

Bestimmung von organischen Zusatzmitteln in Zementmörteln

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 38 (2016)

Vlad Mihuta, B.Sc. Marco Decker, M.Sc., Dr. rer. nat. Harald Hilbig, Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz

Arbeitsgruppe 4: Chemie

1 Einleitung

Durch die immer komplexer werdenden Anforderungen an Verarbeitung und Performance von Betonen ist der Einsatz von Betonzusatzmitteln heutzutage nicht mehr wegzudenken. Als Betonzusatzmittel wird nach DIN EN 934 ein flüssiger oder pulverförmiger Stoff angegeben, der einem maximalen Anteil von 5 Massenprozent des Zements entspricht. Weil zum Beispiel falsche Dosierungen fatale Folgen haben können, stellt sich immer die Frage, wie verwendete Zusatzmittel und generell organische Moleküle im erhärteten Beton nachträglich bestimmt werden können. Deshalb sind die Identifizierung und die Quantifizierung der zugegebenen Zusatzmittel von erhöhtem Interesse. Organisch gebundener Kohlenstoff als häufigstes Element von Zusatzmitteln dient als ein Anhaltspunkt zur nachträglichen Bestimmung der Menge an Zusatzmitteln. Der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) einer Probe wird dabei in zwei Kategorien unterteilt: TOC (gesamt organisch gebundener Kohlenstoffgehalt), der sowohl von Zement (Mahlhilfsmittel, Brennrückstände) [1] als auch von den organischen Zusatzmitteln stammt, sowie TIC (Gesamt anorganisch gebundener Kohlenstoffgehalt), der vom Zement aber auch von Zuschlägen herrührt und zumeist als Carbonat vorliegt.

2 Messmethoden

Bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in einem Element Analysator 4000 von Analytik Jena wird die Probe in einem bei ca. 1200°C heißen Ofen vollständig verbrannt. Die zersetzten Kohlenstoffbindungen werden mit Hilfe eines Trägergasstroms (reiner Sauerstoff) zu CO₂ oxidiert und im Infrarotdetektor (NDIR) anhand der Peakfläche quantifiziert. Für die Bestimmung von TIC wird die Probe mit Phosphorsäure angesäuert und bei ca. 200°C der aus den Carbonaten stammende Kohlenstoff ausgetrieben und gemessen [2]. Folglich kann der TOC als Differenz (TOC_{DIFF}) von TC und TIC gemessen werden oder auch im Direktverfahren (TOC₅₅₀) festgestellt werden: Bei einer Temperatur von rund 550° Celsius wird im Idealfall nur der organisch gebundene Kohlenstoff in der Mörtelmischung zersetzt und später detektiert.

3 Durchführung

Zur Untersuchungen wurden Mörtelprismen aus 450 g Portlandzement CEM I 42,5 R, deionisiertem Reinstwasser (DIN EN 50272, TOC < 10 ppB), 1350 g Normsand (DIN EN 196 Teil 1) und den entsprechenden Zusatzmitteln in verschiedenen Konzentrationen nach DIN-EN 998-1 hergestellt.

Tabelle 1: Probenbezeichnungen

Probenbeschreibung	Name	Zusatzmittel [g]	w/z [-]	ABM [cm]
Blindwert	BW	N/A	0,500	15,5
PCE-basiertes Fließmittel	PF31 1/1 D	22,58	0,350	15,5
	PF31 1/2 D	11,25	0,375	15,0
Naphtalinsulfonat-basiertes Fließmittel	FM62 1/1 D	8,13	0,425	16,0
	FM62 1/2 D	4,00	0,450	15,0
Luftporenbildner aus Naturharz	MA71 1/1 D	1,82	0,450	15,0
	MA71 1/2 D	0,89	0,450	15,5

Alle Zusatzmittel wurden in der vom Hersteller maximal verwendbaren Konzentration zugesetzt und einmal in der Hälfte dieser Konzentration. Damit alle Mischungen ein Ausbreitmaß (ABM) zwischen 15 cm und 17 cm aufweisen, wurde der w/z-Wert dementsprechend angepasst. Die Mörtelmischungen wurden 24 Stunden im Feuchttrog und 6 Tage unter Argon gelagert. Danach wurden sie auf Biegezug- und Druckfestigkeit geprüft, zur Analyse gemahlen und bei 105°C getrocknet, um Carbonatisierung zu vermeiden.

Tabelle 2: Analyseergebnisse

Probe		TC	TIC	TOC₅₅₀	TOC_{DIFF}	TOC-soll
		[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]	[M.-%]
Sand	Edukt	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02
CEM I 42,5 R	Edukt	0,52	0,40	0,12	0,12	0,12
BW 1	Mörtel	0,23	0,20	0,05	0,03	0,04
BW 2	Mörtel	0,24	0,22	0,08	0,03	0,04
PF31 1/1 D	Mörtel	0,44	0,24	0,17	0,21	0,20
PF31 1/2 D	Mörtel	0,30	0,17	0,14	0,13	0,12
FM62 1/1 D	Mörtel	0,34	0,23	0,05	0,10	0,10
FM62 1/2 D	Mörtel	0,28	0,21	0,03	0,07	0,07
MA71 1/1 D	Mörtel	0,26	0,21	0,07	0,05	0,05
MA71 1/2 D	Mörtel	0,26	0,21	0,10	0,06	0,04

4 Ergebnisse

Aus Tabelle 2 wird deutlich, dass die erhaltenen Werte vom TOC₅₅₀ deutlich weniger zutreffend sind als die Werte aus der Differenzmethode. Grund hierfür ist, dass die zur Berechnung des TOC_{DIFF} nötigen Messwerte TC (Spalte 3) und TIC (Spalte 4) im Gegensatz zum TOC₅₅₀ stets deutlich über der Bestimmungsgrenze des Analysengerätes von 0,1 M.-% liegen.

Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass es empfehlenswert ist, beim Einsatz von Phosphorsäure zur Bestimmung des TIC darauf zu achten, dass die Säure die Probe komplett als Film überzieht. Eventuell kann etwas Tensidlösung zur besseren Verteilung dazu gegeben werden.

5 Zusammenfassung

Nach einer exakten Kalibrierung der Meßanlage für kleine Wertebereiche war es möglich, organische Bestandteile und Zusatzmittel in aufgemahlene Feinbetonproben nachträglich bis zu einem Anteil von 0,1 M.-% sicher wiederzufinden.

Alle Gehalte liegen aber nahe der Bestimmungsgrenze. Folglich wird man beim Übergang von Feinbeton (Mörtel) auf Betone mit geringeren Bindemittelgehalten in Bereiche kommen, die nicht mehr bestimmbar sind. Speziell die hier eingesetzte Differenzmethode ist dann schwer anzuwenden, da man mit großen Mengen Carbonat aus dem Zuschlag rechnen muss.

Aktuell werden Extraktionsverfahren zum Anreichern der organischen Substanzen getestet.

Zusätzlich werden ergänzende Analysemethoden geprüft (z.B. NMR Spektroskopie, FTIR und UV-Vis), die gleichzeitig eine Identifizierung der extrahierten organischen Substanzen ermöglichen sollen. Damit soll nicht nur der Ursprung der Substanzen geklärt werden, sondern auch, inwiefern sich zugegebene Zusatzmittel chemisch verändern.

6 Literatur

- [1] KATSIOTI, M., ET AL. "Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance." *Construction and Building Materials* 23.5 (2009): 1954-1959.
- [2] TIESSEN, H., AND J. O. MOIR. "Total and organic carbon." *Soil sampling and methods of analysis* (1993): 187-199.

Die Ergebnisse entstanden im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Vlad Mihuta.