

DISS. ETH NO. 17422

**A THERMODYNAMIC APPROACH TO CEMENT HYDRATION:
THE ROLE OF RETARDING ADMIXTURES AND FE-MINERALS
DURING THE HYDRATION OF CEMENTS**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

GÖRIL MÖSCHNER

Dipl.-Geoökol., University of Karlsruhe (TH)

born January, 26th, 1979

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, examiner

Prof. Dr. Jürgen Neubauer, co-examiner

Dr. Barbara Lothenbach, co-examiner

2007

Summary

Most important material properties of cementitious materials such as workability, setting behavior, strength development but also durability are related to the cement hydration process. Thus, specific material design must be based on a profound understanding of the process, especially of the early hydration.

Thermodynamic modeling of the interactions between solid and liquid phases in cements using geochemical speciation codes allows following the observed macroscopic evolution of the solid and liquid phase during cement hydration on a molecular scale and can therefore be the basis for the understanding of many of the observed experimental results. In addition, adequate thermodynamic models allow easy and fast parameter variations, make it possible to predict the composition of hydrate assemblages under different conditions, to extrapolate the composition to longer time scale as well as to calculate whether and to what extent the presence of concrete admixtures influences the equilibrium between liquid and solid phase by ion association and chelation reactions of the aqueous ions. Experimental data concerning the solubility of Fe-containing hydrates as formed under cementitious conditions have been missing and no attempt has been made to apply thermodynamic modeling to understand the interactions between concrete admixtures, dissolved ions and cement minerals.

The main objectives of this study were i) to determine experimentally the solubility of different typical Fe-containing endmember hydrates (such as Fe-ettringite and Fe-monosulfate), ii) to investigate the possibility of a solid solution series between Al- and Fe-ettringite and to determine their solubility, and iii) to compare experimentally obtained data during the hydration of ordinary Portland cement (OPC) in the presence of a retarding admixture with thermodynamically modeled results.

Ordinary Portland cement consists of several phases. The main constituents are the cement clinker phases (idealized compositions: Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, and $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) together with minor constituents such as Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgO , CaCO_3 , and CaSO_4 . The

aluminates ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) and the alumino-ferrites ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, where this phase represents one member of the solid solution series between $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$) amount each $\sim 3 - 15 \%$ and are therefore an essential part of the OPC clinkers. During cement hydration aluminate reacts with water, and with different ions present in the pore solution, to Al-containing hydrates such as ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), monosulfate ($\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and monocarbonate ($\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The fate of iron during the hydration of Portland cement, however, is unclear. It has been proposed i) that the hydration yields similar hydration products and that iron substitutes for aluminum in these hydrates (e.g. $\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), and ii) that during hydration iron precipitates as an amorphous Fe(-Ca)-rich gel and is not or only partly incorporated in Al-containing hydrates. To investigate the thermodynamic possibility of the formation of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) during cement hydration the solubility of Fe-ettringite was determined. Therefore, Fe-ettringite was synthesized within a pH-range from 11 to 14. After equilibrium was reached the aqueous and the solid phases were analyzed. Fe-ettringite was stable up to a pH ~ 13 . At higher pH-values Fe-monosulfate and Fe-monocarbonate were formed. The calculated solubility products were $\log K_{\text{S0,Fe-ettringite}} = -44.0 \pm 0.7$, $\log K_{\text{S0,Fe-monosulfate}} = -33.2 \pm 0.5$, and $\log K_{\text{S0,Fe-monocarbonate}} = -35.5 \pm 0.3$. The solubility of Fe-ettringite is close to the solubility of Al-ettringite which has a solubility product of $\log K_{\text{S0}} = -44.9$. The solubility products of Fe-monosulfate and Fe-monocarbonate are ~ 4 log units lower than their Al-containing analogues ($\log K_{\text{S0,Al-monosulfate}} = -29.3$, $K_{\text{S0, Al-monocarbonate}} = -31.5$). Since generally in cementitious systems the dissolved concentrations of aluminum are at least 1000 times higher than the concentrations of iron it is probable that iron is hardly incorporated into the ettringite structure but rather incorporated into monosulfate and/or monocarbonate.

The solid solution series of Al-/Fe-ettringite was synthesized at constant pH (pH = 12.5) with different amounts of aluminum and iron added: $\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, where $x = 0.0 - 1.0$ increased in 0.1 steps. X-ray diffraction analysis of the solid phases showed a peak broadening between 25 and 65 % aluminum in the system indicating a miscibility gap in this range. The composition of the aqueous solution, however, would have been in agreement with both, the existence of a miscibility gap or a continuous solid solution. The calculated total solubility products of the Al-/Fe-ettringite solid solution series varied between $\log \Sigma \Pi = -46.4$ and $\log \Sigma \Pi = -43.6$ at 20 °C.

Concrete admixtures are added in many cases to improve workability of the fresh concrete and properties of the hardened concrete. Retarding admixtures delay the setting of concrete by influencing the rate of cement hydration. Common retarding admixtures include a number of organic materials such as sugar, sucrose, citrate or calcium lignin sulfonate and inorganic salts (e.g. Pb-nitrate, Ca-sulfates, Ca-phosphates). In case of organic retarders it is believed that hydration is retarded because i) they adsorb onto the surface of the clinker grains and/or precipitate on the clinker surface and form a protective layer, and ii) they complex dissolved cations and, hence, retard the precipitation of hydration products. In this study retardation of cement hydration was investigated in the presence of citric acid ($C_6H_8O_7$) which was added to the mixing water. The hydration was stopped after different hydration times and the pore solution as well as the solid phases were analyzed. Measured concentrations of the dissolved organic carbon in pore solution as well as thermodynamic modeling revealed that the citrate was taken up within the first hours by the solid phases and that no significant complexation of dissolved ions occurred. This indicates that citrate does not retard hydration through complexation of dissolved ions but that retardation is caused rather by the formation of a protective layer. X-ray diffraction analysis of the solid phases showed that citrate retarded the dissolution of Ca_3SiO_5 and $Ca_3Al_2O_6$ which argued for the precipitation of citrate around or adsorption onto the surface of these clinkers.

In conclusion, the thermodynamic database for solids that are expected to form under cementitious conditions could be expanded by adding thermodynamic constants for Fe-ettringite, Fe-monosulfate, and Fe-monocarbonate. It could be confirmed that iron can substitute for aluminum in the ettringite structure in the range of 0 – 25 and 65 – 100 % Al. Between 25 and 65 % Al there is a miscibility gap. Furthermore it could be shown that the retardation of cement hydration in the presence of citric acid depends on adsorption of citrate or precipitation of citrate containing phases on the surface of the clinker grains.

Zusammenfassung

Die Eigenschaften von zementhaltigen Materialien, z.B. ihre Verarbeitbarkeit, das Erhärten, Festigkeitsentwicklung und Dauerhaftigkeit, werden durch den Verlauf der Zementhydratation beeinflusst. Um gezielt bestimmte Materialeigenschaften herstellen zu können, ist es besonders wichtig, den Prozess der frühen Zementhydratation umfassend zu verstehen.

Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Feststoffen im Zement und der Porenlösung während der Zementhydratation können mit Hilfe von thermodynamischen Modellen berechnet werden. Die experimentell beobachtete Veränderung der Zusammensetzung der Feststoffe und der Lösung kann somit auf einer chemischen Ebene nachvollzogen werden und erlaubt ein besseres Verständnis der experimentellen Ergebnisse. Mit Hilfe eines thermodynamischen Modells kann außerdem die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte unter verschiedenen Bedingungen vorher gesagt werden, da die entsprechenden Parameter schnell und einfach im Modell geändert werden können. Es erlaubt z.B. die Phasenzusammensetzungen auf einen längeren Zeitraum hin zu extrapolieren oder auch die Auswirkung eines Betonzusatzmittels auf die Phasenzusammensetzung zu berechnen. Experimentelle Daten bezüglich der Löslichkeiten eisenhaltiger Hydratphasen, die während der Zementhydratation gebildet werden, fehlen bisher, und auch thermodynamisches Modellieren wurde noch nicht angewendet, um die Wechselwirkungen zwischen Betonzusatzmittel, gelösten Ionen und Zementmineralien zu verstehen.

Die wichtigsten Aufgabenstellungen dieser Arbeit waren: i) die Löslichkeit von verschiedenen eisenhaltigen Hydratationphasen (z. B. Fe-Ettringit und Fe-Monosulfat) experimentell zu bestimmen, ii) die Möglichkeit einer Mischkristallreihe zwischen Al- und Fe-Ettringite zu untersuchen und deren Löslichkeit zu bestimmen und iii) experimentelle Daten der, mit Hilfe eines Zusatzmittels, verzögerten Zementhydratation von Portlandzement (OPC) mit thermodynamisch berechneten Daten zu vergleichen.

Portlandzement ist aus verschiedenen Phasen zusammengesetzt. Die Hauptbestandteile sind die Zementklinker (idealisierte Zusammensetzung: Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, and $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) und die Nebenbestandteile sind z.B. Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgO , CaCO_3 und CaSO_4 . Der Anteil von Aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) und Aluminoferrat ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, repräsentiert ein Mischkristall aus der Mischkristallreihe zwischen $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$) im Portlandzement beträgt $\sim 3 - 15 \%$ und ist damit relative hoch. Während der Zementhydratation reagiert Aluminat mit Wasser und verschiedenen Ionen in der Porenlösung zu aluminiumhaltigen Hydratphasen, z.B. zu Ettringit ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), Monosulfat ($\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Monocarbonat ($\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Wie das gelöste Eisen sich während der Zementhydratation verhält ist bisher unklar. Es wird angenommen, dass i) die Hydratation von Aluminoferrat zu ähnlichen Hydratationsprodukten führt wie von Aluminat und dass Eisen Aluminium zu einem gewissen Teil in diesen Phasen ersetzt (z.B. $\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), und dass ii) Eisen während der Hydratation als amorphes Fe-(Ca-)reiches Gel ausfällt und es nicht oder nur teilweise in die aluminiumhaltigen Hydratphasen eingebaut wird. Um festzustellen, ob thermodynamisch die Möglichkeit vorhanden ist, dass Fe-Ettringit ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) während der Zementhydratation gebildet wird, wurde die Löslichkeit von Fe-Ettringit bestimmt. Dafür wurde Fe-Ettringit in einem pH-Bereich von 11 bis 14 synthetisiert. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden der Niederschlag und auch die Gleichgewichtslösung analysiert. Fe-Ettringit war bis zu einem pH von ~ 13 stabil. Bei höheren pH-Werten waren sowohl Fe-Monosulfat als auch Fe-Monocarbonat ausgefallen. Die berechneten Löslichkeitsprodukte waren: $\log K_{\text{SO,Fe-Ettringit}} = -44.0 \pm 0.7$, $\log K_{\text{SO,Fe-Monosulfat}} = -33.2 \pm 0.5$ und $\log K_{\text{SO,Fe-Monocarbonat}} = -35.5 \pm 0.3$. Die Löslichkeit von Fe-Ettringit liegt damit nahe bei der Löslichkeit von Al-Ettringit, das ein Löslichkeitsprodukt von $\log K_{\text{SO}} = -44.9$ aufweist. Dagegen waren die Löslichkeitsprodukte von Fe-Monosulfat und Fe-Monocarbonat ungefähr 4 log Einheiten tiefer als die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Aluminiumphase ($\log K_{\text{SO,Al-Monosulfat}} = -29.3$, $K_{\text{SO,Al-Monocarbonat}} = -31.5$). In zementhaltigen Systemen ist die Konzentration des gelösten Aluminiums jedoch ungefähr 1000mal höher als die Konzentration des gelösten Eisens. Daher ist es wahrscheinlicher, dass Eisen bevorzugt in Monosulfat und/oder Monocarbonat eingebaut wird als in Ettringit.

Die Mischkristallreihe zwischen Al- und Fe-Ettringit wurde bei einem konstanten pH-Wert (12.5) hergestellt. Die Menge des verwendeten Aluminiums und Eisens wurde so variiert, dass in der Reihe $\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, x von 0.0 bis 1.0 in 0.1 Schritten zunahm. Die Analyse der verschiedenen Niederschläge mittels Röntgendiffraktometrie zeigte, dass zwischen 25 und 65 % Aluminiumgehalt eine Mischungslücke auftrat, da in diesem Bereich deutliche Peakverbreiterungen detektiert wurden. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung allerdings hätte mit beiden Annahmen übereingestimmt, mit der Annahme dieser Mischungslücke, aber auch mit der Annahme einer durchgehenden Mischkristallreihe. Die berechneten totalen Löslichkeitsprodukte der Al-/Fe-Ettringit Mischkristallreihe schwankten zwischen $\log \Sigma II = -46.4$ und $\log \Sigma II = -43.6$ bei 20 °C.

Betonzusatzmittel werden oft eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit des frischen Betons und auch die Eigenschaftent des erhärteten Betons zu verbessern. Verzögernde Zusatzmittel (Verzögerer) verlangsamen das Erhärten von Betonen und Zementen indem sie das Voranschreiten der Zementhydratation verzögern. Handelsübliche Verzögerer sind zum einen organische Substanzen wie Zucker, Sucrose, Citrat oder Calciumligninsulfonat, aber auch anorganische Salze (z.B. Pb-Nitrat, Ca-Sulfat, Ca-Phosphat). Im Falle der organischen Verzögerer wird vermutet, dass sie die Hydratation verlangsamen, indem sie i) an der Oberfläche der Klinkerphasen adsorbieren oder ausfallen und eine Schutzschicht um die Körner ausbilden und indem sie ii) gelöste Ionen komplexieren und somit die Ausfällung von Hydratationsprodukten verhindern. In dieser Arbeit wurde die verzögernde Wirkung von Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) auf die Zementhydratation untersucht. Dafür wurde Zitronensäure dem Mischwasser zugegeben. Die Hydratation wurde nach unterschiedlich langen Hydratationszeiten gestoppt und sowohl die Porenlösung als auch die Feststoffe wurden dann analysiert. Die gemessenen Konzentrationen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und auch thermodynamisches Modellieren zeigten, dass Citrat schon während den ersten Stunden von den Feststoffen aufgenommen wurde, d.h. dass keine signifikante Komplexierung von gelösten Ionen stattgefunden hat. Das deutet darauf hin, dass Citrat die Zementhydratation nicht durch Komplexierung von Ionen, sondern durch die Bildung einer Schutzschicht um die Zementkörner verzögert. Die Analyse des hydratitisierten Zements mittels Röntgendiffraktometrie ergab, das Citrat die Auflösung von Ca_3SiO_5 und $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ verzögerte und bekräftigte damit die Annahme, dass die

verzögernde Wirkung auf die Adsorption oder Ausfällung von Citrat an der Klinkeroberfläche zurückzuführen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die thermodynamische Datenbank der Hydratationsprodukte der Zementhydratation mit den thermodynamischen Konstanten des Fe-Ettringits, Fe-Monosulfats und des Fe-Monocarbonats erweitert werden. Es konnte gezeigt werden, dass Eisen Aluminium im Ettringit im Bereich von 0 – 25 und 65 – 100 % Al ersetzen kann. Zwischen 25 und 65 % Al existiert eine Mischungslücke. Ausserdem konnte ermittelt werden, dass die Zementhydratation mit Zitronensäure aufgrund der Adsorption des Citrats oder aufgrund der Ausfällung citrathaltiger Phasen an der Klinkeroberfläche verzögert wird.