

Einfluss von Partikelwechselwirkungen und Hydratation auf die Rheologie von Zementsuspensionen

Julian Link¹, Tabea von Bronk¹, Ludger Lohaus¹ & Michael Haist¹

¹*Institut für Baustoffe (IfB), Hannover, Deutschland*

KURZFASSUNG:

Die Fließeigenschaften von Zementsuspensionen sind stark von der Thixotropie geprägt. Die thixotropen Eigenschaften sind unter anderem ein Resultat der vorangegangenen Scherbelastungen, die das Agglomerations- und Dispergierungsverhalten der Zementpartikel beeinflussen. Im vorliegenden Beitrag werden die thixotropen Eigenschaften in Abhängigkeit der Intensität der Vorscherung untersucht und es wird aufgezeigt, dass die Aufbaurrate der dynamischen Viskosität sehr stark mit der Vorscherung in Zusammenhang steht. Im Werkstoff Beton erfährt der Zementleim eine zusätzliche Beeinflussung durch die vorhandene Gesteinskörnung. Der Einfluss der Gesteinskörnung auf die rheologischen Eigenschaften des Betonleims wird anhand vergleichender Untersuchungen von aus Betonen extrahierten Leimen und separat hergestellten reinen Zementleimen analysiert und diskutiert.

Keywords: Zementsuspension, Rheologie, Hydratation, Partikelwechselwirkung, Thixotropie

ABSTRACT:

The rheological properties of cement suspensions are affected by thixotropy. The thixotropic properties are partially a result of pre-loadings controlling the agglomeration and dispersion state of cement particles. The dependence of thixotropic properties on the intensity of pre-shearing is investigated in this paper and a significant correlation of the structural build-up rate of the dynamic viscosity with the pre-shearing is shown. The cement paste in the concrete is additionally exposed to loadings caused by the presence of aggregates. The influence of aggregates on rheological properties of the paste is discussed by comparative investigations between pastes extracted from concrete and separately produced pure cement suspensions.

Keywords: cement suspension, rheology, hydration, particle interactions, thixotropy

1 EINLEITUNG

Für die Herstellung qualitativ hochwertiger und dauerhafter Bauwerke spielen die Verarbeitungseigenschaften des frischen Betons beim Einbau eine entscheidende Rolle. Die rheologischen Eigenschaften des Frischbetons müssen dabei auf die jeweiligen Gegebenheiten sowie die spezifischen Anforderungen angepasst sein, sodass die zu füllende Schalung möglichst lunkerfrei gefüllt wird und die Zusammensetzung des Betons über das gesamte Bauteil hinweg gleichmäßig ist. Die rheologischen Eigenschaften von frischem Beton werden dabei maßgeblich durch die rheologischen Eigenschaften des Zementleims, d. h. der Mischung aus Feinstpartikeln, wie Zement, Füller und Mehle sowie Wasser, bestimmt.

Das Fließverhalten von Zementsuspensionen ist stark von den Volumenanteilen von Feststoffen und Wasser, der Granulometrie der Feststoffe sowie deren Wechselwirkungen untereinander als auch mit Wasser abhängig. Durch Zugabe von Zusatzmitteln wie z. B. Verflüssiger und Fließmittel kann das Wechselwirkungsverhalten gezielt gesteuert werden. Aufgrund ihres hohen Feststoffgehalts – im Folgenden als Phasengehalt ϕ bezeichnet –, des hohen Anteils an Partikeln kolloidaler Größe sowie der ausgeprägten Reaktivität der Zementpartikel zeigen Zementsuspensionen die Fließeigenschaften eines nicht-Newton'schen Fluids (Banfill 2003). Dies äußert sich in einer von der Scherrate abhängigen dynamischen Viskosität (Tattersall 1983). Hinzu kommt eine ausgeprägte Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der Schergeschichte (Roussel 2005).

Der Abfall der dynamischen Viskosität mit zunehmender Scherrate wurde von einer Vielzahl von Autoren untersucht und mittels Ansätzen der DLVO-Theorie begründet (Verwey et al. 1948). Danach unterliegen insbesondere die kolloidalen Bestandteile der Suspension agglomerierenden und dispergierenden Mechanismen (Wallevik 2003, Haist 2010, Lowke 2013). Die zugrundeliegenden mechanischen Wechselwirkungen bestehen aus anziehenden van-der-Waals-Kräften, abstoßenden Doppelschicht-Kräften, Coulomb'schen Atomwechselwirkungen und ggf. abstoßend wirkenden sterischen Effekten, die direkt oder indirekt (sterische Wechselwirkung) mittels der DLVO-Theorie prognostiziert werden können. Die DLVO-Theorie trifft dabei eine Reihe von Annahmen (z. B. ideal kugelförmige Partikel, ortsstabile Doppelschichten etc.), die auf Zementpartikel jedoch nicht oder nur bedingt übertragbar sind. Umfangreiche Untersuchungen von Wallevik (2003) zeigen jedoch, dass die dynamische Viskosität und die Thixotropie näherungsweise mittels der Hattori-Izumi-Theorie (Hattori und Izumi 1990) – diese nutzt als Grundlage die DLVO-Theorie – erklärt werden können.

Eine besondere Herausforderung bei der Vorhersage der rheologischen Eigenschaften von Zementsuspensionen besteht weiterhin darin, den Einfluss der fortschreitenden Zementhydratation auf die Partikelwechselwirkungen und somit die rheologischen Eigenschaften von Zementsuspensionen zu erfassen, zu modellieren und zu quantifizieren. Theoretisch begründete Überlegungen von Roussel et al. (2012) aber auch anderer Autoren (Jansen et al. 2018, Jakob et al. 2020) deuten dabei darauf hin, dass die durch die Hydratation gebildeten Mineralphasen signifikant die dynamische Viskosität und die Thixotropie von Zementsuspensionen beeinflussen. Roussel et al. (2012) identifizieren zwei verschiedene interpartikuläre Bindungsmechanismen, die unterschiedlicher Herkunft sind und somit bei verschiedenen Scherbelastungen maßgebend werden. Die maßgebende Ursache für das thixotrope Verhalten von Zementsuspensionen ist Roussel zur Folge in der Bildung von Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H)-Brücken zwischen den Zementpartikeln zu sehen (Roussel et al. 2012). Diese Theorie wird durch aktuelle Forschungsergebnisse der Autoren gestützt, die u. a. mittels Kernspinn-Resonanz-, Röntgen-Kleinwinkelstreungs- und rheologischen Messungen, einen Beitrag von C-S-H zur Strukturbildung in Zementleim nachweisen konnten. Dem gegenüber stehen Ergebnisse von

Jakob et al. (2020) die den hydratationsbedingten Anstieg der dynamischen Viskosität von Zementleim im frühen Hydratationsstadium mit einer Ettringit ausfällung im Zementleim erklärten.

Die Gesamtheit der in der Literatur vorliegenden Ergebnisse zeigt, dass insbesondere thixotrope Prozesse in Zementleim noch nicht im ausreichenden Maße verstanden sind, um diese mit der notwendigen Genauigkeit für eine Vorhersage des Verarbeitungsverhaltens frischen Betons nutzen zu können. Die zentrale Fragestellung besteht dabei darin, wie sich eine Scherbelastung sowohl auf das Strukturbruch- als auch auf das Strukturaufbauverhalten in der Suspension auswirkt. Da der Strukturaufbau – d. h. die mehr oder weniger schubsteife mechanische Vernetzung der Zementpartikel – im Ruhezustand ohne Scherung abläuft, ist dieser Prozess zwangsläufig von dem mittleren Abstand der Zementpartikel und damit vom Dispergierungsgrad sowie vom Hydratationsgrad abhängig. Diese Faktoren sind jedoch eine Funktion der vorangegangenen Scherung bzw. Dispergierung. Vor diesem Hintergrund wurden im hier beschriebenen Projekt umfangreiche Untersuchungen zum Strukturabbau- und –aufbauverhalten in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden in einem ersten Abschnitt an reinen Zementleimsuspensionen bei definierten Schergeschwindigkeiten vorgenommen. Betrachtet man jedoch das technische System Beton, so ist die Schergeschwindigkeit, der der Zementleim ausgesetzt ist, nicht bekannt, da Relativbewegungen der Gesteinskornpartikel untereinander zu einer starken Veränderung der makroskopisch vorliegenden Schwerkgeschwindigkeit führen können. Im zweiten Abschnitt des vorliegenden Beitrags wird daher der Frage nachgegangen, wie sich die rheologischen Eigenschaften gesondert hergestellter Zementleime von Zementleimen, die aus einem frischen Beton extrahiert wurden, unterscheiden.

2 QUANTIFIZIERUNG DES EINFLUSSES DER VORSCHERUNG AUF DIE RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON ZEMENTLEIM

Im Rahmen des DFG-Projekts ‚CONCERT - Component Additive Approach to Predict Cement Paste Rheology Considering Mineral and Particle Heterogeneity on Different Scales‘ wurde in Zusammenarbeit mit dem F. A. Finger Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar, dem Institut für Geowissenschaften der Universität Jena und dem Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruher Institut für Technologie das Strukturaufbau- und –abbauverhalten in Zementleim in Abhängigkeit der Scherbelastung, der Zusammensetzung der Suspension sowie dem Alter und der Temperatur der Mischung untersucht. Zielsetzung der Untersuchungen war es, die Strukturaufbauraten und die Strukturabbaurate in Abhängigkeit der zuvor genannten Kenngrößen zu quantifizieren. Die gewonnenen Daten bilden zusammen mit derzeit noch laufenden Untersuchungen zur Veränderung der Partikelwechselwirkungen (AFM-Untersuchungen) sowie der Partikel-Chemie und –Morphologie die Grundlage für eine geschlossene Beschreibung des rheologischen Verhaltens derartiger Suspensionen.

2.1 Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

Die in vorliegendem Kapitel 2 dieses Beitrags beschriebenen Untersuchungen wurden an Zementleimen bestehend aus Zement CEM I 42,5 R (HeidelbergCement, Ennigerloh) und demineralisiertem Wasser durchgeführt. Der Zement besaß eine Rohdichte von $3,12 \text{ g/cm}^3$ und eine spezifische Oberfläche nach Blaine von $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$. Die mittlere Partikelgröße d_{50} wurde mittels Lasergranulometrie zu $14,8 \text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Eine detaillierte Analyse des Zements inklusive chemischer und mineralogischer Zusammensetzung ist Lu (2019) zu entnehmen. Als Zusatzmittel wurde bei ausgewählten Zementsuspensionen ein Transportbetonfließmittel auf Polycarboxylatbasis (VP 2018/14.1) der Fa. BASF Construction Solutions GmbH zugegeben. Der Feststoffgehalt des

Fließmittels betrug 23 M.-% bei einer Rohdichte von 1,05 g/cm³ (DIN EN ISO 2811-1:2016-08). Das eingesetzte Fließmittel wurde mit einer wirkstoffbezogenen Dosierung von 0,05 M.-% des Wirkstoffs auf den Zementgehalt zugegeben. Die Zugabe erfolgte 2,5 min nach Wasserzugabe zum Zement. In den Untersuchungen wurde die Temperatur der Zementleime zwischen 10 °C, 20 °C und 30 °C variiert. Hierfür wurden die Ausgangsstoffe Zement und demineralisiertes Wasser soweit vortemperiert, sodass die gewünschten Suspensionstemperaturen nach Beenden des Anmischvorgangs zielsicher eingehalten wurden. Zudem wurden die Leime während der gesamten Dauer der Messungen mittels eines Flüssigkeitsthermostaten temperiert (Vorlauftemperatur entsprechend Zieltemperatur). Die Anmischung erfolgte in einem Mischer gemäß DIN 196-1 mit dem Mischungsregime gemäß Tabelle 1 (DIN 196-1:2016). Hierzu wurden 1778,9 g CEM I und 728,0 g Wasser miteinander vermischt. Dies entspricht einem Wasserzementwert (w/z-Wert) von 0,41 und einem volumetrischen Feststoffgehalt von 0,44. Bei der Fließmittelzugabe wurde 0,05 M.-% des Fließmittels-Wirkstoffs beigefügt, sodass bei derselben Zementmenge 3,9 g Fließmittel (entsprechend 0,9 g Fließmittel-Wirkstoff und 3,0 g Wasser) und 724,3 g Wasser zugegeben wurden. Die resultierenden Zementsuspensionen hatten ein Probenvolumen von 1,3 dm³.

Tabelle 1: Herstellungsregime für die Suspensionen mittels Mischer nach DIN EN 196-1.

Vorgang	Mischintensität	Dauer [s]
Homogenisierung des trockenen Mischguts	Stufe 1	60
Wasserzugabe und Mischvorgang	Stufe 1	60
Ruhephase mit Rückführung von Anbackungen	-	90
Mischvorgang und ggfs. Zugabe von Fließmittel	Stufe 2	60
Ruhephase mit Rückführung von Anbackungen	-	30
Mischvorgang	Stufe 2	120

Nach Abschluss des Mischvorgangs wurden die Temperatur und Rohdichte des Leims ermittelt und der Leim in metallischen Mischgefäßen in einem, je nach Versuch mit 10 °C, 20 °C oder 30 °C, vortemperierten Wasserbad bis zur Untersuchung gelagert. Die Zementleimsuspensionen wurden, entsprechend ihrer vorgesehenen Messzeit, im Alter von 13, 28, 58, 118 oder 178 min (entsprechend 2 min vor dem Start der Rheometermessung) nochmals für 30 s mit der Intensitätsstufe I im zuvor genannten Mischer homogenisiert, bevor jeweils ein Probenvolumen von 301 cm³ in das Rheometer HAAKE MARS 60 eingebaut wurde. Angaben zur Umrechnung des im Rheometer angelegten Drehmoments und der Drehzahl in rheologische Kenngrößen Scherspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ sind Haist et al. (2020, in Vorbereitung) zu entnehmen.

Für jede hier dargestellte Messung wurde eine neue Probe verwendet, sodass diese bis zur Messung in einem ungescherten Zustand ruhen konnte. Hierdurch konnten die Hydratationseinflüsse präzise quantifiziert werden. Zusätzlich zu jeder Rheometermessung wurde das Hägermann-Fließmaß (d. h. ohne Schlag) in Anlehnung an DIN EN 1015-3 ermittelt (DIN EN 1015-3:2007-05).

Um den Einfluss der Vorscherung auf die sich einstellenden rheologischen Parameter zu quantifizieren, wurde in umfangreichen Voruntersuchungen eine Messsequenz entwickelt, die definierte Belastungs- (BP) und Entlastungsphasen (EP) aufweist (siehe Bild 1). Während der Belastungsphase wird ein Strukturbruch in der Probe erzeugt, der eine Reduktion der Agglomeratgröße der Zementpartikeln zur Folge hat und in einer charakteristischen spezifischen dynamischen Viskosität η_{eq} resultiert. Die

Intensität der Belastungen nimmt im Laufe der Messsequenz stufenförmig ab, um den Einfluss der Belastungshöhe auf den Strukturbruch, aber auch auf das nachfolgende Strukturaufbauverhalten, quantifizieren zu können. Jeder Belastungsphase folgt eine Entlastungsphase EP, in der die Veränderung sowohl der dynamischen Viskosität η als auch der Strukturgrenze τ_s (siehe Haist (2010)) und des Schubmoduls $|G^*|$ der Suspension quantifiziert werden. Die zeitliche Veränderung der dynamischen Viskosität $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ wird dabei durch Aufzeichnung der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bei konstanter Scherspannung $\tau = 30$ Pa erfasst. Weiterhin sind oszillatorische Messsequenzen (Amplituden Sweep) zwischengeschaltet. In diesen wird die Spannung τ in Form einer Sinusschwingung von $\tau_A = 0,497$ Pa bis $\tau_A = 485$ Pa stufenförmig gesteigert bis die Auslenkung φ maximal 0,1 rad beträgt. Die Messfrequenz während dieser Messungen betrug $f = 5$ Hz. Die Verformungsamplitude γ_A wurde aufgezeichnet. Mittels der gewonnenen Daten konnte die Veränderung des Schubmoduls $|G^*| = |\tau_A / \gamma_A|$ und der Strukturgrenze τ_s ermittelt werden (Methodik siehe Haist (2010)).

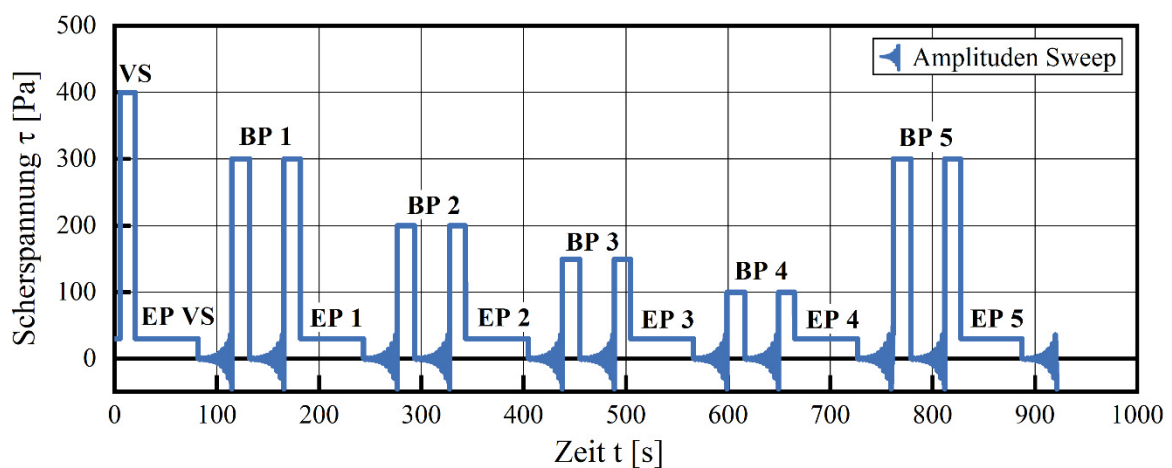


Bild 1: Spannungsgesteuertes Messprofil mit einer integrierten Vorscherung (VS) und Kombinationen von Belastungsphasen (BP) mit hohen Scherspannungen und Entlastungsphasen (EP) mit niedrigen Scherspannungen. Oszillatorische Messungen ermöglichen eine Bewertung der Strukturstärke.

2.2 Ergebnisse

Zur Untersuchung des Einflusses des Scherzustands sowie der Hydratation wurden die Zementsuspensionen bei 10 °C, 20 °C und 30 °C im Zeitraum zwischen 15 min und 180 min mittels des in Bild 1 dargestellten Messprofils untersucht. Die jeweiligen Belastungsphasen (d. h. hohe Scherspannung) waren durch einen exponentiellen Abfall der dynamischen Viskosität bis zu einem Grenzwert, der spezifischen dynamischen Viskosität η_{eq} , gekennzeichnet (siehe Bild 2, unten links).

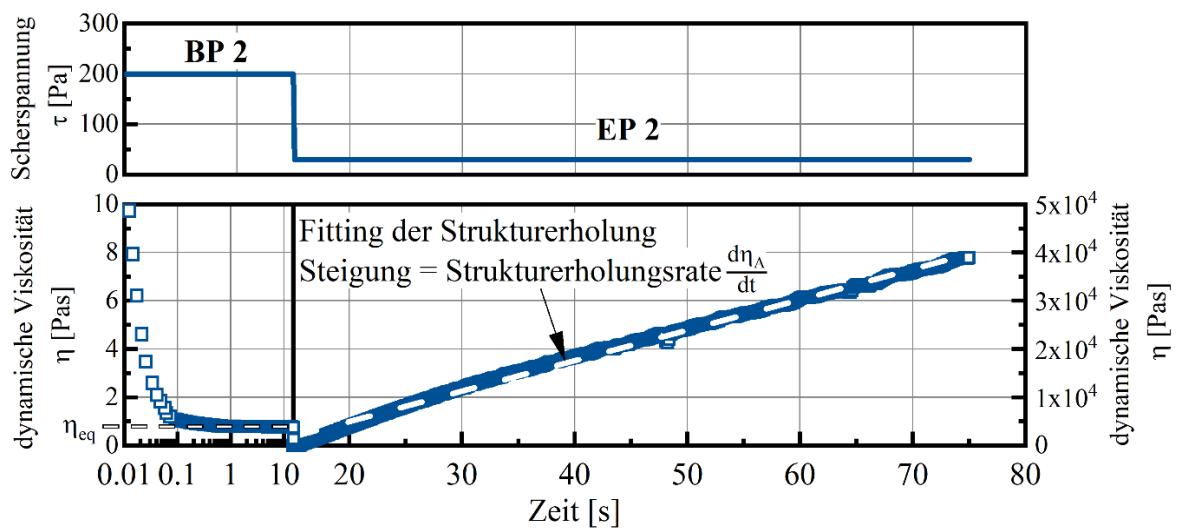


Bild 2: Darstellung der Veränderung der dynamischen Viskosität bei vorgegebener Spannung (oben) während der Belastungsphase BP (unten links) und der Entlastungsphase EP (unten rechts) sowie die Bestimmung der Strukturerrholungsrate $d\eta_A/dt$. Die unteren Kurven besitzen unterschiedliche Skalierungen.

Die spezifische dynamische Viskosität η_{eq} ist stark belastungsabhängig und zeigt für höhere Scherspannungen geringere Werte (Bild 2 und 3a). Vor allem in den unteren Spannungsbereichen (< 200 Pa) nimmt η_{eq} signifikant zu, was durch das scherverdünnende Verhalten der Suspension erklärt werden kann.

Die mit der Wasserzugabe einsetzende Hydratation hat zur Folge, dass die Steifigkeit der Suspension mit zunehmendem Alter zunimmt und das bei gleicher Belastung zu späteren Zeitpunkten sich höhere spezifische dynamische Viskositäten η_{eq} einstellen.

Die Veränderung von η_{eq} in Abhängigkeit der Suspensionstemperatur sowie der Fließmitteldosierung ist in Bild 3b dargestellt. Die Scherbelastung betrug in dieser Darstellung jeweils $\tau = 200$ Pa. Allgemein ist ein Anstieg von η_{eq} mit zunehmender Suspensionstemperatur und Hydratationsdauer zu erkennen. Bei den Zementsuspensionen mit Fließmittelzugabe bei 10 °C und 20 °C ist bis zu 180 min keine Veränderung von η_{eq} zu beobachten, sodass darauf geschlossen werden kann, dass die dispergierende Wirkung des Fließmittels dominiert und keine signifikante Strukturzunahme vorliegt. Die Werte für η_{eq} der auf 30 °C temperierten Probe stieg nach 120 min soweit an, dass bei Anlegung einer Scherspannung von 200 Pa keine Rotation mehr auftrat.

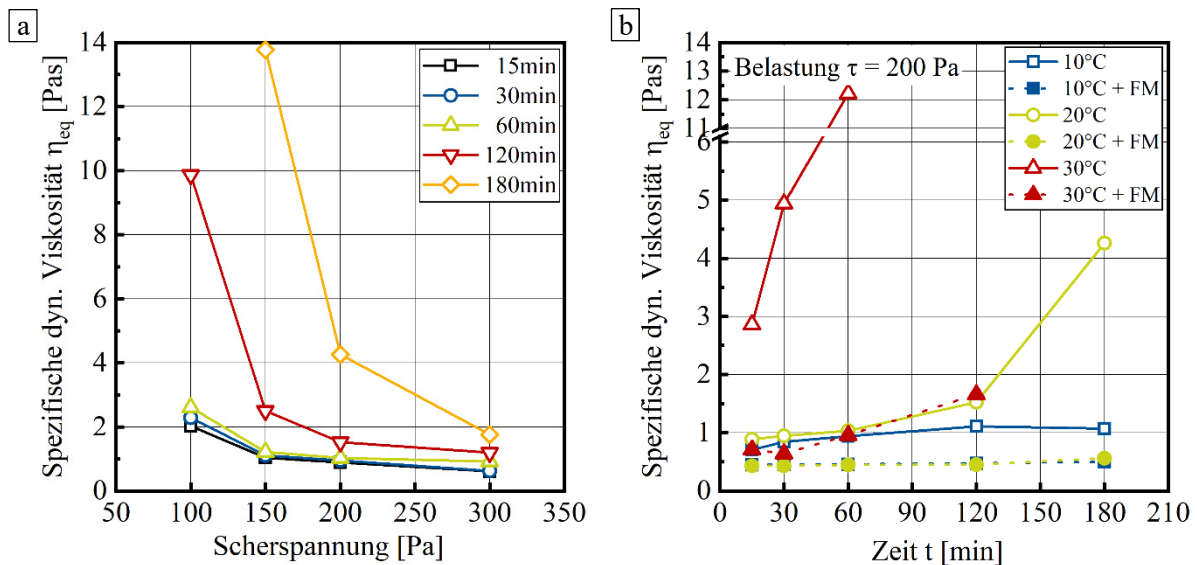


Bild 3: Spezifische dynamische Viskositäten in Abhängigkeit der Scherspannung sowie des Hydratationsprozesses. a) Zementsuspension bei 20 °C ohne Fließmittelzugabe. Geringere Scherspannungen führen zu höheren spezifischen dynamischen Viskositäten. b) Ansteigende spezifischer dynamische Viskosität mit zunehmender Hydratation.

Nach dem Strukturbruch in der Belastungsphase folgt der Strukturaufbau in der Entlastungsphase (EP), der mit einem erneuten Anstieg der dynamischen Viskosität einherging. Zur Ermittlung der Strukturaufbaurrate $d\eta_A/dt$ wurde der Anstieg der dynamischen Viskosität η mittels einer Geraden gefittet (Bild 2, unten rechts). Die resultierende Steigung wurde als sog. Erholungsrate $d\eta_A/dt$ angegeben. Diese Erholungsraten sind bei geringeren vorangehenden Scherspannungen höher als bei hohen vorangehenden Scherspannungen (Bild 4a). Im frühen Hydratationsstadium bleiben die Erholungsraten konstant, bzw. verringern sich nur geringfügig. Ab ca. 120 Minuten ist für den gewählten Zement bei 20 °C ein signifikanter Anstieg der Erholungsraten zu verzeichnen. Dies wird so interpretiert, dass durch den fortschreitenden Hydratationsprozess die Agglomeratgröße der Zementpartikel zunimmt, sodass der Strukturaufbau durch bereits größere vorliegende Partikel schneller abläuft. In Bild 4b ist die Erholungsrate bei gleicher Vorbelastung ($\tau = 200$ Pa) dargestellt. Die Daten zeigen, dass bei höherer Temperatur aufgrund der fortgeschrittenen Hydratation eine höhere Aufbaurrate vorliegt. Eine Zugabe von Fließmittel reduziert die Strukturherholungsrate, da der dispergierende Effekt der Fließmittel der Strukturbildung im frühen Hydratationsstadium entgegenwirkt. Die Suspensionen bei 30 °C erreichen sehr schnell eine Steifigkeit, die außerhalb der definierten Aufnahmekapazität des Messprofils liegt.

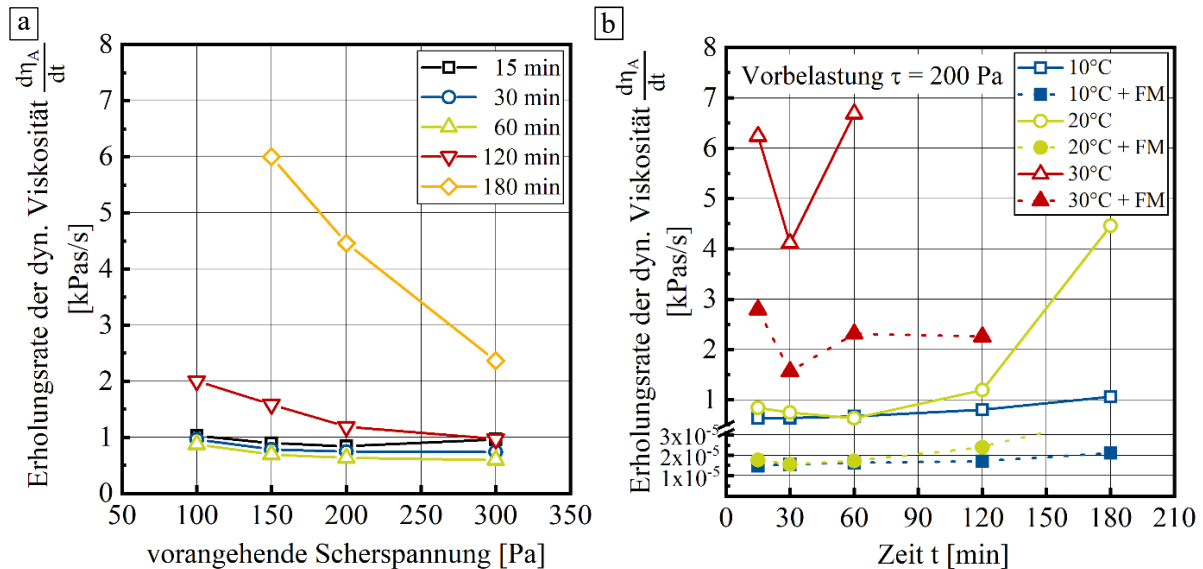


Bild 4: Erholungsraten $\frac{d\eta_A}{dt}$ der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der vorangehenden Scherspannung und des Hydratationseinflusses. a) Zementsuspension bei 20°C ohne Fließmittelzugabe. b) Erholungsrate in Abhängigkeit der Hydratationszeit.

3 EINFLUSS VON GESTEINSKORN-WECHSELWIRKUNGEN AUF DIE ZUSAMMENSETZUNG UND DAS RHEOLOGISCHE VERHALTEN VON ZEMENTSUSPENSIONEN

Die Scherbelastung τ , nachfolgend durch das Drehmoment T ausgedrückt und die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, nachfolgend durch die Umdrehungsgeschwindigkeit Ω ausgedrückt, die Zementleim in Beton erfährt sind nicht identisch zu den Spannungen und Schergeschwindigkeiten die das System makroskopisch erfährt. Insbesondere ist davon auszugehen, dass durch Wechselwirkungen von Gesteinskornpartikeln (Relativbewegungen mit resultierenden Strömungskräften; Kontakt und Impulsaustausch etc.) es zu einem starken Anstieg sowohl der auf den Zementleim wirkenden Scherbelastung als auch der Schergeschwindigkeit im Vergleich zu den makroskopischen Wirkgrößen kommt. Eine Zielsetzung des DFG-Projekts ‚Mischungsstabilität von Beton unter Rüttleinwirkung – Analyse des nano- und mikroskopischen Strukturaufbau- und Strukturabbauverhaltens zementhaltiger Suspensionen‘, das in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, geleitet von Frau Prof. Dr. Bigall, durchgeführt wird, ist es, den Einfluss dieser Wechselwirkungen zu quantifizieren und mögliche Konsequenzen für die rheologischen Eigenschaften des Betons als auch für dessen Sedimentationsstabilität vorherzusagen. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden hierzu Betone mit definierter Zusammensetzung hergestellt und anschließend der in den Betonen enthaltene Zementleim durch ein speziell entwickeltes Siebverfahren extrahiert. Die rheologischen Eigenschaften und Partikelgrößenverteilung dieser als ‚Betonleime‘ (BL) bezeichneten Suspensionen wurden ermittelt. Parallel hierzu wurden reine Zementleime (Abkürzung ZL; d. h. Zement, Wasser und Fließmittel) in einem Labormischer hergestellt und als Referenz untersucht. Bild 5 zeigt schematisch den Versuchsablauf.

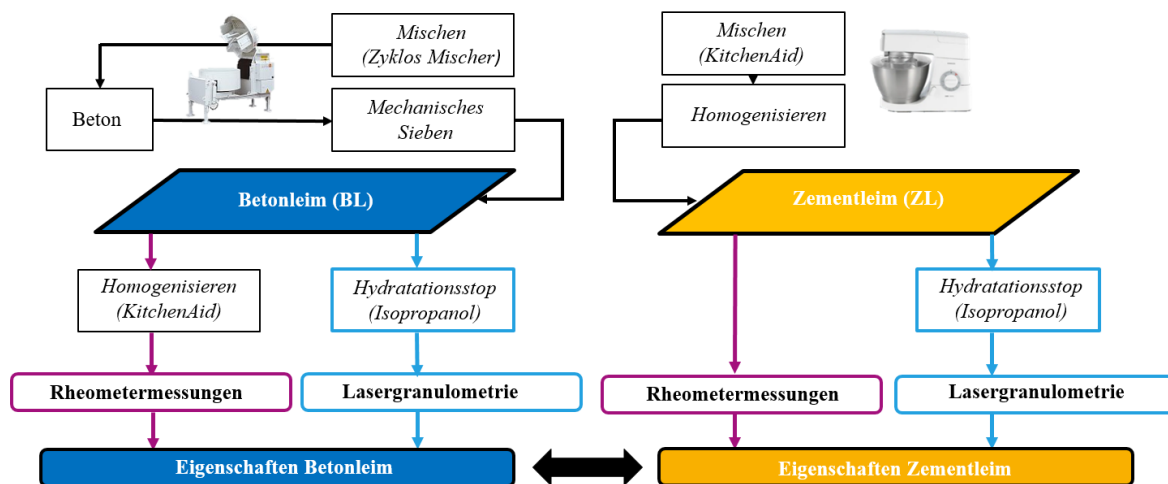


Bild 5: Übersicht der Probenherstellung sowie durchgeführten Untersuchungen an Betonleim und Zementleim

Im Rahmen der Untersuchungen wurde gezielt der Einfluss der Betonzusammensetzung auf die Eigenschaften der Betonleime untersucht. Hierzu wurde die Fließmittelkonzentration in Stufen à 0,25 M.-% v. Z. von 0,00 M.-% v. Z. bis 0,75 M.-% v. Z. variiert. Weiterhin wurde der Leimgehalt im Beton in Stufen à 25 dm³/m³ von 350 dm³/m³ bis 400 dm³/m³ variiert.

3.1 Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

Für die Herstellung aller Leime wurde Portlandzement CEM I 42,5 R (HeidelbergCement, Ennigerloh) und Leitungswasser (Stadtwerke Hannover) verwendet. Die Ausgangsmaterialien Zement und Fließmittel sind identisch zu Kapitel 2.1. Als Gesteinskörnung für die Herstellung der Betone kam Weserkies (Tündern) in den drei Fraktionen 0/2, 2/8 und 8/16 (mm) im trockenen Zustand zum Einsatz. Die Sieblinie der Betone war eine AB-Sieblinie mit einem Größtkorn von 16 mm (siehe Bild 6).

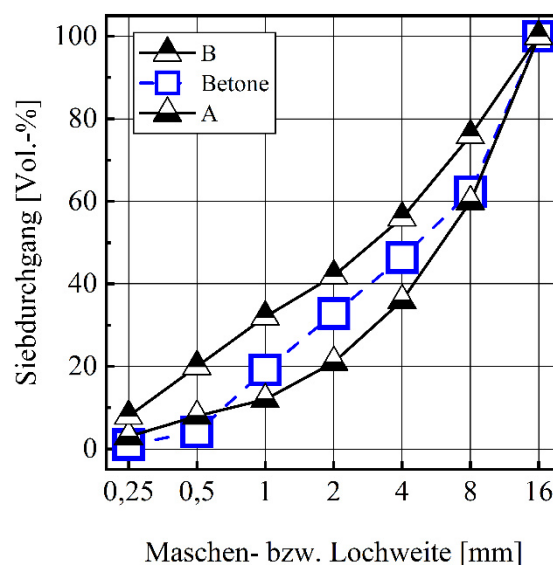


Bild 6: Sieblinie der hergestellten Betone

Alle Betone wurden in einem Gleichlauf-Zwangsmischer (Pemat Zyklus ZK 75 HE) hergestellt. Der Mischablauf wurde wie folgt gewählt: 30 s Vormischen der trockenen Ausgangsstoffe, 30 s Wasserzugabe und Mischen, 30 s Rückführung von Anbackungen mit der Kelle, 10 s Fließmittelzugabe während dem Mischen, 200 s Mischen. Nach Abschluss des Mischvorgangs wurden das Ausbreitmaß und die Rohdichte des Betons bestimmt. Anschließend wurde der Betonleim von der Gesteinskörnung durch händische Siebung auf einem Rütteltisch getrennt. Hierzu wurde der Frischbeton portionsweise auf Sieben mit den Lochweiten 4 mm, 2 mm und 1 mm auf dem Rütteltisch vorgesiebt. Anschließend wurde der so gewonnene Siebdurchgang auf ein Sieb mit der Lochweite von 0,125 mm gegeben und ebenfalls mechanisch auf dem Rütteltisch gesiebt, sodass der extrahierte Betonleim eine Partikelgrößenverteilung bis max. 0,125 mm besaß. Nach Abschluss des Siebvorgangs wurde der Betonleim für 30 s in einem Mischer (Kenwood KitchenAid KM336 S Chef Classic) auf Stufe 5 homogenisiert. Anschließend wurden die rheologischen Eigenschaften des Leims in einem Rheometer untersucht.

Der Anmischvorgang für die Labor-Zementleime (ZL) im zuvor genannten Leimmischer wurde wie folgt gewählt: 30 s Vormischen der trockenen Ausgangsstoffe, 45 s Wasserzugabe und Mischen (Stufe 1), 45 s Fließmittelzugabe und Mischen (Stufe 1), 30 s Rückführung von Anbackungen mit dem Löffel, 180 s Mischen (Stufe. 2). Nach Abschluss des Mischprozesses der Zementleime wurden diese bis zur weiteren Untersuchung mit geringer Intensität (Stufe 1) gerührt, um eine ständige auftretende Scherung wie im Fahrmischer zu simulieren.

Die Rheometermessungen an den beiden Leimen wurden 35 Minuten nach Wasserzugabe mit dem Rheometer Viskomat NT (Schleibinger Geräte) unter Verwendung des modifizierten Leimpaddels (V0003 Schleibinger Geräte) durchgeführt. Die Proben standen während der gesamten Messung in einem auf 20 °C temperierten Wasserbad. Das Messprofil ist in Bild 7 dargestellt und besteht aus einer Vorscherung des Materials bei 80 U/min für 60 Sekunden und einem anschließend abwärtsgerichteten Stufenprofil, bei der jede Stufe für 15 s gehalten wurde. Der Messstopf mit der Probe rotiert gemäß dem Messprofil (Umdrehungsgeschwindigkeit Ω) um das Messpaddel (Couette-System) und das auf das Leimpaddel wirkende Drehmoment T wird auf den Messkopf übertragen und aufgezeichnet. Aus den gemessenen Drehmomenten in Abhängigkeit der Drehzahl werden Fließkurven erstellt. Um das charakteristische Fließverhalten der einzelnen Proben zu vergleichen, wurden die Fließkurven der Zementleime und der Betonleime im Bereich der Belastungsgeschwindigkeiten von 10-80 U/min mittels Bingham-Regression ausgewertet.

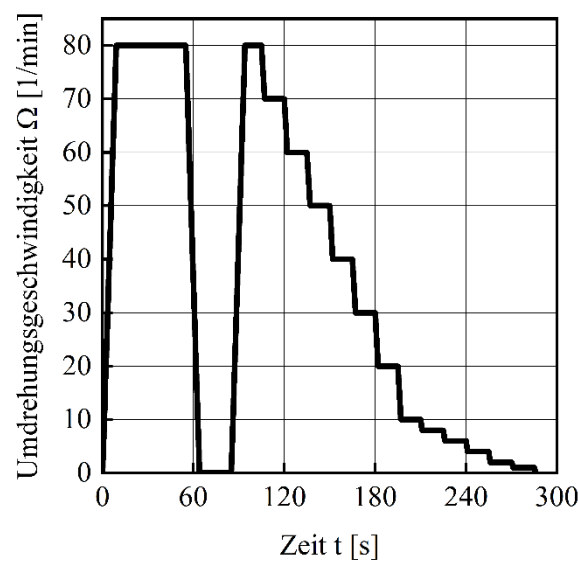


Bild 7: Messprofil für die rotatorischen Untersuchungen am Rheometer Viskomat NT

Zusätzlich zu den rheologischen Messungen wurde auch die Partikelgrößenverteilung der Leime ermittelt. Hierzu wurden aus den Betonleimen und den Zementleimen jeweils ein Probevolumen von ca. 10 ml entnommen und deren Hydratation durch Vermischung (10 min bei 50 U/min gerührt) mit 50 ml Isopropanol ($\geq 99,8\%$ Isopropanol, Carl Roth) abgestoppt. Anschließend wurden die Wasser-Isopropanol-Zement-Suspensionen über einen Büchnertrichter filtriert (Papierfilter 4-12 μm) und dabei drei Mal mit jeweils 10 ml Isopropanol gespült. Der Filtrerrückstand wurde getrocknet. An den getrockneten Proben wurde die Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie (CILAS-Granulometer 715) bestimmt.

3.2 Untersuchungsergebnisse

In Bild 8 sind die Fließkurven $T(\Omega)$ von Betonleimen und Zementleimen mit einem w/z-Wert von 0,48 (Feststoffgehalt $\phi = 0,40$) ohne Fließmittel und mit jew. 0,25 M.-%, 0,50 M.-% und 0,75 M.-% vom Zementgewicht des in Kap. 3.1 genannten Fließmittels dargestellt. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Bingham-Regression der jeweiligen Datenpunkte im Umdrehungsgeschwindigkeitsbereich Ω von 10 U/min bis 80 U/min. Die Betone aus denen die Betonleime extrahiert wurden, besaßen ein Leimvolumen von $400 \text{ dm}^3/\text{m}^3$. Grundsätzlich – und wie zu erwarten – gilt, dass die Drehmomente für die Leime mit Fließmittel wesentlich geringer sind, als für die Leime ohne Fließmittel. Bei den Leimen mit hohen Fließmittelgehalten ist zu erkennen, dass der Fließmittelsättigungspunkt nahezu erreicht ist, da mit zunehmender Dosierung kein weiterer Abfall des Drehmoments T mehr zu beobachten ist. Beim Vergleich der Betonleime mit den korrespondierenden Zementleimen ist zu beobachten, dass Unterschiede zwischen beiden Leimen vorhanden sind und die Betonleime höhere Drehmomente erzeugen, wohingegen die Zementleime höhere Steigungen – d. h. plastische Viskositäten – besitzen.

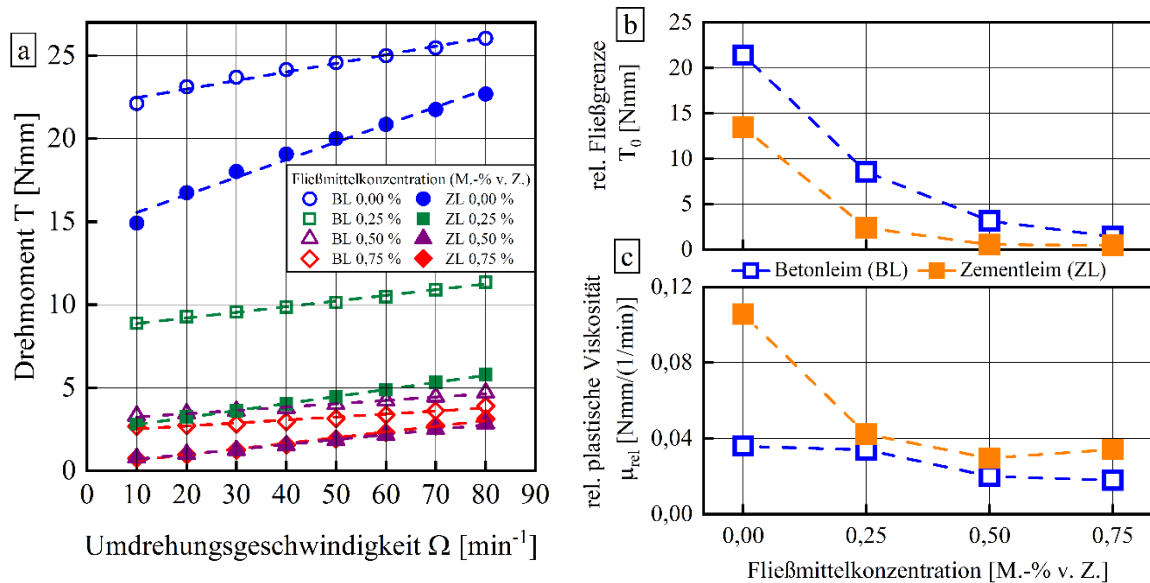


Bild 8: Fließkurven (a) der Betonleime (BL; Leimgehalt $400 \text{ dm}^3/\text{m}^3$) und Zementleime (ZL) mit variierender Fließmittelkonzentration [M.-% v. Z.] bei konstantem w/z-Wert von 0,48; Bingham Regressionsparameter für die rel. Fließgrenze T_0 (b) und die rel. plastische Viskosität μ_{rel} (c)

Aus der Bingham Auswertung der in Bild 8 (a) dargestellten Fließkurven wird deutlich, dass die relative Fließgrenze T_0 (Bild 8 (b)) und die relative plastische Viskosität μ_{rel} (Bild 8 (c)) mit zunehmender Fließmittelkonzentration abnehmen. Während die rel. Fließgrenzen T_0 für die Betonleime größer ist als die rel. Fließgrenzen T_0 der dazugehörigen Zementleime (Bild 8 (b)), ist die rel. plastischen Viskosität μ_{rel} der Zementleime höher als die rel. plastischen Viskosität μ_{rel} der Betonleime (Bild 8 (b)).

Um die Ursachen für die beobachteten Unterschiede in den rheologischen Eigenschaften der Zementleime und der Betonleime näher eingrenzen zu können, wurden die an den unterschiedlichen Proben jeweils entnommenen Teilproben hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung verglichen. Wie aus Bild 9 deutlich wird, ist die Granulometrie von ZL- und BL-Proben nahezu identisch, zeigt jedoch eine systematische Verschiebung hin zu kleineren Partikelgrößen im Kornband $< 30 \mu\text{m}$. In wie weit die beobachteten Unterschiede als signifikant für die rheologischen Eigenschaften zu werten sind, soll durch derzeit laufende Untersuchungen geklärt werden.

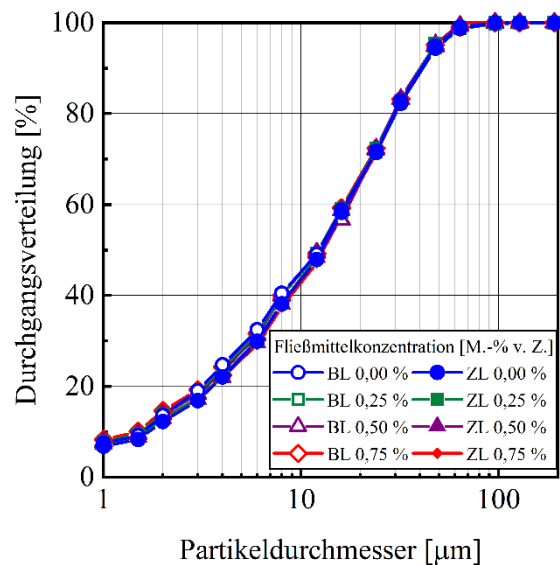


Bild 9: Partikelgrößenverteilungen ermittelt mittels Lasergranulometrie an mit Isopropanol in der Hydratation gestoppten und dispergierten Proben von Betonleimen (BL; Leimgehalt $400 \text{ dm}^3/\text{m}^3$) und Zementleimen (ZL) mit variierender Fließmittelkonzentration [M.-% v. Z.] bei konstantem w/z-Wert von 0,48.

Neben möglichen Einflüssen aus einer veränderten Partikelgrößenverteilung ist eine weitere mögliche Ursache in einem veränderten Wassergehalt der Betonleime gegenüber den Zementleimen zu sehen. Durch die Benetzung der Gesteinskörnung im Beton durch die Betonleime, ist mit einer Bindung von Teilen des Anmachwassers an der Oberfläche der Gesteinskörnung und damit einer Steigerung des Phasengehalts zu rechnen. Dieser Mechanismus wird derzeit durch laufende Messungen des Wassergehalts der Leime im Darrversuch quantifiziert.

In einem weiteren Schritt wurde der Leimgehalt der Betone bei gleicher Leim-Ausgangszusammensetzung ($w/z = 0,48$; $\phi = 0,40$; FM-Gehalt 0,5 M.-% v. Z.) sowie gleicher Art und Sieblinie der Gesteinskörnung in Stufen von $350 \text{ dm}^3/\text{m}^3$, $375 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ und $400 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ variiert und die Fließgrenze der resultierenden Betonleime ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 10 dargestellt. Mit zunehmendem Leimgehalt im Beton, nimmt die relative Fließgrenze im Betonleim ab. Die Fließgrenze im zugehörigen Zementleim (w/z -Wert von 0,48; FM-Gehalt 0,50 M.-% v. Z.) ist wesentlich geringer als für die ausgewählten Betonleime. Mit abnehmendem Leimgehalt im Beton steigt der Anteil an Gesteinskörnung und somit auch an Feinkomponenten ($\leq 0,125 \text{ mm}$) im Betonleim. Mit dem Gesteinskörnungsanteil variiert die zu benetzende Oberfläche, was einen Einfluss auf die Wassermenge im Leim hat und somit auf die Fließeigenschaften im extrahierten Betonleim.

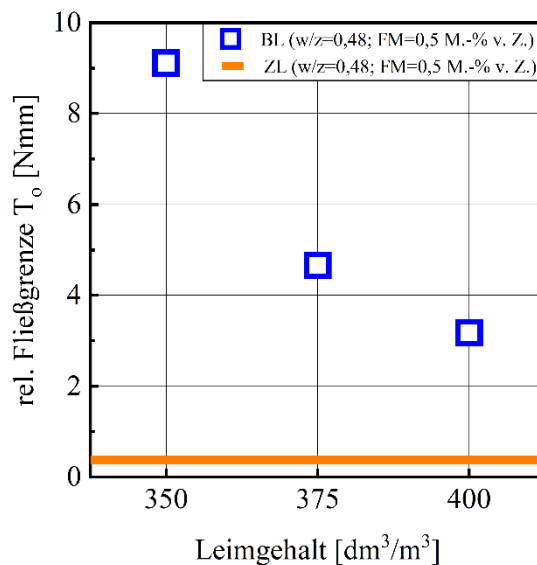


Bild 10: Relative Fließgrenzen T_0 der Betonleime (BL) aus Betonen mit unterschiedlichen Leimgehalten im Vergleich zur Fließgrenze des analogen Zementleims (ZL)

4 SCHLUSSEFOLGERUNGEN UND ZUSAMMENFASSUNG

Zielsetzung der vorgestellten Untersuchungen war es, den Einfluss von Scherbelastungen auf das Agglomerations- und Dispergierungsverhalten von Zementpartikeln und damit auf die Thixotropie von Zementleimen zu quantifizieren. Die in Kapitel 2 vorgestellten Ergebnisse zeigen dabei, dass mit einer zunehmenden Scherbelastung ein stärkerer Strukturbruch einhergeht, der sich in einer abnehmenden dynamischen Viskosität η äußert. Von besonderer Relevanz war jedoch die Frage, wie sich diese Vorscherung auf das anschließende Strukturaufbauverhalten im Ruhezustand auswirkt und wie dieses Verhalten durch die Hydratation beeinflusst wird. In den durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich während der Belastungsphase bei höheren Scherspannungen geringere spezifische dynamische Viskositäten η_{eq} einstellen. Dementsprechend steigt η_{eq} bei geringeren Scherspannungen an, was darauf hindeutet, dass hierbei größere Partikelagglomerate vorliegen. Die folgende Strukturaufbaurrate $d\eta_A/dt$ zeigt bei geringen Vorscherungen höhere Raten, da die größeren vorliegenden Partikelagglomerate durch weitere Agglomeration schneller an Größe gewinnen können, was sich in einem stärkeren Anstieg der dynamischen Viskosität η zeigt. Bei hoher Vorscherung während der Belastungsphase hingegen werden sehr kleine Partikelagglomerate gebildet, deren Anwachsen zu größeren Partikelverbänden während der Erholungsphase in einer geringeren Strukturaufbaurrate $d\eta_A/dt$ resultiert.

Hinsichtlich des Einflusses von Hydratationsprozessen ist zu erkennen, dass sowohl die spezifische dynamische Viskositäten η_{eq} als auch die Strukturaufbauraten $d\eta_A/dt$ in späteren Hydratationsstadien höhere Werte erreichen, sodass eine Zunahme der Agglomeratgrößen vermutet wird. Da auch durch hohe Scherungen in der Belastungsphase kein Aufbrechen dieser Partikelagglomeration mehr möglich ist, deutet dies auf Entwicklungen von irreversiblen Strukturen durch Ausfällung von Hydratationsprodukten hin. Dieser Zusammenhang ist vor allem mit Beginn der Beschleunigungsperiode ab ca. 120 min zu erkennen, da es hier zur vermehrten Ausfällung der Hydratationsprodukte Calciumsilikathydrat und Calciumhydroxid kommt. Eine Erhöhung der

Temperatur geht mit einer beschleunigten Ausbildung von größeren Agglomeraten einher, was durch eine höhere Reaktionskinetik und somit stärkerer Bildung von Hydratationsprodukten begründet ist. Eine Verlangsamung der Reaktion kann durch Fließmittelzugabe erreicht werden. Neben der verringerten anfänglichen spezifischen dynamischen Viskosität η_{eq} sowie Strukturaufbaurrate $d\eta_A/dt$ lässt sich vermuten, dass die Wirkung der Fließmittel als Inhibitor eine geringere Zunahme der Agglomeration im Untersuchungszeitraum zulässt. Dies wird in Sowoidnich (2015) mit einer Reduktion der Reaktionsrate bei der Hydratation von C_3S begründet. Es zeigt sich somit, dass die Vorscherung einen signifikanten Einfluss auf das Strukturaufbauverhalten besitzt und die rheologischen Eigenschaften sehr stark von der Vorbelastung geprägt sind. In weiterführenden Untersuchungen werden weitere Einflussfaktoren auf das Strukturaufbauverhalten untersucht und Ansätze zur angepassten Modellierung der Vorhersage der rheologischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Vorscherung entwickelt.

Das Dispergierungsverhalten der Zementpartikel unterliegt im System Beton nicht nur der makroskopisch anliegenden Scherspannung bzw. der ggf. angelegten Schergeschwindigkeit, sondern wird auch durch Wechselwirkungen zwischen Zementpartikeln und der Gesteinskörnung beeinflusst. Diese Wechselwirkungen beeinflussen zum einen die Zusammensetzung der Leime im Beton und zum anderen den Agglomerationsgrad. Die rheologischen Eigenschaften von aus Betonen extrahierten Leimen und separat hergestellten Zementleimen unterscheiden sich signifikant. So zeigen die extrahierten Betonleime höhere relative Fließgrenzen T_0 bei geringeren relativen plastischen Viskositäten μ_{rel} als die Zementleime. Diese Unterschiede konnten sowohl bei variierenden Fließmittelkonzentrationen als auch bei Änderung des Leimgehaltes im Ausgangsbeton festgestellt werden. Eine mögliche Ursache kann der veränderte Wassergehalt der Betonleime infolge Benetzung von Gesteinskornoberflächen darstellen, sowie die unterschiedlichen Mischprozesse.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter den Fördermittelnummern HA 7917/3-1 und LO 751/26-1 für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms (SPP 2005) „Opus Fluidum Futurum – Rheologie reaktiver, multiskaliger, mehrphasiger Baustoffsysteme“. Ein großer Dank gilt den Firmen HeidelbergCement AG und BASF Construction Solutions GmbH für die Bereitstellung des Zements sowie des Fließmittels im Schwerpunktprogramm SPP 2005.

LITERATUR

- Banfill, P.F.G. (2003): The Rheology of fresh cement and concrete-A review. In Proceedings of the 11th International Cement Chemistry Congress, Durban, UK, 11–16 May 2003.
- DIN 196-1:2016-11: Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2016, Beuth, Berlin.
- DIN EN 1015-3:2007-05 (2007): Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch); Deutsche Fassung EN 1015-3:1999+A1:2004+A2:2006, Beuth, Berlin.
- DIN EN ISO 2811-1:2016-08 (2016): Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Dichte - Teil 1: Pyknometer-Verfahren; Deutsche Fassung EN ISO 2811-1:2016, Beuth, Berlin.
- Haist, M. (2010): Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen, Dissertation, KIT Verlag Karlsruhe.
- Haist, M.; Link, J.; Nicia, D. et al. (2020): Interlaboratory test on rheological properties of cement pastes and reference substances – Part 1: Comparability and evaluation of measurements with different geometries, zurzeit in Vorbereitung.
- Hattori, K. & Izumi, K. (1990): A new viscosity equation for the non-newtonian suspensions and its application. In: P.F.G. Banfill (Hg.): Rheology of Fresh Cement and Concrete, Proceedings of the International Conference Organized by the British Society of Rheology, 1990.
- Jansen, D.; Naber, Ch.; Ectors, D.; Lu, Z.; Kong, X.-M.; Goetz-Neunhoeffler, F. & Neubauer, J. (2018): The early hydration of OPC investigated by in-situ XRD, heat flow calorimetry, pore water analysis and ¹H NMR: Learning about adsorbed ions from a complete mass balance approach, Cement and Concrete Research, Ausgabe 109, S.230-242.
- Jakob, C.; Jansen, D.; Pott, U. & Neubauer, J. (2020): Comparing Phase Development and Rheological Properties of OPC Paste Within the First Hour of Hydration. In: Mechtcherine, V.; Khayat, K.; Secrieru, E. (Hrsg.) Rheology and Processing of Construction Materials. RheoCon 2019, SCC 2019. RILEM Bookseries 23, Springer, Cham, S. 219-227.
- Lowke, D. (2013): Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone - Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen. Dissertation. München, 2013.
- Lu, Z. et. al. (2019): Characterization on CEM I 42.5 R used for DFG SPP 2005 “Opus Fluidum Futurum- Rheology of reactive, multiscale, multiphase construction materials, Data in Brief, submitted. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-9023>.
- Roussel, N. (2005): Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 35, S.1656-1664.
- Roussel, N.; Ovarlez, G.; Garrault, S. & Brumaud, C. (2012): The origins of thixotropy of fresh cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 42 (1), S.148-157.
- Sowoidnich, Thomas (2015): A Study of Retarding Effects on Cement and Tricalcium Silicate Hydration induced by Superplasticizers, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar.
- Tattershall, G.H. und Banfill, P.F.G. (1983): The rheology of fresh concrete, Pitman.
- Verwey, E. J. W., Overweek, J. TH., G. (1948): Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Niederlande.
- Wallevik, J. E. (2003): Rheology of Particle Suspensions: Fresh Concrete, Mortar and Cement Paste with Various Types of Lignosulfonates, Dissertation, The Norwegian University of Science and Technology (NTNU).