% S1 in Abhängigkeit der Wirkstoffmenge von PCE-Fließmittel FM05
Figure 6: Zeta potential of pastes made from laboratory cements with the same clinker component (Z01) and 35 mass % LL1, LL2 or 35 and 65 mass % S1 as a function of the quantity of active substance of the PCE superplasticiser FM05

0,1 M.-% v. z nur geringfügig. Erst bei höheren Zugabemengen führte die Adsorption zur Ausbildung des sterischen Effekts und zu einer merklichen Auflösung der Agglomeratstruktur [s. auch 32]. Das war mit einer deutlichen Verschiebung des Zeta-Potentials in Richtung des isoelektrischen Punkts sowie einer verflüssigenden Wirkung verbunden. Die Leime mit Zementen mit LL2 wiesen im Vergleich zu den anderen Leimen bei dem untersuchten Wasserzementwert eine sehr hohe Stabilität (geringe Blutneigung) auf. Zu welchen Anteilen die PCE-Moleküle am Kalkstein, Hüttensand bzw. Klinker im Zement adsorbierten, wird derzeit untersucht.

Untersuchungen von Kalksteinen und Hüttensanden in Porenlösung zeigten, dass an Hüttensand und Kalkstein u.a. Sulfat-Ionen adsorbierten, sodass auch bei diesen Komponenten eine kompetitive Adsorption zwischen Sulfat-Ionen und Fließmittelmolekülen zu erwarten ist. Viele bislang in der Literatur vorgestellte Adsorptionsuntersuchungen mit Fließmitteln an Kalksteinen und Hüttensanden, die in Wasser bzw. alkalischen Lösungen ohne Sulfat-Ionen durchgeführt wurden, sind bezüglich der Übertragbarkeit auf die Adsorptionsvorgänge im Zement deshalb neu zu bewerten.

7 Zusammenfassung

PCE mit einer hohen Ladungsdichte (FM01 und FM03) waren relativ unabhängig von der Seiten- und Hauptkettenlänge bei beiden untersuchten Zementen in Bezug auf das Erreichen des Sättigungspunkts am wirksamsten. FM02 mit niedriger Ladungsdichte und kurzer Hauptkette war bei Zement Z01 weniger wirksam als bei Zement Z06, wo es wie die beiden Fließmittel FM01 und FM03 wirkte. Ein Einfluss der langen Seitenketten von FM03 auf die Adsorption wurde nur bei Zement Z01 festgestellt. FM04 mit geringer Ladungsdichte und langen Seitenketten adsorbierte nur unwesentlich an den untersuchten Zementen und verflüssigte nur geringfügig. In Bezug auf die Dauer der verflüssigenden Wirkung am Sättigungspunkt ergab sich bei Zementleim mit Z01 die Reihenfolge FM02>FM03>FM01 und bei Zementleim mit Z06 die Reihenfolge FM03>FM01>FM02.

Die adsorbierte Wirkstoffmenge, das Zeta-Potential und der Scherwiderstand korrelierten miteinander. Mit steigender Zugabemenge an Fließmittel sank der Scherwiderstand und das Zeta-Potential verschob sich aufgrund der durch die Adsorption der PCE hervorgerufenen Verschiebung der Scherebene in Richtung des isoelektrischen Punkts (0 mV). Der Sättigungspunkt konnte sowohl anhand rheologischer Messungen über den Scherwiderstand als auch über die Bestimmung des Zeta-Potentials ermittelt werden.

Die Verwendung von Porenlösung als Dispergiermittel ermöglicht die Messung des Zeta-Potentials von Kalkstein und Hüttensand unter Bedingungen, wie sie im Zementleim vorliegen (pH-Wert, Lösungszusammensetzung). Das Zeta-Potential der Hüttensande und Kalksteine in Porenlösung war grundsätzlich negativ und unterschied sich teilweise erheblich von dem Zeta-Potential in Wasser. Das war überwiegend auf die Adsorption von Sulfat-Ionen aus der Porenlösung an positiv geladenen Bereichen der Kalksteine bzw. Hüttensande zurückzuführen. Tonige Bestandteile in Kalkstein LL2 führten zu einem negativen Zeta-Potential in Wasser.

Die Erhöhung des Hüttensandanteils (S1, S2) führte zu einer deutlichen Absenkung des Scherwiderstands der Zementleime und zur Verschiebung des Zeta-Potentials in Richtung des isoelektrischen Punkts (0 mV). Die Kalksteine (LL1, LL2) beeinflussten den Scherwiderstand sowie das Zeta-Potential von Zementleim unterschiedlich und deutlich stärker als die untersuchten Hüttensande. Im Gegensatz zum Leim mit 35 M.-% LL2 trat bei Zementleimen mit S1 und LL1 der Sättigungspunkt jeweils bei einer geringeren Wirkstoffmenge ein als beim Leim mit Portlandzement (Z01). Das Zeta-Potential des Leims mit Zement mit 65 M.-% S1 wurde durch die Zugabe des Fließmittels nur geringfügig beeinflusst, d.h. nur wenig Fließmittel adsorbierte.

Trotz identischer Molekülstruktur von PCE kann die Wirkung je nach Zement deutlich variieren. Deshalb muss das Fließmittel im Wesentlichen auf die C₃A-Reaktivität und den Sulfatgehalt der

that were carried out in water or alkaline solutions without sulfate ions should therefore be re-evaluated with respect to their applicability to the adsorption processes occurring in cement.

7 Final comments

For the two cements investigated the PCEs with high charge densities (FM01 and FM03) were relatively independent of the lengths of the side and main chains with respect to reaching the saturation point most effectively. FM02 with a low charge density and short main chain was less effective with cement Z01 than with cement Z06, where it acted in the same way as the two plasticizers FM01 and FM03. Any influence of the long side chains of FM03 on the adsorption was found only with cement Z01. FM04 with a low charge density and long side chains was only adsorbed to an insignificant extent on the cements investigated and had only a slight plasticizing effect. With respect to the duration of the plasticizing effect at the saturation point the sequence FM02>FM03>FM01 was obtained with the cement paste made with Z01 and the sequence FM03>FM01>FM02 with the cement paste made with Z06.

There was a correlation between the quantity of adsorbed active substance, the zeta potential and the shear resistance. With increasing quantity of added plasticizer the shear resistance fell and the zeta potential was displaced in the direction of the isoelectric point (0 mV) because of the displacement of the shear plane caused by adsorption of the PCE. The saturation point was determined both with the aid of rheological measurements of the shear resistance and by determining the zeta potential.

The use of pore solution as the dispersing agent made it possible to measure the zeta potential of limestone and granulated blastfurnace slag under conditions like those present in cement paste (pH, composition of the solution). The zeta potentials of the granulated blastfurnace slags and limestones in the pore solution were basically negative and in some cases differed substantially from the zeta potentials in water. This was mainly attributable to the adsorption of sulfate ions from the pore solution on positively charged areas of the limestone or granulated blastfurnace slag. Argillaceous constituents in limestone LL2 led to a negative zeta potential in water.

Increasing the proportion of granulated blastfurnace slag (S1, S2) led to a significant drop in the shear resistance of the cement pastes and to displacement of the zeta potential in the direction of the isoelectric point (0 mV). The limestones (LL1, LL2) affected the shear resistance and the zeta potential of the cement paste to different extents and significantly more strongly than the granulated blastfurnace slags investigated. In contrast to the paste with 35 mass % LL2 the saturation points with cement pastes containing S1 and LL1 occurred in each case with a smaller quantity of active substance than with the paste made with Portland cement (Z01). The zeta potential of the paste made with cement containing 65 mass % S1 was affected only slightly by the addition of the plasticizer, i.e. only very little plasticizer was adsorbed.

In spite of identical molecular structures of the PCEs the effect can vary significantly depending on the cement. To achieve the optimum plasticizing effect it is therefore important that the plasticizer is matched to the C₃A reactivity and the sulfate content of the pore solution of the particular cement and to the concrete technology parameters, such as the time of addition, the mixing time and the fresh concrete temperature. The PCE plasticizers provide the concrete technologists with an efficient admixture that permits optimum matching to the particular application due to their changeable molecular structure. The investigations have widened the current understanding of the effect of PCE-based plasticizers on the rheology and the zeta potential of pastes made with Portland cement and with cements containing varying proportions of granulated blastfurnace slag or limestone.

This should help the concrete technologists to estimate in advance the interactions to be expected in the concretes that they have designed and therefore to reduce the risk of the occurrence of unwanted reactions in the fresh concrete, such as uncontrolled stiffening, a secondary plasticizing effect or severe bleeding.

Porenlösung des jeweiligen Zements sowie die betontechnologischen Parameter, wie z.B. den Zugabezeitpunkt, die Mischzeit und die Frischbetontemperatur abgestimmt werden, um eine optimale Verflüssigung zu erreichen. Mit den PCE-Fließmitteln stehen dem Betontechnologen leistungsfähige Zusatzmittel zur Verfügung, deren veränderbare Molekülstruktur eine optimale Anpassung an den jeweiligen Einsatz ermöglicht. Die Untersuchungen erweitern den Kenntnisstand über die Wirkung von Fließmitteln auf der Basis von PCE auf die Rheologie und das Zeta-Potential von Leimen aus Portlandzement sowie Zementen mit unterschiedlichen Anteilen an Hüttensand oder Kalkstein.

Das soll dem Betontechnologen helfen, im Vorfeld abzuschätzen, welche Wechselwirkungen in dem von ihm geplanten Beton zu erwarten sind und somit das Risiko des Auftretens unerwünschter Reaktionen im Frischbeton, wie z.B. unkontrolliertes Ansteifen oder Nachverflüssigen bzw. starkes Wasserabsondern zu vermindern.

Danksagung

Die Forschung wurde teilweise aus Haushaltsmitteln des damaligen Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) gefördert (AiF-Nr.: 14006 N).

Literatur / Literature

[1] Müller, C.; Severins, K.; Hauer, B.: Neue Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche. *beton* 59 (2009) No. 10, pp. 469–478 und No. 11, pp. 531–537

[2] Müller, C.; Severins, K.: Möglichkeiten und Grenzen in der Anwendung von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche. 17. Internationale Baustofftagung, 23.–26. September 2009, Weimar: Tagungsbericht; Band 1, 2; Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.), 2009, pp. 2-0365–2-0370

[3] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ (Hrsg.): Zement-Taschenbuch. 51. Ausgabe, Verlag Bau und Technik, Duesseldorf 2008

[4] Aitcin, P.-C.; Jolicoeur, C.; MacGregor, J. G.: Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't. *Concrete International* 5 (1994), pp. 45–52

[5] Spanka, G.; Grube, H.; Thielen, G.: Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel. *beton* 45 (1995), No. 11, pp. 802–808 und No. 12, pp. 876–881

[6] Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D.: Effect of electrostatic and steric repulsive forces of organic admixtures on the dispersion of cement particles in fresh cement paste. 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, 1997, Vol. III, paper 3iii001

[7] Jolicoeur, C.; Simard, M.-A.: Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physio-chemical concepts *Cement and Concrete Composites* (1998), pp. 87–101

[8] Flatt, R. J.: Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions: Thèse No 2040 (1999). Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL; Département de Matériaux, 1999

[9] Ohta, A.; Sugiyama, T.; Uomoto, T.: Study of Dispersing Effects of Polycarboxylate-Based Supersant on Fine Particle. Proceedings 6th CANMET/ACI Int'l Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (2000), pp. 211–227

[10] Perez, J.-P.; Sabio, S.; Pellerin, B.; Gartner, E.: Solution composition in equilibrium with portlandite and gypsum at 20 °C and 30 °C in the presence of alkalis and superplasticizers. Sixth CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Nizza, 2000, pp. 299–311

[11] Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S.: Working mechanism of poly-beta-naph-thalene sulfonate and polycarboxylate superplasticizer types from the point of cement characteristics. *Journal of Research of the Taiheiyō Cement Corporation* (2000) 139, pp. 3–13

[12] Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M.: Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizers. *Cem. and Concr. Res.* 30 (2000), pp. 197–207

[13] Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S.: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizers by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cem. and Concr. Res.* 31 (2001), pp. 375–383

[14] Sakai, E.; Atarashi, D.; Kawakami, A.; Daimon, M.: Influence of molecular structure of comb-type superplasticizers and inorganic electrolytes on the dispersion mechanisms of limestone powder In: Malhotra, V.M. (Ed.): Seventh CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Farmington Hills, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), pp. 381–392

[15] Plank, J.; Hirsch, C.: Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite. In: Malhotra, V.M. (Ed.): Seventh CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Farmington Hills, Mi.: American Concrete Institute, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), 2003, pp. 283–297

Acknowledgement

The research was partially supported by funds from the former BMWA (Federal Ministry for Economic Affairs and Labour) through the “Otto von Guericke” Federation of Industrial Research Associations (AiF No. 14006 N).

[16] Hirsch, C. M.: Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Dissertation, TU-München 2005

[17] Plank, J.; Bassioni, G.; Dai, Z.; Keller, H.; Sachsenhauser, B.; Zouaoui, N.: Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln. 16. Internationale Baustofftagung ibausil 2006, Band 1, Hrsg.: F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar 2006, pp. 1–579 – 1–598

[18] Rößler, C.: Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement: Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar 2006

[19] Weigl, J.: Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977

[20] Nägele, E.: The Zeta-potential of cement *Cem. and Concr. Res.* 15 (1985) 3, pp. 453–462

[21] Nägele, E.: The zeta-potential of cement: Part II: Effect of pH-value. *Cem. and Concr. Res.* 16 (1986) 6, pp. 853–863

[22] Nägele, E.: The zeta-potential of cement: Part III: The non-equilibrium double layer on cement. *Cem. and Concr. Res.* 17 (1987) 4, pp. 573–580

[23] Nägele, E.; Schneider, U.: The Zeta – Potential of Cement: Part IV: Effect of simple salts. *Cem. and Concr. Res.* 17 (1987) 6, pp. 977–982

[24] Nägele, E.; Schneider, U.: The zeta-potential of cement Part V: Effect of surfactants. *Cem. and Concr. Res.* 18 (1988) 2, pp. 257–264

[25] Nägele, E.; Schneider, U.: Das Zeta-Potential mineralischer Baustoffe – Theorie, Eigenschaften und Anwendungen In: TIZ International 112 (1988) 7, pp. 458–467

[26] Flatt, R. J.; Ferraris, C. F.: Acoustophoretic characterization of cement suspensions. *Materials and Structures* 35 (2002) 253, pp. 541–547

[27] Blask, O.; Honert, D.: The electrostatic potential of highly filled cement suspensions containing various superplasticizers. In: Malhotra, V.M. (Ed.): Seventh CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Farmington Hills, ACI, 2003 (ACI Publication SP 217), pp. 87–101

[28] Plank, J.; Vlad, D.; Brandl, A.; Chatziagorastou, P.: Kolloidchemische Untersuchungen zum sterischen Effekt von Polycarboxylat-Fließmitteln. *Cement International* 3 (2005) No. 2, pp. 101–110

[29] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: *Ultrasound for Characterizing Colloids*, Elsevier Science, New York 2002

[30] Ludwig, H.-M.; Neumann, T.: Zur Wechselwirkung von Zementen mit der neuen Fließmittelgeneration auf PCE-Basis. 16. Internationale Baustofftagung ibausil 2006, CD-ROM, Hrsg.: F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar 2006

[31] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ; Forschungsinstitut der Zementindustrie, FIZ (Hrsg.): Tätigkeitsbericht 2003–2005, Forschungsinstitut der Zementindustrie, FIZ: Verlag Bau u. Technik 2005

[32] Dietermann, M.; Hauschild, I.: Einfluss von Zementparametern auf das Zusammenwirken von Zement und Fließmittel. 16. Internationale Baustofftagung ibausil 2006, Band 1, Hrsg.: F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar 2006, pp. 1–631 – 1–638

[33] Nägele, E.; Schneider, U.: The zeta-potential of blast furnace slag and fly ash. *Cem. and Concr. Res.* 19 (1989) 5, pp. 811–820

[34] Drissen, P.: Glasgehaltbestimmung von Hüttensand. *ZKG* 47 (1994) No. 11, pp. 658–661