

On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self consolidating mortars and concretes

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der
Bauhaus Universität Weimar

vorgelegt von
Arnd Bernd Eberhardt
aus
Saalfeld/Saale

Weimar 2010

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Jochen Stark (Weimar/D)
Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Max Setzer (Krailling/D)
Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig (Weimar/D)
Prof. Dr. ès. sc. Robert J. Flatt (Zürich/CH)

Tag der öffentlichen Disputation 02.02.2011

Berichte aus der Materialwissenschaft

Arnd Bernd Eberhardt

**On the mechanisms of shrinkage reducing
admixtures in self consolidating mortars
and concretes**

Shaker Verlag
Aachen 2011

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Weimar, BU, Diss., 2011

Copyright Shaker Verlag 2011

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-0027-6

ISSN 1618-5722

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

„Zur Wirkungsweise schwindreduzierender Zusatzmittel in selbstverdichtenden Mörteln und Betonen“

Problemstellung und Zielsetzung

1. Der Einsatz selbstverdichtender Mörtel und Betone im Bauwesen erbringt klare Vorteile. Dies sind im Wesentlichen eine erhöhte Betonierleistung, verbesserte Betonierqualität für bewehrten Beton im Allgemeinen und für filigrane, eng bewehrte Bauteile im Besonderen. Die mit den traditionellen Methoden des Betonbaus verbundenen Lärmemissionen werden erheblich reduziert. Der Wegfall der für herkömmlichen Beton notwendigen Verdichtungsarbeit reduziert den manuellen Aufwand und die damit verbundenen Gesundheitsrisiken.
Das im selbstverdichtenden Beton benötigte hohe Bindemittelleimvolumen ist der Betondauerhaftigkeit abträglich. Es bewirkt, dass selbstverdichtende Betone ein erhöhtes Schwindmaß sowie eine höhere Rissneigung aufweisen. Ersteres kann für Betonbauteile zu erheblichen Verformungen oder Zwangsspannungen führen, während Letzteres die Dauerhaftigkeit des Baustoffes Beton aufgrund einer Begünstigung rissinduzierter Schädigungsmechanismen stark beeinträchtigt.
2. Herkömmliche Methoden zur Schwindreduktion und Rissvermeidung verfolgen hauptsächlich das Ziel, die im Beton einzusetzenden Bindemittelmengen zu reduzieren. Für selbstverdichtende Betone ist dieses Konzept nur sehr begrenzt anwendbar, da die Selbstverdichtung dieser Betone relativ hohe Bindemittelleimvolumen erfordert. Eine Möglichkeit das Ausmaß des Schwindens und damit die Rissanfälligkeit selbstverdichtender Betone zu senken, besteht in der Anwendung schwindreduzierender Betonzusatzmittel. Eingeführt in den achtziger Jahren des 20ten Jahrhunderts in Japan, erweisen sich diese Zusatzmittel als effiziente Methode zur Verbesserung der Qualität bindemittelreicher Hochleistungsbetone im Allgemeinen und selbstverdichtender Betone im Besonderen.
3. Während die Wirksamkeit schwindreduzierender Betonzusatzmittel in zahlreichen anwendungsorientierten Studien nachgewiesen werden konnte, ist das Wirkprinzip nur unzureichend erforscht. Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist deshalb die gründliche Erforschung des Wirkmechanismus schwindreduzierender Betonzusatzmittel.
4. Weiterhin besteht Unklarheit, wie diese Zusätze in den Chemismus der Zementhydratation eingreifen und ob dies der allgemeinen Dauerhaftigkeit des Baustoffes Beton abträglich ist. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist deshalb die gründliche Erforschung der Zementhydratation in Gegenwart einer repräsentativen Auswahl verschiedener Typen schwindreduzierender Betonzusatzmittel.
5. Die Nachhaltigkeit der Anwendung schwindreduzierender Zusatzmittel ist bedeutend für die Betondauerhaftigkeit. Ob schwindreduzierende Zusatzmittel auslaugbar sind und ob eine Auslaugung die Schwindreduktion langfristig beeinträchtigt, sind weitere Fragen, denen im Rahmen dieser Arbeit nachgegangen wird.

Stand der Wissenschaft

6. Schwinden und Quellen von zementären Baustoffen wird im Allgemeinen mittels makroskopisch-thermodynamischer Ansätze beschrieben. Der stark vereinfachte Ansatz kapillaren Unterdrucks bzw. hydrostatischen Drucks als treibende Kraft für hygrische Verformungen wird weitgehend abgelehnt. Vielmehr wird im Bereich moderater Luftfeuchten der Spaltdruck und im Bereich niedriger Luftfeuchten die Oberflächenenergie zur Beschreibung der hygrischen Volumenstabilität herangezogen.

7. Schwindreduzierende Betonzusatzmittel bestehen überwiegend aus synergistischen Abmischungen nicht-ionischer Tenside mit Glykolen. Die amphiphilen Eigenschaften der nicht-ionischen Tenside führen zu einer Senkung der Oberflächenspannung des Zementporenwassers. In Abhängigkeit ihrer Konzentration in wässrigen Elektrolyten bilden nicht-ionische Tenside Mizellen und/oder Flüssigkristalle. Beobachtet wurden Mischungslücken und Aussalungen dieser organischen, oberflächenaktiven Substanzen. Durch die Zugabe von Glykolen wird die Mischbarkeit nicht-ionischer Tenside mit wässrigen Elektrolyten stark erhöht und führt zu einer Absenkung der Bildung von Flüssigkristallen und organischen Aussalungen sowie zu einer verminderten Adsorption des Tensides an Feststoffoberflächen. Der ausschließlich in der Patendliteratur erwähnte Synergieeffekt bei der Abmischung nicht-ionischer Tenside mit Glykolen zu Schwindreduzierern bezieht sich auf eine erhöhte Schwindreduktionskapazität des Zusatzmittels und beruht auf der Abmilderung aller Effekte, die zu einer Abscheidung des Tensides aus der wässrigen Lösung führen.
8. Eine Implementierung der spezifischen chemisch-physikalischen Eigenschaften schwindreduzierender Zusatzmittel in bestehende Modelle zur Beschreibung des Trocknungsschwindens ist der Fachliteratur nicht zu entnehmen. Mit Ausnahme des Kapillardruckmodells zur Vorhersage des Trocknungsschwindens lassen sich Charakteristika schwindreduzierender Betonzusatzmittel, im Speziellen ihrer Oberflächenaktivität, nicht bzw. nur unzureichend in bestehende Modelle zum Trocknungsschwinden implementieren.

Methodik

9. Die Oberflächenaktivität einer repräsentativen Auswahl an Schwindreduzierern wurde in makroskopischen Versuchen an synthetischen als auch an extrahierten Zementporenwässern quantifiziert. Dies umfasste auch die Quantifizierung von Mischungslücken und organischen Aussalungen.
10. Ein in dieser Arbeit entwickelter theoretischer Ansatz zur Auswertung herkömmlicher Messungen der Oberflächenspannung erlaubt eine Abschätzung der Oberflächenspannung der Porenlösung im trocknenden, zementären Porensystem.
11. Der Einfluss schwindreduzierender Zusatzmittel auf den Hydratationsmechanismus, d.h. Hydratphasenbestand und Hydratationskinetik, wurde mittels Thermogravimetrie, Röntgenphasenanalyse bzw. isothermer Wärmeleitungskalorimetrie erfasst. Zusätzlich wurde Elektronenmikroskopie zur Beschreibung der Mikrostrukturen und energiedispersive Röntgenspektroskopie zur qualitativen Bestimmung von niedrig konzentrierten Hydratphasen eingesetzt. Die Veränderungen der Komposition des Zementporenwassers in Gegenwart schwindreduzierender Zusatzmittel wurden analysiert. Die spezifische Adsorption schwindreduzierender Zusatzmittel an Zementhydraten wurde an hydratisierendem Zement als auch an synthetischen Hydratphasen untersucht.
12. Der Mechanismus der Auslaugung schwindreduzierender Zusatzmittel wurde in Standtests untersucht, während praxisnahe Konditionen mittels zyklischer Auslaugung und Trocknung in Langzeittests simuliert wurden.
13. Die Beschreibung der hygrischen Eigenschaften von Zementstein und Mörteln erfolgte anhand von Schwind- und Desorptionsisothermen. Basierend auf thermodynamischen Ansätzen wurden unter Verwendung dieser Schwind- und Desorptionsisothermen Energiebilanzen erstellt, die eine Unterscheidung zwischen Verformungsenergie und Energie zur Erzeugung von Oberfläche im Trocknungsprozess zementärer Baustoffe zulassen und somit eine Abgrenzung der Einflussnahme von Schwindreduzierern auf diese spezifische Energieverteilung ermöglichen.

Im Wesentlichen erzielte Ergebnisse

14. Schwindreduzierende Betonzusatzmittel nehmen aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften Einfluss auf den Hydratationsmechanismus von Portlandzementen. In Gegenwart dieser Zusatzmittel ist die Löslichkeit für anorganische Salze verringert. Die Konzentration von Calcium-, Kalium- und Sulfationen sinkt mit zunehmender Konzentration des Zusatzmittels. Während der Induktionsperiode der Portlandzementhydratation führt dies zur temporären Ausfällung von Calcium-Kalium-Sulfathydrat. Eine Veränderung des Hydratphasenbestandes in Gegenwart von schwindreduzierenden Zusatzmitteln kann nicht signifikant unterschieden werden. Somit sind nachteilige Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit derartig modifizierter Betone aufgrund eines veränderten Hydratphasenbestandes nicht zu erwarten.
15. Die stark verzögernde Wirkung von Schwindreduzieren in Kombination mit polycarboxylat-basierten Fließmitteln beruht nicht auf der Adsorption des Schwindreduziers am hydratisierenden Klinker. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass die verminderte Löslichkeit für Salze in der Porenlösung den Reaktionsumsatz absenkt und/oder eine spezifische Adsorption des nicht-ionischen Tensides an Portlanditkeimen deren Wachstum hemmt und damit die Auflösung von silikatischen Klinkerphasen.
16. Schwindreduzierende Zusatzmittel weisen eine spezifische Adsorption an Portlandit auf, einem Nebenprodukt der Hydratationsreaktionen eines Hauptbestandteils von Portlandzement. Ein verstärktes Kristallwachstum von Portlandit in lateraler Dimension führt zu einer Zunahme der spezifischen Oberfläche des hydratisierten Zementsteines. Für nass nachbehandelte Zementsteine bedeutet dies eine Zunahme der Gelporosität auf Kosten der Kapillarporosität. Eine Einflussnahme auf die Gesamtporosität lässt sich nicht feststellen.
17. Die Zunahme der spezifischen Oberfläche von Zementstein in Gegenwart von Schwindreduzieren bewirkt eine verstärkte physikalische Adsorption von Zementporenwasser am Feststoff. Für Betone mit niedrigem w/z-Wert oder unzureichender Nachbehandlung kann dieser Prozess zu einer Reduktion des für die Hydratation verfügbaren Wassers führen und in einem verminderten Hydratationsgrad resultieren. Dies könnte eine Ursache für die in der Literatur beschriebenen Einbußen bezüglich mechanischer Eigenschaften beim Einsatz von Schwindreduzieren sein.
18. Schwindreduzierer sind im hohen Maße auslaugbar. Jedoch zeigen zyklische Langzeittests, dass ein signifikanter Austrag des Zusatzmittels in vorwiegend trockener Exposition nicht zu erwarten ist. Die Nachhaltigkeit des Einsatzes dieser Zusatzmittel ist gegeben, wenn die Anwendung im Beton das Ziel der Reduktion des Trocknungsschwindens verfolgt.
19. Die schwindreduzierende Wirkung der nicht-ionischen Tenside beruht vorwiegend auf der Reduktion der Oberflächenspannung der Grenzfläche „flüssig/gasförmig“ des trocknenden Zementsteines. Inwieweit diese Oberflächenspannung durch das nicht-ionische Tensid herabgesetzt wird, ist von der Gesamtkonzentration im Allgemeinen und im Speziellen von der Konzentration des Tensides in der Oberfläche abhängig. Da im Zuge des Trocknens diese Grenzfläche wächst, kann bei gegebener Gesamtkonzentration des Zusatzmittels im Beton dessen Konzentration in der Grenzfläche sinken, woraufhin die Oberflächenspannung ansteigt und die Schwindreduktion sinkt.
20. Im Ergebnis dieser Arbeit ist es möglich, die Entwicklung sowohl der Oberfläche als auch ihrer Oberflächenspannung im Trocknungsprozess zu quantifizieren und diese Ergebnisse in einen einfachen konzeptionellen, thermodynamischen Ansatz zur Minimierung der freien Energie des trocknenden, zementären Porensystems zu überführen. Die Verwendung dieses konzeptionellen Ansatzes erlaubt es, den Wirkmechanismus schwindreduzierender Betonzusatzmittel zu beschreiben.

Acknowledgements

I would like to thank the following people for their contributions to this work:

- Professor Jochen Stark, my thesis supervisor, for accepting me as an external PhD-student at the F.A. Finger Institute in Weimar, for the confidence he placed in my work throughout the thesis as well as for the support during synthesis and compilation. I also want to express my gratitude to Professor Stark for his very stimulating lectures that I so much enjoyed during my undergraduate studies and his reputation that opened me many doors after graduating from Weimar.
- Dr. J.P. Kaufmann, my thesis co-supervisor at the Swiss federal laboratories (EMPA), for all his support during the experimental part of this thesis, for his trust in my judgements that allowed me to freely exploit the measuring equipments that the Swiss federal laboratories provide. I also want to thank Dr. Kaufmann for encouraging me to carry out my internship at Purdue University, West Lafayette, US, which was not only scientifically stimulating but also an experience of life.
- Professor Max J. Setzer for sharing his excellent understanding of the hygral properties of cementitious material and for the challenging discussions on that subject during synthesis and compilation of this work.
- Professor Robert J. Flatt, for providing extreme availability for discussions I benefitted from a lot. I also want to express my gratitude to Robert Flatt for doing invaluable fundamental scientific work in an industrial setting and for his trust in me to contribute to this. Working in his group I experienced considerable progress in how to do scientific work. Without a doubt, this contributed a lot to the quality of this thesis.
- The team of “concrete & construction chemicals laboratories” at the Swiss federal laboratories for their warm welcome when I arrived in Switzerland and for their support during the time I spent in this place, in particular: Dr. Barbara Lothenbach and Dr. Frank Winnefeld, for their scientific advice and Walter Trindler for his outstanding contributions in organizing required equipment and lab support, which enabled me to combine real work on the one hand and experimental work for my thesis on the other. Special thanks go to Marcel Käppeli and Luigi Brunetti for attending to long term leaching experiments during my absence, Jakob Burckhardt and Boris Ingold for their help on demand, again Marcel Käppeli for translating shrinkage strain values from Thuringian to Swiss German into real numbers, a delicate task for him and a special service for me that facilitated the shrinkage measurement of several hundreds of specimens. I would like to thank Cornelia Seiler for all her support in successfully separating superplasticizers from shrinkage reducing admixtures. I also want to emphasise the pleasure I had in working, discussing and “living” with my PhD-colleagues Goeril, Anatol, Astrid, Belay & Schmidt as well as the “visitors” Martin & Nina.
- Dr. Christiane Roessler and Dr. Lorenz Holzer for the support in electron microscopy.
- Harald Gundelwein from enertec engineering AG for providing office space on weekends after leaving the Swiss federal laboratories.
- Gaurav Sant, my PhD-colleague from abroad, for taking care of me during my visit at Purdue University, for all the fruitful discussions on and far beyond the subject.
- My family in Germany, for their great support throughout decades.
- To my friends whose support I appreciated throughout the years.
- Most important, I want to express my deepest gratitude to “the grey tiger and the blond cat”.

Finally, I want to express my gratitude to the members of my thesis jury for reviewing this work: Professor J. Stark; Professor M.J. Setzer; Professor H.-M. Ludwig and Professor R. J. Flatt.

Table of content

1	Introduction	1
2	Thesis objectives	5
2.1	Surface activity and phase transitions of SRA	5
2.2	Evolution of surface tension in the course of hydration and drying.....	5
2.3	Influence of SRA on microstructure.....	6
2.4	Cement hydration in the presence of SRA and SP	6
2.5	Leaching of SRA.....	7
2.6	Physical impact of SRA on drying and shrinkage	8
3	State of the art – “Drying shrinkage of cementitious materials”	9
3.1	Standard thermodynamics of isothermal drying and shrinkage	9
3.1.1	The liquid/vapour equilibrium.....	10
3.1.2	Creation of liquid/vapour interface in the course of drying	11
3.1.3	Stress created in the course of drying	12
3.1.4	The concept of average pore pressure	14
3.1.5	Deformation upon drying induced pressure	17
3.2	Impact of cement specificity on drying & shrinkage	20
3.2.1	Ionic strength of cement pore solution	20
3.2.2	Surface tension of cement pore solution	21
3.2.3	The microstructure of cement paste	22
3.3	Irreversible shrinkage of cement paste	25
3.4	Impact of SRA on drying shrinkage.....	26
3.5	Summary	26
4	State of the art “Shrinkage Reducing Admixture (SRA)”	27
4.1	General introduction	27
4.2	Properties of non-ionic surfactants	28
4.2.1	General introduction	28
4.2.2	Surface activity	28
4.2.3	Association and self-aggregation of non-ionic surfactants in aqueous solution.....	31
4.2.4	Association and self-aggregation of non-ionic surfactants in electrolyte solution	33
4.2.5	Adsorption of non-ionic surfactants on the solid/liquid interface	35
4.2.6	Influence of non-ionic surfactant on surface forces.....	36
4.2.7	Summary	37
4.3	Mixtures of non-ionic surfactants and glycols in aqueous solution	38
4.3.1	Interfacial phenomena	38
4.3.2	Implications on cementitious environmental conditions	39

4.4	SRAs in concrete – Phenomenological overview	40
4.4.1	Characterisation of SRA used in scientific studies	40
4.4.2	Surface activity of SRA	41
4.4.3	Efficiency of SRA in shrinkage reduction.....	41
4.4.4	Influence of SRA on cement hydration and microstructure	43
4.4.5	Influence of SRA on mechanical properties	44
4.4.6	Influence of SRA on durability	45
4.5	Summary.....	45
5	Theoretical considerations.....	47
5.1	Thoughts about a suitable model for drying and shrinkage.....	47
5.2	Impacts of SRAs on mechanisms of drying & shrinkage.....	49
5.2.1	Impact of SRA on drying.....	49
5.2.2	Impact of surface tension on drying shrinkage of deformable systems.....	52
5.3	Conclusions	54
5.4	Summary.....	55
6	Materials and methods	57
6.1	Model systems	57
6.2	Materials	57
6.3	Methods	58
6.3.1	Preparation and curing of cement paste, mortar and concrete	58
6.3.2	Analytical methods.....	59
6.3.3	Microstructural investigations	62
6.3.4	Drying shrinkage and water vapour desorption isotherms	63
6.3.5	Leaching of SRA.....	65
6.3.6	Thermodynamic modelling of cement hydration using GEMS-PSI	70
7	Surface activity of SRA/SP and Phase transitions of SRA in aqueous and aqueous electrolyte solution	73
7.1	General introduction	73
7.2	Specific materials and methods.....	73
7.3	Results and discussion	74
7.3.1	Surface activity of SRA, SP-PCE and SRA/SP-PCE.....	74
7.3.2	Phase transitions of SRA.....	80
7.3.3	Impact of volume-interface ratio on efficient surface activity	88
7.4	Concluding remarks.....	93
7.4.1	Surface activity in aqueous solution	93
7.4.2	Surface activity in aqueous electrolyte solution.....	94
7.4.3	Phase behaviour of SRA	94

7.4.4 Impact of the interfacial area on surface activity	94
7.4.5 Possible impact on the hydration of Portland cement	94
7.4.6 Implications for modeling of shrinkage	95
8 Influence of SRA on the hydration of normal Portland cement	97
8.1 General introduction	97
8.2 Specific materials and working approach	97
8.3 Results and discussion	97
8.3.1 Influence of SRA on the hydration kinetics of Portland cement	97
8.3.2 Influence of SRA/SP-PCE on hydrated phase composition	106
8.3.3 Properties of pore solution during hydration progress	111
8.3.4 Influence of SRA on the hydration of C_3S and adsorption measurements on pure hydrates	120
8.3.5 Concluding remarks	129
9 Impact of SRA on microstructure	131
9.1 General introduction	131
9.2 Specific materials and working approach	131
9.3 Impact of SRA on microstructure of cement paste during wet curing	132
9.3.1 Chemical shrinkage of cement paste and mortars	132
9.3.2 Porosity of cement paste and mortar	135
9.3.3 Summary	139
10 Sustainability of SRA application for self compacting mortars and concretes – How long will concrete benefit from SRA addition?	141
10.1 General introduction	141
10.2 Specific materials and methods	141
10.2.1 Materials	141
10.2.2 Methods	141
10.3 Permanent leaching	142
10.3.1 Results – tank test	142
10.3.2 Differentiated analysis of leached SRA & SP-PCE	143
10.3.3 Discrimination between the mobile and the immobile fraction of SRA	145
10.3.4 Successive equilibrium hypothesis	147
10.3.5 Determination of effective diffusion coefficients	148
10.3.6 Diffusion in sample and in eluate	152
10.3.7 Summary	157
10.4 Cyclic leaching and drying	157
10.4.1 Results	157
10.4.2 Discussion	158
10.5 Impact of leaching on shrinkage reduction	158

10.5.1	Results - permanent leaching	158
10.5.2	Discussions on permanent leaching.....	160
10.5.3	Results on cyclic leaching and drying	162
10.5.4	Discrimination between ageing and leaching phenomena.....	164
10.6	Concluding remarks.....	166
11	Physical impact of SRA on drying and shrinkage	169
11.1	General introduction	169
11.2	Synthesis of theoretical and experimental results that matter drying and shrinkage	169
11.3	Results	171
11.3.1	Drying	171
11.3.2	Free drying shrinkage.....	173
11.3.3	Irreversible shrinkage	174
11.3.4	Mechanical properties of paste and mortars	175
11.4	Energy balances for drying and shrinkage	176
11.4.1	Separation of the energy of deformation.....	176
11.4.2	Specific energy of deformation.....	177
11.4.3	Concluding remarks.....	181
11.5	Evolution of interfacial area and surface tension in the course of drying	182
11.5.1	Surface activity of SRA1 in hydrated mortars and paste.....	183
11.5.2	Interfacial area exposed in the course of drying.....	183
11.6	The role of average capillary pressure for drying shrinkage	186
11.7	The role of SRA in drying and shrinkage of cementitious material.....	188
11.7.1	Basic concept for drying and shrinkage of cementitious material	188
11.7.2	The shrinkage reducing mechanism of SRAs	191
11.7.3	Perspectives on the SRA mechanism	194
12	Overall conclusions	197
12.1	Cement hydration in presence of SRA	197
12.2	Sustainability of the SRA application.....	198
12.3	Drying and shrinkage of cementitious material in presence of SRA	199
13	References	201
14	List of tables	215
15	List of figures.....	217
16	Abbreviations.....	223
17	Appendix	225