

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



AiF-Forschungsvereinigung: VDZ gGmbH
IGF-Vorhaben-Nr.: 17929 BG
Bewilligungszeitraum: 01.01.2014 – 30.09.2016

Forschungsthema:

Wechselwirkungen zwischen Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen und Methylcellulosen sowie deren Leistungsfähigkeit in modernen, mineralischen Trockenmörteln

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Moderne, mineralische Trockenmörtel sind werksgefertigte Produkte, die aus Zement, Füllstoffen und Zusatzmitteln bestehen. Es sind sehr komplexe zementäre Zubereitungen, die als Kleber für Fliesen und Platten, Fugen- und Putzmörtel sowie Spachtel- und Selbstverlaufsmassen in nahezu allen Bereichen des Bauens angewendet werden.

Für die Leistungsfähigkeit der Mörtel entscheidend sind der verwendete Zement und die eingesetzten Zusatzmittel. Eine bedeutsame Gruppe der Zusatzmittel für Trockenmörtel sind Wasserretentionsmittel. In Deutschland sind dies meist modifizierte Methylcellulosen. Die überwiegende Mehrheit der Trockenmörtel enthält noch Portlandzement. Dies wird mit noch immer unbekanntem Wechselwirkungen zwischen Zusatzmitteln und weiteren Hauptbestandteilen neben Klinker im Zement begründet, obgleich die Herstellung von ökologischen und ökonomischen Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen und deren Verwendung in Beton seit langem Stand der Technik ist.

Um die Anwendung von Ressourcen schonenden Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen und dadurch verringerter spezifischer CO₂-Emission in der Trockenmörtelindustrie zu fördern und somit die Nachhaltigkeit steigern zu können, müssen zu erwartende Wechselwirkungen zwischen diesen Zementen und Methylcellulosen bekannt sein. Auch müssen Kenntnisse zur Leistungsfähigkeit von mit diesen Zementen hergestellten Trockenmörteln sowie zu deren Anwendung vorliegen.

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel war es, durch grundlagenorientierte Untersuchungen Wechselwirkungen zwischen Methylcellulosen und Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen zu bestimmen sowie durch anwendungstechnische Untersuchungen deren Leistungsfähigkeit in modernen, mineralischen Trockenmörteln zu ermitteln.

Das Vorhaben wurde an zwei Forschungsstellen durchgeführt. Die erste Forschungsstelle war das Forschungsinstitut der Zementindustrie der VDZ gGmbH. Die zweite Forschungsstelle war das F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar.

Es wurden zwei unmodifizierte **Hydroxyethylmethylcellulose** (HEMC) unterschiedlicher Struktur verwendet. Eine der beiden HEMC wurde, wie in der Praxis üblich, mit einer hydroxypropylierten Maisstärke bzw. mit einem Polyacrylamid modifiziert. Zwei Portlandzemente CEM I 52,5 R, die in Deutschland zur Herstellung von Trockenmörtel eingesetzt werden, wurden als Referenz verwendet. Durch Mischen der Portlandzemente mit Kalkstein, Hütten sand oder Flugasche wurden zehn Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen hergestellt. Der Anteil an Kalkstein im Zement betrug 35 M.-%, der an Hütten sand oder Flugasche jeweils 35 M.-% oder 55 M.-%. Die Stoffe erfüllten die Anforderungen der DIN EN 197-1 an Hauptbestandteile von Zement und werden in Deutschland zur Herstellung von Zement eingesetzt. Die Zemente erfüllten die Anforderungen der DIN EN 197-1 an Normalzemente.

Einflüsse der Struktur und Modifikation der HEMC sowie der Art und Anteile der Hauptbestandteile im Zement auf die ionale Zusammensetzung der Porenlösung, das Zetapotenzial, die Konsistenz und rheologischen Eigenschaften von Zementleim ($w/z = 0,75$) sowie auf die Kinetik der Zementhydratation und die Hydratphasenbildung in Zementstein bzw. Mörtel wurden bestimmt. Die Zugabemengen an Methylcellulose betrug 0,6, 1,2 und 1,5 M.-% bezogen auf den Zement (M.-% v. z). Auch wurden die Konsistenz, rheologische Eigenschaften, die Wasserretention, der Luftporengehalt und die Luftporenverteilung, die Hydratationskinetik, sowie die Entwicklung und der Aufbau des Gefüges von Mörtel ermittelt. Die Zusammensetzung des Mörtels war einer Rezeptur für zementgebundene Kleber des Typs „C1“ gemäß DIN EN 12004-1 angelehnt. Der Trockenmörtel bestand aus 30 M.-% Zement und 70 M.-% Quarzsand (Größtkorn 0,5 mm) sowie 0,35 M.-% Methylcellulose bezogen auf den Feststoff ($\approx 1,2$ M.-% v. z). Es wurden 23 M.-% Wasser bezogen auf die Trockenmischung zugegeben. Auf den Einsatz weiterer Zusatzmittel und eines karbonatischen Füllers (Kalkstein) wurde verzichtet, um kein handelsfähiges Produkt zu entwickeln sowie gezielt Wechselwirkungen zwischen den Methylcellulosen und den Zementen bestimmen zu können. Mit den Ergebnissen wurde das Modell zu Wechselwirkungen zwischen HEMC und Portlandzement vervollständigt und um modifizierte HEMC sowie um Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen erweitert.

Die Ergebnisse bzw. das Modell wurden durch anwendungstechnische Untersuchungen, wie z. B. der Bestimmung des Abrutschens, der Offenen Zeit, der Benetzungsfähigkeit und der Haftzugfestigkeit nach unterschiedlichen Lagerungsarten, überprüft. Für diese Untersuchungen aus der Praxis wurde die Zugabewassermenge zur Trockenmischung auf gleiche Verarbeitbarkeit des Klebers mittels der Methode der Verpressbarkeit angepasst. Aus diesen Untersuchungen ergaben sich wichtige Hinweise zur Leistungsfähigkeit und zur Anwendung von Trockenmörteln mit Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen.

3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die beiden unmodifizierten HEMC unterschieden sich vorrangig im Substitutionsgrad DS_{Methyl} ($DS_{\text{Methyl,MC1}} = 1,76$; $DS_{\text{Methyl,MC2}} = 1,55$). Der molare Substitutionsgrad $MS_{\text{Hydroxyethyl}}$ betrug 0,2 (MC1) und 0,3 (MC2). Die Polymerisierungsgrad DP beider Methylcellulose war vergleichbar (438 und 477 kDa). Die Methylcellulose MC1 wurde mit 20 M.-% Hydroxypropylstärke (MC1-020SE) und mit 5 M.-% anionischem Polyacrylamid (MC1-005P) modifiziert.

Die vier Methylcellulosen beeinflussten erwartungsgemäß die *rheologischen Eigenschaften* von Zementleim. Mit steigender Zugabemenge an Methylcellulose zum Zement erhöhte sich die Viskosität der Zementleime stets nahezu linear. Die Fließgrenze von Zementleim erhöhte sich erst ab der Zugabemenge von rd. 0,6 M.-% v. z. („kritische Konzentration“). Bei gleicher Zugabemenge an Methylcellulose war die verdickende Wirkung der unmodifizierten MC2 geringer als die der ebenfalls unmodifizierten MC1. Im Vergleich mit der MC1 war die MC1-020SE in der Verdickung wirksamer. Die verdickende Wirkung der MC1-020SE beruhte auf der Bindung von freiem Wasser durch die 80 M.-% Methylcellulose und die 20 M.-% Stärkeether sowie auf der Interaktion der hydrokolloidal gelösten Polymere oberhalb der kritischen Konzentration. Am wirksamsten war die MC1-005P infolge des größeren Anteils an Methylcellulose (95 M.-%) und der starken Wirksamkeit der 5 M.-% Polyacrylamid als Flockungsmittel.

Portlandzemente mit unterschiedlichen Anteilen und Verhältnissen an Aluminat und Ferrit im Klinker sowie deutlich unterschiedlicher ionaler Zusammensetzung der Porenlösung beeinflussten die Wirkungsweise und Wirksamkeit der jeweiligen Methylcellulose nicht signifikant. Auch die Erhöhung des Na_2O -Äquivalents von Zement durch Zugabe von Kaliumsulfat beeinflusste die verdickende Wirkung der Methylcellulosen nicht wesentlich.

Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen beeinflussten die Wirkungsweise der jeweiligen Methylcellulose nicht signifikant. Die Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen wiesen im Vergleich mit den Portlandzementen teilweise deutlich geringere Wasseransprüche sowie im Allgemeinen deutliche Unterschiede in der ionalen Zusammensetzung der Porenlösung auf. Mit sinkendem Wasseranspruch des Zements und bei gleichbleibender Menge an Zugabewasser zur Trockenmischung war mehr freies Wasser im Zementleim vorhanden. Dies verringerte, bei gleichbleibender Zugabemenge an Methylcellulose, die verdickende Wirkung der unmodifizierten Methylcellulosen und tendenziell auch die der MC1-005P geringfügig. Die MC1-020SE wies unabhängig von der Art und den Anteilen der Zementbestandteile die gleichmäßigste verdickende Wirkung auf. Im Vergleich zum Wasseranspruch beeinflusste die ionale Zusammensetzung der Porenlösung der Zementleime die Wirksamkeit der Methylcellulosen nicht signifikant.

Die *Wasserretention* der Mörtel verringerte sich tendenziell mit steigendem Anteil an Hütten sand oder Flugasche im Zement. Diese Zemente wiesen einen geringeren Wasseranspruch auf als der jeweilige Portlandzement (Referenz). Zur Bestimmung der Wasserretention wurden der Trockenmischung 0,10 M.-% Methylcellulose zugegeben. Bei verringertem Wasseranspruch und gleicher Wasserzugabemenge war somit mehr freies Wasser im System. Unabhängig vom Zement war die Wasserretention der Mörtel mit der MC2 etwas größer als die der Mörtel mit der MC1. Verglichen mit der Wasserretention der Mörtel mit der MC1 war die der Mörtel mit der MC1-005P bei Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen tendenziell größer. Eine etwas geringere Wasserrückhaltung wiesen die Mörtel mit der MC1-020SE auf.

Zurückgeführt wird dies auf den Anteil an Methylcellulose (Wirkstoff) in dieser Modifikation von nur 80 M.-%.

Alle Methylcellulosen verzögerten die *Hydratationswärme*freisetzung der Zemente innerhalb der ersten rd. 24...30 h sowie die *Gefügeentwicklung* von Mörtel. Unabhängig von der Zementart verzögerte die MC2, aufgrund des niedrigeren durchschnittlichen Substitutionsgrads im Vergleich mit der MC1, die Zementhydratation im o. g. Zeitraum stärker. Im genannten Zeitraum verringerte die MC1-020SE, aufgrund der 20 M.-% Hydroxypropylstärke, die Hydratationswärme freisetzung und Gefügeentwicklung mehr als die MC1. Im Vergleich mit der MC1 konnten keine signifikanten Einflüsse der MC1-005P auf die Reaktivität der Zemente festgestellt werden. Zu allen Hydratationszeiten war die Bildung von *Portlandit* und damit möglicherweise die Reaktion der silikatischen Klinkerphasen bzw. die Bildung von C-S-H in Proben mit Methylcellulose geringer als in Probe ohne Methylcellulose. Bis zu rd. 16 h Hydratation war die Portlanditbildung in den Proben mit der MC2 und MC1-020SE geringer als in den Proben mit der MC1-005P und MC1. Die Methylcellulosen beeinflussten die Ettringitbildung nicht signifikant. Die auf den Zement bezogene Zugabe von 1,2 M.-% MC1-005P verringerte die Reaktivität der Zemente mit Hüttensand oder Flugasche nicht wesentlich.

Die *Luftporengehalte* der Frisch- und Festmörtel ohne Methylcellulose waren stets geringer als die der Mörtel mit Methylcellulose. Im Vergleich mit der MC1 waren die Luftporengehalte der Proben mit der MC1-020SE, aufgrund des hydrophoben Charakters der Hydroxypropylstärke, größer. Die MC1 erhöhte insbesondere die Konzentration an Luftporen mit Radien von rd. 0,3 µm sowie auch die von rd. 200 µm bis rd. 400 µm und die im Bereich von rd. 800 µm.

In der für die Anwendung von zementgebundenen Klebern wichtigen Eigenschaft des *Abrutschwiderstands* (der Standfestigkeit) auf saugenden und nichtsaugenden Untergründen war die MC1-020SE erwartungsgemäß besser als die MC1. Die *Offene Zeit* und die Benetzungsfähigkeit konnten aufgrund der vereinfachten Modellrezeptur nicht ermittelt werden.

Die *Haftzugfestigkeiten* nach Trockenlagerung der Proben mit der MC1 erfüllten die Anforderung der DIN EN 12004-1 an zementgebundene Kleber des Typs „C1“ von mindestens 0,5 MPa. Dies war sowohl bei Verwendung von Portlandzement als auch bei Verwendung der Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen der Fall. Nach Wasserlagerung und nach Frost-Tauwechsel-Lagerung erfüllten auch die Proben mit der MC1-020SE die Anforderungen an „C1“. Signifikante Unterschiede in den Haftzugfestigkeiten der Proben mit der MC1-020SE und der MC1 konnten dann nicht mehr festgestellt werden.

Die untersuchten Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen waren grundsätzlich für moderne, mineralische Trockenmörtel, wie z. B. Kleber für Fliesen und Platten, geeignet. Aufgrund des i. Allg. geringeren Wasseranspruchs dieser Zemente kann die Menge an Zugabewasser verringert werden. Dies erhöht die Wasserretention sowie die Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Die Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen beeinflussten die Wirkungsweisen der Methylcellulosen nicht signifikant. Auch in Kombination mit den Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen bewirkte die unmodifizierte HEMC mit geringerem Substitutionsgrad eine etwas größere Wasserretention sowie eine größere Verzögerung der Zementhydratation und Gefügeentwicklung. Im Vergleich mit der unmodifizierten HEMC verzögerte die mit Hydroxypropylstärke modifizierte HEMC die Zementhydratation und die Gefügeentwicklung von Mörtel und wies eine geringere Wasserretention auf. Sie verbesserte allerdings die Stand-

festigkeit bzw. den Abrutschwiderstand der Mörtel. Die mit Polyacrylamid modifizierte HEMC verzögerte die Zementhydratation und den Gefügebau der Mörtel nicht mehr als die unmodifizierte HEMC. Sie verbesserte jedoch geringfügig die Wasserretention der Mörtel.

Zusätzlich zur Eignung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen für Trockenmörtel zeigen die Untersuchungen auch Vorteile im Vergleich zur Verwendung von Portlandzement auf. Der Austausch von Portlandzement durch Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen bedarf, insbesondere in derartig komplexen Systemen wie Trockenmörtel, stets der sorgfältigen Abstimmung aller Komponenten.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17929 BG der Forschungsvereinigung VDZ gemeinnützige GmbH – VDZ gGmbH, Tannenstraße 2, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.