

Zur Rheologie von  
polymermodifizierten Bindemittelleimen  
und Mörtelsystemen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Oliver Blask

aus Neuwied / Rhein

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 2002

---

Eingereicht:	April 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	25. Juni 2002
Gutachter:	Prof. Dr. D. Knöfel Prof. Dr. J. Stark

urn:nbn:de:hbz:467-64

## **Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Einfluss verflüssigender Zusatzmittel auf die Rheologie und den Hydratationsverlauf zementgebundener Baustoffe, wie Zementpasten, Mörteln, Fliesenklebern und selbstverlaufenden Bodenausgleichsmassen, untersucht. Zur Untersuchung der Rheologie wurden Messverfahren für Rotationsrheometer mit koaxialer Zylindergeometrie und für das Kugelmeßsystem nach Tyrach & Müller entwickelt. Die Messverfahren wurden am Beispiel handelsüblicher Produkte mit genormten Konsistenztests verglichen. Zur Untersuchung des Einflusses verflüssigender Zusatzmittel auf den Hydratationsverlauf wurde die Zusammensetzung der flüssigen Phase frischer Zementleime, einschließlich pH-Wert und Leitfähigkeit, in dem für die Verarbeitbarkeit relevanten Zeitraum untersucht. Weiterhin wurde die verzögernde Wirkung verflüssigender Zusatzmittel auf die Zementhydratation mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie untersucht.

Das Fließverhalten zementgebundener Baustoffe ist von vielen Parametern, wie z. B. Hydratationsgrad, rheologischer Vorgeschichte und der Zusammensetzung des Baustoffs selbst, abhängig. Die zementgebundenen Baustoffe zeigen meist ein pseudoplastisches Fließverhalten, das sich durch die zwei Parameter Viskosität und Strukturviskosität beschreiben lässt. Die meisten der Baustoffe weisen darüber hinaus eine Fließgrenze auf, deren Betrag jedoch stark von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

Die Zusammensetzung der flüssigen Phase der Zementleime wird durch die verschiedenen Zusatzmittel unterschiedlich beeinflusst. Alle untersuchten Fließmittel erhöhen den Calciumgehalt der Zementleime, was sich auch in einer Verlängerung der Induktionsperiode bemerkbar macht.

## Summary

In the context of this doctoral thesis the influence of liquefying additives on the rheology and the hydration process of cement-based building materials, such as cement pastes, mortars, tile adhesives and levelling compounds, was examined. For the investigation of the rheology, measuring procedures for coaxial cylinder rheometers and for the ball measuring system after Tyrach & Mueller were developed. The measuring procedures were compared on the example of commercial products and with standardised consistency tests. For the investigation of the influence of liquefying additives on the hydration process, the composition of the liquid phase of fresh cement pastes, including pH value and conductivity, was examined during the corresponding workability-period. Further, the retarding effects of liquefying additives on the cement hydration was examined by means of heat flow calorimetry.

The flow behaviour of cement-based building materials depends on many parameters, e.g. degree of hydration, rheological prehistory and the composition of the building material itself. Cement-based building materials usually show a pseudoplastic flow behaviour, which can be described by the two parameters viscosity and “Strukturviskosität”. Most building materials show also a yield point. The magnitude of the yield point is however strongly dependent on the testing conditions.

The composition of the liquid phase of the cement pastes is influenced by the different additives accordingly. All examined plasticizers increase the calcium content of the cement pastes, which becomes apparent in an extension of the induction-period.

## Danksagung

Die dieser Dissertation zu Grunde liegenden Arbeiten wurden im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Universität-Gesamthochschule Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Knöfel durchgeführt. Ihm danke ich an dieser Stelle ganz herzlich für die Vergabe dieses interessanten Themas und die fachliche Betreuung während meiner Promotion.

Frau F. Doostdar, Frau H. Drews, Frau K. Engler, Frau M. Feuring, Frau I. Hommel, Herrn J. Kreddig und Herrn T. Mockenhaupt danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfe beim praktischen Teil der Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Labors für Bau- und Werkstoffchemie, insbesondere Herrn Dr. K. G. Böttger, Herrn S. Henkel und Herrn R. Mallmann, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen anregende Diskussionen. Besonders Frau Donner möchte ich für ihre Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Probleme danken, sie hat sich immer sehr um das Wohlergehen aller Doktoranden bemüht.

Weiterhin möchte ich mich bei der BASF Aktiengesellschaft für die Finanzierung dieses interessanten Forschungsvorhabens bedanken. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr. S. Dreher, Herrn Dr. J. Pakusch und Herrn Dr. M. Šandor für eine sehr gute Zusammenarbeit und viele anregende Diskussionen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums und meiner Freundin Georgia Bussi für ihr Verständnis und den emotionalen Beistand während der Dissertation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT.....</b>	<b>3</b>
2.1	GRUNDLAGEN DER RHEOLOGIE .....	3
2.1.1	<i>Begriffsdefinitionen Rotation .....</i>	<i>3</i>
2.1.1.1	Schubspannung.....	4
2.1.1.2	Scherrate .....	4
2.1.1.3	Viskosität .....	4
2.1.1.4	Strukturviskosität .....	4
2.1.1.5	Deformation .....	5
2.1.2	<i>Begriffsdefinitionen Oszillation.....</i>	<i>5</i>
2.1.2.1	Speichermodul und Verlustmodul .....	7
2.1.2.2	Verlustfaktor .....	8
2.2	RHEOLOGISCHE PHÄNOMENE .....	8
2.2.1	<i>Belastungsabhängiges Fließverhalten .....</i>	<i>8</i>
2.2.1.1	Newton'sches Fließverhalten .....	8
2.2.1.2	Pseudoplastisches Fließverhalten.....	9
2.2.1.3	Dilatantes Fließverhalten.....	10
2.2.1.4	Substanzen mit Fließgrenze .....	10
2.2.2	<i>Zeitabhängiges Fließverhalten.....</i>	<i>14</i>
2.2.2.1	Thixotropie.....	14
2.2.2.2	Rheopexie .....	15
2.2.3	<i>Viskoelastisches Fließ- und Deformationsverhalten.....</i>	<i>16</i>
2.2.3.1	Das Maxwell-Modell.....	16
2.2.3.2	Das Kelvin-Voigt-Modell .....	17
2.3	ZEMENTHYDRATATION.....	17
2.3.1	<i>Der Zementklinker .....</i>	<i>18</i>
2.3.2	<i>Hydratationsprodukte.....</i>	<i>19</i>
2.3.2.1	Calciumsilikathydrate.....	19
2.3.2.2	Calciumaluminathydrate .....	21
2.3.2.3	Portlandit .....	24
2.3.2.4	Syngenit .....	24
2.3.3	<i>Ablauf der Zementhydratation.....</i>	<i>24</i>
2.3.3.1	Phase 1: Anfangshydrolyse.....	26
2.3.3.2	Phase 2: Induktionsperiode .....	27
2.3.3.3	Phase 3: Accelerationsperiode.....	29
2.3.3.4	Phase 4: Decelerationsperiode.....	30
2.3.3.5	Phase 5: Stetige Periode.....	30
2.3.3.6	Zusammenfassung .....	31

2.3.4	<i>Ansteifen und Erstarren von Zement</i> .....	32
2.3.4.1	Die Rolle des Sulfatträgers .....	33
2.3.4.2	Der optimale Sulfatgehalt .....	34
2.3.4.3	„Falsches Erstarren“ und „Frühes Ansteifen“ .....	36
2.4	WIRKUNGSWEISE VON FLIEßMITTELN .....	37
2.4.1	<i>Wechselwirkungen zwischen den Zementpartikeln</i> .....	38
2.4.2	<i>Mechanismen der Zement-Fließmittel Wechselwirkung</i> .....	43
2.4.3	<i>Fließmittel auf Basis von Sulfonaten</i> .....	43
2.4.3.1	Struktur und Eigenschaften von Sulfonaten .....	44
2.4.3.2	Adsorptionsverhalten von Sulfonaten .....	46
2.4.3.3	Einfluss auf den Hydratationsverlauf .....	47
2.4.3.4	Einfluss auf die Zusammensetzung der Lösung .....	48
2.4.3.5	Zusammenfassung der Sulfonat-Zement-Wechselwirkung .....	50
2.4.4	<i>Fließmittel auf Basis von Polycarboxylaten</i> .....	50
2.4.4.1	Die Struktur von Polycarboxylaten .....	50
2.4.4.2	Der Einfluss der Struktur der Polycarboxylaten auf deren Eigenschaften wie Fließfähigkeit, Adsorptionsverhalten, Verzögerung .....	53
2.4.4.3	Einflüsse auf die Wirksamkeit von Polycarboxylaten .....	55
2.4.4.4	Zusammenfassung der Polycarboxylat-Zement-Wechselwirkung .....	56
<b>3</b>	<b>ALLGEMEINE UNTERSUCHUNGSMETHODEN</b> .....	<b>57</b>
3.1	CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE .....	57
3.1.1	<i>Chemische Zusammensetzung</i> .....	57
3.1.2	<i>Reindichte</i> .....	57
3.1.3	<i>Spezifische Oberfläche nach Blaine</i> .....	57
3.1.4	<i>Korngrößenverteilung</i> .....	57
3.2	UNTERSUCHUNGEN AN ZEMENTLEIM .....	57
3.2.1	<i>Bestimmung der Normsteife</i> .....	58
3.2.2	<i>Bestimmung von Erstarrungsbeginn und –ende</i> .....	58
3.2.3	<i>Kalorimetrie</i> .....	58
3.3	ANALYTIK DER FLÜSSIGEN PHASE FRISCHER ZEMENTLEIME .....	58
3.3.1	<i>Gewinnung der flüssigen Phase frischer Zementleime</i> .....	59
3.3.2	<i>Leitfähigkeitsmessung</i> .....	59
3.3.3	<i>Messung des pH-Werts</i> .....	59
3.3.4	<i>Ionenchromatographie</i> .....	60
3.3.5	<i>Atomabsorptionsspektrometrie</i> .....	61
3.4	FRISCHMÖRTELUNTERSUCHUNGEN .....	61
3.4.1	<i>Messung von Ausbreitmaß und Selbstverlauf</i> .....	61
3.4.2	<i>Bestimmung des Wasseranspruchs</i> .....	62
3.4.3	<i>Beurteilung der Verarbeitungszeit</i> .....	62
3.4.4	<i>Bestimmung der Frischmörtelrohddichte</i> .....	62

3.4.5	<i>Bestimmung des Luftporengehalts</i> .....	62
3.5	FESTMÖRTELUNTERSUCHUNGEN .....	62
3.5.1	<i>Messung des Dynamischer Elastizitätsmoduls</i> .....	63
3.5.2	<i>Bestimmung der Biegezugfestigkeit</i> .....	63
3.5.3	<i>Bestimmung der Druckfestigkeit</i> .....	63
3.5.4	<i>Quecksilberdruckporosimetrie</i> .....	63
<b>4</b>	<b>UNTERSUCHUNGSMATERIALIEN</b> .....	<b>65</b>
4.1	MODELLSYSTEME .....	65
4.1.1	<i>Bindemittel</i> .....	65
4.1.2	<i>Zuschlag</i> .....	65
4.1.3	<i>Zusatzmittel</i> .....	66
4.1.3.1	<i>Fließmittel</i> .....	66
4.1.3.2	<i>Entschäumer</i> .....	67
4.2	FERTIGE FORMULIERUNGEN .....	67
4.2.1	<i>Fliesenkleber</i> .....	67
4.2.2	<i>Selbstverlaufende Bodenausgleichsmassen</i> .....	68
<b>5</b>	<b>ENTWICKLUNG RHEOLOGISCHER UNTERSUCHUNGSMETHODEN</b> .....	<b>70</b>
5.1	BAUSTOFFE AUS RHEOLOGISCHER SICHT .....	70
5.2	BETRACHTUNG DES FLIEßVERHALTENS .....	70
5.3	BESONDERHEITEN ZEMENTÖSER BAUSTOFFE .....	72
5.4	KONSISTENZTESTS .....	73
5.4.1	<i>Das Ausbreitmaß nach DIN/EN 1015</i> .....	73
5.4.2	<i>Der Selbstverlauf nach DIN/EN 12706</i> .....	74
5.4.3	<i>Abrutschmaß nach EN 1308</i> .....	74
5.5	ROTATIONS-RHEOMETER .....	75
5.5.1	<i>Die Zylindergeometrie nach DIN 53019</i> .....	76
5.5.1.1	<i>Allgemeines und Aufbau des Geräts</i> .....	76
5.5.1.2	<i>Probleme von Rotationsrheometern bei der Untersuchung von Baustoffen</i> .....	78
5.5.2	<i>Das Kugelmesssystem nach Tyrach &amp; Müller</i> .....	79
5.5.2.1	<i>Allgemeines und Aufbau des Geräts</i> .....	79
5.5.2.2	<i>Vergleich zwischen Kugelmesssystem und Zylindergeometrie</i> .....	80
5.6	RHEOMETRISCHE MESSMETHODEN .....	82
5.6.1	<i>Fließkurven</i> .....	83
5.6.2	<i>Fließgrenze</i> .....	88
5.6.3	<i>Ansteifen und Erstarren</i> .....	92
5.6.4	<i>Oszillation im linear viskoelastischen Bereich</i> .....	94
5.7	LITERATURÜBERBLICK .....	99
5.7.1	<i>Einfluss der Messgeometrie</i> .....	99
5.7.2	<i>Verhalten unter konstanter Scherbelastung</i> .....	100



5.7.3	<i>Untersuchung der Thixotropie</i> .....	101
5.7.4	<i>Untersuchung der Belastungsabhängigkeit</i> .....	101
5.7.5	<i>Fließgrenze</i> .....	102
5.7.6	<i>Oszillation</i> .....	103
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE – TEIL I: MODELLSYSTEME</b> .....	<b>105</b>
6.1	UNTERSUCHUNG VON MÖRTELSYSTEMEN.....	105
6.1.1	<i>Betrachtung des Gesamtsystems</i> .....	106
6.1.2	<i>Die Viskosität der Bindemittelleime</i> .....	106
6.1.2.1	Einfluss des Wasser/Zement-Werts.....	108
6.1.2.2	Einfluss der Polymerdispersionen und Fließmittel.....	110
6.1.2.3	Einfluss der Fließmittelkonzentration.....	113
6.1.3	<i>Das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis</i> .....	116
6.1.3.1	Volumen des Zuschlags.....	117
6.1.3.2	Volumen des Zementleims.....	117
6.1.4	<i>Die Viskosität der Frischmörtel</i> .....	119
6.1.4.1	Einfluss des Wasser/Zement-Wertes.....	119
6.1.4.2	Einfluss des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses.....	120
6.1.4.3	Einfluss von Fließmitteln.....	122
6.1.5	<i>Abhängigkeit der Mörtelviskosität vom Zementleim</i> .....	125
6.1.5.1	Einfluss der Rheologie des Bindemittelleims.....	126
6.1.5.2	Einfluss der Bindemittelleimmenge.....	129
6.1.6	<i>Zusammenhang zwischen Ausbreitmaß und Mörtelviskosität</i> .....	130
6.1.7	<i>Einfluss des Luftporengehalts</i> .....	133
6.1.7.1	Luftporengehalt der Frischmörtel.....	134
6.1.7.2	Änderung des Ausbreitmaßes, Selbstverlaufs und der Viskosität.....	136
6.1.7.3	Änderung des Fließverhaltens.....	138
6.2	ZEITABHÄNGIGKEIT DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN.....	142
6.2.1	<i>Einfluss der rheologischen Vorgeschichte</i> .....	142
6.2.2	<i>Untersuchung der Zementleime</i> .....	144
6.2.2.1	Fließkurven der Zementleime.....	144
6.2.2.2	Viskosität der Zementleime.....	148
6.2.3	<i>Untersuchung der Frischmörtel</i> .....	150
6.2.3.1	Fließkurven der Frischmörtel.....	150
6.2.3.2	Viskositäten der Frischmörtel.....	153
6.2.4	<i>Zeitabhängigkeit des Ausbreitmaßes</i> .....	156
6.3	UNTERSUCHUNG DER FLÜSSIGEN PHASE FRISCHER ZEMENTLEIME.....	158
6.3.1	<i>Entwicklung des pH-Werts frischer Zementleime</i> .....	158
6.3.2	<i>Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit</i> .....	159
6.3.3	<i>Zusammensetzung der flüssigen Phase frischer Zementleime</i> .....	160
6.3.3.1	Der Sulfatgehalt.....	161
6.3.3.2	Der Natriumgehalt.....	163

## VIII

6.3.3.3	Der Kaliumgehalt .....	165
6.3.3.4	Der Calciumgehalt.....	166
6.3.3.5	Der Aluminiumgehalt.....	167
6.3.3.6	Überblick über die Ionengehalte .....	169
6.4	UNTERSUCHUNG DES HYDRATATIONSVERLAUFS .....	171
6.4.1	<i>Entwicklung des Wärmeflusses</i> .....	171
6.4.2	<i>Gesamtwärmefluss</i> .....	172
6.4.3	<i>Anfangshydrolyse</i> .....	175
6.5	FESTMÖRTELUNTERSUCHUNGEN .....	177
6.5.1	<i>Der Einfluss der Fließmittel</i> .....	177
6.5.1.1	Änderung der Druckfestigkeit.....	177
6.5.1.2	Änderung der Biegezugfestigkeit .....	180
6.5.1.3	Änderung des Elastizitätsmoduls .....	182
6.5.2	<i>Einfluss des Luftporengehaltes</i> .....	183
6.5.2.1	Änderung der Porosität der Festmörtel.....	183
6.5.2.2	Änderung der Druck- und Biegezugfestigkeit.....	185
6.5.2.3	Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls .....	187
6.5.2.4	Zusammenfassung über den Luftporengehalt.....	189
<b>7</b>	<b>ERGEBNISSE – TEIL II: FERTIGE FORMULIERUNGEN .....</b>	<b>190</b>
7.1	DIE FLIEBGRENZE VON FLIESENKLEBERN .....	190
7.1.1	<i>Die Fließgrenzen der verschiedenen Fliesenkleber</i> .....	191
7.1.2	<i>Abrutschverhalten von Wandfliesen</i> .....	192
7.1.3	<i>Vergleich der Fließgrenze mit dem Abrutschmaß</i> .....	193
7.1.4	<i>Simulation des Abrutschens</i> .....	194
7.1.5	<i>Vergleich des Deformationswinkels mit dem Abrutschmaß</i> .....	197
7.1.6	<i>Fazit</i> .....	198
7.2	DIE „OFFENE ZEIT“ SELBSTVERLAUFENDER BODENAUSGLEICHSMASSEN.....	199
7.2.1	<i>Betrachtung des Selbstverlaufs</i> .....	199
7.2.2	<i>Abnahme des Selbstverlaufs mit der Zeit</i> .....	202
7.2.3	<i>Fließgrenze über die Zeit</i> .....	203
7.2.4	<i>Fließverhalten über die Zeit</i> .....	205
7.2.5	<i>Ansteifungsverhalten</i> .....	208
7.2.6	<i>Oszillationsmessung im viskoelastischen Bereich</i> .....	209
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>214</b>
8.1	ENTWICKLUNG VON MESS- UND AUSWERTEVERFAHREN .....	215
8.1.1	<i>Messung der Belastungsabhängigkeit des Fließverhaltens</i> .....	215
8.1.2	<i>Bestimmung der Fließgrenze</i> .....	216
8.1.3	<i>Simulation des Abrutschens von Wandfliesen</i> .....	216
8.1.4	<i>Messung viskoelastischer Eigenschaften über die Zeit</i> .....	217

## IX

8.2	EINFLUSS DER MÖRTELZUSAMMENSETZUNG AUF DIE RHEOLOGIE .....	217
8.2.1	<i>Einfluss des Wasser/Zement-Werts</i> .....	217
8.2.2	<i>Einfluss von Fließmitteln</i> .....	218
8.2.3	<i>Einfluss des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses</i> .....	218
8.2.4	<i>Einfluss der Rheologie des Bindemittelleims</i> .....	218
8.2.5	<i>Einfluss des Luftporengehalts der Frischmörtel</i> .....	219
8.3	UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE FERTIGER FORMULIERUNGEN .....	219
8.3.1	<i>Die Fließgrenze von Fliesenklebern</i> .....	219
8.3.2	<i>Die offene Zeit selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen</i> .....	220
<b>9</b>	<b>VERZEICHNISSE</b> .....	<b>222</b>
9.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	222
9.2	TABELLENVERZEICHNIS .....	229
9.3	LITERATURVERZEICHNIS .....	231

## Liste der Symbole und Abkürzungen

C	CaO
S	SiO <sub>2</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
s	SO <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> S	Tricalciumsilikat
C <sub>2</sub> S	Dicalciumsilikat
C <sub>3</sub> A	Tricalciumaluminat
C <sub>4</sub> AF	Tetracalciumaluminatferrat
CA	Calciumaluminat
CSH	Calciumsilikathydrat
PC	Polycarboxylat
DP	Dispersionspulver
PNS	Polynaphthalinsulfonat
PMS	Polymelaminsulfonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
FK	Fliesenkleber
FS	Fließspachtel
UDS	Universal Dynamic Spectrometer
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
IC	Ionenchromatographie
ESEM	Enviromental scanning electronic microscopy
CSS	Controlled Shear Stress
CSR	Controlled Shear Rate
LVB	Linear viskoelastischer Bereich
SCC	Self compacting concrete

## 1 Einleitung und Problemstellung

Die Rheologie ist die Lehre vom Fließen der Stoffe. Der Name ist von dem griechischen Wort rheos (der Fluss, das Fließen, das Strömen) abgeleitet. So lehrte bereits der griechische Philosoph Heraklit von Ephesos (ca. 540 bis 480 v. Chr.) „pantha rei“ (alles fließt). Die Rheologie befasst sich allerdings nicht nur mit dem Fließen von Flüssigkeiten, sondern auch mit dem Deformationsverhalten von Festkörpern. Alle Formen des rheologischen Verhaltens finden zwischen diesen zwei Extremen statt: Dem viskosen Fließen idealer Flüssigkeiten und dem elastischen Deformationsverhalten idealer Festkörper. Einen Grenzfall zwischen Festkörper und Flüssigkeit stellen Stoffe mit Fließgrenze dar. Unter Einwirkung geringer Kräfte verhalten sich diese Stoffe wie elastische Festkörper, überschreitet die einwirkende Kraft die Fließgrenze beginnen sie zu Fließen.

Die Bedeutung der Rheologie für plastische Baustoffe ergibt sich zum einen aus der wirtschaftlichen Bedeutung der Verarbeitbarkeit durch die Einsparungen an Arbeitszeit und Arbeitskraft. Zum anderen ist die Rheologie ein notwendiges Qualitätsmerkmal für die Tauglichkeit eines Baustoffs (z. B. Fliesenkleber) für einen bestimmten Anwendungszweck. Dementsprechend liegt die Hauptanwendung rheologischer Methoden in der Entwicklung neuer, leichter verarbeitbarer Baustoffe und in der Qualitätskontrolle. Zudem lassen sich durch Optimierung des Fließverhaltens Baustoffe für neue Anwendungsgebiete entwickeln, wie z. B. SCC (self compacting concrete). In der Forschung liefert die Rheologie wichtige Informationen über den Hydratationsverlauf. Sie ermöglicht dem Baustoffchemiker den wohl wichtigsten Effekt der Hydratation, die Verfestigung, direkt zu verfolgen.

Rheologische Methoden werden in der Baustoffbranche schon lange benutzt. Sowohl das einfache Begutachten der Konsistenz mit der Maurerkelle als auch das Ausbreitmaß sind nützliche Methoden und werden auch in Zukunft, schon aufgrund ihrer Einfachheit, nicht vollständig durch die Rheometrie ersetzt werden können. Bei vielen Entwicklern besteht jedoch der Wunsch das Fließverhalten quantitativ und reproduzierbar zu erfassen, da viele der bisher verwendeten Konsistenzprüfungen zu subjektiv und wenig aussagekräftig sind. Die Rheometrie soll daher Unterschiede im Fließverhalten quantitativ und reproduzierbar erfassen. Die moderne Rheometrie kann subjektive Begriffe wie erdfeucht, standfest oder cremig durch stoffbezogene Messgrößen ersetzen. Hierzu ist es allerdings nötig diese Messgrößen wieder in Relation zu den bekannten und genormten Konsistenzmaßen zu setzen, da diese weiterhin den kleinsten gemeinsamen Nenner bei der Kommunikation zwischen Baustoffchemikern und Anwendern darstellen. Dabei geht der Informationsgehalt

---

rheometrischer Messergebnisse weit über den einfacher Konsistenztests hinaus. Das weit verbreitete Ausbreitmaß liefert als Ergebnis lediglich eine Größe für ein vorgegebenes Belastungsprofil aus 15 Hubschlägen. Eine Fließkurve beschreibt dagegen die Abhängigkeit des Fließverhalten von der Scherbelastung, so dass man aus ihr das Fließverhalten unter verschiedenen Bedingungen herleiten kann.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Rheologie zementgebundener pastöser Baustoffe. Dabei sollte besonders der Einfluss von Fließmitteln auf die Rheologie und den Hydratationsverlauf von Zementleimen und –mörteln untersucht werden. Hierzu sollten Mess- und Auswerteverfahren entwickelt werden, die die Verarbeitungseigenschaften durch rheologische Größen quantitativ und reproduzierbar beschreiben. Ziel war es zum einen das Fließverhalten von Zementleimen und –mörteln durch wenige aussagekräftige Kenngrößen wiederzugeben. Zum anderen sollten rheometrische Methoden entwickelt werden die herkömmliche Konsistenztests in der Forschung und Entwicklung als aussagekräftigere Verfahren ersetzen können.

## 2 Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht

### 2.1 Grundlagen der Rheologie

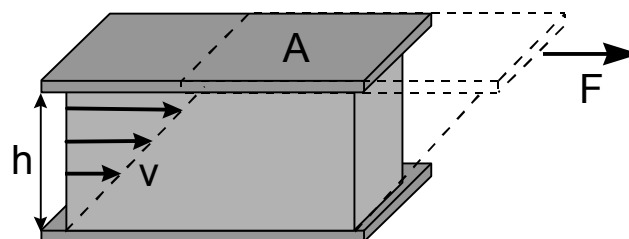
Die Rheologie beschreibt die mechanische Reaktion eines Stoffes auf eine einwirkende Kraft. Das Resultat einer einwirkenden Kraft ist immer die Deformation des Körpers, d.h. eine Verdrängung oder Verformung des Körpers. Falls keine Rückdeformation möglich ist, spricht man von ideal-viskosem Fließverhalten nach Newton. Erfolgt nach dem Ende der Krafteinwirkung eine vollständige Rückdeformation, zeigt der Stoff ein ideal-elastisches Deformationsverhalten nach Hooke. Stoffe, die in der Lage sind nur einen Teil der Deformationsenergie zu speichern, zeigen ein viskoelastisches Deformationsverhalten. Ihr Verhalten ist vergleichbar mit dem einer, mit einem Dämpfer gekoppelten, Feder. Die Rheologie beschäftigt sich demnach nicht nur mit dem Fließverhalten von Flüssigkeiten, sondern auch mit dem Deformationsverhalten von Festkörpern.

Zur Erklärung des Fließ- und Deformationsverhaltens wird in der Rheologie oft von einer laminaren Schichtenströmung ausgegangen. Wird, bei dieser einfachen Strömungsart, die oberste Schicht einer Probe bewegt, folgen die darunter liegenden Schichten dieser Bewegung aufgrund der Kohäsionskräfte der Probe – die Probe wird geschert. Eine laminare Schichtenströmung ist Voraussetzung für die Berechnung rheologischer Größen, es darf keine turbulente Strömung herrschen.

#### 2.1.1 Begriffsdefinitionen Rotation

Zur Beschreibung des Fließ- und Deformationsverhaltens dienen in der Rheologie neu eingeführte physikalische Größen, die den mechanischen Widerstand, die Verformung und die Verformungsgeschwindigkeit eines Stoffes beschreiben.

Ein einfaches Modell zur Definition dieser physikalischen Größen ist das Zwei-Platten-Modell:



**Abbildung 1:** Das Zwei-Platten-Modell als einfachstes Modell zur Definition rheologischer Größen.

### 2.1.1.1 Schubspannung

Die Schubspannung  $\tau$  stellt den Scherwiderstand dar, den eine Substanz einer Bewegung entgegensetzt. Da sie sich auf die bewegte Fläche bezieht, hat sie die Einheit des Drucks:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [Pa]} \quad (1.)$$

mit:  $F$  = Scherkraft  
 $A$  = Scherfläche

### 2.1.1.2 Scherrate

Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  bezeichnet das Geschwindigkeitsgefälle innerhalb der Probe, je höher es ist, desto höher ist auch die Scherbelastung der Probe.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (2.)$$

mit:  $v$  = Geschwindigkeit  
 $h$  = Plattenabstand

### 2.1.1.3 Viskosität

Die Viskosität  $\eta$  beschreibt die Zähigkeit der Probe. Im Gegensatz zur Schubspannung gibt sie jedoch nicht direkt den Kraftaufwand wieder, sondern dessen Verhältnis zur Scherrate (3.). Bei newton'schen Flüssigkeiten hat dies den Vorteil, dass die Viskosität unabhängig von der Scherrate ein stoffbezogene Konstante ist. Da die Viskosität bei den meisten Substanzen jedoch von der Scherrate abhängig ist wird oft auch den Begriff „scheinbare Viskosität“ benutzt.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (3.)$$

mit:  $\tau$  = Schubspannung  
 $\dot{\gamma}$  = Scherrate

### 2.1.1.4 Strukturviskosität

Als Strukturviskosität wird in dieser Arbeit die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bezeichnet. Da die hier untersuchten Systemen kein newton'sches Fließverhalten



zeigen ist die Einführung der Strukturviskosität zur Beschreibung des Fließverhaltens zwingend notwendig.

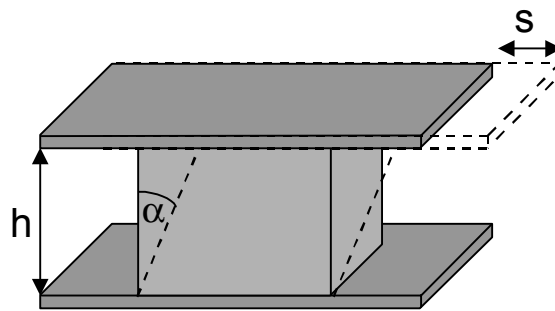
$$\eta_{ST} = \frac{\eta}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa} \cdot \text{s}^2 \text{]} \quad (4.)$$

mit:  $\eta$  = scheinbare Viskosität

$\dot{\gamma}$  = Scherrate

### 2.1.1.5 Deformation

Die Deformation  $\gamma$  beschreibt die Verformung einer Probe (vergl. Abbildung 2). Zur Definition der Deformation wird wiederum das Zwei-Platten-Modell herangezogen. Zwischen zwei Platten mit dem Abstand  $h$  wird eine Probe geschert. Durch die Scherung wird die Probe deformiert.



**Abbildung 2:** Veranschaulichung der Deformation einer Substanz

Die Deformation beschreibt das Verhältnis von der Auslenkung  $s$  zum Plattenabstand  $h$  (4.).

Die Deformation ist eine dimensionslose Größe.

$$\gamma = \frac{s}{h} = \tan \alpha \text{ [ ]} \quad (5.)$$

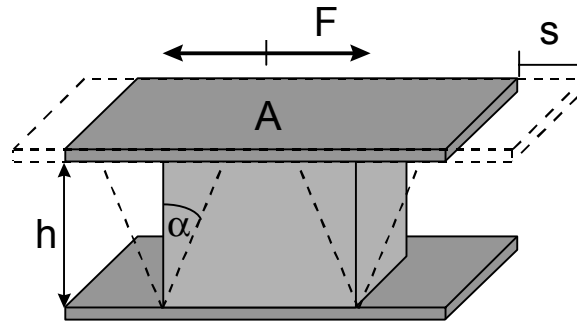
mit:  $s$  = Auslenkung

$h$  = Plattenabstand

$\alpha$  = Deformationswinkel

### 2.1.2 Begriffsdefinitionen Oszillation

Beim Oszillationsversuch bewegt sich eine der beiden Platten des Zwei-Platten-Modells nicht kontinuierlich in eine Richtung, sondern ändert die Bewegungsrichtung mit einer bestimmten Frequenz und Amplitude.



**Abbildung 3:** Veranschaulichung des Oszillationsversuchs mit dem Zwei-Platten-Modell.

Mit Hilfe des Oszillationsversuchs lassen sich mehr rheologische Daten über viskoelastische Substanzen erhalten als im Rotationsversuch. Zudem wird bei dieser Methode die Mikrostruktur der Probe nicht zerstört, wenn die Amplitude klein genug gewählt wird. Das Ergebnis des Schwingungsversuchs ist der Zusammenhang zwischen einer vorgegebenen oszillierenden Größe und einer resultierenden oszillierenden Größe. Oft wird in der Rheometrie die Schubspannung als Vorgabegröße benutzt und die resultierende Deformation gemessen. Mit geeigneten Rheometern kann jedoch auch die Deformation vorgegeben und die benötigte Schubspannung gemessen werden.

Bei Vorgabe der Schubspannung oszilliert die Deformation entsprechend einer Sinusfunktion:

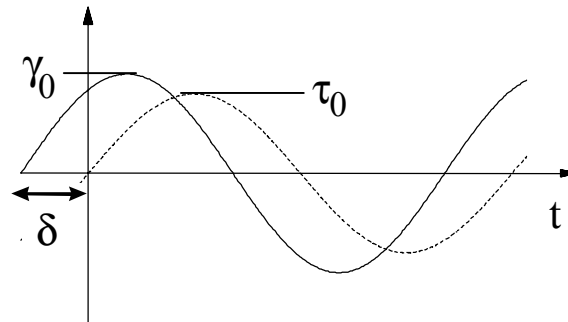
$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (6.)$$

mit:  $\tau_0$  - Schubspannungsamplitude

$\omega$  - Kreisfrequenz

$t$  - Zeit

Die resultierende Deformation hat die gleiche Frequenz wie die Schubspannung, kann sich jedoch in Amplitude und Phase unterscheiden.



mit:  $\gamma_0$  = Deformationsamplitude  
 $\tau_0$  = Schubspannungsamplitude  
 $\delta$  = Phasenverschiebungswinkel  
 $t$  = Zeit

**Abbildung 4:** Zusammenhang zwischen Schubspannungsfunktion und Deformationskurve.

Die resultierende Deformation ergibt sich demnach wie folgt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (7.)$$

Die Schwingungskurve der Deformation ist nur bei idealelastischen Substanzen (nach Hooke) in Phase mit der Schwingungskurve der vorgegebenen Schubspannung. Für alle anderen Substanzen ergibt sich eine Phasenverschiebung der Deformation gegenüber der sie auslösenden schwingenden Beanspruchung. Dieser Gangunterschied zwischen Schubspannungskurve und Deformationskurve wird als Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  bezeichnet.

### 2.1.2.1 Speichermodul und Verlustmodul

Der Speichermodul ist ein Maß für die reversibel von der Substanz gespeicherte und rückgewinnbare Deformationsenergie. Er charakterisiert somit die elastischen Eigenschaften einer Substanz. Da zur Speicherung elastischer Deformationsenergie eine Struktur nötig ist, gibt er die Strukturstärke der Probe an und korreliert mit der Fließgrenze.

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (8.)$$

Der Verlustmodul stellt ein Maß für die irreversibel von der Substanz an die Umgebung abgegebene und damit verlorene Energie dar. Er charakterisiert somit die viskosen Eigenschaften der Messprobe.

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (9.)$$

Zusammen bilden  $G'$  und  $G''$  den komplexen Schubmodul  $G^*$ :

$$G^* = G' + iG'' \quad (10.)$$

Für einen ideal elastischen Festkörper gilt  $G''=0$  (kein Verlust) und  $G^*$  entspricht  $G'$ . Für eine ideale Flüssigkeit gilt  $G'=0$ , weil hier keine Strukturen vorhanden sind, die die eingebrachte Energie speichern können. Der komplexe Schubmodul entspricht daher  $G''$ .

### 2.1.2.2 Verlustfaktor

Der Verlustfaktor gibt das Verhältnis zwischen  $G''$  und  $G'$  an. Er beschreibt damit die Anteile von viskosen und elastischen Eigenschaften der Messprobe.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \text{ [-]} \quad (11.)$$

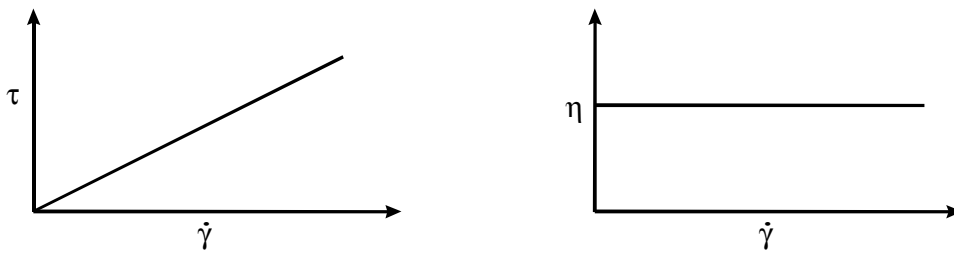
Der Verlustfaktor ist eine dimensionslose Größe.

## 2.2 Rheologische Phänomene

### 2.2.1 Belastungsabhängiges Fließverhalten

#### 2.2.1.1 Newton'sches Fließverhalten

Die scheinbare Viskosität einer newton'schen Flüssigkeit ist unabhängig von der Scherrate, dies entspricht einem idealviskosem Fließverhalten. Die Schubspannung steigt dementsprechend linear mit der Scherrate an.



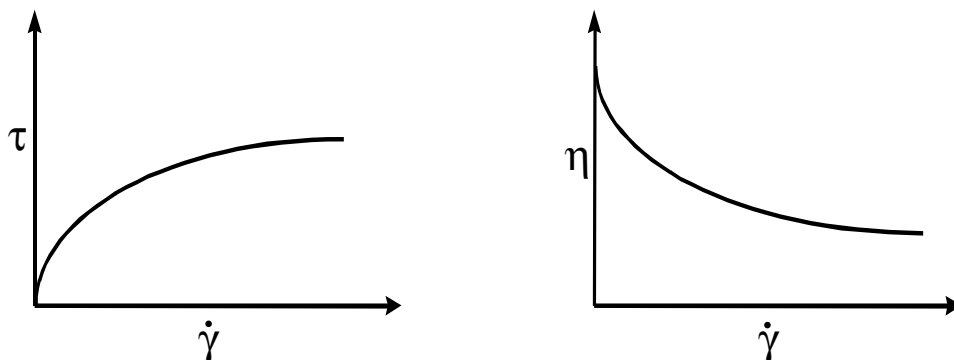
**Abbildung 5:** Fließ- und Viskositätskurve bei newton'schem Fließverhalten.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Newton'sches Gesetz} \quad (12.)$$

Newton'sche Flüssigkeiten sind Substanzen, die nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen ihren Molekülen aufweisen.

### 2.2.1.2 Pseudoplastisches Fließverhalten

Bei pseudoplastischen (oft wird auch der Begriff strukturviskos gebraucht) Substanzen nehmen die Viskositäten mit steigender Scherrate ab:



**Abbildung 6:** Fließ und Viskositätskurve bei pseudoplastischem Fließverhalten.

Da die Viskosität pseudoplastischer Substanzen nicht konstant ist, wird sie auch als scheinbare Viskosität bezeichnet. Die Ursache für dieses Phänomen ist ein anfängliches Verhaken mehrerer Partikel oder Verschlaufen von Makromolekülen, das mit zunehmender Scherrate abnimmt. Auch die Auflösung von Agglomeraten durch die Scherbelastung oder die Orientierung anisotroper Partikel in Fließrichtung können pseudoplastisches Verhalten hervorrufen.

Eine mathematische Beschreibung des pseudoplastischen Fließverhaltens liefert das Ostwald-Modell:

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^p \quad (13.)$$

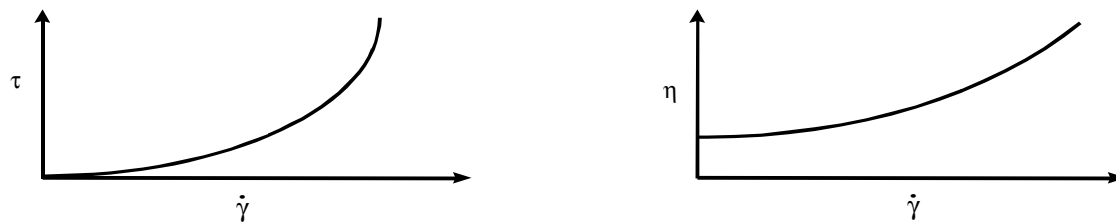
mit:  $\dot{\gamma}$  = Scherrate

$m$  = Fließkoeffizient

$p$  = Hochzahl (<1)

### 2.2.1.3 Dilatantes Fließverhalten

Bei dilatantem Fließverhalten nimmt die Viskosität einer Substanz mit steigender Scherrate zu. Dilatantes Fließverhalten tritt sehr selten auf. Die Ursache ist, z. B. bei Suspensionen, ein zunehmender Zerfall von Partikeln bei steigender Scherbelastung. Durch die Entstehung mehrerer kleinerer Partikel nimmt die spezifische Oberfläche zu und es wird, abhängig von den Sorptionsverhältnissen, mehr der flüssigen Phase an die Partikel gebunden. Durch die Sorption der flüssigen Phase nimmt die Beweglichkeit der Partikel ab und die Viskosität steigt. Je höher die Scherbelastung ist, desto mehr Partikel zerfallen und die Schubspannung steigt überproportional mit der Scherrate an.



**Abbildung 7:** Fließ und Viskositätskurve bei dilatantem Fließverhalten.

Eine weitere Erklärung für dilatantes Verhalten bei Suspensionen ergibt sich aus der Rotationsbewegung einzelner Partikel. Durch Stöße geraten die sich bewegenden Partikel in Rotation. Durch die Rotation nimmt der Raumbedarf der Partikel zu, was zu einer geringeren Beweglichkeit führt. Je höher die Konzentration der Suspension ist, desto größer ist die Häufigkeit solcher Stöße. Dies erklärt, wieso dilatantes Verhalten häufig bei hochkonzentrierten Suspensionen beobachtet wird.

### 2.2.1.4 Substanzen mit Fließgrenze

Substanzen mit einer Fließgrenze beginnen erst zu fließen, wenn die von außen einwirkenden Kräfte einen bestimmten Wert überschreiten. Sind die äußeren Kräfte geringer als die innerhalb der Substanz wirkenden Strukturkräfte überwiegen die elastischen

Eigenschaften und die Substanz verhält sich wie ein Festkörper. In diesem Fall sind sehr kleine, nach Ende der Krafteinwirkung, reversible Deformationen möglich.

In der Rheometrie wird die Fließgrenze üblicherweise wie folgt definiert: Bei einem Versuch mit Vorgabe einer steigenden Schubspannung, wird der höchste Schubspannungswert, bei dem das Messgerät keine Bewegung feststellen kann, als scheinbare Fließgrenze bezeichnet.

Diese Fließgrenze wird aus mehreren Gründen als „scheinbare Fließgrenze“ bezeichnet:

Ein Messgerät, das sehr kleine Drehzahlen detektieren kann, misst kleinere Fließgrenzen als ein Messgerät, das nur relativ hohe Drehzahlen detektiert. Das unempfindlichere Messgerät zeigt dabei keine Bewegung an, obwohl kleinere Bewegungen in Wirklichkeit schon stattfinden. Die „scheinbare Fließgrenze“ ist also nicht nur keine Stoffkonstante, sondern auch eine geräteabhängige Größe.

Geht man davon aus das sich Substanzen mit Fließgrenze unterhalb dieser als elastische Festkörper verhalten, wird die interne Struktur der Probe bei jedem Schubspannungswert zunächst elastisch deformiert. Da es sich bei den meisten Substanzen mit Fließgrenze um viskoelastische Substanzen handelt, findet diese Deformation zeitverzögert statt. Ein konstanter Messwert stellt sich daher erst nach einer gewissen Versuchsdauer ein. Die „scheinbare Fließgrenze“ ist daher auch von der Versuchsdauer abhängig.

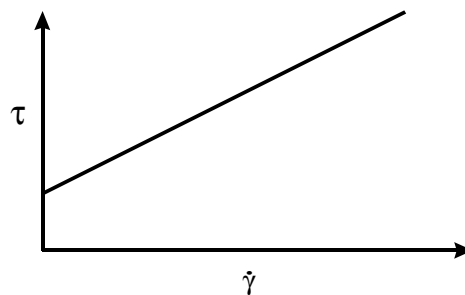
Zur Ermittlung der Fließgrenze aus der Messkurve können verschiedene mathematische Beschreibungen der Fließkurven mit Fließgrenze angewendet werden:

Nach E. C. Bingham:

$$\tau = \tau_b + \eta_b \cdot \dot{\gamma} \quad (14.)$$

mit:  $\tau_b$  = Bingham-Fließgrenze

$\eta_b$  = Bingham-Viskosität



**Abbildung 8:** Fließkurve nach Bingham.

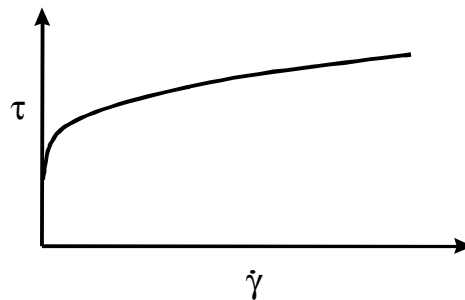
Das Bingham-Modell ist ein einfaches Modell zur mathematischen Beschreibung der Fließkurve. Es ist strenggenommen nur auf newton'sche Flüssigkeiten anwendbar, die jedoch praktisch keine Fließgrenze besitzen.

Nach N. Casson:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta_c \cdot \dot{\gamma}} \quad (15.)$$

mit:  $\tau_c$  = Casson-Fließgrenze

$\eta_c$  = Casson-Viskosität



**Abbildung 9:** Fließkurve nach Casson.

Das Casson-Modell beschreibt annähernd das Fließverhalten einer pseudoplastischen Substanz mit Fließgrenze. Da die Fließkurven pseudoplastischer Substanzen jedoch nicht exakt einer Wurzel-Funktion entsprechen, lassen sich Fließgrenzen nur sehr ungenau bestimmen.

Das Modell nach Herschel und Bulkley beschreibt sowohl pseudoplastisches, als auch dilatantes Fließverhalten. Da es, wie die vorigen Modelle, das Fließverhalten nur annähernd beschreibt, ist besonders die Extrapolation für  $\dot{\gamma} = 0$  mit Fehlern behaftet und die Fließgrenze lässt sich nur ungenau bestimmen.



Nach Herschel und Bulkley:

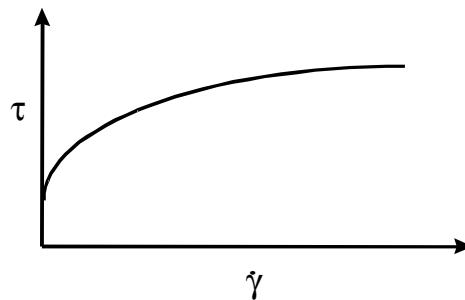
$$\tau = \tau_h + m \cdot \dot{\gamma}^p \quad (16.)$$

mit:  $\tau_h$  = Fließgrenze nach Herschel-Bulkley

$m$  = Fließkoeffizient

$h$  = Hochzahl,  $p < 1$  | pseudoplastisches Verhalten

$p > 1$  | dilatantes Verhalten



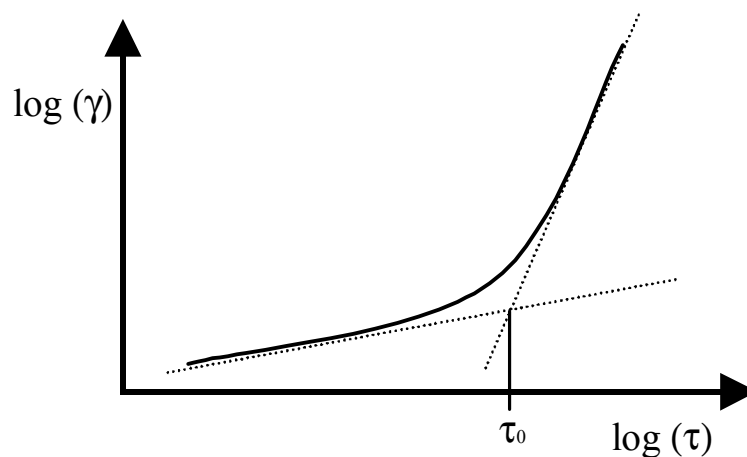
**Abbildung 10:** Fließkurve nach Herschel und Bulkley.

Da Substanzen mit Fließgrenze bereits unterhalb der Fließgrenze elastisch deformiert werden, detektieren genügend empfindliche Messgeräte bereits vor Überschreitung der Fließgrenze eine Bewegung. Die Definition der Fließgrenze über die Schubspannung bei einer „ersten Bewegung“ ist daher bei modernen, hochempfindlichen Rheometern untauglich.

Eine andere Definition der Fließgrenze liefert mit hochempfindlichen Rheometer reproduzierbarere Ergebnisse: Bei niedrigen Schubspannungen findet eine elastische Verformung der Probenstruktur statt und die Deformation steigt proportional zur angelegten Schubspannung, es gilt das Hooke'sches Gesetz. Nach überschreiten der Fließgrenze beginnt die Probe zu fließen und die Deformationsrate steigt auf einen Wert, der aus der Viskosität der Probe resultiert.

Die Fließgrenze lässt sich dann wie folgt definieren: Bei einem Versuch mit Vorgabe einer steigenden Schubspannung, wird der Knickpunkt der Deformationskurve, der den Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen kennzeichnet, als Fließgrenze bezeichnet.

Fließgrenze über das Deformationsverhalten:



**Abbildung 11:** Bestimmung der Fließgrenze über das Deformationsverhalten.

Die Auswertung dieser Messungen kann grafisch (s. Abbildung 11) geschehen oder mit Hilfe mathematischer Verfahren, die den Knickpunkt der Kurve bestimmen. Hierzu wird an den Anfang der Kurve eine lineare Funktion und an das Ende der Kurve ein Polynom 3. Grades angelegt. Durch eine Iteration wird festgestellt bis zu welchem Punkt der Kurve die lineare Funktion die Kurve gut beschreibt bzw. ab welchem Punkt die Polynomfunktion die Kurve besser beschreibt. Dieser Punkt der Kurve wird als Fließgrenze bezeichnet.

## 2.2.2 Zeitabhängiges Fließverhalten

### 2.2.2.1 Thixotropie

Thixotropie bedeutet den Abbau von internen Strukturen durch eine Scherbewegung und den vollständigen Wiederaufbau der Strukturen in der Ruhephase. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen Vorgang. Die Thixotropie ist als rein zeitabhängiges Verhalten definiert, bei einem Strukturabbau bei zunehmender Scherbelastung handelt es sich daher nicht um Thixotropie. Eine Bestimmung der Thixotropie kann daher nur bei konstanter Scherrate bzw. Schubspannung erfolgen.

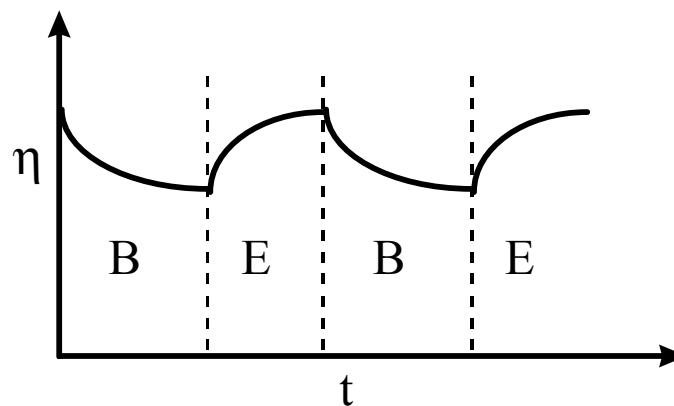
Analog zur Strukturviskosität wird Thixotropie durch ein anfängliches Verhaken oder Verschlaufen einzelner Moleküle, die mit andauernder Scherbelastung abnimmt verursacht. Auch die Auflösung von Agglomeraten durch die Scherbelastung oder die Orientierung anisotroper Partikel in Fließrichtung kann thixotropes Verhalten hervorrufen.

Aufgrund der ähnlichen Ursachen und den gleichen Effekten kann pseudoplastisches Verhalten nicht getrennt von der Thixotropie beobachtet werden. Ein Versuch mit

veränderlicher Scherbelastung müsste dazu in einem unendlich kurzen Zeitraum durchgeführt werden. Die Untersuchung des belastungsabhängigen Fließverhaltens thixotroper Substanzen ist daher zwangsläufig mit Fehlern behaftet.

Meist wird auch eine Abnahme der Struktur bei veränderlicher Scherbelastung vorschnell als Thixotropie gedeutet, zur eindeutigen Bestimmung der Thixotropie ist jedoch ein Versuch in zwei Messabschnitten mit jeweils konstanter Scherbelastung durchzuführen:

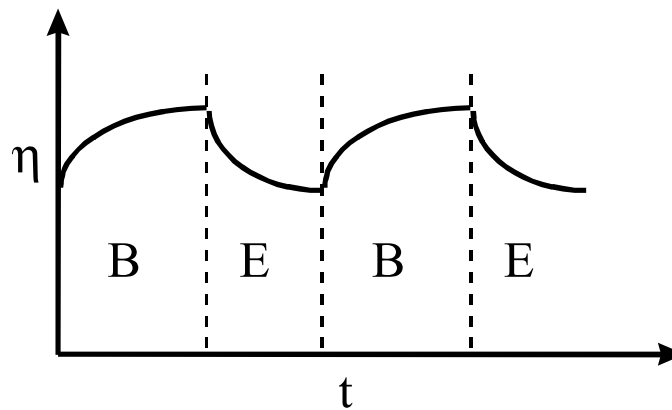
Der Strukturabbau wird in einem Messabschnitt mit konstanter Scherbelastung gemessen. Der Strukturaufbau wird in einem Ruheabschnitt mit sehr kleiner, konstanter Scherbelastung beobachtet (s. Abbildung 12)



**Abbildung 12:** Zeitabhängigkeit der Viskosität bei einer thixotropen Substanz, (B) Belastungsphase, (E) Entlastungsphase.

### 2.2.2.2 Rheopexie

Rheopexie bedeutet den Aufbau einer „Über“-struktur während einer Scherbelastung. Die Rheopexie ist wie die Thixotropie als rein zeitabhängiges Verhalten definiert und kann nur in Versuchen mit konstanter Scherbelastung bestimmt werden.



**Abbildung 13:** Zeitabhängigkeit der Viskosität bei einer rheopexen Substanz, (B) Belastungsphase, (E) Entlastungsphase.

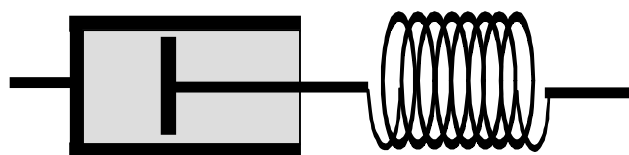
### 2.2.3 Viskoelastisches Fließ- und Deformationsverhalten

Die meisten Modelle zur Beschreibung des Fließverhaltens beschäftigen sich mit viskosen Flüssigkeiten. Viele Substanzen zeigen jedoch neben viskosem Verhalten auch deutliche elastische Anteile. Um das elastische Verhalten zu berücksichtigen wurden mehrere Modelle entwickelt. Zwei grundlegende Modelle werden hier vorgestellt. Sie teilen die viskoelastischen Substanzen in zwei Gruppen auf: Viskoelastische Flüssigkeiten (Maxwell-Modell) und viskoelastische Festkörper (Kelvin-Voigt-Modell)

Ein weiteres Modell nach Burgers kombiniert die Modelle nach Maxwell und Kelvin-Voigt und ist so in der Lage viskoelastische Flüssigkeiten und Festkörper zu beschreiben.

#### 2.2.3.1 Das Maxwell-Modell

Der elastische Anteil einer viskoelastischen Substanz verhält sich nach dem Maxwell-Modell entsprechend dem Hook'schen Gesetz - wie eine Feder. Der viskose Anteil verhält sich dagegen entsprechend dem Newton'schen Gesetz - wie ein Dämpfer. Das Gesamtverhalten des Systems lässt sich durch die Hintereinanderschaltung einer Feder und eines Dämpfers beschreiben (siehe Abbildung 14).

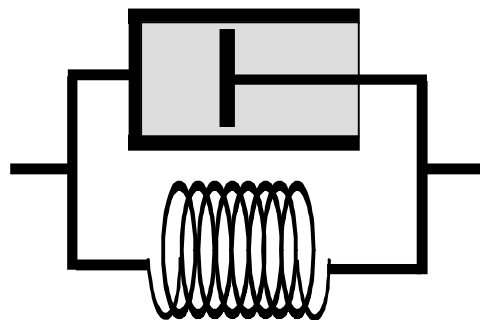


**Abbildung 14:** Veranschaulichung des Maxwell-Modells.

Eine Maxwell-Flüssigkeit verformt sich bei einer konstanten Belastung auf zwei Arten. Zum einen tritt eine sofortige Verformung des elastischen Anteils bis zu einer konstant bleibenden Deformation ein, die der Höhe der Belastungskraft entspricht. Daneben verformt sich der viskose Anteil laufend weiter. Nach der Entlastung erfolgt eine sofortige, vollständige Rückdeformation des elastischen Anteils, der viskose Anteil bleibt jedoch auch nach der Entlastung im verformten Zustand. Der gesamte Vorgang ist daher nur teilweise reversibel.

### 2.2.3.2 Das Kelvin-Voigt-Modell

Der elastische Anteil einer viskoelastischen Substanz verhält sich wie im Maxwell-Modell entsprechend dem Hook'schen Gesetz und der viskose Anteil entsprechend dem Newton'schen Gesetz. Allerdings wird das Gesamtverhalten nach Kelvin-Voigt nicht durch die Hintereinanderschaltung, sondern die Parallelschaltung einer Feder und eines Dämpfers beschreiben (siehe Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Veranschaulichung des Kelvin-Voigt-Modells.

Bei einer Belastung verformen sich beide Anteile eines Kelvin-Voigt-Festkörpers gleichzeitig, die sofortige Deformation des elastischen Anteils wird jedoch durch den viskosen Anteil gebremst. Nach der Entlastung findet – gebremst durch die viskosen Anteile – eine vollständige Rückdeformation statt.

## 2.3 Zementhydratation.

Als Zementhydratation wird die Bildung wasserhaltiger Verbindungen bezeichnet, die durch die Reaktion der wasserfreien Zementbestandteile mit dem Zugabewasser entstehen. Durch die Vielzahl der Zementbestandteile entsteht eine Vielzahl an Reaktionsprodukten, die - unabhängig von der Art der Wasserbindung – als Hydrate oder Hydratphasen bezeichnet

werden. Das plastische Gemisch aus Zement und Zugabewasser wird als Zementleim, das verfestigte Gemisch als Zementstein bezeichnet. Wird dem Gemisch zusätzlich noch Sand zugesetzt bezeichnet man es als Mörtel, besteht der Zusatz auch aus gröberem Material, wie z. B. Kies, bezeichnet man es als Beton.

Für die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Zementstein, Mörtel und Beton ist hauptsächlich das Gefüge der Hydratationsprodukte und ihr Verbund mit den Zuschlägen verantwortlich.

### 2.3.1 Der Zementklinker

Zement besteht aus gemahlenem Zementklinker, Gips, Anhydrit und eventuell weiteren Zumahl- oder Zusatzstoffen wie z. B. Kalksteinmehl oder Hüttensand. Der Zementklinker wird durch Brennen von Kalksteinmehl, Tonmehl, Quarzmehl und gegebenenfalls Eisenoxid hergestellt. Bei Temperaturen von ca. 1450 °C sintern die Ausgangsstoffe und es bilden sich neue, wasserfreie, reaktive Phasen. Hauptbestandteil des Zementklinkers ist bei Portlandzementen der Alit, der ca. 60-70 M.-% des Zementklinkers ausmacht. Daneben enthält der Zementklinker - abhängig von der Rohstoffzusammensetzung und den Brenn- und Abkühlbedingungen - ca. 20 M.-% Belit, ca. 5-10 M.-% Aluminat und Ferrat und bis zu 2 M.-% Freikalk.

Im Zementklinker sind diese Phasen nur weitgehend homogen verteilt, sie liegen zum Teil auch lokal konzentriert vor. Da die Calciumaluminat- und -aluminatferrate einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, bilden sie während des Zementbrandes eine quasi flüssige Phase, in die nach dem Abkühlen die Kristalle von Alit und Belit eingebettet sind. Man spricht daher auch von einer Grundmasse aus Aluminat und Ferrat. Der Freikalk liegt, besonders bei hohen Gehalten in sogenannten Nestern aus CaO-Kristallen vor. Industrieller Klinker enthält Freikalk z. B. aufgrund einer nicht vollständigen Reaktion der Rohstoffe, da die Verweildauer des Klinkers in der Sinterzone minimiert ist.

Eine Rückreaktion von Alit zu Belit findet statt, da Alit nur oberhalb von 1350 °C eine stabile Phase bildet, unterhalb dieser Temperatur zerfällt es zu Belit und Freikalk. Normalerweise wird der Zementklinker nach dem Brennen relativ schnell abgekühlt, so dass dieser Zerfall nicht oder nur in geringem Maße stattfindet.

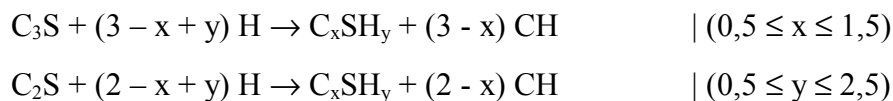
### 2.3.2 Hydratationsprodukte

Portlandzemente bestehen zu über 70 M.-% aus Calciumsilikaten. Die aus ihnen entstehenden Calciumsilikathydrate sind daher wesentliche Bestandteile des Zementsteins. Da Zemente neben Calciumsilikaten noch deutliche Mengen an Calciumaluminaten, -aluminatferraten und sulfathaltigen Verbindungen (insbesondere Gips, Halbhydrat, Anhydrit und  $K_2SO_4$ ) enthalten, kommt den aus ihnen entstehenden Hydratationsprodukten eine weitere wichtige Rolle bei der Zementhydratation zu.

#### 2.3.2.1 Calciumsilikathydrate

In reinen Lösungen des Systems  $CaO-SiO_2-H_2O$  entstehen bei Temperaturen zwischen 10 und 20 °C bereits Calciumsilikathydrate. Diese Reaktion ist langsam und dauert zwischen einigen Tagen und mehreren Monaten, wenn man von amorphem  $SiO_2$  ausgeht. Geht man von Tricalciumsilikat oder Dicalciumsilikat aus läuft sie deutlich rascher ab.

Für die Reaktion dieser silikatischen Klinkerphasen gelten die folgenden vereinfachten Formeln:



Es stellt sich in jedem Fall ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und den festen Calciumsilikathydraten ein, dessen Lage hauptsächlich vom  $Ca(OH)_2$ -Gehalt der Lösung abhängt – da die Löslichkeit von amorphem  $SiO_2$  mit unter 0,5 mg/l sehr gering ist. Bei  $CaO$ -Gehalten der Lösung zwischen 80 und 1200 mg/l bilden sich Calciumsilikathydrate, deren Molverhältnis  $Ca/Si$  mit steigendem  $Ca(OH)_2$ -Gehalt der Lösung von ca. 0,8 auf 1,5 zunimmt. Die so gebildeten Calciumsilikathydrate sind sehr schwach kristallin bzw. amorph. Diese Calciumsilikathydrate stehen ebenfalls im Gleichgewicht mit der Lösung, insbesondere mit dem  $Ca(OH)_2$ -Gehalt der Lösung. Es wird angenommen das sich ein Gleichgewicht zwischen dem an der Schicht zwischen  $C_3S$  und  $CSH$  neugebildetem  $CSH$  und dem an der äußeren Oberfläche in Lösung gehenden  $CSH$  einstellt. Insbesondere bei der Hydratation von  $C_3S$  kommt es dabei zu Lösungen, die stark an  $Ca(OH)_2$  übersättigt sind. Die Molverhältnisse  $Ca/Si$  in den so gebildeten Calciumsilikathydraten liegen daher zwischen 1,7 und 2,0 oder darüber.

Diese aus übersättigten Lösungen entstehenden Calciumsilikathydrate bezeichnet Locher [1] als  $CSH(II)$ . Die Calciumsilikathydrate, deren  $Ca/Si$ -Verhältnis sich aus dem Gleichgewicht des Systems  $CaO-SiO_2-H_2O$  ergibt bezeichnet er als  $CSH(I)$ .

Die Morphologie der CSH-Phasen richtet sich laut Locher [1] und Taylor [2] nach ihrem Ca/Si-Verhältnis.

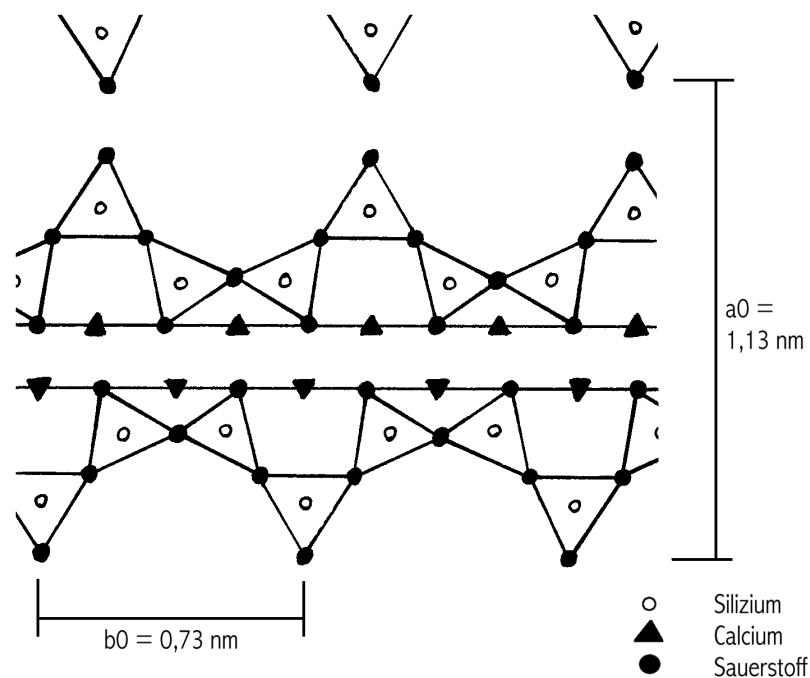
CSH(I)-Phasen liegen demnach folienförmig vor, sie sind nahezu amorph, weisen jedoch eine Nahordnung auf und innerhalb kleiner Bereiche auch eine Fernordnung. Ihre Nahordnung entspricht nahezu der wasserreichen Form des Tobermorits, dem 1,4 nm-Tobermorit:



CSH(II)-Phasen sind besser kristallin und liegen demnach in Form von Faserbündeln vor. Ihre Nahordnung entspricht weitgehend dem Jennit:



Die Kristallstruktur von Tobermorit - und vermutlich auch des Jennit - besteht aus einer Doppelschicht aus  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$  Ionen mit der Zusammensetzung  $[\text{CaO}_2]^{2-}$  und Ketten von  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  Tetraedern.



**Abbildung 16:** Kristallstruktur von 1,1 nm Tobermorit.

Die Tetraeder sind untereinander und mit der  $[\text{CaO}_2]^{2-}$  Doppelschicht durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Jeder dritte Tetraeder besitzt jedoch nur Verbindungen zu den benachbarten Tetraedern, nicht aber zur  $[\text{CaO}_2]^{2-}$  Doppelschicht (s. Abbildung 16).



Zwischen den Schichten sind Zwischenschichtwasser und zusätzliche Calciumatome angeordnet.

Auch Jennings bezieht sich auf das Modell von „Tobermorit“- und „Jennit“-ähnlichen CSH-Phasen. Er unterteilt die bei der Zementhydratation entstehenden CSH-Phasen jedoch nach dem Ort ihrer Entstehung. Die LD („Low Density“) CSH-Phasen entstehen demnach im großen Kapillarporenraum während der Haupthydratation und besitzen eine geringere Dichte. Sogenannte HD („High Density“) CSH-Phasen entstehen gegen Ende der Hydratation im eng begrenzten Porenraum um die noch nicht hydratisierten  $C_3S$ -Partikel.

Schon Henning und Knöfel [3] bezweifelten, aufgrund der Vernetzungseigenschaften der Calciumsilikathydrate, dass die Bezeichnung „tobermoritähnlich“ gerechtfertigt sei. Untersuchungen von Stark und Möser [4] zeigen, dass die bei der Zementhydratation entstehenden Calciumsilikathydrate keineswegs amorph oder schlecht kristallin vorliegen. Ihre Morphologie ist lediglich – mit den bisher möglichen Untersuchungsmethoden – schwer zu erkennen. Sie sind so feinkristallin, dass schon das bedampfen mit Gold oder Kohlenstoff für das Rasterelektronenmikroskop ihre Kristalle leicht überdeckt. Röllchen- oder blättchenförmige CSH-Phasen waren laut Stark und Möser nicht zu beobachten. Die Bezeichnung CSH-Gel sei zwar aus Sicht der Physik aufgrund der Partikelgröße gerechtfertigt, aus Sicht der Zementchemie und der Mineralogie handele es sich aber bei den CSH-Phasen nicht um ein Gel, sondern um eine gut ausgebildete, röntgenamorphe Phase. Bei der Hydratation von  $\beta$ - $C_2S$  entstehen die gleichen faserförmigen Hydratationsprodukte wie während der Hydratation von  $C_3S$ , jedoch deutlich langsamer. Nach etwa einem Jahr wiesen die Fasern die gleichen Proportionen wie bei der Hydratation von  $C_3S$  auf. Nach drei Jahren konnten dagegen deutlich längere Fasern beobachtet werden, was die gute Nacherhärtung infolge der  $\beta$ - $C_2S$ -Hydratation erklärt.

### 2.3.2.2 Calciumaluminathydrate

In einem reinen System aus  $CaO-Al_2O_3-H_2O$  kristallisieren im Bereich hoher  $CaO$ - und  $Al_2O_3$ -Konzentrationen metastabile Calciumaluminathydrate und amorphes gelförmiges  $Al(OH)_3$  [1]. Zu den metastabilen Calciumaluminathydraten gehören  $C_4AH_{19}$ ,  $C_2AH_8$  und eine begrenzte Mischkristallreihe zwischen den beiden ( $C_{2..2,4}AH_{8..10,2}$ ). Hat die Lösung eine niedrigere  $CaO$ -Konzentration, kristallisieren  $C_3AH_6$  und  $\gamma$ - $Al(OH)_3$  (Gibbsit) als stabile Phasen.

Da  $C_3A$  in Zementen im allgemeinen in einer gesättigten  $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisiert, bildet sich hier praktisch nur das CaO-reichste Calciumaluminathydrat, das  $C_4AH_{19}$ . Die Kristallstruktur des  $C_4AH_{19}$  ist schichtförmig aufgebaut. Sie besteht aus einer Hauptschicht aus  $[Al(OH)_6]^{3-}$ - und  $[Ca(OH)_6]^{4-}$ -Oktaedern, die über  $(OH)^-$ -Ecken miteinander verknüpft sind. Zwischen den Hauptschichten befindet sich jeweils eine Zwischenschicht mit je einem  $(OH)^-$ -Ion und 6  $H_2O$ -Molekülen. Das Zwischenschichtwasser entweicht schon bei schwachem Trocknen und es bildet sich das wasserärmere  $C_4AH_{13}$ , mit nur 3  $H_2O$ -Molekülen in der Zwischenschicht. Dieser Vorgang ist irreversibel. Die metastabilen, sulfatfreien Calciumaluminathydrate kristallisieren in Form hexagonaler Tafeln.

In Gegenwart von Sulfat, das im Zementklinker als Alkalisulfat vorliegen kann und in Form von Gips ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ), Halbhydrat ( $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ ) und/oder Anhydrit ( $CaSO_4$ ) dem Zement zugemahlen wird, bilden sich Calciumaluminatsulfathydrate. Je nach Lage des Gleichgewichts im System  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$  bilden sich zwei verschiedene Calciumaluminatsulfathydrate. Die sulfatreichere Verbindung  $C_6A\bar{3}H_{32}$  wird als Trisulfat bezeichnet und kommt in der Natur als Ettringit vor. Die sulfatärmere Verbindung  $C_4A\bar{5}H_{12}$  wird als Monosulfat bezeichnet. Beide Calciumaluminatsulfathydrate können in unterschiedlichem Maß  $OH^-$ ,  $Cl^-$  oder  $CO_3^{2-}$ -Ionen anstelle von  $SO_4^{2-}$ -Ionen in der Zwischenschicht einbauen. Auch der Ersatz von  $Al^{3+}$  durch  $Fe^{3+}$  ist möglich. Die so entstehenden Mischkristallphasen kommen häufig in der Zementchemie vor und werden als AFt- (Aluminat-Ferrit-tri) und AFm-Phasen (Aluminat-Ferrit-mono) bezeichnet [1].

Das Trisulfat kristallisiert nadel- oder leistenförmig. Seine Kristallstruktur besteht aus Ketten von  $[Al(OH)_6]^{3-}$ -Oktaedern, in die  $Ca^{2+}$ -Ionen und  $H_2O$ -Moleküle eingelagert sind. Die Sulfationen und weitere Wassermoleküle sind zwischen den Ketten angeordnet.

Trisulfat, das  $Fe^{3+}$  anstelle von  $Al^{3+}$  enthält bildet kurze prismatische Kristalle, die um so kleiner sind und langsamer kristallisieren, je höher ihr Gehalt an  $Fe^{3+}$  ist.

Das Monosulfat kristallisiert in Form hexagonaler Tafeln, seine Kristallstruktur entspricht weitgehend der des Trisulfats, allerdings mit weniger Sulfationen und Wassermolekülen zwischen den Ketten.

Gegen Anfang der Zementhydratation liegt, aufgrund des im Klinker enthaltenen  $K_2SO_4$  und des normalerweise als Erstarrungsregler zugesetztem Gemischs aus Gips, Halbhydrat und Anhydrit, eine recht hohe Konzentration an  $SO_4^{2-}$  vor. Daher bilden sich zunächst Calciumaluminatsulfathydrate. Überwiegt das Sulfatangebot in der Lösung entsteht Trisulfat.

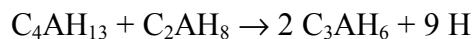


Nach Stark [5] liegt die kritische Konzentration zur Bildung von Trisulfat bei 0,889 g  $SO_3$ /1 g  $C_3A$ . Bei niedrigem Sulfatangebot oder  $C_3A$ -reichen Zementen bildet sich bevorzugt Monosulfat.



Monosulfate entstehen auch später, wenn das Sulfatangebot durch die fortschreitende Hydratation von  $C_3A$  abgenommen hat. Dies kann durch direkte Hydratation von  $C_3A$  erfolgen oder durch die Reaktion von Trisulfat mit  $Al^{3+}$  - und  $Ca^{2+}$  -Ionen aus der Lösung. Ist das Sulfatangebot vollständig aufgebraucht, können neben Monosulfat auch sulfatfreie Calciumaluminathydrate entstehen [1].

Dabei entstehen zunächst die beiden instabilen Phasen  $C_4AH_{13}$  und  $C_2AH_8$ . Diese wandeln sich in das stabile  $C_3AH_6$  um.



Diese Erkenntnis deckt sich mit Untersuchungen von Stark und Möser [4] nach denen Ettringit nur so lange stabil ist, wie ein ausreichendes Sulfatangebot in der Lösung besteht. Danach würden, abhängig von weiteren Bedingungen, Monosulfat und sulfatfreie Calciumaluminathydrate gebildet. Durch diese Reaktion würde die primär gebildete Ettringithülle aufgebrochen, so dass das  $C_3A$  mit der verminderten Sulfatmenge zu Monosulfat weiterreagieren kann.

Die Bildung von Trisulfat oder Monosulfat beeinflusst wesentlich das Erstarren von Zement. Da Monosulfat in Form hexagonaler Tafeln kristallisiert, die in der Lage sind den Freiraum zwischen den Zementpartikeln zu überbrücken und eine Kartenhausstruktur bilden, kommt es bei frühzeitiger Bildung von Monosulfat oder auch Gips zu einem schnellen Erstarren der Zementpaste. Der Zeitpunkt der Bildung von Monosulfat bzw. Gips wird im wesentlichen vom  $C_3A$ -Gehalt des Zements und dem zur Verfügung stehenden

Sulfatangebot bestimmt. Da dies ein wichtiger Punkt der Zementhydratation ist, wird dem Erstarren ein eigener Abschnitt gewidmet.

### 2.3.2.3 Portlandit

Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) entsteht bei der Hydratation von  $\text{C}_3\text{S}$  und trägt neben KOH und NaOH zu dem hohen pH-Wert der Porenlösung von Zementpasten und Zementstein bei. Durch den hohen pH-Wert wird z. B. der Stahl im Stahlbeton vor Korrosion geschützt.

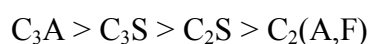
### 2.3.2.4 Syngenit

Syngenit hat die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und kann sich beim Lagern und während der Anfangshydratation  $\text{K}_2\text{O}$ -reicher Zemente bilden. Er kristallisiert in Form langer, dünner Leisten. Neuere Untersuchungen zeigen, dass dem Syngenit während der Anfangshydratation eine wichtige Rolle zukommt.

## 2.3.3 Ablauf der Zementhydratation

Direkt nach Zugabe des Zugabewassers laufen in der frischen Zementpaste eine Reihe von Prozessen ab, die letztendlich durch eine Vielzahl verschiedener bindender Wechselwirkungen zu einer stabilen Matrix führen. Da es sich bei der Zementhydratation um eine im physikalisch-chemischen Sinn heterogene Reaktion (Mehrphasensystem flüssig-fest) handelt ist die feine Verteilung der Reaktionspartner von entscheidender Bedeutung für die Kinetik der Reaktion. Die Bildung der Hydratationsprodukte beruht - in diesem Mehrphasensystem – auf Lösungsprozessen, Oberflächenreaktionen und Reaktionen in Oberflächenschichten.

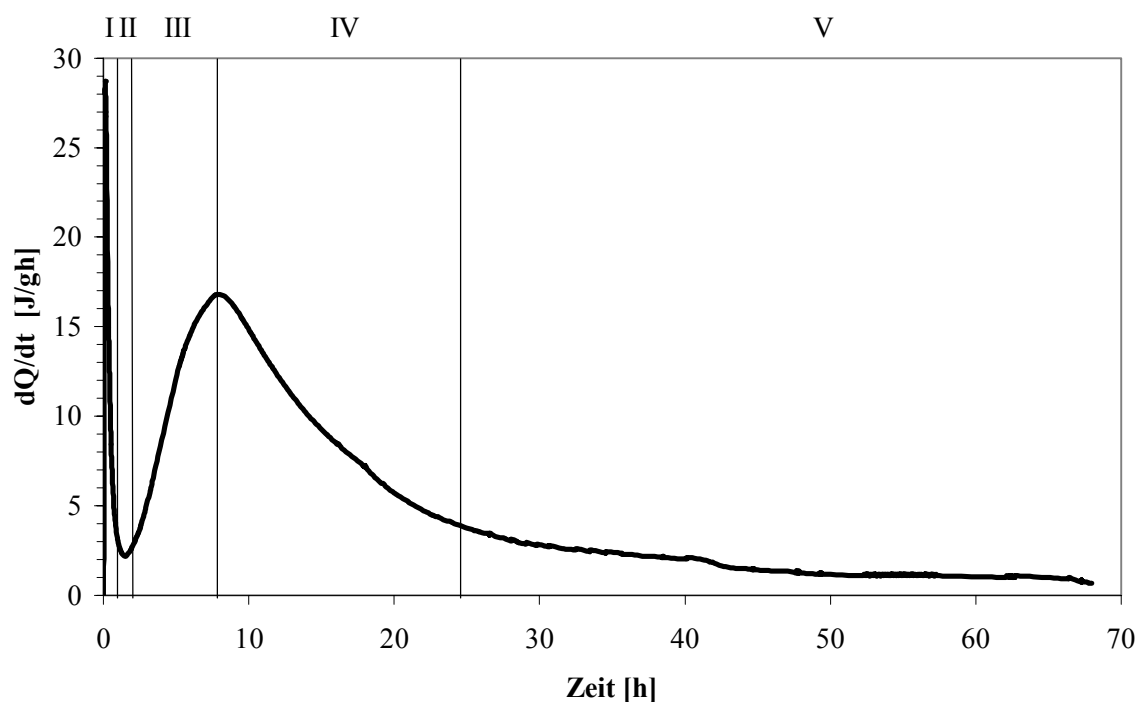
Die relative Reaktivität der einzelnen Klinkerphasen, die Zusammensetzung der Lösung – bestimmt durch die Löslichkeit der Edukte und den Umsatz durch die Reaktion – und die Oberfläche der Partikel bestimmen den Ablauf der Reaktion. Die Reaktivität der einzelnen Klinkerphasen nimmt im allgemeinen mit steigendem CaO-Gehalt der Klinkerphasen zu:



Allgemein lässt sich die Reaktivität mit der Basizität der Sauerstoffatome erklären, da die Protonierung der Sauerstoffe den ersten Reaktionsschritt der Hydratation darstellt. Diese Basizität nimmt mit zunehmendem CaO-Gehalt ab, im Fall von  $\text{C}_3\text{A}$  sorgt die gegenüber Si niedrigere Elektronegativität von Al für eine steigende Basizität und höhere Reaktivität von

$C_3A$  gegenüber  $C_3S$  (nach Trettin und Oliew [6]). Die absoluten Reaktivitäten der Klinkerphasen können in Abhängigkeit von den eingebauten Fremdmetallionen und der damit verbundenen Veränderung ihrer Kristallstruktur variieren. So nimmt z. B. die Reaktivität von Alit mit steigendem  $K_2O$ -Anteil zu.

Demzufolge bestimmen die Calciumaluminat und deren Hydratationsprodukte den frühen Hydratationsprozess von der Zugabe des Zugabewassers bis zu etwa 1 Stunde. Die Entwicklung der Frühfestigkeit wird dagegen hauptsächlich vom  $C_3S$  und seinen Hydratationsprodukten bestimmt.  $C_2S$  bildet die gleichen Hydratationsprodukte wie  $C_3S$ , beeinflusst aufgrund seiner niedrigeren Reaktivität jedoch stärker die Nacherhärtung des Zementsteins. Das die Hydratation von Zement nicht stetig verläuft lässt sich anhand des Wärmeflusses hydratisierender Zementpasten in Abbildung 17 erkennen.



**Abbildung 17:** Wärmefluss einer Zementpaste während der Hydratation.

Durch die Wechselwirkung mehrerer Gleichgewichte, die Bildung von Schutzschichten und den allmählichen Verbrauch einiger Spezies aus der Lösung entsteht ein Reaktionsverlauf, der sich in fünf Phasen unterteilen lässt. Die Hauptprozesse der einzelnen Phasen sind in Tabelle 1 wiedergegeben, auf die einzelnen Phasen der Hydratation wird in den Abschnitten 2.3.3.1 bis 2.3.3.5 eingegangen.

**Tabelle 1:** Einteilung der Hydratation von Portlandzement in fünf verschiedene Phasen, ausgehend von dem Wärmefluss während der Hydratation nach Mindess und Young [7].

Phase	Zeit	Kinetik	Chemische Prozesse	Phasenbeschreibung
I Anfangshydrolyse	Erste Minuten nach der Wasserzugabe	Chemisch kontrolliert, schnell	Beginn der Hydrolyse, Lösen von Ionen, erste Bildung von Ettringit	Bildung einer Reaktionsschicht, kurzprismatischer, feinkristalliner Ettringit
II Induktionsperiode	ca. 30 min – 2 h	Keimbildungs-, und diffusionskontrolliert, langsam	Sammel- und Rekristallisation, Lösen von Ionen	Langprismatischer Ettringit
III Accelerationsperiode	2 h – 8 h	Chemisch kontrolliert, schnell	Beginn der Bildung von CSH-Phasen	Wabenförmige, schwammartige CSH-Phasen, dünnplattiger Portlandit
IV Decelerationsperiode	8 h – 24 h	Chemisch und diffusionskontrolliert, langsam	Bildung von CSH-Phasen, Umwandlung von Ettringit	Faserförmige CSH-Phasen in Form von Faserbündeln
V Stetige Periode	Ab ca. 24 h	Diffusionskontrolliert, langsam	Langsame Bildung von CSH-Phasen, Ausfüllen des Porenraums	Lange CSH-Phasen, Monosulfat, verwachsene, dünnplattige Portlanditkristalle

### 2.3.3.1 Phase 1: Anfangshydrolyse

In der ersten Phase nach der Wasserzugabe werden die leicht löslichen Bestandteile, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  im Zugabewasser gelöst. Gleichzeitig sorgt die Hydrolyse der reaktiven Oberflächen der Zementpartikel für ein weiteres in Lösung gehen von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$ . Mit zunehmendem pH-Wert steigt nun die Löslichkeit der Aluminat- und Silikationen, was die weitere Reaktion begünstigt. Die Löslichkeit der Aluminat- und Silikationen bleibt jedoch um Größenordnungen unter denen der restlichen Spezies  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . Durch die Hydrolyse der Oberfläche entsteht eine dünne Schicht von Hydratationsprodukten auf der Oberfläche der Zementpartikel. Aufgrund der Reaktivität der Klinkerphasen sollte diese zum Großteil aus Aluminaten bestehen. Nach Trettin und

Oliev [6] werden in der Anfangsphase etwa 30-60 %  $C_3A$  umgesetzt, jedoch nur wenige Prozent  $C_3S$ .

Nach Taylor [2] werden an den hydrolysierten Oberflächen der Zementpartikel zudem  $Ca^{2+}$ -Ionen adsorbiert, wodurch das ursprünglich negative Potential der Zementpartikel abnimmt oder sogar positiv wird. Hierdurch kommt es zu einer Verringerung der elektrochemischen Doppelschicht (Zeta-Potential) und damit zu einer Erhöhung der interpartikulären Anziehungskräfte. Infolgedessen ziehen sich die Zementpartikel gegenseitig an und es entsteht eine Flockenstruktur (vergl. auch Spanka [8, 9]), die zu einem ersten Ansteifen der Zementpaste führt.

Die während der Anfangshydrolyse gebildeten Hydratphasen bestehen hauptsächlich aus den Hydraten des Tricalciumaluminats. Welche Hydrate genau entstehen hängt von dem Angebot an  $SO_4^{2-}$  in der Lösung ab (vergl. 2.3.2.2). Bei einem optimal abgestimmten Sulfatgehalt des Zements entsteht in der Anfangsphase der Hydratation fast ausschließlich Ettringit. Die Kristallite des Ettringit sind in dieser Phase der Hydratation kurzprismatisch, feinkristallin und verringern die Fließfähigkeit der Zementpasten nur gering.

### 2.3.3.2 Phase 2: Induktionsperiode

Nach Ablauf der Anfangshydrolyse tritt eine Periode ein, in der nur noch ein geringer Wärmeumsatz messbar ist. Diese Phase der Hydratation wird allgemein als Induktionsperiode bezeichnet. Während der Induktionsperiode klingen die Prozesse der Anfangshydrolyse ab - was sich durch einen geringen Wärmumsatz bemerkbar macht - während die Hydratation von  $C_3S$  noch gehemmt ist.

Die Hemmung der Hydratation von  $C_3S$  geht allerdings nicht auf die Bildung einer Ettringitschicht zurück [10] wie häufig behauptet wird, da selbst völlig  $C_3A$ -freie Pasten aus  $C_3S$  eine Induktionsperiode zeigen. Es wird vielmehr angenommen [6], dass sich an der Oberfläche der Zementpartikel eine kalkreiche Reaktionsschicht bildet, die den Stofftransport bereits im Anfangsstadium der Hydratation stark hemmt. Dabei seien kalkreiche Reaktionsschichten der Hydratation von  $C_3S$  weniger durchlässig als kalkarme. Die Ausbildung einer Reaktionsschicht wird auch durch Untersuchungen von Möser [11] im ESEM-FEG belegt. Wegen der geringen Dicke der Reaktionsschicht von 20-30 nm, wird sie allerdings von den Primärelektronen durchstrahlt und es ist keine Aussage über ihre genaue Zusammensetzung möglich. Aufgrund der Reaktivität der Klinkerphasen muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktionsschicht neben Hydraten des  $C_3S$  auch einen

bedeutenden Anteil an Hydraten des  $C_3A$  enthält. Ettringit trägt somit mit Sicherheit zum Auftreten der Induktionsperiode beteiligt, ist jedoch nicht ursächlich für ihr Auftreten verantwortlich.

Die Beeinflussung des Reaktionsverlaufs ist durch Veränderung der Zusammensetzung der Lösung und damit der Reaktionsschicht möglich. So wird die Hydratation von  $C_3S$  und  $C_2S$  durch Senkung der  $Ca^{2+}$  Konzentration der Lösung, z. B. durch Fällung der  $Ca^{2+}$ -Ionen mit Kaliumoxalat, und Bildung kalkärmerer Reaktionsschichten beschleunigt. Eine Verzögerung wird erreicht, wenn die Bedingungen die Bildung kalkreicher Schichten begünstigen. So führt die Hydratation in einer gesättigten  $Ca(OH)_2$ -Lösung zu einer Verlängerung der Induktionsperiode und eine Verzögerung der weiteren Hydratation. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese Erkenntnisse nur für die normale Hydratation von Portlandzementpasten gelten, von einigen Zusatzmitteln, die die  $Ca^{2+}$  Konzentration drastisch senken, wird von anderer Seite berichtet, dass sie die Hydratation stark verzögern. Eine Untersuchung des Einflusses der Mahldauer von Trettin und Oliew [6] zeigte eine Verlängerung der Induktionsperiode mit zunehmender Mahldauer, was mit einem deutlichen Anstieg der  $Ca^{2+}$ -Konzentration in den ersten Minuten der Hydratation erklärt wird. Von Bedeutung sei auch die Lösungsgeschwindigkeit der Ca-Salze. So vermochte, laut [6], der Zusatz von  $Ca(OH)_2$  Kristallen die Hydratation von  $C_3S$  nicht zu verzögern, während  $C_2S$  deutlich verzögert wurde.

Obwohl während der Induktionsperiode kein nennenswerter Umsatz von Klinkerphasen mehr stattfindet, wie die Kalorimetrie zeigt, läuft dennoch eine Reihe von Prozessen ab, die das Ansteifen und Erstarren des Zements maßgeblich beeinflussen. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Sammel- und Rekristallisationsprozesse, deren Wärmeumsatz in der Summe Null ergibt.

Üblicherweise tritt während der Induktionsperiode ein Längenwachstum der Ettringitkristalle auf, das zum allmählichen Ansteifen der Zementpaste führt. Dieses Wachstum beruht auf dem höheren Lösungsdruck des feinkristallinen Ettringits der sich während der Anfangshydrolyse und zu Beginn der Induktionsperiode gebildet hat. Da die Wärmemengen beim Lösen und bei der Rekristallisation gleich sind, ist dieser Prozess in der Kalorimetrie nicht zu erkennen. Die Induktionsperiode wurde daher, eigentlich fälschlicherweise, oft als Ruheperiode bezeichnet.

Neben der Bildung von Ettringit kann in der Induktionsperiode – in Abhängigkeit vom Alkaligehalt der Zemente – auch die temporäre Bildung von Syngenit ( $K_2SO_4 \cdot Ca_2SO_4 \cdot H_2O$ )



beobachtet werden. Syngenit bildet blättchenförmige Kristalle und ist für das Erstarrungsverhalten von Bedeutung. Mit abnehmendem Sulfatgehalt der Lösung im späteren Verlauf der Reaktion verschwindet der Syngenit und es bilden sich andere sulfathaltige Hydratphasen (Monosulfat).

### 2.3.3.3 Phase 3: Accelerationsperiode

Gegen Ende der Induktionsperiode steigt die Wärmerate der Zementhydratation stark an. Es kommt zu einer stetigen Bildung von CSH-Phasen durch die Hydratation von  $C_3S$ . Dabei wird gleichzeitig  $Ca(OH)_2$  gebildet, wodurch der pH-Wert der Lösung weiter ansteigt. Neben der Bildung von CSH-Phasen, kommt es auch verstärkt zu einer Bildung von Trisulfat (Ettringit), wodurch der  $SO_4^{2-}$ -Gehalt der Lösung stark abnimmt.

Die CSH-Phasen bilden (nach ca. 2h) zunächst eine voluminöse, schwammartige Struktur (nach Möser [11]) an der Oberfläche der Klinkerpartikel aus, wodurch die spezifische Oberfläche der Partikel stark ansteigt und die die Klinkerpartikel locker miteinander verzahnt. Diese Verzahnung ist dabei weniger als ein mechanisches Verhaken der Partikel zu verstehen, sondern eher als eine Zunahme der Adhäsionskräfte durch die enorm gestiegene spezifische Oberfläche der Zementpartikel.

Später bilden die CSH-Phasen eine faserförmige Struktur aus und es kommt es kommt zum Erhärten der Zementpaste.

Neben den CSH-Phasen entsteht bei der Hydratation von  $C_3S$  auch Portlandit ( $Ca(OH)_2$ ), welches sich nach Überschreiten der Löslichkeit erst zwischen den CSH-Phasen ablagert und später von CSH-Phasen umwachsene, dünnplattige Kristalle bildet.

Neben der Reaktion von  $C_3S$  setzt mit Ende der Induktionsperiode auch wieder die Hydratation von  $C_3A$  ein, das bei ausreichendem Sulfatangebot zu Trisulfat (Ettringit) reagiert. Ist das Sulfatangebot der Lösung aufgebraucht und liegt noch  $C_3A$  vor, entstehen an Stelle von Ettringit Monosulfat oder sulfatfreie Aluminathydrate (vergl. 2.3.2.2).

Für das „plötzliche“ Einsetzen der weiteren Reaktion von  $C_3S$  existieren mehrere Erklärungsansätze:

1. Auflösung der Reaktionsschicht durch Lösen von  $Ca^{2+}$  aus der Reaktionsschicht, oder Verbrauch des  $Ca^{2+}$  durch unter der Schicht entstehende Hydratphasen.
2. Aufbrechen der Reaktionsschicht durch unter der Reaktionsschicht entstehende Hydratphasen.
3. Keimbildung und Wachstum von CSH-Phasen.

Obwohl es für alle geschilderten Erklärungsansätze experimentelle Belege gibt, ist noch nicht vollständig geklärt, warum die Hydratation von  $C_3S$  nach der Ruheperiode so plötzlich einsetzt. Fest steht, dass die Reaktionsschicht nicht dicht am Klinkerkorn anliegt und sich zwischen Klinkerkorn und Reaktionsschicht Hydratphasen bilden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Möser [11] zeigen, dass die Reaktionsschicht schon nach 30 min Hydratationsdauer aufreißt.

Weiterhin verursachen Verbindungen die der Lösung  $Ca^{2+}$  entziehen (wie z. B. Kaliumoxalat) und damit kalkärmere Reaktionsschichten begünstigen, eine Verkürzung der Induktionsperiode.

Letztendlich stimmen wohl alle Erklärungsansätze, da die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von den verfügbaren Klinkerphasen (Reaktionsschicht), als auch von der Zusammensetzung der Lösung ( $Ca^{2+}$ -Gehalt) und von der Keimbildung der CSH-Phasen abhängt.

#### **2.3.3.4 Phase 4: Decelerationsperiode**

In der Decelerationsperiode laufen die während der Accelerationsperiode einsetzenden Reaktionen weiter, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch wegen des geringer werdenden Angebots an noch nicht reagierten Klinkerphasen ab. Die anfangs entstandenen CSH-Phasen zeigen ein überwiegend eindimensionales Längenwachstum und lagern sich zu Faserbündeln zusammen. Es kommt zu einer stärkeren Verzahnung der Partikel. Die Klinkerkörner sind vollständig mit einem Rasen aus CSH-Phasen bedeckt, deren Faserbündel eine Dicke von ca. 50 nm und eine Länge von ca. 200-300 nm haben. Die Faserbündel bestehen dabei aus Einzelfasern mit einem Durchmesser von ca. 5 nm. Durch die stetige Bildung von Portlandit kommt es weiterhin zu einem Verwachsen der dünnplättrigen Portlandit-Kristalle.

Wenn das Sulfatangebot der Lösung aufgebraucht ist kommt es zu einer Umwandlung von Trisulfat in Monosulfat, da Monosulfat unter diesen Bedingungen die stabilere Verbindung ist. In der Kalorimetrie ist die Umwandlung von Trisulfat in Monosulfat manchmal als Schulter des Hauptpeaks der Hydratation bei ca. 16 Stunden zu erkennen.

#### **2.3.3.5 Phase 5: Stetige Periode**

Die jetzt entstehenden Hydratationsprodukte wachsen nicht mehr frei, sondern in den verbleibenden Porenraum hinein, es kommt zur Bildung der Gelporen. Durch die langsame Reaktion und das Ausfüllen des Porenraums kommt es in dieser Phase zu der

entscheidenden Verdichtung des Gefüges, die zu der hohen Festigkeit des Zementsteins führt. Die bereits entstandenen CSH-Phasen zeigen ein weiteres Längenwachstum und bilden Faserbündel von 400-600 nm Länge.

### 2.3.3.6 Zusammenfassung

Die Hydratation von Portlandzement verläuft in fünf, gut unterscheidbaren Phasen. Während der ersten Phase treten hauptsächlich Lösungsprozesse auf, es kommt aber auch schon zur ersten topochemischen Bildung von Ettringit. Die Induktionsperiode wird wahrscheinlich durch das Auftreten einer kalkreichen Reaktionsschicht hervorgerufen, die den Stofftransport behindert. Ettringit ist zwar an dieser Reaktionsschicht beteiligt, ist jedoch nicht ursächlich für das Auftreten der Induktionsperiode verantwortlich.

Zum Ende der Induktionsperiode und zum schnellen Einsetzen der Hydratation von  $C_3S$  existieren verschiedene Erklärungsansätze, jedoch kein in sich geschlossenes Modell. Es kann jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Reaktionsschicht einerseits durch das Wachstum von Hydratphasen aufgebrochen wird und andererseits die Reaktionsschicht durch Auslaugung von  $Ca^{2+}$  durchlässiger wird.

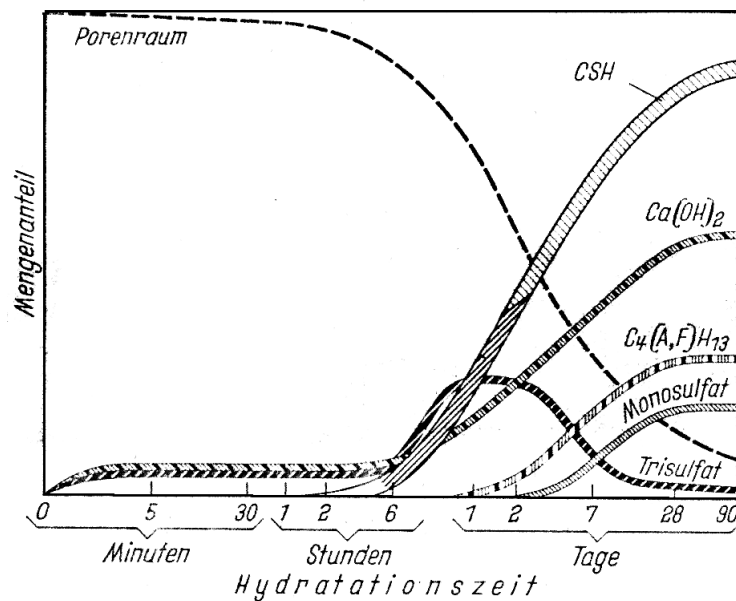
Die CSH-Phasen wachsen zunächst kurzprismatisch auf der Oberfläche der Zementpartikel und bilden eine schwammartige Struktur. Später dominiert ein Wachstum in Längsrichtung und sie bilden Bündel aus faserförmigen Kristalliten.

Der in den Anfangsphasen gebildete Ettringit zersetzt sich im späteren Verlauf der Hydratation durch Mangel an Sulfationen und wandelt sich in das unter diesen Bedingungen stabilere Monosulfat um.

Durch die Bildung der langfaserigen CSH-Phasen und die Entstehung von Portlandit wird der Porenraum im Verlauf der späten Hydratation fast vollständig ausgefüllt und es kommt zu einer Verdichtung des Gefüges.

$C_2S$  bildet die gleichen Hydratphasen wie das  $C_3S$ , jedoch verläuft die Hydratation von  $C_2S$  deutlich langsamer als die Hydratation von  $C_3S$ , so dass  $C_2S$  hauptsächlich zur Nacherhärtung des Zementsteins beiträgt.

Abbildung 18 zeigt die schematische Darstellung der Phasenentwicklung nach Locher und gibt so einen groben Überblick über den Ablauf der Zementhydratation.



**Abbildung 18:** Darstellung der Bildung von Hydratphasen, aus Locher [10].

### 2.3.4 Ansteifen und Erstarren von Zement

Das Erstarren des Zements ist eine für seine Verarbeitung wesentliche Eigenschaft. Das Erstarren bezeichnet den Beginn einer Gefügeentwicklung und ist damit von dem Ansteifen der Zementpaste zu unterscheiden, das durch den Wasserverbrauch und die Agglomeration der Zementpartikel hervorgerufen wird. Der Zeitpunkt des Erstarrens wird daher weniger vom Hydratationsgrad des Zements als von dem Gefüge der gebildeten Hydratationsprodukten beeinflusst.

In den Zementnormen unterscheidet man zwischen der Zeit des Erstarrungsbeginns und des Erstarrungsendes. Für beide Zeiten sind in den deutschen Zementnormen feste Ober- und Untergrenzen festgelegt [12]. Der Erstarrungsbeginn wird in den Zementnormen allerdings nicht über einen Grad der Gefügeentwicklung bestimmt, sondern über eine Konsistenzprüfung [13].

Für das Ansteifen und Erstarren von Zement sind die Reaktionen entscheidend, die nach der Wasserzugabe ablaufen. Dabei reagiert sofort ein Teil des Tricalciumaluminats mit Wasser und Calciumsulfat zu Calciumaluminatsulfathydraten.

Eine maßgebliche Rolle beim Erstarren von Zement spielen die als Erstarrungsregler zugesetzten Sulfatträger - meist Gips, Halbhydrat, Anhydrit oder ein Gemisch von diesen. Die Rolle des Sulfatträgers wird bei der Betrachtung eines Klinkers ohne Sulfatzusatz deutlich. Ohne Sulfatträger erstarrt der gemahlene Klinker unmittelbar nach der


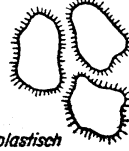
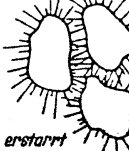




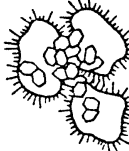

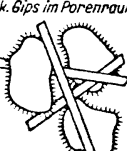
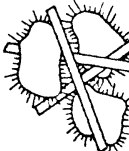
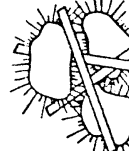
Wasserszugabe, mit Gipszusatz setzt das Erstarren dagegen erst während der Induktionsperiode ein.

Die Ursache für das frühe Erstarren der sulfatfreien Klinkerpaste liegt in der Bildung von tafelförmigen Calciumaluminathydraten, die im Zwischenraum der Zementpartikel kristallisieren und Brücken zwischen den Partikeln bilden. In Gegenwart von Gips entsteht Ettringit anstelle des Calciumaluminathydrats, das auf der Oberfläche der Partikel einen feinkörnigen Belag bildet der die Fließfähigkeit der Zementpaste wenig behindert. Das spätere Erstarren solcher gipshaltiger Pasten geht auf eine Sammel- und Rekristallisation des Ettringits zurück, der dabei lange nadelförmige Kristalle bildet.

#### **2.3.4.1 Die Rolle des Sulfatträgers**

Maßgeblich für ein normgerechtes Erstarren ist die Art der am Anfang der Hydratation gebildeten Hydratationsprodukte. Dies sind hauptsächlich die Hydrate und Sulfathydrate des  $C_3A$ .

Sowohl die sulfatfreien Calciumaluminathydrate, als auch das Monosulfat bilden Kristalle, die aufgrund ihrer Form rasch ein stabiles Gefüge zwischen den Zementpartikeln erzeugen und somit ein frühzeitiges Erstarren hervorrufen. Allein das Calciumaluminatsulfathydrat (Ettringit) bildet zu Anfang ein feinkristallines Produkt, welches die Fließfähigkeit nicht behindert. Existiert allerdings ein Überangebot an Sulfat in der Lösung, kann Gips – sogenannter sekundärer Gips – auskristallisieren und ebenfalls ein schnelles Ansteifen der Paste hervorrufen (siehe Abbildung 19).

Reaktions- fähigkeit des $C_3A$	Sulfatangebot in der Lösung	Hydratationszeit		
		70 Minuten	1 Stunde	3 Stunden
		Rekristallisation des Ettringits →		
gering	gering	Ettringithülle  plastisch	 plastisch	 erstarrt
hoch	hoch	Ettringithülle  plastisch	 steif- plastisch	 erstarrt
hoch	gering	Ettringithülle $C_4AH_3$ -Monosulfat im Porenraum  erstarrt	 erstarrt	 erstarrt
gering	hoch	Ettringithülle sek. Gips im Porenraum  erstarrt	 erstarrt	 erstarrt

**Abbildung 19:** Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung beim Erstarren von Portlandzement in Abhängigkeit vom Sulfatangebot und der Reaktivität des  $C_3A$ , aus Locher [14].

Der Sulfatträger verzögert also nicht die Hydratation des Zements und ist auch nicht für das Auftreten der Induktionsperiode verantwortlich. Er verhindert lediglich das Auftreten unerwünschter Hydratationsprodukte, die zu einem frühen Erstarren der Zementpaste führen würden.

#### 2.3.4.2 Der optimale Sulfatgehalt

Es ist wichtig einen Sulfatträger zuzusetzen, der in den ersten Minuten für eine gerade ausreichende Menge Sulfat in der Lösung sorgt, das der hydratisierende Tricalciumaluminatanteil ausschließlich als Ettringit gebunden wird.

Drei Faktoren bestimmen den Sulfatgehalt der Lösung:

- Mengenanteil und Reaktivität des  $C_3A$
- Mahlfineinheit des Zementklinkers
- Löslichkeit des Sulfatträgers

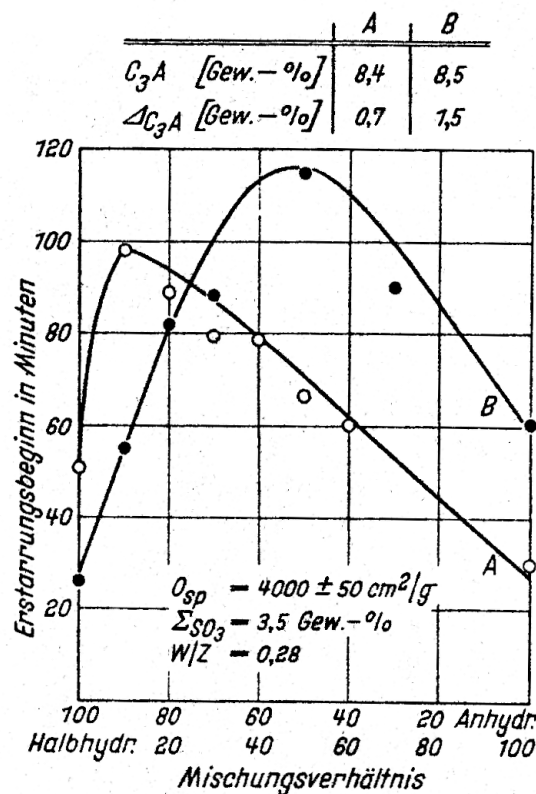
Die Reaktivität des  $C_3A$  im Klinker und die Mahlfineinheit des Zements bestimmen die Menge des in den ersten Minuten reagierenden  $C_3A$  und legen die zur Bildung von Ettringit benötigte Sulfatmenge fest. Je höher die Reaktivität des  $C_3A$ s ist, desto schneller muss eine ausreichende Menge an Sulfat in der Lösung bereitstehen. Da ein Überangebot an Sulfat wiederum zur Bildung von sekundärem Gips führen würde muss auch das Löslichkeitsverhalten des Sulfatträgers genau auf die Reaktivität des  $C_3A$  abgestimmt sein.

Aus diesem Grund wird meist ein Gemisch aus verschiedenen Sulfatträgern, die sich in ihrer Löslichkeit unterscheiden, zugesetzt. Gips ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ) löst sich verhältnismäßig langsam, Halbhydrat ( $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ ) und löslicher Anhydrit III ( $CaSO_4$ ) lösen sich nach der Wasserzugabe sehr viel schneller und in wesentlich größeren Mengen und liefern daher schnell eine sulfatreiche Lösung, die in bezug auf Gips übersättigt ist. Natürlicher Anhydrit II ( $CaSO_4$ ) löst sich wesentlich langsamer im Zugabewasser. Neben den zugesetzten Sulfaten enthält der Zementklinker Alkalisulfate, die den Gesamtsulfatgehalt der Lösung erhöhen. Diese Alkalisulfate sind leicht löslich und gehen wie Halbhydrat in den ersten Minuten nach der Wasserzugabe in Lösung.

Bei der Wahl der Sulfatträger ist zu beachten, das Gips bei Temperaturen über  $40\text{ }^\circ\text{C}$  nicht beständig ist und unter Abgabe von Wasser in Halbhydrat und löslichen Anhydrit III übergeht. Diese Reaktion verläuft ab Temperaturen von ca.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  relativ schnell, so dass Gips beim Mahlen des Zements teilweise zu Halbhydrat bzw. Anhydrit III entwässert.

In der Praxis wird dem Zement meist ein Gemisch aus Gips und natürlichem Anhydrit II zugemahlen. Der Gips entwässert beim Zementmahlen zu Halbhydrat und Anhydrit III und stellt so die in den ersten Minuten der Zementhydratation nötige Sulfatmenge zur Bildung von Ettringit bereit. Bei optimaler Einstellung des Sulfatträgers wird das Halbhydrat bis zum Beginn der Induktionsperiode vollständig aufgebraucht und als Ettringit gebunden. Da für die späteren Reaktionen der Zementhydratation ein gewisses Sulfatangebot nötig ist, sollte der Zement neben Halbhydrat eine geringe Menge natürlichen Anhydrit II enthalten. Der natürliche Anhydrit II löst sich schlechter und dient als Sulfatreservoir für spätere Reaktionen der Zementhydratation.

Neben der Menge an Sulfatträger ist daher das Mischungsverhältnis von löslichen zu weniger löslichen Sulfaten Voraussetzung für ein geregeltes Erstarren. Dieses Mischungsverhältnis ist weniger abhängig vom  $C_3A$ -Gehalt des Klinkers als von der Reaktivität des  $C_3A$ . Abbildung 20 zeigt den Erstarrungsbeginn zweier Zemente mit gleichem  $C_3A$ -Gehalt, aber unterschiedlicher Reaktivität des  $C_3A$  in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis der verwendeten Sulfatträger. Es zeigt sich, dass bei einer höheren Reaktivität des  $C_3A$  mehr Halbhydrat benötigt wird um eine möglichst lange Verzögerung des Erstarrens zu erzielen. Der Gesamtsulfatgehalt und der  $C_3A$ -Gehalt des Klinkers sind in beiden Proben annähernd gleich.



**Abbildung 20:** Erstarrungsbeginn von Portlandzementen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses der eingesetzten Sulfatträger, aus Locher [14].

### 2.3.4.3 „Falsches Erstarren“ und „Frühes Ansteifen“

Ist der Sulfatträger nicht optimal auf den verwendeten Klinker abgestimmt, kann es unter ungünstigen Bedingungen zum „falschen“ Erstarren oder frühen Ansteifen der Zementpaste kommen.

„Frühes“ Ansteifen tritt häufig in Zusammenhang mit einem zu niedrigen Sulfatangebot in der Lösung auf. In diesem Fall bilden sich an Stelle von Ettringit hexagonale Kristalle von



Monosulfat oder Calciumaluminathydrat, die die Fließfähigkeit behindern. Frühes Ansteifen ist nicht durch intensives Mischen zu kompensieren.

„Falsches“ Erstarren tritt ein, wenn ein schnelles Inlösunggehen von Halbhydrat und eine geringe Reaktivität des  $C_3A$  zu einem Überangebot von Sulfat in der Lösung führt. Aus dieser mit Gips übersättigten Lösung scheiden sich langprismatische Gipskristalle ab, die zu dem „falschen“ Erstarren der Paste führen. Dieses Erstarren kann im Gegensatz zum frühen Ansteifen durch intensives Mischen kompensiert werden, wodurch vermutlich die langprismatischen Gipskristalle zerstört werden.

#### **2.4 Wirkungsweise von Fließmitteln**

Fließmittel werden Mörteln und Betonen zugesetzt um ihre Fließfähigkeit zu erhöhen oder um eine gute Verarbeitbarkeit bei teilweise drastisch reduzierten Wassergehalten zu erreichen. Der Einsatz von Fließmitteln führt daher entweder zu sehr fließfähigen bis selbstverlaufenden Systemen oder zu sehr dichten Betonen bzw. mit äußerst hohen Festigkeiten. Neue Entwicklungen wie selbstverdichtender Beton (engl. SCC = Self Compacting Concrete), der durch eine zusätzliche Optimierung der Zuschlag-Mehlkorn-Sieblinie beide Vorzüge quasi vereint, wären ohne den Einsatz von modernen Fließmitteln nicht denkbar.

In verschiedenen Forschungsarbeiten wurde die Wirkungsweise von Fließmitteln untersucht. Spanka [8] führte sie auf eine Verringerung der Oberflächenspannung des Zugabewassers und die Anlagerung von Zusatzmittelmolekülen an die Oberfläche der Zementpartikel zurück. Durch die Anlagerung der Zusatzmittelmoleküle wird die Oberflächenladung des Zements verändert und es kommt zu elektrostatischen Abstoßungskräften, welche die Neigung der Zementpartikel zur Agglomeration verringern.

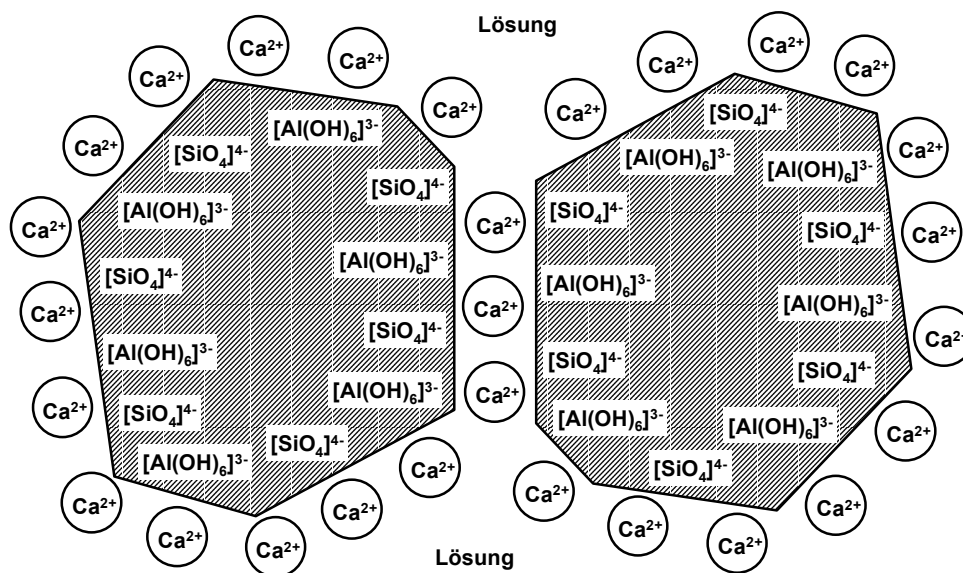
Allgemein akzeptierte Ansicht ist, das die Fließmittelmoleküle rasch an der Oberfläche der Zementpartikel adsorbiert werden und dort zum einen die weitere Hydratation beeinflussen und zum anderen für eine Abstoßung der Zementpartikel sorgen, was zur Dispergierung führt. Durch die Dispergierung der Partikel wird die Flockenstruktur der Zementpartikel aufgelöst und darin gebundenes Wasser freigesetzt, so dass es wieder zur Fließfähigkeit beitragen kann.

Weit verbreitete Fließmittel sind Ligninsulfonate, Naphthalinsulfonate und Melaminsulfonate. In letzter Zeit gewinnen auch Fließmittel auf der Basis von

Polycarboxylaten immer mehr an Bedeutung. Ihre hohe verflüssigende Wirkung ist besonders für die Herstellung von SCC von Bedeutung.

### 2.4.1 Wechselwirkungen zwischen den Zementpartikeln

Zementpartikel sollten aufgrund der Anfangshydrolyse von Silikaten und Aluminaten eine gleichartige, negative Oberflächenladung und daher keine Neigung zur Agglomeration zeigen. Diese negativen Oberflächenladungen nehmen jedoch bereits während der Anfangshydrolyse durch Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ab, und werden sogar positiv. Dies führt zu einer Verringerung der elektro-chemischen Doppelschicht und damit zu einer Erhöhung der interpartikulären Anziehungskräfte. Infolgedessen ziehen sich die Partikel gegenseitig an und es entsteht eine Flockenstruktur [2].



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung der Agglomeration von Zementpartikeln durch die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus der Lösung.

Grundsätzlich kommen drei Arten anziehender und abstoßender Wechselwirkungen zwischen Zementpartikeln in Betracht: Die Van-der-Waals Kraft, die elektrostatische Kraft und die sterische Hinderung.

Die Van-der-Waals Kraft ist eine Dipol-Wechselwirkung und tritt auf, wenn sich zwei polare oder leicht polarisierbare Moleküle oder Partikel nahe kommen. Im Unterschied zu der elektrostatischen Kraft setzt die Van-der-Waals Kraft keine permanente Oberflächenladung der Partikel voraus. Im Fall von polaren Molekülen oder Partikeln erfolgt eine Ausrichtung, so dass entgegengesetzt geladene Regionen der Partikel bzw.

Moleküle zueinander zeigen. Im Fall von ungeladenen, aber leicht polarisierbaren Partikeln oder Molekülen, kommt es bei einer Annäherung zu einer Polarisierung der Teilchen. Hierbei werden die Ladungen innerhalb der Teilchen so verschoben, dass entgegengesetzte Ladungen auf den Partikeln zueinander zeigen. Die Teilchen schaffen sich ihre Polarisierung selbst, man bezeichnet solche Teilchen daher auch als induzierte Dipole.

Die Van-der-Waals Kraft ist vergleichsweise niedrig und nimmt mit  $r^6$  ab, wobei  $r$  der Abstand der Teilchen ist:

$$V \sim -1 / r^6 \quad V - \text{potentielle Energie} \quad (17.)$$

Sie wirkt daher nur bis in Abstände von 1 nm und spielt für die Wechselwirkung der Zementpartikel keine Rolle.

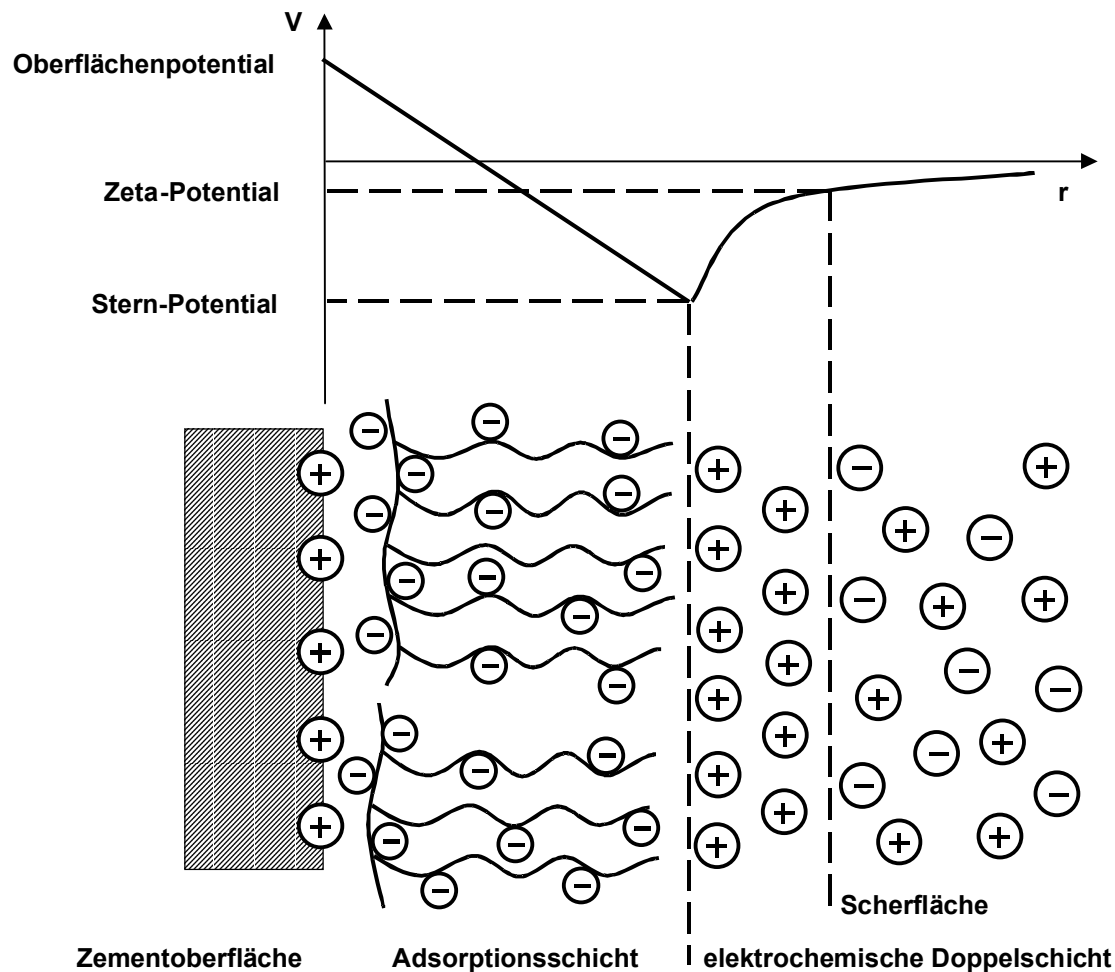
Die elektrostatische Kraft beruht auf den statischen Oberflächenladungen der Zementpartikel. Sie wirkt bei gleichartig geladenen Partikeln abstoßend und bei verschieden geladenen Partikeln anziehend. Für zwei Partikel ist die elektrostatische Kraft proportional zu der Ladung der Partikel ( $q_1, q_2$ ) und ihrem Abstand  $r$ :

$$F \sim (q_1 \cdot q_2) / r^2 \quad F - \text{elektrostatische Kraft} \quad (18.)$$

Das elektrostatische Potential ist demnach:

$$V = - \int_{\infty}^R F dr \sim -(q_1 \cdot q_2) / r \quad V - \text{elektrostatisches Potential} \quad (19.)$$

Das elektrostatische Oberflächenpotential ist allerdings aufgrund der elektrochemischen Doppelschicht um die Partikel experimentell nicht direkt zugänglich. Als Maß für das Oberflächenpotential wird daher meist das Zeta-Potential benutzt. Das Zeta-Potential stellt das elektrische Potential an der Scherfläche zwischen den fest an der Stern-Schicht sitzenden Ionen und der Lösung dar (vergleiche Abbildung 22).

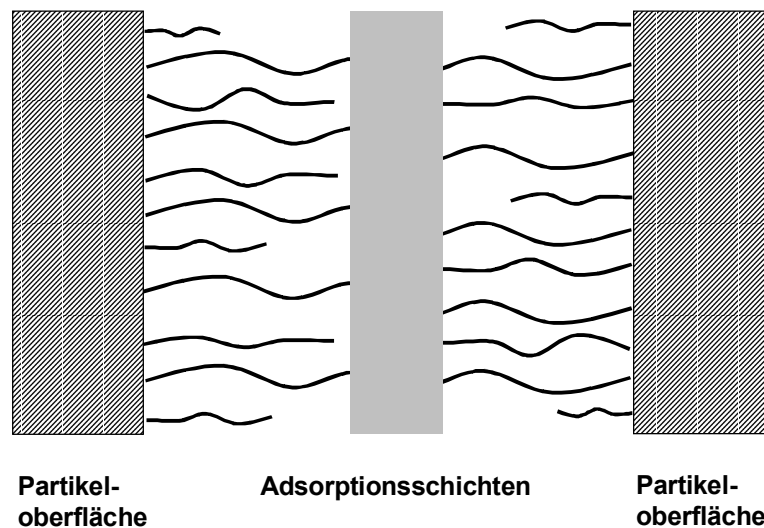


**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche eines Zementpartikels mit einer Adsorptionsschicht von Zusatzmittelmolekülen.

Die sterische Hinderung entsteht durch den osmotischen Druck der durch die lokale Zunahme der Moleküldichte erzeugt wird, wenn sich die Adsorptionsschichten der Zusatzmittelmoleküle überschneiden. Sie wird verursacht von langen, verzweigten Seitenketten der Moleküle die an der Oberfläche der Zementpartikel adsorbiert sind.

Da die Abstoßungskraft erst bei Überlappung der Adsorptionsschichten stark ansteigt, ist ihr abstoßendes Potential auf die unmittelbare Umgebung der Zementpartikel begrenzt. Dort sorgt sie jedoch für eine starke Abstoßung der Zementpartikel (vergl. Abbildung 23).

Im Unterschied zur elektrostatischen Abstoßung nimmt die sterische Hinderung nicht mit der Elektrolytkonzentration ab, was besonders in zementösen Systemen von Bedeutung ist, da hier die Elektrolytkonzentration naturgemäß hoch ist.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der Überlappung zweier Adsorptionsschichten.  
Im Bereich der Überlappung steigt der osmotische Druck stark an.

Die auf die Zementpartikel wirkenden Kräfte setzen sich somit grundsätzlich aus anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zusammen.

Die wirkenden Kräfte, namentlich Van-der-Waals Kraft, elektrostatische Kraft und sterische Hinderung, haben unterschiedlich großen Einfluss auf die Wechselwirkung und bilden als Summe die interpartikuläre Anziehungs- bzw. Abstoßungskraft.

$$F = F_V + F_{el} + F_{st} \quad (20.)$$

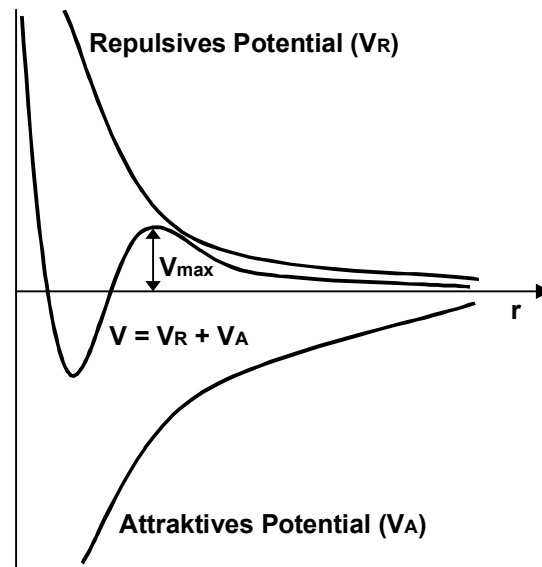
mit:  $F_V$  – Van-der-Waals Kraft

$F_{el}$  – elektrostatische Kraft

$F_{st}$  – sterische Hinderung

Die Van-der-Waals Kraft ist eine rein anziehende Kraft und wirkt nur auf geringe Entfernungen. Die sterische Hinderung ist eine rein abstoßende Kraft und wirkt ebenfalls nur wenn sich die Partikel sehr nahe kommen. Die Richtung der elektrostatischen Kraft ist abhängig von den Ladungsverhältnissen auf der Oberfläche der Zementpartikel, sie kann anziehend oder abstoßend sein. So bildet sich laut Taylor [2] unmittelbar nach der Anfangshydrolyse eine Adsorptionsschicht von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf der Oberfläche der Zementpartikel, der zur Agglomeration der an sich negativ geladenen Zementpartikel führt. Fließmittel auf der Basis von Sulfonaten sollen dagegen – die genaue Wirkungsweise wird später diskutiert – die Oberflächenladung der Zementpartikel so verändern, dass eine elektrostatische Abstoßung eintritt.

Die Kraft zwischen den Zementpartikeln hängt weiterhin von ihrem Abstand zueinander ab. Während die sterische Hinderung in der Regel erst bei geringen Abständen stark zunimmt, nimmt das elektrostatische Potential mit  $1/r$  (die elektrostatische Kraft mit  $1/r^2$ ) ab. Die Summe der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen führt daher zu einem Potentialgefälle mit Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Partikeln:



**Abbildung 24:** Verhältnis zwischen dem Abstand und dem interpartikulären Potential von Zementpartikeln.

Uchikawa [15] untersuchte die Wechselwirkungen der Zementpartikel anhand des Zeta-Potentials und anhand von Kraftmessungen mit Hilfe eines Kraftfeldmikroskops. Die Zeta-Potentiale rechnete er anschließend mit Hilfe einer Näherung in Kräfte um und verglich den Beitrag von elektrostatischer Abstoßung und sterischer Hinderung zur abstoßenden Wechselwirkung für verschiedene Typen von Fließmitteln.

Als Ergebnis zeigte sich, dass in reinem Wasser nur geringe Abstoßungskräfte von max. 2 nN mit einer Reichweite von nur 10 nm auftreten. Zur Verhinderung einer Koagulation ist nach Uchikawa jedoch eine Mindestbarriere ( $V_{\max}$ ) von -15 mV bzw. 10 nN in einem Abstand von 1 nm nötig.

Die Anteile von elektrostatischer Abstoßung und sterischer Hinderung an den Abstoßungskräften sind je nach Typ des Fließmittels sehr unterschiedlich. Bei dem FM auf Basis von Polycarboxylaten dominiert meist die sterische Hinderung, während die elektrostatische Abstoßung nahezu keinen Beitrag leistet, auch sind hier die Abstoßungskräfte mit über 200 nN in einem Abstand von 1 nm und einer Reichweite von 400 nm sehr hoch [15]. Bei den Fließmitteln auf Basis von Naphthalinsulfonat und

Maleinsäure dominiert die elektrostatische Abstoßung, wobei die sterische Hinderung bis zu einer Entfernung von 100 nm einen gewissen Beitrag leistet. Die Höhe der Abstoßungskräfte beträgt bei beiden Fließmitteltypen etwa 100 nN in 1 nm Entfernung und reicht bis etwa 200 nm, wobei Höhe und Reichweite von dem FM auf Maleinsäurebasis etwas geringer sind.

#### **2.4.2 Mechanismen der Zement-Fließmittel Wechselwirkung**

In der Literatur [8, 9, 16, 17, 18, 19, 20] wird oft die Adsorption der Fließmittelmoleküle an der Oberfläche der Zementpartikel als Ursache der verflüssigenden Wirkung beschrieben. Polycarboxylate sorgen dort für sterische Abstoßungskräfte und Sulfonate sollen so die Oberflächenladung der Zementpartikel verändern und die Abstoßung bewirken. Weiterhin sollen durch eine selektive Adsorption an  $C_3A$  reaktive Zentren blockiert werden, was die Hydratation verzögert.

Sowohl Polycarboxylate, als auch Sulfonate werden demnach an der Oberfläche der Zementpartikel adsorbiert. Da sich die Fließmittel auf Sulfonat-Basis stark in ihrer Wirkungsweise – elektrostatische Abstoßung anstatt sterische Hinderung – von den Polycarboxylaten unterscheiden, muss bei diesen Fließmitteln auch ein unterschiedlicher Mechanismus der Zement-Fließmittel-Wechselwirkung vorliegen. Zudem deuten widersprüchliche Untersuchungsergebnisse zum Zusammenhang von Adsorptionsverhalten und Fließfähigkeit darauf hin, dass die Adsorption der Sulfonate nicht die alleinige Ursache für die elektrostatische Abstoßung ist. So beobachteten Hanehara und Yamada [16] eine durchgängige Abnahme der Fließfähigkeit mit zunehmender Adsorptionsrate bei Sulfonaten, während die Fließfähigkeit bei Polycarboxylaten mit steigender Adsorptionsrate durchgängig zunahm.

#### **2.4.3 Fließmittel auf Basis von Sulfonaten**

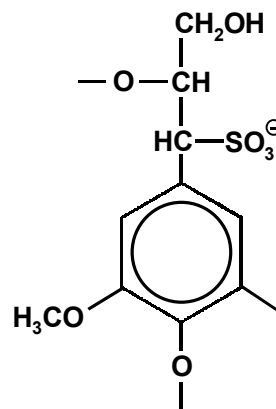
Polymere auf der Basis von Sulfonaten sind die zur Zeit gebräuchlichsten Verflüssiger und Fließmittel, auch wenn Fließmittel auf Polycarboxylat-Basis immer mehr Bedeutung erlangen.

### 2.4.3.1 Struktur und Eigenschaften von Sulfonaten

#### Ligninsulfonate

Verflüssiger basieren meist auf Na- oder Ca-Ligninsulfonaten. Diese Verflüssiger sind im Gegensatz zu Fließmitteln nur in der Lage den Wassergehalt der Mörtel bzw. Betone um ca. 5-15 M.-% zu senken. Die Erreichung einer größeren Wasserreduzierung wäre nur durch Zugabe sehr großer Mengen möglich, was zu einer starken Verzögerung der Hydratation und einem erheblichen Luftporeneintrag führt. Die Ligninsulfonate entstehen als Nebenprodukt der Papierherstellung durch die Degeneration von Ligninen. Aufgrund ihres Gehalts an Zuckern und organischen Säuren haben sie eine deutlich verzögernde Wirkung, die mit Beschleunigern ausgeglichen werden muss. Die Verarbeitbarkeit von Betonen bzw. Mörteln nimmt generell nach dem Mischen ab. Die Geschwindigkeit der Abnahme des Ausbreitmaßes (Rücksteifen) ist bei verflüssigten Betonen bzw. Mörteln in der Regel höher als bei unverflüssigten Betonen bzw. Mörteln.

Abbildung 25 zeigt ein Strukturelement von Ligninsulfonaten. Da es sich bei Ligninsulfonaten um Naturprodukte handelt, können die Strukturelemente und ihre Zusammensetzung stark variieren. Ihre mittlere Molmasse beträgt 500-50000 g/mol für Ligninsulfonate aus Nadelholz und 500-10000 g/mol für Ligninsulfonate aus Laubholz.



**Abbildung 25:** Beispiel für ein Strukturelement von Ligninsulfonaten nach [2].

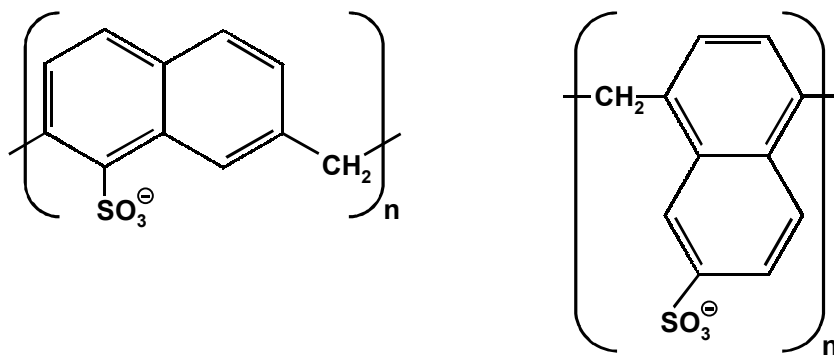
#### Naphthalinsulfonate

Polynaphthalinsulfonate (PNS) sind lineare anionische Polymere, die durch Kondensation von Naphthalinsulfonaten mit Formaldehyd entstehen. Ihr Polymerisationsgrad ist verhältnismäßig niedrig, die Moleküle bestehen aus nur ca. 10 Monomeren und haben eine mittlere Molmasse von ca. 1500 g/mol. Durch die regelmäßige Folge von



Sulfonsäuregruppen besitzen sie eine Vielzahl polarer Regionen, die gleichmäßig über das Molekül verteilt sind. Durch die Verteilung der polaren Gruppen wird eine Micellenbildung verhindert und der Luftporeneintrag reduziert.

Als Fließmittel werden meist die Ca- oder Na-Salze der Polynaphthalinsulfonate eingesetzt. Je nach Position der Sulfonsäuregruppe unterscheidet man zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonat. Bei der Polymerisation entstehen entweder Polymere mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -Naphthalinsulfonat oder Copolymere mit beiden Sulfonaten, wenn als Monomer ein Gemisch beider eingesetzt wird. Über Unterschiede in der Wirksamkeit ist jedoch aus der Literatur nichts bekannt. Abbildung 26 zeigt die Strukturelemente der Polynaphthalinsulfonate.



**Abbildung 26:** Strukturelemente der Polynaphthalinsulfonate, aus  $\alpha$ -Naphthalinsulfonat (links) und  $\beta$ -Naphthalinsulfonat (rechts).

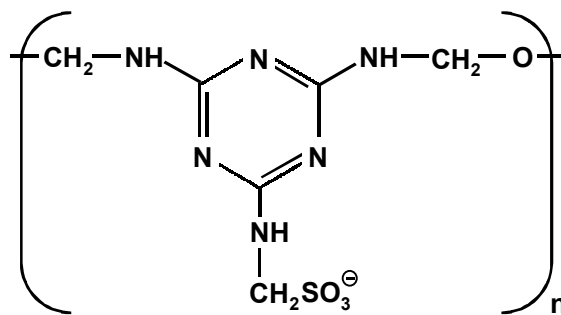
Polynaphthalinsulfonate erlauben im Unterschied zu Ligninsulfonaten eine Wasserreduzierung von bis zu ca. 40 M.-%. Die höhere Wasserreduzierung basiert auf der Tatsache, dass sie in höheren Konzentrationen eingesetzt werden können ohne die Hydratation außergewöhnlich zu verzögern oder den Luftporeneintrag stark zu erhöhen.

Grundsätzlich verursachen Fließmittel jedoch die gleichen Effekte wie Verflüssiger, sie verzögern die Hydratation, erhöhen den Luftporeneintrag und erhöhen die Abnahme des Ausbreitmaßes nach dem Mischen. Bei allen Fließmitteln ist es daher notwendig zusätzlich einen Entschäumer zuzusetzen. Eine große Anzahl polarer Gruppen im Molekül soll den Luftporeneintrag jedoch reduzieren. Erklärt wird dies mit dem Fehlen hydrophober Regionen durch die regelmäßig vorhandenen polaren Gruppen. Die Ursache der geringeren Verzögerung der Hydratation im Vergleich zu Ligninsulfonaten beruht auf verbesserten Herstellungsverfahren und geringeren Verunreinigungen durch Zucker und organische Säuren.

### Melaminsulfonate

Ähnlich wie Polynaphthalinsulfonate sind die Polymelaminsulfonate (PMS) lineare anionische Polymere, die durch Kondensation von Melaminsulfonat mit Formaldehyd hergestellt werden. Sie besitzen ebenfalls eine Vielzahl polarer Gruppen, die gleichmäßig über das Molekül verteilt sind. Die Polymelaminsulfonate werden meist als Ca- oder Na-Salze verwendet.

Im Unterschied zu den Polynaphthalinsulfonaten besitzen sie einen deutlich höheren Polymerisationsgrad. Ihre mittlere Molmasse beträgt ca. 30000 g/mol.



**Abbildung 27:** Das Strukturelement von Polymelaminsulfonaten (PMS).

#### 2.4.3.2 Adsorptionsverhalten von Sulfonaten

Chiocchio und Paolini [17] untersuchten den Einfluss des Zugabezeitpunkts von Fließmitteln auf Sulfonat-Basis auf die Verarbeitbarkeit von Zementleim in Abhängigkeit von der Mischdauer mit Hilfe des Minislump-Tests. Bei den Fließmitteln handelte es sich um sulfoniertes Naphthalin-Formaldehyd-Kondensat und um ein sulfoniertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat. Sie kamen zu dem Schluss, dass die maximale Fließfähigkeit bei diesen Fließmittel durch eine Zugabe um ca. 2 min nach Mischbeginn erreicht wird. Der Einfluss des Zugabezeitpunkts auf die Fließfähigkeit sei darüber hinaus bei frischen Pasten geringer und nehme mit zunehmendem Alter der Paste während des Mischens zu. Zur Ermittlung der Ursachen dieses Verhaltens untersuchten sie die Adsorptionsraten der Fließmittel für verschiedene Zugabezeiten.

Die Adsorption von Sulfonaten an dem Zement findet demnach in den ersten 5 min nach der Zugabe statt, danach tritt sehr schnell eine Sättigung ein. Bei verzögerter Zugabe der Fließmittel nimmt die Menge an adsorbiertem Fließmittel mit der Zugabezeit ab, wobei sich bei Zugabezeiten über 2 min ein konstanter Wert einstellt. Die niedrigere Adsorptionsrate bei verzögerter Zugabe kann laut Chiocchio und Paolini auf mehrere Arten erklärt werden.

Zum einen könnten bei sofortiger Zugabe die adsorbierten Fließmittelmoleküle durch Hydratationsprodukte überlagert werden, was wieder Platz für neue Fließmittelmoleküle schafft. Zum anderen könnten die niedrigeren Adsorptionsraten auf eine Veränderung der elektrischen Ladungsverhältnisse zurückgehen. Die geringere Fließfähigkeit bei sofortiger Zugabe des Fließmittels erklären Chiocchio und Paolini mit einer Überlagerung der Fließmittelmoleküle durch frühe Hydratationsprodukte. In jedem Fall bestätigen ihre Ergebnisse die Beobachtung von Hanehara [16], nach denen die Fließfähigkeit mit steigender Adsorptionsrate abnimmt.

Untersuchungen von Uchikawa und Hanehara [18] zeigten anhand der Dicke der Adsorptionsschicht eine bevorzugte Adsorption der Sulfonate an den reaktiven Phasen der Zementpartikel. Demnach werden die Fließmittel bevorzugt an CaO und C<sub>3</sub>A adsorbiert. Dies würde die schnelle Adsorption in den ersten 5 min erklären und die Abnahme der Adsorption bei verzögerter Zugabe, wenn große Teile des C<sub>3</sub>A bereits hydratisiert sind.

Auch Uchikawa und Hanehara stellten fest, dass die Anfangsviskosität nicht von der Adsorptionsrate abhängt, bemerkten allerdings, dass Adsorptionsrate und die Abnahme der Fließfähigkeit umgekehrt proportional zueinander sind.

Kazirukanjo [19] untersuchte das Adsorptionsverhalten von sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten und sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Kondensaten an C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF in Wasser und Dimethylsulfoxid (DMSO). Er stellte fest, dass die Fließmittel hauptsächlich an den Hydratationsprodukten von C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF weniger an oder gar nicht von C<sub>3</sub>A bzw. C<sub>4</sub>AF selbst adsorbiert werden. Dies würde bedeuten, dass es erst zu einer Adsorption von Fließmitteln kommen kann, wenn sich Hydrate des C<sub>3</sub>A bzw. C<sub>4</sub>AF gebildet haben.

Wahrscheinlicher ist, dass es bei der Adsorption in Wasser zu einer Überlagerung der Fließmittelmoleküle durch frühe Hydratationsprodukte kommt, was wieder Platz für neue Fließmittelmoleküle schafft und zu den höheren Adsorptionsraten führt.

### 2.4.3.3 Einfluss auf den Hydratationsverlauf

Der Hydratationsgrad der Zementpasten ohne Fließmittel steigt laut Chiocchio und Paolini [17] in den ersten 2 min der Hydratation steil an, stagniert jedoch nach 5 min und bleibt bis zum Ende der Induktionsperiode annähernd konstant. Bei Zugabe der Fließmittel mit dem Zugabewasser wird die Hydratation in den ersten 2 min leicht verzögert. Nach 5 min verläuft die Hydratation bei sofortiger Zugabe jedoch deutlich schneller ab und der

Hydratationsgrad liegt nach 20 min um ca. 30% höher als im unverflüssigten Zementleim. Nach diesen 20 min setzt ebenfalls eine Stagnation bis zum Ende der Induktionsperiode ein. Bei verzögerter Zugabe der Fließmittel entspricht die Entwicklung des Hydratationsgrads wieder dem unverflüssigten Zementleim. Hieraus lässt sich schließen, dass eine frühe Zugabe der Fließmittel die Reaktionen nach der Anfangshydrolyse durch die Dispergierung in den ersten 2 min beschleunigt und so den Verlauf der Hydratation verändert. Die Verzögerung in den ersten 2 min lässt sich mit der Adsorption der Fließmittelmoleküle an der Oberfläche der Zementpartikel und der Blockierung reaktiver Zentren erklären.

Interessanterweise hat der höhere Hydratationsgrad nach 20 min, nach den Untersuchungen von Chiochio und Paolini, jedoch keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung der hydratisierten Zementpartikel.

#### **2.4.3.4 Einfluss auf die Zusammensetzung der Lösung**

Sulfonate beeinflussen die Zusammensetzung der Lösung auf zweierlei Arten. Zum einen stellen sie Salze der Sulfonsäure dar und bringen somit das jeweilige Gegenionen, meist Natrium oder Calcium in die Lösung ein. Durch den Herstellungsprozess (Sulfonierung in konz. Schwefelsäure) tragen sie je nach Reinheitsgrad eine mehr oder minder große Salzfracht. Zum anderen verändern sie durch die Dispergierung das Lösungsverhalten der an der Zementhydratation beteiligten Salze.

Wertvolle Erkenntnisse zum Einfluss auf das Lösungsverhalten der Calciumsulfate und zur damit verbundenen Beeinflussung des Ansteifens liefern Veröffentlichungen zur Untersuchung der Inkompatibilität von Sulfonaten mit einigen Zementen. Als Inkompatibilität versteht man hierbei das Auftreten von falschen Erstarren oder schnellem Ansteifen der Zementpasten, das durch den Zusatz von Fließmittel verursacht wird. Eine genaue Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Sulfatangebot und der Art des Erstarrens bietet Locher in [10, 14].

Costa [20] untersuchte den Einfluss von Naphthalinsulfonaten auf den Zusammenhang zwischen Erstarren und der Art des zugesetzten Erstarrungsreglers. Hierzu untersuchte er den Einfluss von Ca- und Na-Naphthalinsulfonaten auf die Löslichkeit verschiedener Erstarrungsregler in einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. Dabei kamen drei Erstarrungsregler zum Einsatz: Ein Gemisch von Gips/Anhydrit, ein Gemisch von Halbhydrat/Anhydrit und reiner Anhydrit.

Ohne Zusatzmittel zeigt die Lösung bei Verwendung eines Gemischs aus Gips/Anhydrit einen geringen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt von ca. 1 g/l, der in den ersten 30 min konstant bleibt. Dies lässt sich damit erklären, dass sowohl Gips, als auch Anhydrit eine geringe Löslichkeit besitzen. Die Zugabe von Na-Naphthalinsulfonat erhöht den  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt der Lösung auf ca. 3 g/l, wohingegen der Zusatz von Ca-Naphthalinsulfonat keinen Einfluss auf den  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt der Lösung hat. Erklären lässt sich dies durch die höhere Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und den Austausch von Na gegen Ca im Na-Naphthalinsulfonat.

In der Praxis wird dem Zementklinker zwar häufig ein Gemisch aus Gips/Anhydrit als Erstarrungsregler zugesetzt, bei den Temperaturen der Zementmahlung entwässert der Gips jedoch größtenteils zu Halbhydrat. Daher liegt im Zement hauptsächlich ein Gemisch aus Halbhydrat und Anhydrit vor.

Bei einem Gemisch aus Halbhydrat/Anhydrit fand Costa aufgrund der höheren Löslichkeit von Halbhydrat höhere  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen von ca. 6 g/l, die in den ersten 5 min auf ca. 3 g/l und später auf 2 g/l abnahmen. Erklärt wird dies mit einem schnellen Inlösungsgehen von Halbhydrat und einer gleichzeitigen Bildung von Gips, was zunächst zu einer Übersättigung der Lösung führt, bis das  $\text{CaSO}_4$  Gipskristalle bildet. Durch Zugabe von Na-Naphthalinsulfonat ändert sich dieser Ablauf nicht, die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration wird jedoch aus den bei Gips/Anhydrit beschriebenen Gründen um 2-3 g/l erhöht. Die Zugabe von Ca-Naphthalinsulfonat scheint dagegen im Rahmen der Messgenauigkeit zu keiner Veränderung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration zu führen.

Die Verwendung von reinem Anhydrit führt aufgrund seiner geringen Löslichkeit zu mit Gips/Anhydrit vergleichbaren Ergebnissen – mit der Ausnahme, dass auch Na-Naphthalinsulfonat keine Veränderung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration bewirkt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Inkompatibilitäten, die zu falschem Erstarren führen, vermutlich auf eine Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit von Halbhydrat durch Na-Naphthalinsulfonat zurückzuführen sind. Zusätzlich können die Naphthalinsulfonate durch Blockierung reaktiver Zentren die Reaktion des  $\text{C}_3\text{A}$  hemmen, so dass ein weiterer Überschuss an Sulfat entsteht.

Laut Hanehara [16] senken Fließmittel auf der Basis von Sulfonaten die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung erheblich. Die Ursache hierfür sind die vielen Sulfonsäuregruppen, die in der Lage sind  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu binden.

Belegt wird dies auch durch Untersuchungen von Spanka [8], der den Scherwiderstand von Quarzmehlsuspensionen untersuchte. Die Quarzpartikel besitzen in wässriger Suspension

ein negatives Oberflächenpotential und stoßen sich daher gegenseitig ab. Diese Suspensionen weisen in reinem Zustand keine Fließgrenze und einen niedrigen Scherwiderstand auf. Setzt man ihnen jedoch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zu, erhöht sich der Scherwiderstand und sie zeigen eine Fließgrenze. Durch verflüssigende Zusatzmittel, wie Sulfonate, können der Scherwiderstand und die Fließgrenze jedoch wieder auf den Ausgangswert ohne  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zurück gesetzt werden.

#### **2.4.3.5 Zusammenfassung der Sulfonat-Zement-Wechselwirkung**

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wirksamkeit der Fließmittel auf Sulfonat-Basis nicht allein auf einer Adsorption an der Oberfläche der Zementpartikel beruht – hierfür sprechen gegenläufige Trends in den zitierten Veröffentlichungen. Für das Auftreten einer Adsorptionsschicht spricht allerdings das Auftreten einer geringen sterischen Hinderung, wie sie von Uchikawa [15] bei Sulfonaten beobachtet wurde.

Die elektrostatische Abstoßung der Zementpartikel bei Verwendung von Sulfonaten wird vielmehr durch zwei Effekte hervorgerufen:

- Adsorption der Fließmittel an der Oberfläche der Zementpartikel und Kompensation der durch die ebenfalls angelagerten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen hervorgerufenen positiven Oberflächenladung.
- Senkung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration durch Salzbildung mit den Sulfonsäuregruppen und damit Reduzierung der Calciumadsorption an der Oberfläche der Zementpartikel.

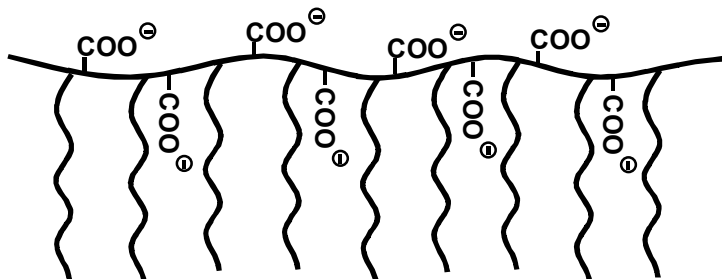
#### **2.4.4 Fließmittel auf Basis von Polycarboxylaten**

In letzter Zeit gewinnen Fließmittel auf der Basis von Polycarboxylaten immer mehr an Bedeutung. Ihre hohe verflüssigende Wirkung ist besonders für die Herstellung von SCC wichtig. Eine Besonderheit der Polycarboxylate gegenüber den üblichen Fließmitteln ist, dass ihre chemische Struktur vielfältig variiert werden kann, da sie aus mehreren Komponenten copolymerisiert werden. Auf den Einfluss der chemischen Struktur wird im folgenden detailliert eingegangen.

##### **2.4.4.1 Die Struktur von Polycarboxylaten**

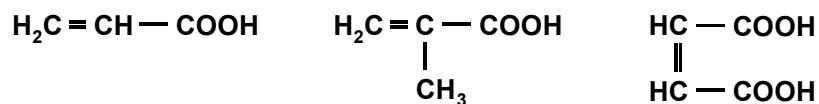
Polycarboxylate sind anionische Polymere, die durch Polymerisation von ungesättigten Carbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure entstehen. Durch ganze oder teilweise Veresterung der Carboxylgruppen entsteht ein verzweigtes Polymer.

Diese Struktur der Polymere, mit einer Hauptkette und vielen aliphatischen Seitenketten, erinnert dem Aussehen nach an einen Kamm, weshalb Polymere dieses Typs auch als Kammpolymere bezeichnet werden. Abbildung 28 zeigt den schematischen Aufbau der Polycarboxylate mit teilweise unveresterten Carboxylgruppen.



**Abbildung 28:** Schematischer Aufbau der Polycarboxylate aus einer langen Hauptkette mit teilweise unveresterten Carboxylgruppen und vielen Seitenketten.

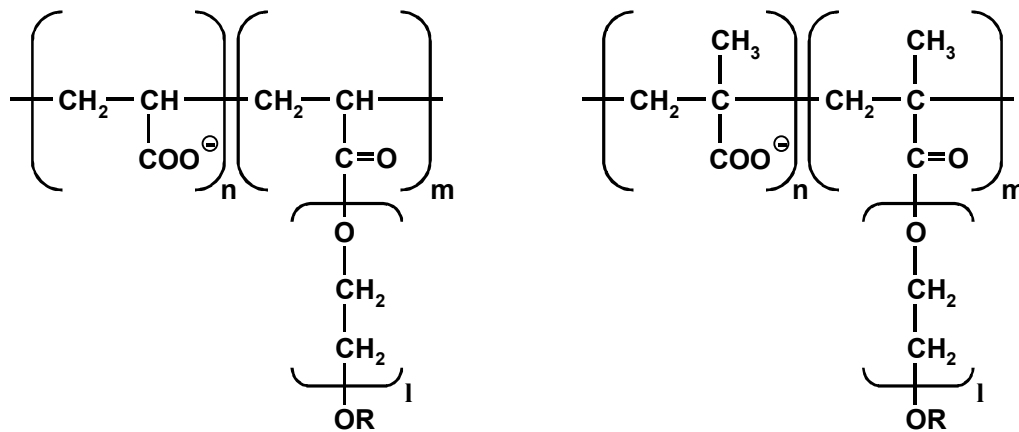
Die Bausteine der Hauptkette sind die Carbonsäuren. Durch Copolymerisation verschiedener ungesättigter Carbonsäuren oder Copolymerisation mit Olefinen können unterschiedliche Typen von Polycarboxylaten hergestellt werden.



**Abbildung 29:** Typische Bausteine der Polycarboxylate: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure (v. l. n. r.).

Für den Aufbau der Seitenkette kommen viele verschiedene Verbindungen in Frage, u. a. Alkohole, Diole und Hydroxycarbonsäuren, die je nach Typ und Reaktionsbedingungen unterschiedlich lange Seitenketten bilden können. Die modernsten Fließmittel sind die Polycarboxylatether. Im Fall der Polycarboxylatether bestehen die Seitenketten aus Polyethern, die man auch als Polyethylenoxid bezeichnen kann.

Bei Verwendung von Acrylsäure oder Methacrylsäure als Monomer besteht die Hauptkette der Polycarboxylate aus den Monomeren der Carbonsäuren, die ganz oder teilweise verestert sind. Alternativ können die Acrylsäuren auch mit Olefinen, wie z. B. Styrol copolymerisiert werden. Abbildung 30 zeigt den prinzipiellen Aufbau von Polycarboxylatethern mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure als Monomer.



**Abbildung 30:** Aufbau von Polycarboxylatethern auf der Basis von Acrylsäure (rechts) bzw. Methacrylsäure (links).

Der Länge der Hauptkette kann durch die Bedingungen der Polymerisation in weiten Bereichen variiert werden, sie liegt üblicherweise bei 50 bis 300 Monomeren. Die Anzahl  $m$  und  $n$  der Monomere kann unterschiedlich sein und auch innerhalb des Polymers variieren, d. h. die Zahl aufeinanderfolgender veresterter und nicht veresterter Carboxylgruppen ist nicht konstant. Auf der Länge des Polymers hingegen sind die polaren und weniger polaren Gruppen jedoch mehr oder weniger regelmäßig verteilt.

Die Länge der Seitenkette hängt bei den Polycarboxylatethern vom Polymerisationsgrad des Ethylenoxids ab. Dieser kann beim Design der Fließmittel über weite Bereiche variiert werden und liegt in der Regel bei 5 bis 50 Ethylenoxidgruppen. Bei anderen Polycarboxylaten hängt die Länge der Seitenkette von den zur Veresterung verwendeten Substanzen, bzw. den copolymerisierten Olefinen ab.

Die Chemie der Polycarboxylate ist sehr vielfältig und lässt viele Variationen zu. Die mittlere Molmasse, der in der Literatur aufgeführten Polycarboxylate, variiert daher stark und wird zwischen 10.000 g/mol und 100.000 g/mol angegeben.

Die räumliche Ausdehnung der Polycarboxylate hängt wesentlich von dem verwendeten Medium ab. In polaren Medien wie Wasser kommt es pH-abhängig zu einer Dissoziation der Carboxylgruppen und damit zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen diesen. Es kann daher davon ausgegangen werden dass die Hauptkette der Polycarboxylate in wässriger Lösung mit  $\text{pH} > 7$  weitgehend gestreckt vorliegt. Nimmt man den Abstand der C-C-Bindung mit 0,154 nm an und berücksichtigt den Tetraederwinkel des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffs von  $109,28^\circ$ , ergibt sich ein Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffatome von 0,126 nm in Richtung der Längsachse. Bei einem Polymerisationsgrad von 50 bzw. 300



Monomeren der Acryl- oder Methacrylsäure ergibt sich hieraus eine maximale Länge von 13 bzw. 76 nm.

Die Seitenketten der Polycarboxylatether sind deutlich kürzer als die Hauptkette. Legt man die selbe Abschätzung wie bei der Hauptkette zugrunde, ergeben sich für die Seitenketten Längen von 2 bzw. 19 nm bei einem Polymerisationsgrad von 5 bzw. 50 Ethylenoxidgruppen.

#### **2.4.4.2 Der Einfluss der Struktur der Polycarboxylaten auf deren Eigenschaften wie Fließfähigkeit, Adsorptionsverhalten, Verzögerung**

Wie in 2.4.1 bereits erwähnt beruht die dispergierende Wirkung der Polycarboxylate auf einer Adsorption der Fließmittelmoleküle an der Oberfläche der Zementpartikel und dem Auftreten sterischer Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Fließmittelmolekülen [15]. Die Adsorption an der Oberfläche der Zementpartikel erfolgt sehr wahrscheinlich über unveresterte Carboxylatgruppen [21]. Es wird angenommen, dass die Dispergierung der Zementpartikel auf die sterische Hinderung durch die langen Seitenketten zurückgeht [22].

##### *Fließfähigkeit*

Die räumliche Struktur der Polycarboxylate spielt demnach – im Unterschied zu den Naphthalinsulfonaten - eine entscheidende Rolle in bezug auf deren verflüssigende Wirkung. Untersuchungen von Yamada [23] zeigen, dass längere Seitenketten generell zu einer höheren Fließfähigkeit, niedrigeren Viskosität und niedrigeren Fließgrenzen führen. Der Effekt ist ausgeprägter bei niedrigen w/z-Werten. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass Yamada bei der Synthese von Polycarboxylatethern mit längeren Seitenketten (Polymerisationsgrad von Ethylenoxid = 40) einen höheren Anteil von Monomeren im Produktgemisch fand. Dies deutet darauf hin, dass es schwieriger ist Polycarboxylatether mit längeren Seitenketten herzustellen.

Die zunehmende Länge der Hauptkette hat nach Yamada einen negativen Effekt auf die Fließfähigkeit, auch hier ist der Effekt bei niedrigen w/z-Werten ausgeprägter. Das Polycarboxylat mit der längsten Hauptkette zeigte allerdings eine höhere Fließfähigkeit. Da Yamada die Methacrylsäure jedoch mit Methallylsulfonat copolymerisierte, trägt dieses Polymer auch einen höheren Anteil an Sulfonatgruppen. Yamada führt daher die höhere Fließfähigkeit nicht auf die Kettenlänge, sondern auf eine Verstärkung der Dispergierung durch die Sulfonatgruppen zurück.

### *Adsorptionsverhalten*

Wie allgemein angenommen wird, wirken Polycarboxylate erst nach Adsorption an der Zementoberfläche dispergierend. Diese Ansicht beruht auf der Modellvorstellung der sterischen Hinderung durch die Seitenketten des Polymers und wird durch eindeutige Zusammenhänge zwischen Adsorptionsrate und Fließfähigkeit gestützt.

Der Einfluss der Struktur auf das Adsorptionsverhalten und die Fließfähigkeit verhält sich gegenläufig. So zeigen Polycarboxylate mit kürzeren Seitenketten und längeren Hauptketten höhere Adsorptionsraten. Eine mögliche Erklärung beruht auf der Annahme, dass die Adsorption über die unveresterten Carboxylatgruppen, deren Anzahl mit steigender Hauptkettenlänge zunimmt, erfolgt. Zusätzlich könnte die sterische Hinderung der Seitenketten auch die Adsorption an den Zementpartikeln behindern.

Ein Vergleich der verflüssigenden Wirkung pro adsorbierter Fließmittelmenge zeigt demgegenüber, dass ein Polycarboxylat mit langen Seitenketten und einer mittleren Hauptkettenlänge die höchste relative verflüssigende Wirkung hat.

### *Verzögerung*

Polycarboxylate scheinen hauptsächlich den Beginn des Erstarrens zu verzögern [24]. Die Hydratation nach der Induktionsperiode wird von den Fließmitteln nicht beeinflusst [25]. Untersuchungen von Yamada [23] zeigten, dass die Erstarrungszeiten mit der Summe der Sulfonat- und Carboxylatkonzentration in der Lösung zunehmen. Die Zeitspanne zwischen Erstarrungsbeginn und -ende veränderte sich dagegen kaum. Längere Seitenketten verursachten geringere Verzögerungen im Vergleich zu kürzeren Seitenketten, während die Länge der Hauptkette die Erstarrungszeiten kaum beeinflusste.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass längere Seitenketten die Eigenschaften der Polycarboxylate positiv beeinflussen. Wegen ihres negativen Einflusses auf die Adsorptionsrate ist jedoch das Verhältnis der Längen von Längs-/Seitenketten entscheidend für die verflüssigende Wirkung.

Ebenso kann die Copolymerisation mit einem sulfonierten Olefin die verflüssigende Wirkung erhöhen, eventuell mit dem Nachteil einer weiter verzögerten Erstarrung.

Aufgrund der Vielzahl verschiedener Polycarboxylate mit unterschiedlichstem strukturellen Aufbau und verschiedenen funktionellen Gruppen dürfen die angeführten Ergebnisse jedoch nicht als allgemeingültig betrachtet werden. In diesem Zusammenhang muss weiterhin daraufhingewiesen werden, dass es bei der Vielzahl der erhältlichen Zementsorten auch zu vollkommen anderen Tendenzen kommen kann.

#### 2.4.4.3 Einflüsse auf die Wirksamkeit von Polycarboxylaten

Bei der Betrachtung der Strukturen der Polycarboxylate wurde die Hauptkette aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Carboxylatgruppen als weitgehend gestreckt angenommen. Diese Überlegung gilt jedoch nur in polaren Medien wie Wasser und unter der Voraussetzung niedriger Salzkonzentrationen. Mit zunehmender Ionenstärke der Lösung nimmt die elektrostatische Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Carboxylatgruppen ab und andere Effekte, wie Wasserstoffbrücken, gewinnen an Einfluss auf die Konformation des Moleküls.

In zahlreichen Fällen treten Inkompatibilitäten zwischen Polycarboxylaten und den verwendeten Zementen auf. Diese Inkompatibilitäten zeigen sich vor allem in einer hohen Abnahme des Ausbreitmaßes mit der Verarbeitungszeit (Rücksteifen) und in einer starken Neigung zum Entmischen (Bluten). Daneben kann es zu einer Beschleunigung des Erstarrens kommen. Die Ursachen für diese Inkompatibilitäten, die häufig auch bei scheinbar ähnlichen Zement auftreten bzw. nicht auftreten – selten auch beim Wechsel der Charge eines Zements – sind noch nicht geklärt. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass die Lösungsgleichgewichte, besonders des Sulfats eine entscheidende Rolle spielen. Das Rücksteifen z. B. kann durch den Zusatz von Alkalisulfat reduziert werden. In den skandinavischen Ländern werden dem Zement in Fertigbetonwerken daher stellenweise Alkalisulfate zugesetzt um die Verträglichkeit mit Polycarboxylaten zu erhöhen. Der Effekt ist eine Abnahme der Anfangsverflüssigung bei gleichzeitiger Reduzierung des Rücksteifens. Erklärt werden kann dies wie folgt: Mit zunehmendem Gehalt an Alkalisulfat steigt die Ionenstärke der Lösung an. Ohta und Uomoto [26] zeigten, dass Polycarboxylatmoleküle in salzreichen Lösungen schrumpfen. Nach Untersuchungen von Yamada schrumpft hierbei hauptsächlich die Hauptkette der Polycarboxylate, wogegen die Polyethylenoxid-Seitenketten unbeeinflusst bleiben. Dies deckt sich mit der Vorstellung von der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Carboxylatgruppen.

Yamada [27] untersuchte ebenfalls den Einfluss der Ionenstärke auf die Fließfähigkeit von verflüssigten Zementleimen. Er variierte die Ionenstärke sowohl durch Zusatz von NaCl, als auch von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es zeigte sich, dass es neben dem Schrumpfen der Polycarboxylate noch zu einer konkurrierenden Adsorption von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kommt. Untersuchungen der Adsorptionsrate bestätigen dies indem sie zeigten, dass NaCl die Adsorptionsrate nur geringfügig verringerte, während Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sie deutlich reduzierte – bei gleicher Ionenstärke.

Es ist wichtig, dass das Schrumpfen der Polycarboxylate allein von der Ionenstärke verursacht wird, es ist dabei egal welche Salze die Ionenstärke erhöhen. Der stärkere Rückgang der Fließfähigkeit durch Alkalisulfate beruht demnach auf einer konkurrierenden Adsorption von  $\text{SO}_4^{2-}$ . Durch die niedrigere Adsorptionsrate zu Anfang der Verarbeitungszeit besteht eine Reserve an Zusatzmittelmolekülen in der Lösung, die später adsorbiert werden und so das Rücksteifen mildern. Dies korreliert mit der Beobachtung, dass das Rücksteifen mit der Wirksamkeit der Polycarboxylate zunimmt. Bei einer geringeren Wirksamkeit wird in der Regel mehr Fließmittel zugesetzt, so dass bei gleicher Adsorptionsrate mehr Polycarboxylate als Reserve zur Verfügung stehen.

#### **2.4.4.4 Zusammenfassung der Polycarboxylat-Zement-Wechselwirkung**

Bei den Polycarboxylaten besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Adsorptionsrate und der verflüssigenden Wirkung. Die Fließfähigkeit ist um so besser, je mehr Polycarboxylat an den Zementpartikeln adsorbiert wird.

Die verflüssigende Wirkung der Polycarboxylate beruht zum größten Teil auf der sterischen Hinderung durch lange Seitenketten. Die Adsorption an der Oberfläche hingegen erfolgt über die unveresterten Carboxylgruppen der Hauptkette. Dementsprechend ist die Struktur der Polycarboxylate entscheidend für ihre Wirksamkeit.

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente kann eine wirkungsvolle Verflüssigung verhindern. Besonders bei hohen Alkalisulfatgehalten der Zemente kommt es zu Inkompatibilitäten zwischen Polycarboxylaten und Zement. Die Ursache hierfür ist vermutlich ein Schrumpfen der Polycarboxylatmoleküle durch eine höhere Ionenstärke der Lösung und eine konkurrierende Adsorption von  $\text{SO}_4^{2-}$  an der Oberfläche der Zementpartikel.

### **3 Allgemeine Untersuchungsmethoden**

#### **3.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe**

##### **3.1.1 Chemische Zusammensetzung**

Die chemische Zusammensetzung der Zemente wurde vom jeweiligen Hersteller durch Röntgenfluoreszenzanalysen charakterisiert.

Die chemische Zusammensetzung der Zusatzmittel bezieht sich, sofern bekannt, auf Herstellerangaben.

##### **3.1.2 Reindichte**

Die Reindichte der Zemente wurde mit Hilfe des Heliumpyknometers AccuPyc 1330 (Hersteller: Firma Micromeritics) bestimmt.

##### **3.1.3 Spezifische Oberfläche nach Blaine**

Die spezifische Oberfläche der Zemente wurde mit dem Verfahren nach Blaine laut DIN/EN 196 [28] bestimmt.

##### **3.1.4 Korngrößenverteilung**

Die Korngrößenverteilungen der Zemente wurden mit dem Lasergranulometer Helos (Hersteller: Firma Sympatec) unter Verwendung eines Nassdispergiersystems ermittelt, als Dispergiermedium diente Isopropanol. Das verwendete Lasergranulometer erfasst Partikelgrößen von 0,5 bis 175  $\mu\text{m}$ .

#### **3.2 Untersuchungen an Zementleim**

Die zu untersuchenden Zementleime wurden in Anlehnung an DIN/EN 196 [13] hergestellt. In Abweichung zur Norm kam bei kleineren Probemengen ein kleinerer Rührer mit Planetengetriebe zum Einsatz. Das Volumen des Rührgefäßes betrug dabei 250 ml, die Umdrehungsgeschwindigkeit 140  $\text{Umin}^{-1}$ .

### **3.2.1 Bestimmung der Normsteife**

Die Bestimmung der Normsteife erfolgte in Anlehnung an DIN/EN 196 [13]. In Abweichung zur Norm wurde der Zementleim in dem oben genannten kleineren Rührer hergestellt.

### **3.2.2 Bestimmung von Erstarrungsbeginn und –ende**

Die Bestimmung der Erstarrungszeiten erfolgte in Anlehnung an DIN/EN 196 [13]. In Abweichung zur Norm wurde der Zementleim in dem oben genannten kleineren Rührer hergestellt und in kleine Vicat-Ringe mit einem oberen Innendurchmesser von 35 mm, einem unteren Innendurchmesser von 40 mm und einer Höhe von 40 mm gefüllt.

### **3.2.3 Kalorimetrie**

Die Kalorimetrie ermöglicht den Hydratationsverlauf von Zement über die dabei freiwerdende Wärmemenge zu verfolgen. Zum Einsatz kamen isotherme Wärmeflusskalorimeter ToniCAL (Hersteller: Firma Toni Technik), welche die Beobachtung der freiwerdenden Wärmemenge bei einer konstanten Umgebungstemperatur ermöglichen.

Hierzu wurden die Ausgangsmaterialien zunächst im Gerät auf 20 °C temperiert. Nachdem nach ca. 12 h ein stationärer Zustand erreicht war, konnte die Reaktion im Gerät durch Zugabe des Wassers bzw. des Wasser/Zusatzmittel-Gemischs gestartet werden. Hierdurch war die Beobachtung der Reaktion vom Moment der Wasserzugabe an möglich. Der w/z-Wert der Proben betrug einheitlich 0,50. Als Referenzprobe diente ein vollständig ausgehärteter Zementstein.

## **3.3 Analytik der flüssigen Phase frischer Zementleime**

Im Rahmen der Analytik wurde die chemische Zusammensetzung, die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert der flüssigen Phase von Zementleimen nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Untersuchungszeitraum beschränkte sich auf die frühe Hydratation von bis zu zwei Stunden nach Wasserzugabe.

### 3.3.1 Gewinnung der flüssigen Phase frischer Zementleime

Bevor mit den instrumentellen Messungen der Analytik begonnen werden konnte, mussten die flüssige Phase aus den frischen Zementleimen extrahiert werden.

Hierzu wurden Zementleime in Anlehnung an DIN/EN 196 [13] gemischt, in kleine, verschließbare PE-Flaschen gefüllt und während der Hydratation weitgehend ruhend gelagert. Um die Sedimentation zu kompensieren, wurden die Probengefäße in Abständen von etwa fünf Minuten gedreht. Vor den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden sie dann geschüttelt, um die Homogenität der Mischung zu verbessern und gleiche Messbedingungen zu gewährleisten. Eine Vergleichsprobe wurde über die gesamte Zeit im Taumelmischer geschüttelt.

Der Untersuchungszeitraum beschränkte sich auf die frühe Hydratation von 10 bis 120 min nach Wasserzugabe, da dies die für die rheologischen Messungen interessante Zeitspanne ist. Nach dem Mischen wurden die Proben nach 10, 30, 60 und 120 min unter CO<sub>2</sub>-Ausschluß durch einen Papierfilter filtriert. Dies wurde durch Vorschalten einer mit Natriumhydroxid beschichteten Aktivkohle gefüllten Waschflasche erreicht, die durch eine weitere Waschflasche mit Silicagel vor Feuchtigkeit geschützt wurde. Da das Filtrieren teils problematisch war, wurden alle Proben zuerst 2 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert.

### 3.3.2 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit wurde nach 10, 30, 45, 60, 90 und 120 min Hydratationsdauer durch Eintauchen einer Einstab-Leitfähigkeitselektrode in den Zementleim unmittelbar vor dem Filtrieren bestimmt. Wie bereits erwähnt wurden die Zementleimproben vor der Messung der Leitfähigkeit geschüttelt, um die Homogenität und Reproduzierbarkeit zu verbessern.

### 3.3.3 Messung des pH-Werts

Der pH-Wert der flüssigen Phase wurde mittels einer kalibrierten pH-Glaselektrode der Firma WTW Wissenschaftlich Technische Werkstätten sofort nach dem Filtrieren der Proben zu den unter 3.3.1 genannten Zeiten gemessen. Diese Methode entspricht dem Verfahren C5 des Deutschen Einheitsverfahrens zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV) nach DIN 38409 [29].

### 3.3.4 Ionenchromatographie

Ionenchromatographie (IC) ist eine sehr empfindliche und selektive Methode zur quantitativen Bestimmung von Element- und Molekülonen, sowohl von Anionen als auch von Kationen. Neben der hohen Präzision und der einfachen Handhabung des Gerätes ist die Möglichkeit der Bestimmung mehrerer Ionen in einem Analysengang binnen weniger Minuten ein wesentlicher Vorzug dieser Methode. Zur sicheren Bestimmung der Ionenkonzentrationen ist jedoch die Kalibrierung mittels einer Standardlösung notwendig.

Die Messungen wurden mit einem Ionenchromatographen DX-100 (Hersteller: Firma Dionex) durchgeführt. Zur Trennung der Kationen Natrium, Kalium und Calcium diente die polymere, schwach saure Kationenaustauschersäule IonPac CS12 Analytical. Zur Trennung des Sulfats diente eine Anionenaustauschersäule IonPac AS9-SC Analytical. Die Detektierung der Ionen erfolgte über einen Leitfähigkeitsdetektor.

Kalibrierungen wurden regelmäßig durchgeführt, vorwiegend nach mehrtägigen Pausen (z. B. nach Wochenenden) und nach jedem Wechsel des Eluenten. Zusätzlich wurde täglich vor und nach den Probenmessungen jeweils eine Standardlösung injiziert, um die Wiederfindung der Ergebnisse bzw. mögliche Veränderungen im System zu kontrollieren. Die Standardlösungen hatten die in Tabelle 2 zusammengefassten Konzentrationen.

**Tabelle 2:** Ionenkonzentrationen der IC-Standardlösungen.

	<b>Standard 1</b> [ppm]	<b>Standard 2</b> [ppm]	<b>Standard 3</b> [ppm]
<b>Kationenbestimmung</b>			
Natrium Na <sup>+</sup>	0,1	0,5	2,0
Kalium K <sup>+</sup>	1,0	5,0	12,0
Calcium Ca <sup>2+</sup>	0,5	2,0	5,0
<b>Anionenbestimmung</b>			
Sulfat SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,0	25,0	50,0

Sofort nach dem Filtrieren und der Messung des pH-Werts wurden die Lösungen mit jeweils 0,1 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und auf 1:10 verdünnt. Für die IC-Messungen wurden die Proben nochmals mit einem Druckfilter durch einen Celluloseacetatfilter filtriert, um auch kleinste Feststoffteilchen zu entfernen. Damit wurde der Schutz der Säule des Ionenchromatographen gewährleistet. Vor den instrumentellen



Analysenverfahren wurden die Lösungen noch weiter verdünnt um in einem optimalen Messbereich des Analysegeräts zu liegen und die Säule nicht durch zu hohe Konzentrationen zu „vergiften“.

### 3.3.5 Atomabsorptionsspektrometrie

Da die verwendete Kationenaustauschersäule des Ionenchromatographen aufgrund der Ladung des  $\text{Al}^{3+}$  nicht zur Bestimmung von Aluminium geeignet war, wurde der Aluminiumgehalt der flüssigen Phase mittels Atomadsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Die Atomabsorptionsspektrometrie ist ein Analysenverfahren mit hoher Empfindlichkeit und Selektivität, mit dem aufgrund seiner hohen Spezifität, jedoch nur Einelementbestimmungen möglich sind. Verwendet wurde ein Atomabsorptionsspektrometer 1100 B (Hersteller: Firma Perkin Elmer). Die Messungen wurden mit einer Aluminium-Hohlkathodenlampe als primäre Strahlungsquelle durchgeführt. Gemessen wurde bei einer Wellenlänge von 309,3 nm, bei der das Element Aluminium ein Absorptionsmaximum besitzt.

Zur Atomisierung der Ionen wurde eine Lachgas/Acetylenflamme benutzt, als Moderator diente  $\text{CsCl}_2$ .

Die Kalibrierung erfolgte mittels acht Standards, die Konzentrationen von 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 und 20,0 ppm aufwiesen und den Bereich der in den Proben vorkommenden Aluminiumgehalte einschlossen.

## 3.4 Frischmörteluntersuchungen

Der Mischvorgang zur Herstellung der Mörtel erfolgte nach DIN/EN 196 [30]. Die verflüssigenden Zusatzmittel wurden direkt dem Zugabewasser zugegeben. Weitere Zusatzmittel, wie Entschäumer, wurden der Mörtelmischung sofort nach Mischbeginn zugegeben.

### 3.4.1 Messung von Ausbreitmaß und Selbstverlauf

Das Ausbreitmaß der Frischmörtel wurde nach DIN/EN 1015 [31] bestimmt. In Fällen in denen der Frischmörtel nach Heben des Setztrichter selbständig (ohne Schocken) verlief, wurde zusätzlich zum Ausbreitmaß der Selbstverlauf bestimmt. Der Selbstverlauf wurde hierbei als Durchmesser des Mörtelfladens 20 s nach Heben des Setztrichters definiert.

### **3.4.2 Bestimmung des Wasseranspruchs**

Die Frischmörtel wurden hierzu über das Ausbreitmaß nach DIN/EN 1015 [31] auf eine definierte Ausgangskonsistenz von  $17,0 \pm 0,5$  cm eingestellt. Als Maß für den Wasseranspruch eines Mörtels dient der w/z-Wert bei dieser Konsistenz.

### **3.4.3 Beurteilung der Verarbeitungszeit**

Zur Beurteilung der Verarbeitungszeit wurde das Ausbreitmaß nach DIN/EN 1015 [31] der Mörtelmischungen nach 10, 30 und 60 min bestimmt. Da die Lagerung der Frischmörtel bis zur Verarbeitung in der Praxis unter unterschiedlichen Bedingungen erfolgt, wurden jeweils zwei Tests durchgeführt.

Zur Beurteilung der Verarbeitungszeit bei ruhender Lagerung (ohne Bewegung des Frischmörtels während der Lagerungszeit) wurden jeweils frische Mörtelproben hergestellt, die bis zum Prüftermin in einem verschlossenen Gefäß bei 23°C lagerten.

Zur Beurteilung der Verarbeitungszeit unter praxisnahen Bedingungen wurden in einem zweiten Test die Mörtelproben ebenfalls bis zum Prüftermin ruhend gelagert. Unmittelbar vor der Messung wurden sie jedoch für 15 s mit 140 U/min (vergleiche DIN/EN 196 [30]) aufgerührt, um das Aufrühren eines Mörtels vor der Verarbeitung zu simulieren.

### **3.4.4 Bestimmung der Frischmörtelrohddichte**

Die Bestimmung der Rohddichte  $\rho$  erfolgte nach DIN/EN 413 [32].

### **3.4.5 Bestimmung des Luftporengehalts**

Der Luftporengehalt der Frischmörtel wurde laut DIN/EN 413 [32] nach dem Druckausgleichsverfahren bestimmt.

## **3.5 Festmörteluntersuchungen**

Die Festmörteluntersuchungen wurden, falls nicht anders angegeben, an Normprismen mit den Abmessungen  $40 \times 40 \times 160$  mm<sup>3</sup> durchgeführt.

### 3.5.1 Messung des Dynamischer Elastizitätsmoduls

Der dynamische Elastizitätsmodul  $E_{\text{dyn}}$  der Mörtelprüfkörper wurde mit dem Resonanzfrequenzverfahren nach Kottas [33] ermittelt. Als Messgerät diente ein DIGI EG-2 (Hersteller: Firma Labek).

### 3.5.2 Bestimmung der Biegezugfestigkeit

Die Biegezugfestigkeit  $\beta_{\text{BZ}}$  wurde nach DIN/EN 196 [30] bestimmt. Zum Einsatz kam eine Prüfpresse vom Typ Toni Comp III (Hersteller: Firma Toni Technik).

### 3.5.3 Bestimmung der Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit  $\beta_{\text{D}}$  wurde nach DIN/EN 196 [30] an den, aus der Messung der Biegezugfestigkeit erhaltenen, Prismenhälften bestimmt. Zum Einsatz kam ebenfalls die Prüfpresse vom Typ Toni Comp III (Hersteller: Firma Toni Technik).

### 3.5.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Mittels Quecksilberdruckporosimetrie wurde das Porengefüge der hydratisierten Mörtelproben quantitativ erfasst.

Da Quecksilber als nicht benetzende Flüssigkeit nur unter äußerem Druck in die offenen Poren eines Festkörpers eindringen kann, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Menge des in die Poren eingedrungenen Quecksilbers und der Porosität. Mit steigendem Druck dringt das Quecksilber dabei in immer kleinere Poren ein.

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung wurde ein Quecksilberdruckporosimeter Typ Autopore 9220 (Hersteller: Firma Micromeritics) eingesetzt, dieses Gerät ist in der Lage Poren mit Radien bis hinunter zu 2 nm zu erfassen.

Für die Messungen wurden die Mörtel nach einer Lagerungsdauer von 28 Tagen auf eine Korngröße von 2-4 mm zerkleinert und im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Die Zerkleinerung erfolgte hierbei manuell mit einer Beißzange. Dies ist wichtig, da maschinelle Zerkleinerungsverfahren, z. B. im Backenbrecher, das Porengefüge durch Rissbildung zu stark beeinflussen.

Die Einteilung der Poren erfolgte nach Romberg, der die Poren ihrer Größe nach in drei Typen einteilt:

**Tabelle 3:** Einteilung der Poren nach Powers, Smolcyk und Romberg.

Porenarten im Zementstein	Porenradienbereich nach		
	Powers	Smolcyk	Romberg
Gelporen	< 0,0025 $\mu\text{m}$	< 0,03 $\mu\text{m}$	0,001 – 0,01 $\mu\text{m}$
Kapillarporen	1 – 10 $\mu\text{m}$	0,03 – 10 $\mu\text{m}$	0,01 – 100 $\mu\text{m}$
Luftporen	100 – 2000 $\mu\text{m}$	> 10 $\mu\text{m}$	1 – 1000 $\mu\text{m}$

## 4 Untersuchungsmaterialien

### 4.1 Modellsysteme

#### 4.1.1 Bindemittel

Als Bindemittel für die experimentellen Untersuchungen dienten vier handelsübliche Portlandzemente aus zwei Festigkeitsklassen. Dies waren im einzelnen:

- a. CEM I 32,5 R der Heidelberger Zement AG, Werk Burglengenfeld
- b. CEM I 42,5 R der Heidelberger Zement AG, Werk Burglengenfeld
- c. CEM I 32,5 R der Heidelberger Zement AG, Werk Lengfurt
- d. CEM I 42,5 R der Budderus AG, Werk Wetzlar

Die Kenndaten dieser Zemente sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4:** Chemische Zusammensetzung und Mahlfineinheit der verwendeten Zemente.

	a	b	c	d
SiO <sub>2</sub> [M.-%]	20,4	20,4	19,8	17,91
CaO [M.-%]	66,1	66,1	63,1	62,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [M.-%]	5,8	5,8	5,7	5,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [M.-%]	2,8	2,8	3,2	4,29
K <sub>2</sub> O [M.-%]	0,6	0,6	1,75	0,93
MgO [M.-%]	0,8	0,8	1,7	0,91
SO <sub>3</sub> [M.-%]	2,6	2,6	3,5	3,34
Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	2650	2980	3340	4900

#### 4.1.2 Zuschlag

Zur Herstellung der Zementmörtel wurde CEN-Referenzsand nach DIN/EN 196 [30] verwendet. CEN-Referenzsand besteht aus natürlichem Quarzsand mit einer festgelegten Korngrößenverteilung (siehe Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Korngrößenverteilung des CEN-Referenzsand nach DIN/EN 196 [30].

Quadratische Maschenweite mm	Kumulierter Siebrückstand M.-%
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

Der verwendete CEN-Referenzsand der Fa. Normsand GmbH, Beckum wurde in luftdicht verschweißten Portionsbeuteln á 1350±5 g geliefert. Da während Transport und Lagerung eine Entmischung von Fein- und Grobkornanteilen stattfinden kann, wurde immer der gesamte Inhalt des Beutels für eine Mischung verwendet.

### 4.1.3 Zusatzmittel

#### 4.1.3.1 Fließmittel

- *PMS-1*

PMS-1 ist ein handelsübliches Fließmittel auf der Basis eines Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensates. Er ist als Feststoff oder als Lösung im Handel erhältlich. Für die Untersuchungen wurde der Feststoff verwendet. PMS-1 wurde kurz vor dem Mischen im Zugabewasser gelöst.

- *Casein, alkalilöslich*

Casein wurde aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in neutralem Wasser dem Bindemittel als Feststoff zugesetzt und die Mischung im Turbulamischer 1,5 h homogenisiert.

- *PC-1*

PC-1 ist die Polymerlösung eines Polycarboxylates auf der Basis eines anionischen Acrylat-Kammpolymers. PC-1 lag als wässrige Lösung mit einem Wirkstoffgehalt von 19,2 M.-% vor und konnte dem Zugabewasser direkt zugegeben werden.

- *DP-1*

DP-1 ist ein Dispersionspulver mit einem fließverbesserndem Anteil auf der Basis eines Acrylatverflüssigers. Der Gehalt des fließverbessernden Copolymerisats beträgt ca. 20 M.-%. Es wurde dem Bindemittel als Feststoff zugesetzt und die Mischung im Turbulamischer 1,5 h homogenisiert.

#### 4.1.3.2 Entschäumer

- *Agitan P803*

Agitan P803 ist ein Entschäumer auf der Basis von flüssigen Kohlenwasserstoffen, Polyglykol und amorpher Kieselsäure. Agitan hat bei verschiedenen Systemen eine verflüssigende Wirkung, d. h. das Ausbreitmaß wird erhöht. Der Anteil der aktiven Substanz beträgt ca. 65%.

## 4.2 Fertige Formulierungen

### 4.2.1 Fliesenkleber

Bei den untersuchten Fliesenklebern handelt es sich um 6 handelsübliche Dünnbettmörtel auf Zementbasis. Die Fliesenkleber FK-3 und FK-6 trugen die Zusatzbezeichnung „flexibel“, waren also zusätzlich flexibilisiert. Die übrigen Fliesenkleber sind Standardfliesenkleber für die Verklebung von Wand- und Bodenfliesen.

Das Anmischen der Fliesenkleber erfolgte in Anlehnung an EN 1308 [34] nach der folgenden Mischprozedur. Die Rührgeschwindigkeit wurde mit Absicht höher gewählt um ein Abrutschen der Wandfliesen zu provozieren. Die von den Herstellern empfohlenen Wassergehalte und Reifezeiten der Fliesenkleber sind in Tabelle 6 dargestellt.

#### Mischprozedur für Fliesenkleber:

- Wasser vorgelegen
- Trockenmasse hinzugegeben
- 30 s mischen bei Stufe I ( $140 \text{ Umin}^{-1}$ )
- 60 s mischen bei Stufe II ( $260 \text{ Umin}^{-1}$ )
- Reifezeit
- 60 s mischen bei Stufe II ( $260 \text{ Umin}^{-1}$ )

**Tabelle 6:** Von den Herstellern empfohlene Wassergehalte und Reifezeiten der verwendeten Fliesenkleber.

Produkt	Wasser/Trockenmasse	Reifezeit [min]
FK-1	0,30	2
FK-2	0,60	2
FK-3	0,37	3
FK-4	0,33	3
FK-5	0,28	5
FK-6	0,26	5

#### 4.2.2 Selbstverlaufende Bodenausgleichsmassen

Bei den untersuchten Bodenausgleichsmassen handelt es sich um 4 handelsübliche Produkte von verschiedenen Herstellern. Die Angabe der chemischen Zusammensetzung entfällt, da diese nicht von allen Produkten zugänglich war.

Das Anmischen der Bodenausgleichsmassen erfolgte in Anlehnung an DIN/EN 1937 [35] nach der folgenden Mischprozedur. Um eine gleiche Vorbehandlung der Proben und eine gute Durchmischung zu gewährleisten wurde bewusst von den Herstellerangaben abgewichen, lediglich eine vorgegebene Reifezeit wurde berücksichtigt. Die von den Herstellern empfohlenen Wassergehalte und Reifezeiten der Bodenausgleichsmassen sind in Tabelle 7 dargestellt.

##### Mischprozedur für Bodenausgleichsmassen:

- Wasser vorlegen
- Pulver zugeben
- 60 s mischen bei Stufe I ( $140 \text{ Umin}^{-1}$ )
- Rand freischaben (15 s)
- 60 s mischen bei Stufe II ( $260 \text{ Umin}^{-1}$ )
- Reifezeit
- 15 mischen bei Stufe II ( $240 \text{ Umin}^{-1}$ )
- 1 min Entlüften

Die Gesamtmischdauer der Bodenausgleichsmassen betrug somit 3 min 30 s zuzüglich der vom Hersteller empfohlenen Reifezeit.



**Tabelle 7:** Von den Herstellern empfohlene Wassergehalte und Reifezeiten der verwendeten Bodenausgleichsmassen.

<b>Produkt</b>	<b>Wasser/Trockenmasse</b>	<b>Reifezeit [min]</b>
FS-1	0,236	2
FS-2	0,224	2
FS-3	0,24	3
FS-4	0,20-0,25	5

---

## 5 Entwicklung rheologischer Untersuchungsmethoden

### 5.1 Baustoffe aus rheologischer Sicht

Baustoffe stellen aus rheologischer Sicht komplexe, scherempfindliche Mehrphasensysteme dar, deren Fließverhalten von Bindemittelleim, Zuschlägen und Zusatzmitteln bestimmt wird. Hauptkomponente in Bezug auf das Fließverhalten ist der Bindemittelleim, der die eigentliche fließfähige Phase darstellt. Er dient im Frischmörtel bzw. -beton als Schmierstoff zwischen den Zuschlagskörnern und ermöglicht so die Verarbeitbarkeit. Die Anforderungen an die Eigenschaften des Bindemittelleims sind dabei recht hoch. Zum einen soll seine Viskosität niedrig sein um ein gutes Fließvermögen des Baustoffs zu gewährleisten, zum anderen muss er genügend Zusammenhalt bieten, damit auch größere Partikel nicht sedimentieren und eine stabile Suspension entsteht.

Die Zusatzmittel wirken direkt auf das Fließverhalten des Bindemittelleims. Fließmittel werden z. B. eingesetzt um die Viskosität des Bindemittelleims zu verringern. Dies geschieht durch eine Verringerung der interpartikulären Kräfte im Bindemittelleim. Da dies auch den Zusammenhalt des Bindemittelleims beeinflusst, kann es durch Fließmittel zu einer verstärkten Sedimentation und Wasserabsonderung kommen.

Neben dem Bindemittelleim beeinflussen auch Zuschläge und Füllstoffe das Fließverhalten des Baustoffs. Zum einen direkt durch ihre Form und Korngrößenverteilung und zum anderen indirekt, indem sie durch Wasseraufnahme die Fließfähigkeit des Bindemittelleims herabsetzen. Der Einfluss der Zuschläge auf die Rheologie ist eine bedeutende Größe. Da er mit abnehmendem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis zunimmt, ist er bei Betonen deutlich größer als bei Mörteln. Die Einfluss der Zuschläge kann somit als Hauptursache für die schlechte Übertragbarkeit von Erkenntnissen aus Mörtelversuchen auf Beton gesehen werden. Der enorme Einfluss der Zuschläge auf das Fließverhalten von Beton wird am Beispiel der selbstverdichtenden Betone besonders gut deutlich.

### 5.2 Betrachtung des Fließverhaltens

Zur Betrachtung des Fließverhaltens muss man sich mit den beim Fließen auftretenden Kräften auseinandersetzen. Innerhalb des Baustoffs wirken Reibungskräfte, Kohäsionskräfte und Bindungskräfte. Durch eine dynamische Belastung, wie beim Mischen, Pumpen, Verstreichen und Verlaufen, treten Scherkräfte auf. Die Reaktion des Baustoffs auf die dynamische Belastung wird in der Praxis als Verarbeitungseigenschaft wahrgenommen und

lässt sich im Labor in rheologischen Größen messen. Rheologische Größen sind daher immer das Ergebnis einer dynamischen Belastung.

<b>Mehrphasen Stoffsystem</b>	+	<b>Dynamische Belastung</b>	=	<b>Reaktion auf die Belastung</b>
- innere Reibung		- Verlaufen		- Verarbeitungseigenschaften
- Kohäsionskräfte		- Mischen		- meßbare rheologische Größen
- Bindungskräfte		- Pumpen		
		- Verstreichen		

➔ **Rheologische Größen sind das Ergebnis einer dynamische Belastung**

**Abbildung 31:** Wechselwirkung zwischen inneren Kräften und einer dynamischen Belastung.

Zur Untersuchung der Rheologie existieren daher grundsätzlich zwei Strategien. Die Beobachtung der Reaktion bei einer vorgegebenen praxisnahen Scherbelastung, oder die Beobachtung der inneren Kräfte durch eine geringe Scherbelastung, die das Gefüge des Baustoffs möglichst nicht verändert.

Die erste Strategie gibt Informationen über die Verarbeitungseigenschaften des Baustoffs unter bestimmten, praxisnahen Bedingungen. Sie ist meist nur auf eine Problemstellung anwendbar, wie das Verlaufen einer Spachtelmasse oder die Standfestigkeit von Fliesenklebern. Da die Ergebnisse rheologischer Messungen stark vom Belastungsprofil abhängen, ist eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Problemstellungen nur sehr bedingt möglich. So ermöglicht die Messung der Viskosität bei geringen Scherraten (wie sie z. B. beim Selbstverlaufauftreten) keine Aussage über das Verhalten des Baustoffs bei hohen Scherbelastungen (wie sie z. B. beim Pumpen auftreten). Ein Baustoff der einen guten Selbstverlauf zeigt, könnte bei höheren Scherraten eine Überstruktur (Dilatanz) aufbauen, was die Viskosität beim Pumpen erhöht.

Die zweite Strategie dient hauptsächlich zur Beobachtung des Strukturaufbaus während des Ansteifens. Da hier das Gefüge des Baustoffs nicht gestört wird, handelt es sich bei den rheologischen Parametern um Eigenschaften des Baustoffs, nicht um Reaktionen auf ein spezielles Belastungsprofil.

Da die Rheologie immer die Reaktion auf eine vorgegebene Belastung darstellt gibt es keine „universelle“ Meßmethode, aus der sich das Verhalten des Baustoffs unter unterschiedlichen Bedingungen herleiten lässt.

### 5.3 Besonderheiten zementöser Baustoffe

Eine Besonderheit zementöser Baustoffe ist die zeitliche Veränderung ihres Fließverhaltens durch die stattfindende Zementhydratation. Dies betrifft vor allem den Zementleim. Er stellt selbst ein Mehrphasensystem dar, das aus einer flüssigen Phase, amorphen Hydratationsprodukten, kristallinen Hydratationsprodukten und unhydratisierten Zementpartikeln besteht.

Schon in der frühen Phase der Hydratation wird Wasser durch Hydratphasen gebunden, was zu einem Ansteifen des Bindemittelleims führt. Zu einem weiteren Ansteifen führt die Agglomerationsneigung der hydrolysierten Zementpartikel. Die Agglomeration der Zementpartikel hat dabei zwei Effekte:

- In den Agglomeraten wird Wasser eingeschlossen, das dann nicht mehr zur Fließfähigkeit der Paste beitragen kann.
- Durch die Ausbildung einer Flockenstruktur bildet sich ein schwaches Gefüge, das die Fließfähigkeit verringert und dem Zementleim teilweise elastische Eigenschaften verleiht.

Die Ausbildung dieser Flockenstruktur bestimmt daher maßgeblich die rheologischen Eigenschaften des Bindemittelleims.

Mit fortlaufender Hydratationsdauer findet schließlich durch Sammel- und Rekristallisation von Ettringit und Bildung von CSH-Phasen eine immer stärkere Vernetzung der Partikel statt, was zum Erstarren des Bindemittelleims und zum Ende der Verarbeitbarkeit führt.

Bei der Untersuchung von Baustoffen sind, neben gerätetechnischen Problemen, also zwei Aspekte von entscheidender Bedeutung:

- Die Scherempfindlichkeit von Baustoffen
- Die zeitlicher Veränderung des Baustoffs

## 5.4 Konsistenztests

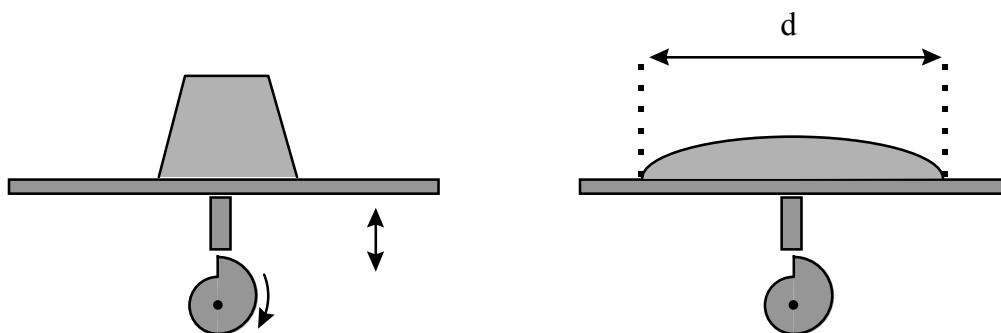
Zur Untersuchung der Konsistenz existieren in der Baustoffindustrie viele verschiedene Prüfverfahren, die sich in drei verschiedene Klassen einteilen lassen:

- Setzmaße, wie z. B. Ausbreitmaß, Slump Test
- Auslauf- und Verlaufmaße, wie z. B. Auslaufbecher, Fließrinne
- Eindringversuche, wie z. B. das Vicat-Nadelgerät, der Kegelfallversuch

Diese Methoden haben die Gemeinsamkeit, dass sie Ein-Punkt-Messungen darstellen. Das heißt sie setzen die Probe einem bestimmten Belastungsprofil aus und beschreiben die rheologischen Eigenschaften mit einem Summenparameter. Zur Bestimmung rheologischer Größen sind sie daher nicht geeignet. Einen guten Überblick über gängige Konsistenztests und Fließversuche gibt Wierig in [36].

### 5.4.1 Das Ausbreitmaß nach DIN/EN 1015

Das Ausbreitmaß nach DIN/EN 1015 [31] stellt das in Deutschland gängigste Verfahren zur Konsistenzprüfung von Mörteln und Putzen dar. Bei der Bestimmung des Ausbreitmaßes wird die Probe mittels eines Setztrichters auf einer beweglichen Platte platziert. Durch schocken mit einer vorgegebenen Anzahl von Hubschlägen in einer bestimmten Zeit wird die Probe daraufhin zum Fließen gebracht. Das Ergebnis ist das Ausbreitmaß  $d$ , das den Durchmesser des Mörtelfladens wiedergibt.



**Abbildung 32:** Schematische Darstellung der Messung des Ausbreitmaßes  $d$ .

Aufgrund der fest vorgegebenen Belastung handelt es sich bei dem Ausbreitmaß um eine Ein-Punkt-Messung. Die Ableitung rheologischer Größen aus dem Ausbreitmaß ist schlecht möglich, da die zugrundeliegende Strömungsmechanik nur schwer beschrieben werden kann. Letztlich ist das Ausbreitmaß ein Summenparameter, der im Zusammenhang mit der

Fließkurve und der Fließgrenze steht. Genaue Aussagen über die Verarbeitungseigenschaften lassen sich mit dem Ausbreitmaß nicht treffen, da es keinen differenzierten Einblick in die Rheologie der Baustoffe erlaubt. Dennoch handelt es sich bei dem Ausbreitmaß – schon wegen seiner einfachen Durchführbarkeit – um eine wertvolle Methode zur Bewertung der Konsistenz von Baustoffen.

#### **5.4.2 Der Selbstverlauf nach DIN/EN 12706**

Die Bestimmung des Fließverhaltens nach DIN/EN 12706 [37] ist speziell für die Anwendung auf selbstverlaufende Bodenausgleichsmassen bestimmt. Eine Probe wird hierbei in einen auf einer Glasplatte befindlichen zylindrischen Setztrichter mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Höhe von 50 mm gefüllt. Zum Zeitpunkt der Messung wird der Setztrichter gehoben und nach mindestens 4 Minuten wird die Längenausdehnung der ausgebreiteten Probe bestimmt.

Im Unterschied zum Ausbreitmaß verläuft hier die Probe ohne die Anwendung einer äußeren Kraft, die Belastungshöhe ändert sich dynamisch mit der Höhe der Probe. Da sich die exakte Belastungshöhe jedoch nicht bestimmen lässt, ist eine Messung der Belastungsabhängigkeit des Fließverhaltens ebenfalls nicht möglich. Während die Fließgeschwindigkeit von der Viskosität der Probe bestimmt wird, wird das Ende des Verlaufs hauptsächlich von der Fließgrenze der Probe bestimmt, wie in Abschnitt 7.2.3 gezeigt wird.

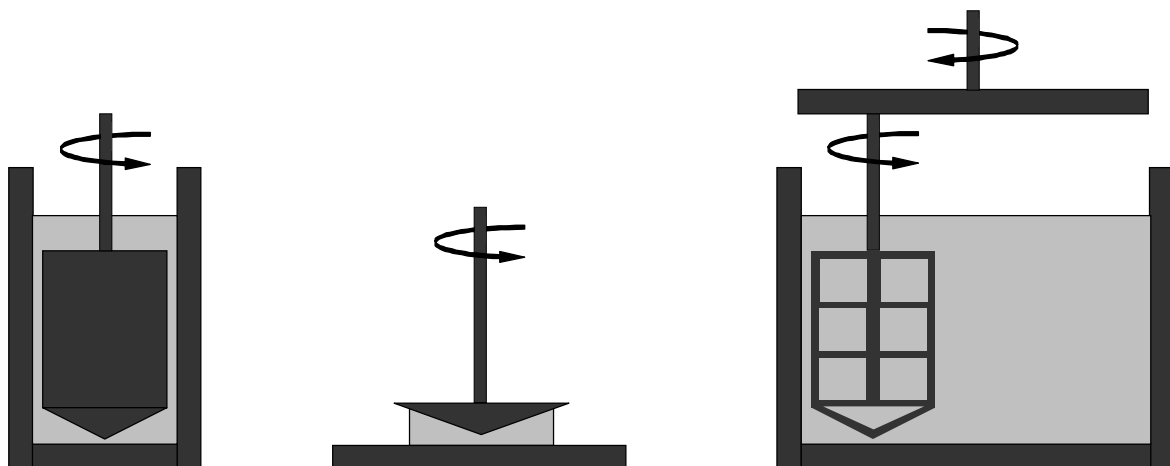
#### **5.4.3 Abrutschmaß nach EN 1308**

Das Abrutschmaß nach EN 1308 [34] dient zur Prüfung von Fliesenklebern. Zunächst wird ein Stahllineal auf eine auf eine Betonplatte aufgeklebt und der Fliesenkleber wird auf die Betonplatte aufgetragen. Die Wandfliesen werden aufgelegt und für 30 s mit einem Gewicht von 5 kg beschwert. Anschließend wird der Abstand der Fliese zum Stahllineal auf 0,01 mm genau gemessen und die Betonplatte aufrecht gestellt. Nach 20 min wird das Abrutschmaß bestimmt, indem man erneut den Abstand zwischen Stahllineal und Fliese misst. Laut Norm darf die Zunahme des Abstands max. 0,5 mm betragen.

## 5.5 Rotationsrheometer

Zur Messung rheologischer Größen werden üblicherweise Rotationsrheometer eingesetzt. Das Prinzip der Rotationsrheometer beruht auf einem Messkörper, der in die Probe eingetaucht oder auf dieser aufgesetzt und gedreht wird. Aus den am Gerät messbaren Größen Winkelgeschwindigkeit und Drehmoment lassen sich bei definierten Strömungsverhältnissen rheologische Größen errechnen.

Zur Untersuchung fließfähiger Baustoffe werden zur Zeit hauptsächlich Rotationsrheometer mit zwei Bauformen verwendet, beide Bauformen haben jedoch entscheidende Nachteile. Geräte, deren Messkörper eine Paddel- oder Rührergeometrie aufweisen, erzeugen in der Probe eine turbulente Strömung, die eine direkte Berechnung rheologischer Größen praktisch unmöglich macht. Die Bestimmung rheologischer Größen ist dadurch nur über Referenzmessungen in Rheometern mit definierten Strömungsbedingungen möglich. Dies bieten Geräte mit Zylinder- oder Kegel/Platte-Geometrie. Sie besitzen einen engen Messspalt in dem eine laminare Schichtenströmung erzeugt wird, die eine direkte Berechnung rheologischer Größen möglich macht. Durch die Verwendung eines engen Messspalts ergeben sich - speziell bei der Untersuchung von Baustoffen - weitere Probleme, auf die im Folgenden eingegangen wird.



**Abbildung 33:** Schematische Darstellung von Rotationsrheometern mit coaxialer Zylindergeometrie, Kegel/Platte-Geometrie und Paddelgeometrie (von links).

In dieser Arbeit wurde ein Rotationsrheometer UDS200 der Firma Paar Physica verwendet, das mit unterschiedlichen Messgeometrien verwendet werden kann. Das Gerät zeichnet sich durch eine hohe Dynamik aus, so dass es sowohl Scherraten vorgeben kann, als auch zur

Durchführung von Oszillationsmessungen geeignet ist. Aufgrund der luftgelagerten Bauart ist es in der Lage sehr kleine Kräfte zu detektieren und vorzugeben. Für die Untersuchung von Baustoffen ist das hohe Drehmoment des Geräts als nützlich. In Tabelle 8 sind einige technische Merkmale des Antriebs zusammengestellt:

**Tabelle 8:** Technische Daten des verwendeten Rheometers der Firma Paar Physica.

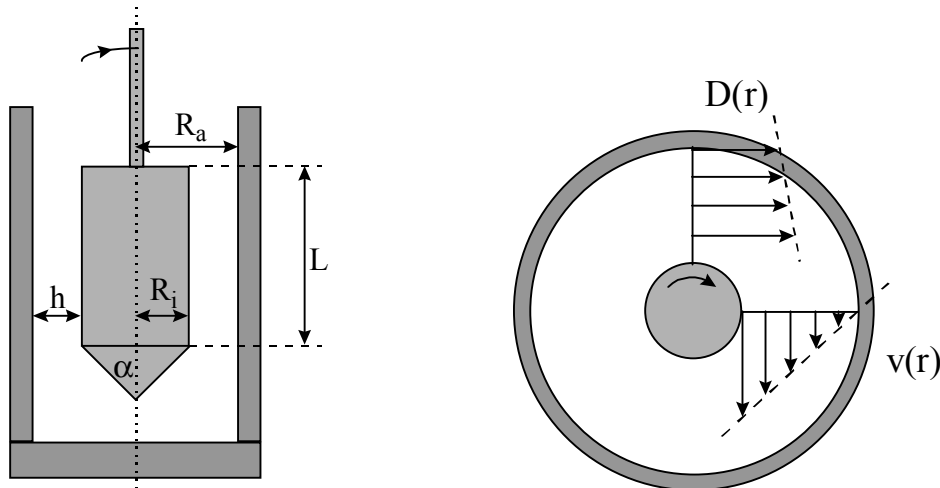
<b>Kenngröße</b>	<b>Arbeitsbereich</b>	
Drehmomentbereich	0,5 $\mu\text{Nm}$ bis 150 mNm	
Drehmomentauflösung	0,01 $\mu\text{Nm}$	
Winkelauflösung	< 1 $\mu\text{rad}$	
Drehzahlbereich	$10^{-4}$ bis 1000 $\text{min}^{-1}$	
Frequenzbereich	$10^{-4}$ bis 100 Hz	
Schubspannungsbereich (abhängig vom Messsystem)	mit Z3-DIN 0,01 bis 3425 Pa	mit KMS-2 0,01 bis 1923 Pa
Scherratenbereich (abhängig vom Messsystem)	$10^{-4}$ bis 1291 $\text{s}^{-1}$	$10^{-4}$ bis 371 $\text{s}^{-1}$

### 5.5.1 Die Zylindergeometrie nach DIN 53019

#### 5.5.1.1 Allgemeines und Aufbau des Geräts

Die koaxiale Zylindergeometrie nach DIN 53019 [38] besteht aus zwei koaxial rotierenden Zylindern, in deren Spalt sich die Probe befindet. Durch die Rotation eines Zylinders wird eine laminare Schichtenströmung innerhalb der Probe erzeugt. Grundsätzlich unterscheidet man bei Rheometern mit koaxialen Zylindergeometrie zwei Bauformen. Die Searle-Geometrie besitzt einen feststehenden Außenzylinder und einen beweglichen Innenzylinder. Die Couette-Geometrie besteht aus einem feststehenden Innenzylinder und einem beweglichen Außenzylinder.





$R_i$	Messzylinderradius	$D(r)$	Schergeschwindigkeitsverteilung im Messspalt.
$R_a$	Innenradius des Messbechers	$v(r)$	Verteilung der Umfangsgeschwindigkeit
$L$	Länge des Zylinders	$\alpha$	Öffnungswinkel des Kegels auf der Unterseite des Zylinders
$h$	Breite des Messspalts		
$r$	Abstand einer Flüssigkeitsschicht von der Drehachse		

**Abbildung 34:** Messgeometrie des coaxialen Zylindermeßsystems (links) und Verteilung von Umfangs- und Schergeschwindigkeit im Messspalt (rechts).

Da die runden Zylinderwandflächen als infinitesimale kleine ebene Flächen betrachtet werden können, ist das Zwei-Platten-Modell auch auf diese Messgeometrie anwendbar. Die Fläche  $A$  der bewegten Platte des Zwei-Platten-Modells entspricht hier der rotierenden Zylinderfläche:

$$A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \quad \text{mit } R_i \leq r \leq R_a \quad (21.)$$

Die bewegende Kraft  $F$  des Zwei-Platten-Modells wird durch das Antriebsmoment  $M$  hervorgerufen:

$$F = \frac{M}{r} \quad \text{mit } R_i \leq r \leq R_a \quad (22.)$$

Für die Schubspannung  $\tau$  folgt daraus:

$$\tau(r) = \frac{F}{A} = \frac{M}{2\pi \cdot L \cdot r^2} \quad (23.)$$

Im coaxialen Zylindermeßsystem wird eine lineare Schergeschwindigkeitsverteilung  $D(r)$  angenommen (Abbildung 34). Um dies zu realisieren darf die Größe des Messspalts im Verhältnis zum Innenradius  $R_i$  einen bestimmten Wert nicht überschreiten.

In der Praxis bedeutet dies:

$$\frac{R_a}{R_i} = 1,1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{h}{R_a} = 0,0909 \quad (\text{nach DIN 53019}) \quad (24.)$$

Der Plattenabstand im Zwei-Platten-Modell entspricht hier der Breite  $h$  des Messspalts zwischen den Zylindern. Die Geschwindigkeit der bewegten Platte entspricht im rotierenden System der Umfangsgeschwindigkeit  $v(r)$ .

$$v(r) = \omega \cdot r \quad \text{mit } \omega: \text{ Winkelgeschwindigkeit in Rad} \quad (25.)$$

Damit gilt im Messspalt für die Schergeschwindigkeit die folgende Beziehung:

$$D(r) = \frac{v}{h} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{2 \cdot R_i^2 \cdot R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \cdot \omega \quad (26.)$$

Für die Viskosität  $\eta$  ergibt sich damit die folgende Beziehung, in der die Messsystemkonstante  $G_z$  nur von der Geometrie des Messsystems ( $R_a$ ,  $R_i$ ,  $L$ ) abhängig ist.

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{R_a^2 - R_i^2}{4\pi \cdot L \cdot R_a^2 \cdot R_i^2} \cdot \frac{M}{\omega} = G_z \cdot \frac{M}{\omega} \quad (27.)$$

In der Praxis ist weiterhin noch ein Widerstandsbeiwert für die kegelförmige Spitze des Messzylinders zu berücksichtigen.

### 5.5.1.2 Probleme von Rotationsrheometern bei der Untersuchung von Baustoffen

Beim Auftreten einer laminaren Schichtenströmung wird - zur Berechnung rheologischer Größen - eine lineare Scherratenverteilung zwischen der äußeren und inneren Zylinderwand angenommen. Damit diese Annahme gilt, darf das Verhältnis der beiden Zylinderradien maximal  $R_a/R_i=1,1$  (DIN 53019) betragen.

Baustoffe unterscheiden sich von anderen in der Rheologie untersuchten Stoffen jedoch durch ihre breite Partikelgrößenverteilung. So enthalten Mörtel und Putze Partikel bis zu einer Größe von ca. 4 mm. Hierdurch können die oben genannten geometrischen Randbedingungen nicht mehr eingehalten werden. Zum Anderen verursachen größere Partikel Turbulenzen im Strömungsfeld, die den Aufbau einer, zur Bestimmung rheologischer Größen notwendigen, laminaren Schichtenströmung verhindern. In der Praxis ist es daher sinnvoll sich bei Verwendung von Zylindermeßsystemen auf die Untersuchung von Bindemittelleimen zu beschränken.

Sehr heterogene Systeme neigen oft zur Entmischung, dies ist ein besonders bei Baustoffen häufig zu beobachtendes Phänomen. So erscheint die Oberfläche eines frischen Mörtels fast immer glänzend feucht. Bei Messungen mit koaxialer Zylindergeometrie oder Kegel/Platte-Geometrie tritt diese Stofftrennung an der Grenzfläche zwischen Probe und Metalloberfläche auf, was zur Ausbildung eines Gleitfilms führt. Dieser Gleitfilm führt dazu, dass eine zu niedrige Viskosität - die um mehrere Größenordnungen unter dem tatsächlichen Wert liegt - gemessen wird.

Im Zylindermeßsystem wird bauartbedingt von Beginn der Messung an die gesamte Probe geschert. Dies bedeutet, dass gegen Ende der Messung eine stark gescherte Probe gemessen wird. Bei scherempfindlichen Systemen wird daher die Viskosität oft zu niedrig bestimmt. Die Beobachtung des Ansteifens und Erstarrens wird ebenfalls beeinträchtigt, da durch die ständige Scherung bereits aufgebaute Strukturen zerstört werden und das Ansteifen und Erstarren falsch bestimmt wird.

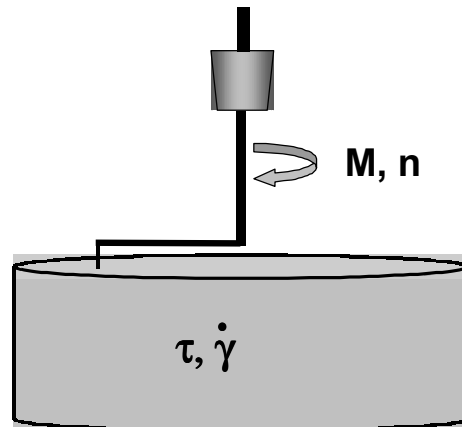
## **5.5.2 Das Kugelmeßsystem nach Tyrach & Müller**

### **5.5.2.1 Allgemeines und Aufbau des Geräts**

Das Kugelmeßsystem nach Tyrach & Müller umgeht die oben genannten Probleme der Zylindergeometrie bei der Untersuchung gefüllter Systeme, lässt aber trotzdem eine Berechnung der rheologischen Stoffgrößen zu. Dies ist der Fall, da die exzentrisch rotierende Kugel eine Verdrängungsströmung ausbildet, durch welche die Probe zwangsweise geschert wird. Die Berechnung der rheologischen Stoffgrößen aus den Messgrößen Drehzahl, Drehmoment und Deformationswinkel ist bei den definierten geometrischen Randbedingungen über einen dimensionsanalytischen Ansatz möglich, solange die Rheologie von den viskosen Eigenschaften bestimmt wird. Der Ansatz geht wie bei der Zylindergeometrie von einem laminaren Strömungsfeld aus. Wann die laminare Strömung um die Kugel in eine turbulente Strömung übergeht, hängt von der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Viskosität der Probe ab. Für die Untersuchung von Baustoffen spielt dies jedoch keine Rolle, da ihre Viskosität in der Regel hinreichend hoch ist.

Wird die Messung auf eine Umdrehung beschränkt, kann - im Gegensatz zur Zylindergeometrie - die Belastungsabhängigkeit vollkommen unabhängig von der Zeitdauer der Scherung untersucht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zu jedem Zeitpunkt

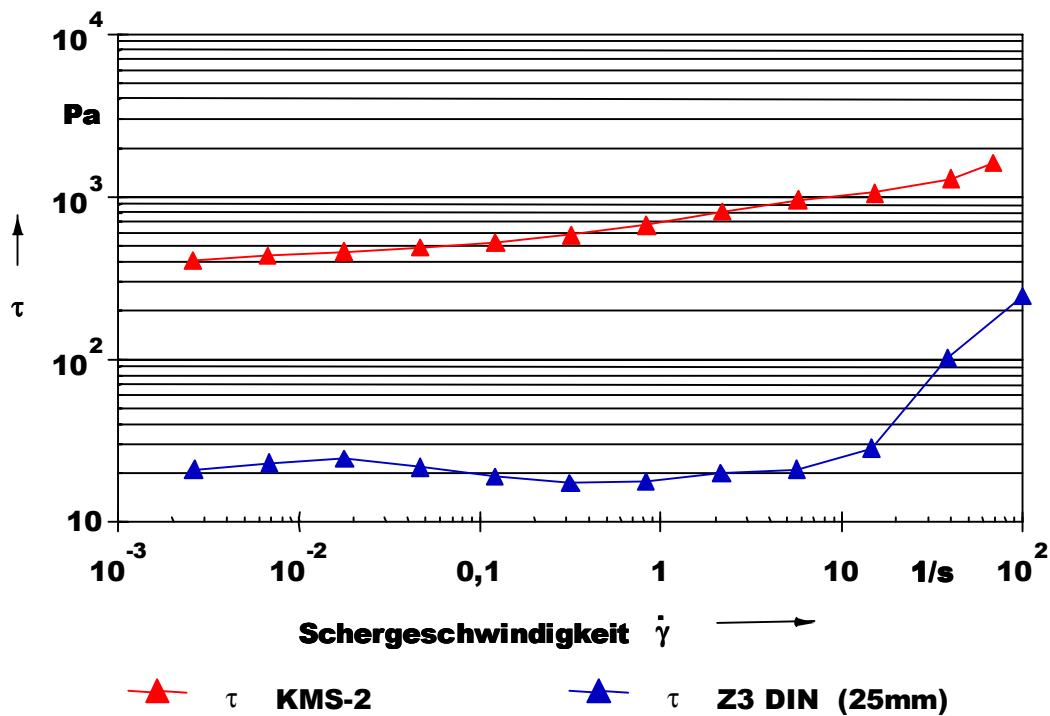
der Umdrehung frisches, noch nicht durch die Messmethode geschertes, Material zur Verfügung steht. Dadurch ist es z. B. möglich das Abbindverhalten eines Baustoffs quasi ohne den Einfluss einer Scherkraft zu beobachten. Dies ist sonst nur mit Hilfe eines Oszillationsversuchs möglich, der jedoch nur auf Materialien ohne größere Partikel, wie z. B. Bindemittelleime, anwendbar ist.



**Abbildung 35:** Schematische Darstellung des Kugelmesssystems nach Tyrach & Müller.

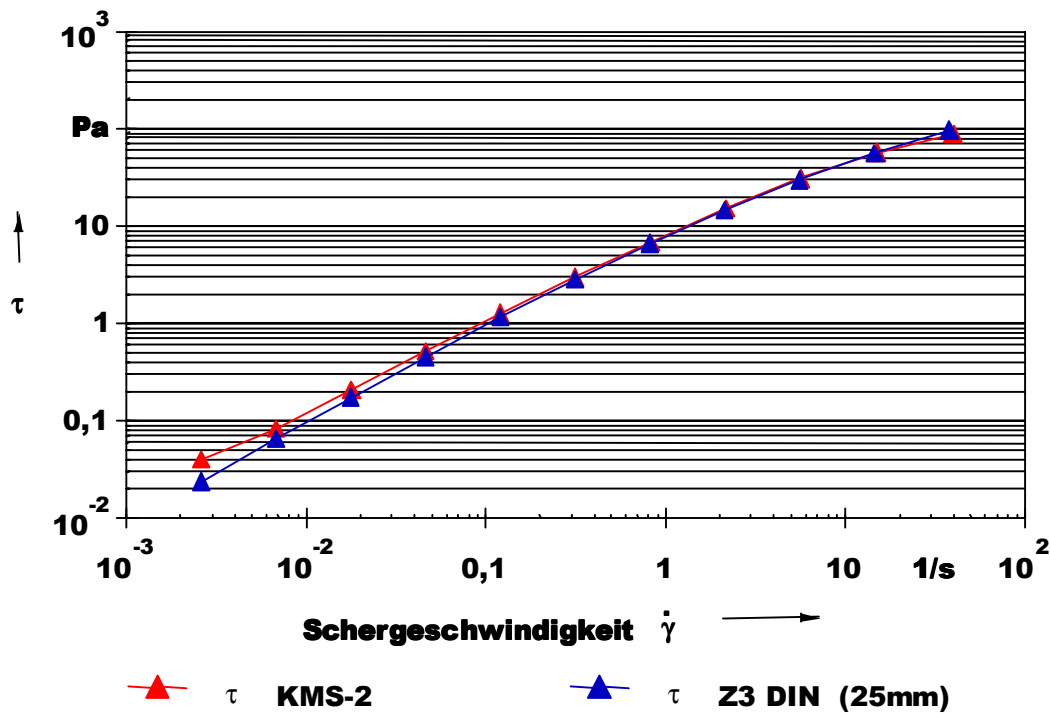
### 5.5.2.2 Vergleich zwischen Kugelmesssystem und Zylindergeometrie

Bei der Untersuchung von Baustoffen mit Rotationsrheometern und herkömmlicher Zylindergeometrie treten selbst bei Einhaltung der geometrischen Randbedingung und bei hinreichend kleiner Partikelgröße gravierende Messfehler auf.



**Abbildung 36:** Die Abbildung zeigt die Fließkurven eines Zementleims mit  $w/z=0,35$ , aufgenommen mit dem Kugelmeßsystem (oben) und mit Zylindergeometrie (unten).

In Abbildung 36 ist zu erkennen, dass die Schubspannung bei der Zylindergeometrie deutlich niedriger liegt. Dies deutet darauf hin, dass sich ein Gleitfilm zwischen Probe und Zylinderoberfläche gebildet hat. Da sich das Auftreten eines Gleitfilms nicht mit anderen Methoden nachweisen ließ, wurde versucht mit Hilfe einer anderen Probe nachzuweisen, dass das Kugelmeßsystem die richtigen Ergebnisse liefert.



**Abbildung 37:** Fließkurven einer 2%igen Lösung von Methylcellulose (Normalviskosität 6000 mPa·s), aufgenommen mit dem Kugelmeßsystem und mit Zylindergeometrie. Bis auf geringe Abweichungen, die im Rahmen der Messgenauigkeit liegen, sind beide Kurven identisch.

Der Vergleich von Kugelmeßsystem und Zylindermeßsystem bei der Untersuchung von Methylcellulose (siehe Abbildung 37) zeigt, das Zylinder- und Kugelmeßsystem im Prinzip die gleichen Ergebnisse liefern. Welches der beiden Systeme die für Zementleim “richtigen” Ergebnisse liefert lässt sich mit Hilfe der zu Verfügung stehenden Methoden zwar nicht beweisen, das Auftreten eines Gleitfilms ist jedoch ein Effekt, der plausibel ist und der die niedrigere Schubspannung beim Zylindermeßsystem erklären würde. Andererseits gibt es keinen Effekt, der eine zu hohe Schubspannung beim Kugelmeßsystem plausibel erklären würde, wenn beide System bei anderen Proben die gleichen Ergebnisse liefern.

## 5.6 Rheometrische Messmethoden

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Aspekte der Rheologie stehen mehrere Messmethoden zur Verfügung. Die in Tabelle 9 aufgeführten Meßmethoden sind prinzipiell auf alle Materialien anwendbar. Die folgenden Kapitel beschreiben die Anwendung einiger der unten angeführten Methoden auf Baustoffe.

**Tabelle 9:** Zusammenfassung von Messmethoden zur Untersuchung verschiedener rheologischer Phänomene.

Rheologisches Phänomen	Messverfahren	Informationsgehalt
Strukturviskoses Fließverhalten	Fließ- und Viskositätskurven mit Schergeschwindigkeitsvorgabe (CSR)	Informationen über die Verlaufseigenschaften (niedriger Scherratenbereich) und den Rührwiderstand (hohe Scherraten)
Fließgrenze bzw. -zone	Fließkurven mit Schubspannungsvorgabe (CSS) oder Oszillation im linear viskoelastischen (LVB) Bereich	Informationen über die Ruhestrukturstärke und damit über die Verlaufseigenschaften
Thixotropie	- nur Zylindergeometrie - Rotation mit 3 Abschnitten 1) geringe Scherrate 2) hohe Scherrate 3) wie 1)	Informationen über den zeitabhängigen Strukturab- und -aufbau unter Scherbelastung
Zeitabhängigkeit der Viskosität	Rotation im Kugelmeßsystem mit konstanter, geringer Scherrate oder Oszillation mit konstanter Deformation im LVB Bereich	Informationen über den Struktur- aufbau während des Abbindeprozesses
viskoelastisches Verhalten	Oszillation: 1) Amplituden-Sweep 2) Frequenz-Sweep	Informationen über Kohäsionskräfte (Zähigkeit)

### 5.6.1 Fließkurven

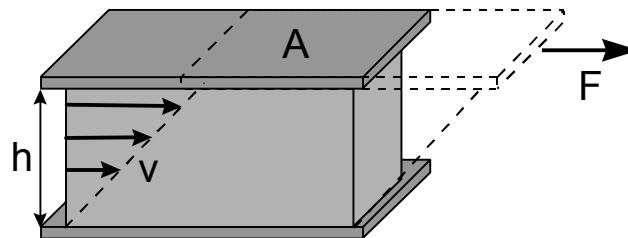
Fließkurven dienen dazu sich einen Überblick über das Fließverhalten in verschiedenen Situationen zu verschaffen. Zur Untersuchung der Belastungsabhängigkeit des Fließverhaltens bietet sich eine Messung der Schubspannung bei Vorgabe verschiedener Scherraten an. Dabei entsprechen die vorgegebenen Scherraten den in der Praxis

auftretenden Scherraten beim Verlaufen, Pumpen, Auftragen und Mischen. Man erhält dadurch, anders als bei einer Ein-Punkt-Messung, Informationen über verschiedene Aspekte des Fließverhaltens. Tabelle 10 zeigt die Belastungshöhe verschiedener, für Baustoffe wichtiger, Vorgänge.

**Tabelle 10:** Belastungshöhe verschiedener, für die Verarbeitung von Baustoffen relevanter Vorgänge.

Phänomen	Scherratenbereich
Sedimentation größerer Partikel	$10^{-4} \dots 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
Verlaufen durch Schwerkraft (Selbstnivellierung)	$10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
Abtropfen durch Schwerkraft	$10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
Rohrströmungen	$10^0 \dots 10^3 \text{ s}^{-1}$
Mischen, Rühren	$10^1 \dots 10^3 \text{ s}^{-1}$

Die in der Praxis auftretenden Scherraten können auch mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells abgeschätzt werden:



**Abbildung 38:** Graphische Darstellung des Zwei-Platten-Modells zur Beschreibung der laminaren Schichtenströmung.

mit:

- F - Scherkraft
- A - Plattenfläche
- h - Spaltbreite bzw. Schichtdicke
- v - Plattengeschwindigkeit

Die Scherrate ist als Geschwindigkeitsgefälle zwischen oberer und unterer Platte definiert. Damit ergibt sich unter Annahme eines linearen Geschwindigkeitsgefälles die folgende Näherungsformel für die Scherrate  $D$ :

$$D = \frac{v}{h} \quad (28.)$$



So tritt bei dem Auftragen eines Putzes mit einer Schichtdicke  $h=1$  cm und der Geschwindigkeit  $v=1$  m/s mit der die Kelle über die Wand bewegt wird eine Scherrate in der Größenordnung von  $10^2$  s<sup>-1</sup> auf.

$$D = \frac{1 \frac{m}{s}}{10^{-2} m} = 10^2 s^{-1} \quad (29.)$$

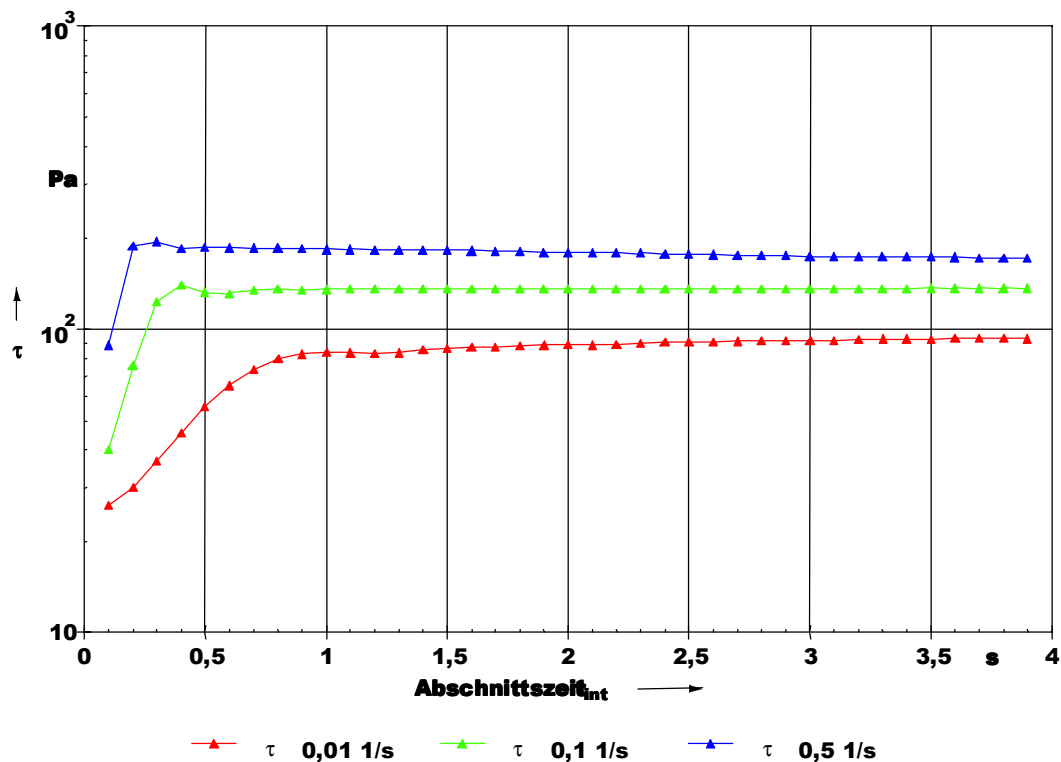
Das Messprofil zur Aufnahme von Fließkurven sollte möglichst den gesamten interessanten Scherratenbereich abdecken, soweit er mit dem Kugelmeßsystem zugänglich ist, um mit einer Messung einen kompletten Überblick über die Verarbeitungseigenschaften des Baustoffs zu bekommen.

Damit das Ergebnis nicht durch die Methode, das heißt durch eine Vorscherung während der Messung, beeinflusst wird, sollte die gesamte Messung während einer Umdrehung des Kugelmeßsystems erfolgen. Dies ist auch im Hinblick darauf wichtig, das die Kugel in steifen, standfesten Proben einen „Kanal“ hinterlässt, der bei weiteren Umdrehungen zu falschen Ergebnissen führt.

Um den oben genannten Anforderungen gerecht zu werden, hat sich die Verwendung eines logarithmischen Profils zur Vorgabe der Scherraten bewährt. Da die Umdrehungsgeschwindigkeit gegen Ende der Messung stark zunimmt, muss die Messpunktdauer ebenfalls dynamisch gewählt werden. Auch hier hat sich ein logarithmisches Profil bewährt.

Bei den ersten Versuchen zeigte sich, unabhängig von der gemessenen Probe, ein Abknicken der Fließkurve nach unten bei niedrigen Scherraten. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass das Meßsystem besonders bei geringen Scherraten ein gewisse Einregelzeit braucht, um einen stabilen Messwert zu liefern.

Da die Einregelzeit mit zunehmender Scherrate abnimmt, scheint hauptsächlich der von der Kugel zurückgelegte Weg zu bestimmen, wann sich ein stabiles Strömungsfeld ausgebildet hat. Abbildung 39 zeigt die Abhängigkeit der Einregelzeit von der Scherrate.



**Abbildung 39:** Schubspannung bei konstanter Scherrate in Abhängigkeit von der Messdauer. Das eingesetzte Kugelmeßsystem benötigt besonders bei niedrigen Scherraten eine gewisse Einregelzeit, um einen stabilen Messwert zu liefern.

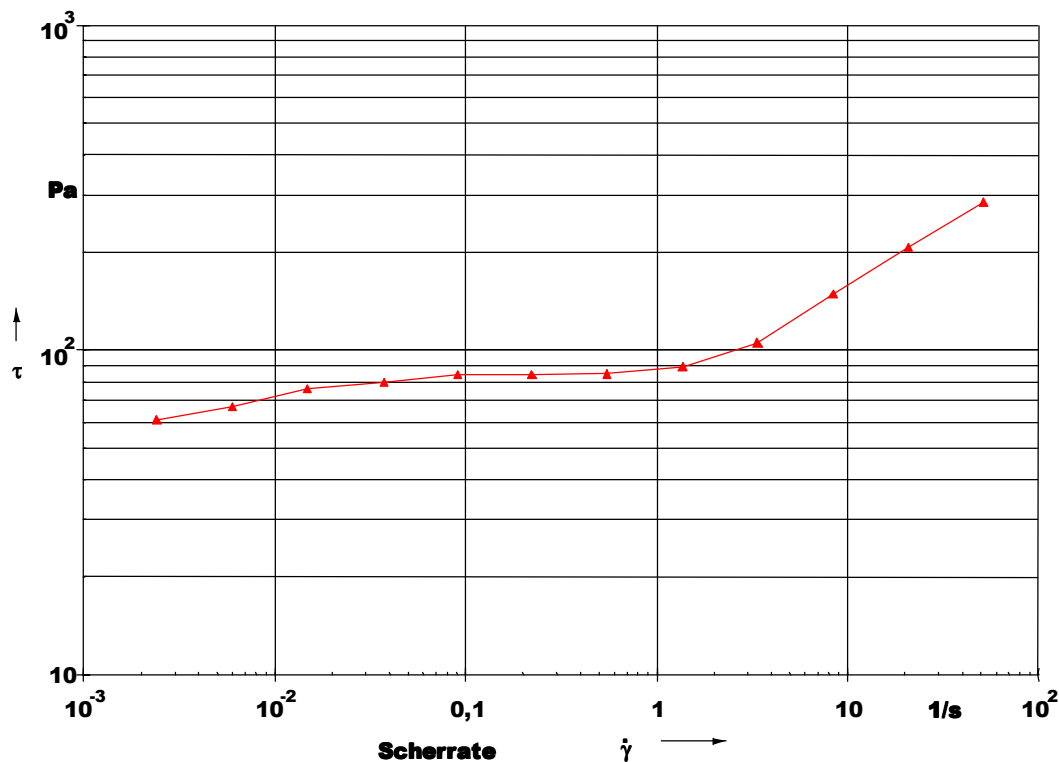
Tabelle 11 zeigt ein Messprofil für die US200 Software, das sich zur Aufnahme von Fließkurven der meisten Baustoffe eignet. Da die Kugel beim Eintauchen in die Probe einen Eintauchkanal hinterlässt, wurde im Messprofil ein Abschnitt eingefügt, der die Kugel vor Beginn der Messung aus dem Eintauchbereich heraus bewegt.

**Tabelle 11:** Messprofil für die US200 Software, das die Aufnahme von Fließkurven mit dem Kugelmeßsystem über den mit dem Meßsystem zugänglichen Scherratenbereich ermöglicht.

	<b>Abschnitt 1</b>	<b>Abschnitt 2</b>
Messpunktdauer	1 Messpunkt à 5 s	13 Messpunkte à 20..0,2 s (log)
Vorgabe	Drehzahl $n=1 \text{ min}^{-1}$	$D=0,001..100 \text{ s}^{-1}$ (log)

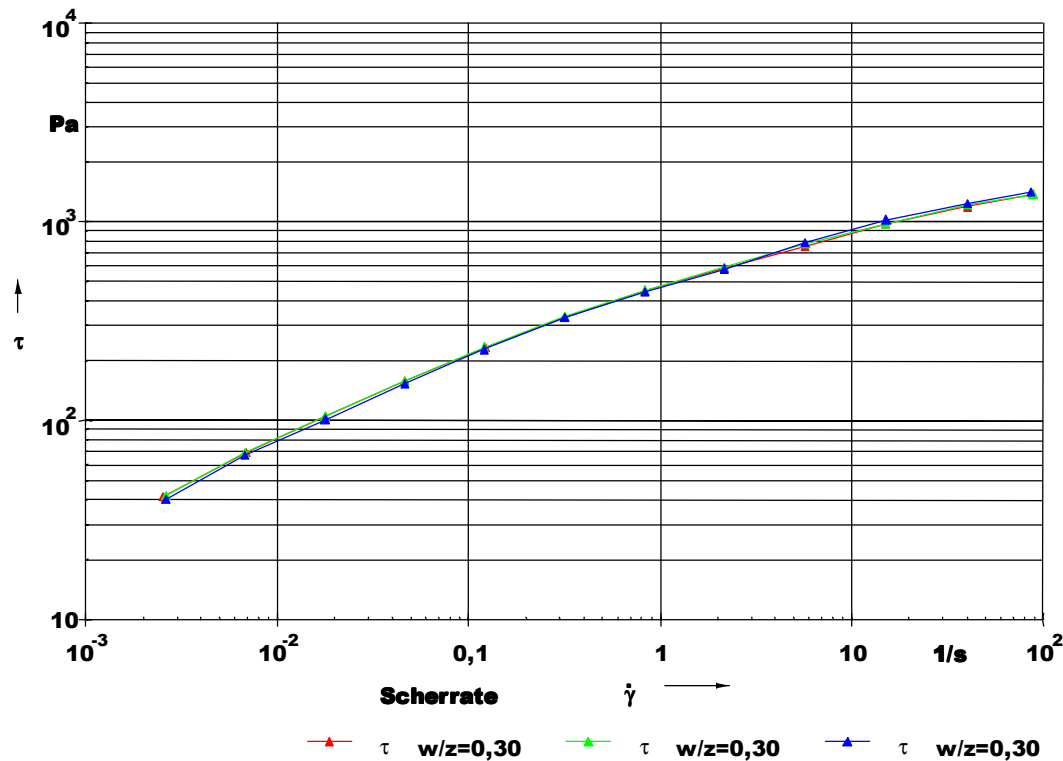
Abbildung 40 zeigt die typische Fließkurve eines Baustoffs am Beispiel eines Mörtels mit einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 1:3 und einem w/z-Wert von 0,55. Man erkennt

das bei gefüllten Systemen häufig auftretende Abflachen der Fließkurve im mittleren Scherratenbereich.



**Abbildung 40:** Fließkurve eines Mörtels mit einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 1:3 und einem w/z-Wert von 0,55.

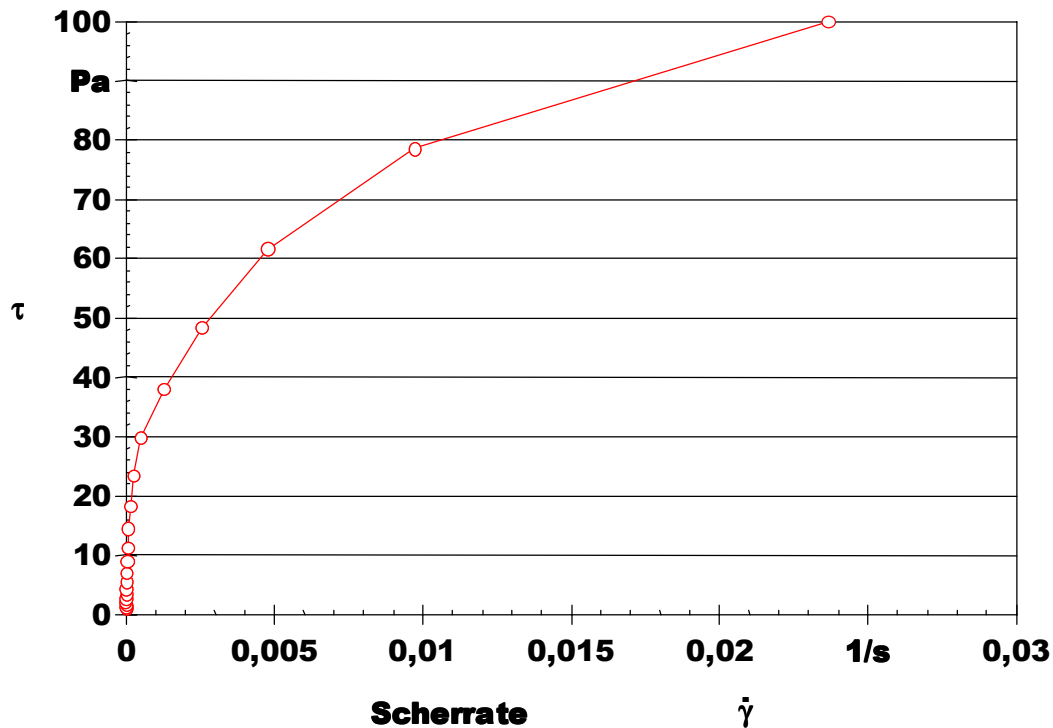
Abbildung 41 zeigt die gute Reproduzierbarkeit der mit dem Kugelmeßsystem aufgenommenen Fließkurven am Beispiel eines Fliesenklebers. Der Schubspannungsbereich von 10 bis 2000 Pa ist typisch für die meisten Baustoffe. Wichtig für eine gute Reproduzierbarkeit ist jedoch zusätzlich ein sorgfältiges und gleichmäßiges Mischen der Proben.



**Abbildung 41:** Reproduzierbarkeit der mit dem Kugelmesssystem gemessenen Fließkurven am Beispiel eines Fliesenklebers.

### 5.6.2 Fließgrenze

Die Fließgrenze ist laut Definition die Schubspannung bei welcher eine Probe zu fließen beginnt, das heißt die Schubspannung bei der das Messgerät zuerst eine Bewegung detektiert. Hieraus folgt, dass Fließgrenzen am besten mit einer schubspannungsgesteuerten Messung (CSS = Controlled Shear Stress), also unter langsamer Erhöhung der Schubspannung, bestimmt werden können. Es bedeutet jedoch auch, dass die bestimmte Fließgrenze stark von der verwendeten Messgeometrie, bzw. dem Messgerät abhängig ist. Weniger empfindlichere Geräte detektieren erst bei höheren Scherraten eine Bewegung. Deshalb wird die Fließgrenze oft als scheinbare Fließgrenze bezeichnet. Ein weiteres Problem dieser Definition liegt in der hierfür üblichen Auswertung. Normalerweise wird zur Auswertung die Scherrate linear über der Schubspannung aufgetragen und die Kurve auf die y-Achse extrapoliert. Die Schubspannung am Berührungspunkt mit der y-Achse wird dabei als Fließgrenze definiert (siehe Abbildung 42). Die Steigung der Kurve hat jedoch in der Nähe der y-Achse ihren höchsten Wert, was eine große Ungenauigkeit der ermittelten Fließgrenze zur Folge hat.



**Abbildung 42:** Bestimmung der Fließgrenze durch Extrapolation der Fließkurve auf die y-Achse ( $\dot{\gamma} = 0$ ).

Eine andere mögliche Definition der Fließgrenze ist der Übergang von einer elastischen Deformation in ein viskoses Fließverhalten.

Zur Ermittlung der Fließgrenze wird die Deformation der Probe unter langsamer Erhöhung der Schubspannung gemessen. Im log/log-Diagramm von Deformation zu Schubspannung besteht dabei zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen Schubspannung und Deformation. Beim Übergang von der elastischen Deformation zum viskosen Fließverhalten nimmt die Steigung der Kurve deutlich zu.

Die Messung der Fließgrenze erfolgt in einer schubspannungsgesteuerten Messung, wobei der Schubspannungsbereich die Fließgrenzen aller Proben einschließen sollte damit für alle Proben das selbe Messprofil verwendet werden kann. Um einen großen Messbereich abzudecken empfiehlt sich die Verwendung einer logarithmischen Schrittweite der Messpunkte. Die Messpunktdauer sollte möglichst lang sein, dabei darf es jedoch während der Gesamtmessdauer nicht zu einer merklichen Veränderung der Probe kommen. Dies ist besonders bei anstehenden Systemen wichtig.

Auf das Herausfahren aus dem Eintauchkanal – wie bei den Fließkurven beschrieben – sollte bei schubspannungsgesteuerten Messungen von teilweise elastischen Systemen verzichtet werden, da hierdurch eine reversible Deformation erzeugt wird – ähnlich dem Spannen einer

Feder. Bei der anschließenden Bestimmung der Fließgrenze kommt es bei niedrigen Schubspannungen sonst zu einer Rückdeformation der Probe und die Deformationskurven lassen sich nicht auswerten.

Bei der Bestimmung der Fließgrenze von Fliesenklebern hat sich das folgende Messprofil bewährt, bei anderen Proben muss eventuell der Schubspannungsbereich angepasst werden.

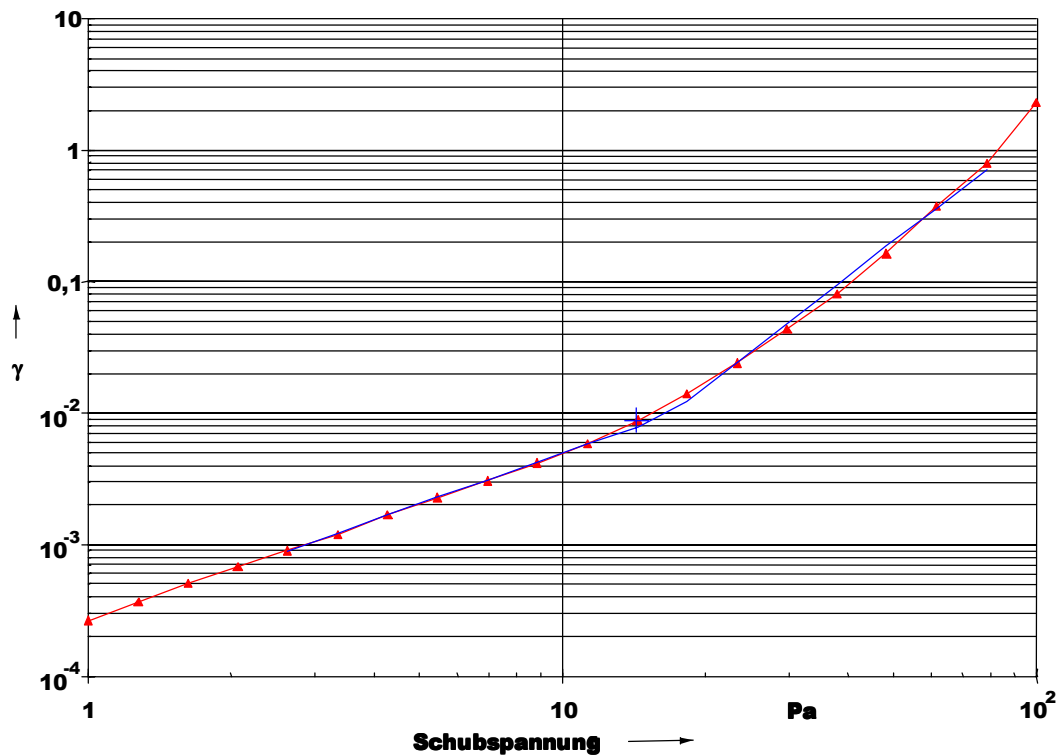
**Tabelle 12:** Messprofil zur Bestimmung der Fließgrenze.

	<b>Abschnitt 1</b>	<b>Abschnitt 2</b>
Messpunktdauer	1 Messpunkt à 5 s	20 Messpunkte à 10 s
Vorgabe	Schubspannung $\tau=0$ Pa	$t=10..1000$ Pa (log)

Abbildung 43 zeigt die Bestimmung der Fließgrenze am Beispiel eines Kunststoffputzes. Die rote Kurve (Dreiecke) zeigt die Deformation in Abhängigkeit von der angelegten Schubspannung. Die angelegten Geraden sind blau dargestellt. Das Kreuz markiert den Knickpunkt der roten Kurve, deren Schubspannung die Fließgrenze wiedergibt.

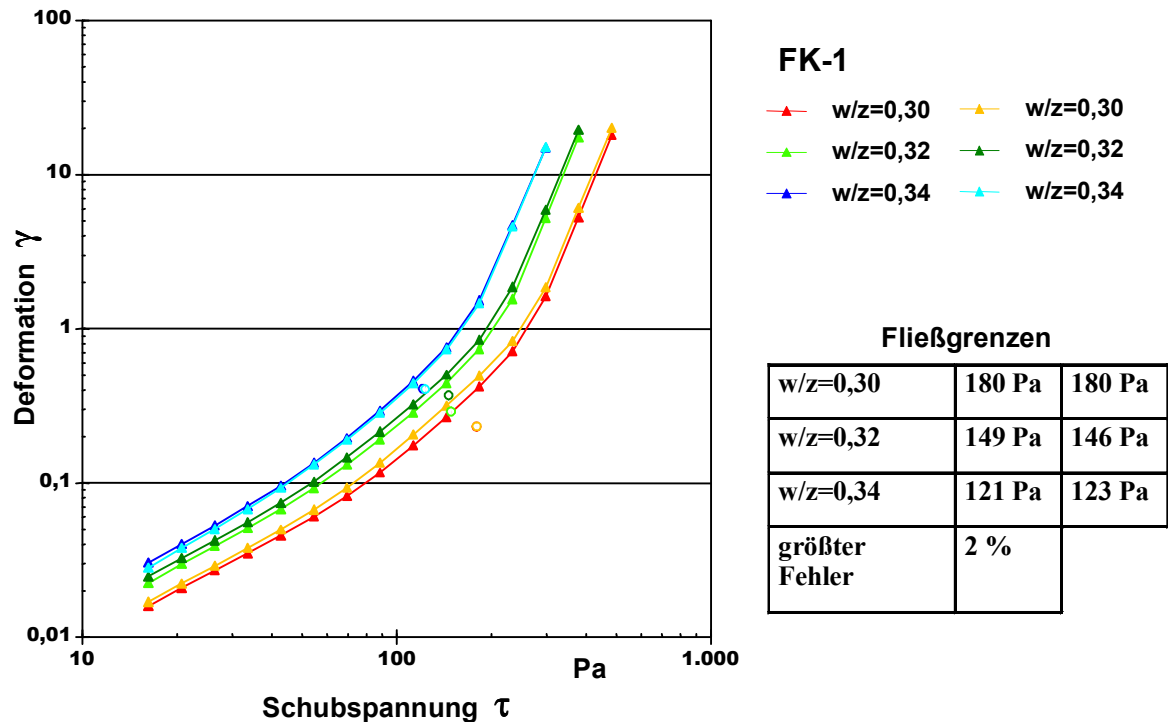
In der Praxis wurde der Knickpunkt der Deformationskurven jedoch nicht über das Anlegen von Geraden ermittelt, da dieses Verfahren zu ungenau ist. Zum Einsatz kamen vielmehr zwei mathematische Verfahren, die bereits in der Rheometersoftware integriert sind. „Yield Stress I“ versucht an Anfang und Ende der Kurve eine lineare Funktion bzw. ein Polynom 3. Grades anzulegen. Es vergleicht danach bis zu welchem Punkt der Kurve die lineare bzw. die Polynomfunktion besser passt, dieser Punkt der Kurve wird als Knickpunkt angegeben. „Yield Stress II“ verbindet den Anfang und das Ende der Kurve durch eine Gerade und ermittelt den größten Abstand zwischen Gerade und Kurve, der dazugehörige Messpunkt wird als Knickpunkt angegeben. Wichtig für die Auswertung der Deformationskurven ist, dass nur Werte mit einer Deformation  $< 1$  zur Auswertung herangezogen werden, da über diesen Wert hinaus die elastische Deformation weit überschritten ist und der Verlauf der Deformationskurve allein durch die viskosen Eigenschaften der Probe bestimmt werden.

Zur Auswertung der Fließgrenze wurde im folgenden das Verfahren „Yield Stress I“ benutzt, da es etwas genauer zu sein scheint. Beide Verfahren liefern jedoch annähernd die gleichen Ergebnisse.



**Abbildung 43:** Bestimmung der Fließgrenze anhand des Übergangs von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen.

Im weiteren wurde die Reproduzierbarkeit der so bestimmten Fließgrenzen geprüft, da die Reproduzierbarkeit der Fließgrenzenbestimmung mit älteren Verfahren (Detektion der ersten Bewegung) generell einen Schwachpunkt darstellt. Hierzu wurde ein handelsüblicher Fliesenkleber verwendet der mit verschiedenen Wassergehalten angerührt wurde und von dem mehrere frische Proben nacheinander gemessen wurden. Generell ist die mehrfache Messung einer Probe bei der Bestimmung der Fließgrenze nicht ratsam, da die Probe durch die Messung und durch das Umfüllen geschert wird und sich so die Messergebnisse ändern. Abbildung 44 zeigt die ausgesprochen gute Reproduzierbarkeit der so bestimmten Fließgrenzen. Wichtig für eine gute Reproduzierbarkeit ist jedoch – neben der exakten Messung – auch eine möglichst gleiche Vorbehandlung der Proben, da die Fließgrenze stark von einer Vorscherung beeinflusst wird. Die Deckungsgleichheit der Deformationskurven ist übrigens kein notwendiges Kriterium für eine gute Reproduzierbarkeit, es kommt vielmehr auf die Lage des Knickpunkts der Deformationskurven an.



**Abbildung 44:** Reproduzierbarkeit der Fließgrenzen für verschiedene Wassergehalte an jeweils zwei Proben von FK-1. Der größte Fehler liegt bei nur 2%.

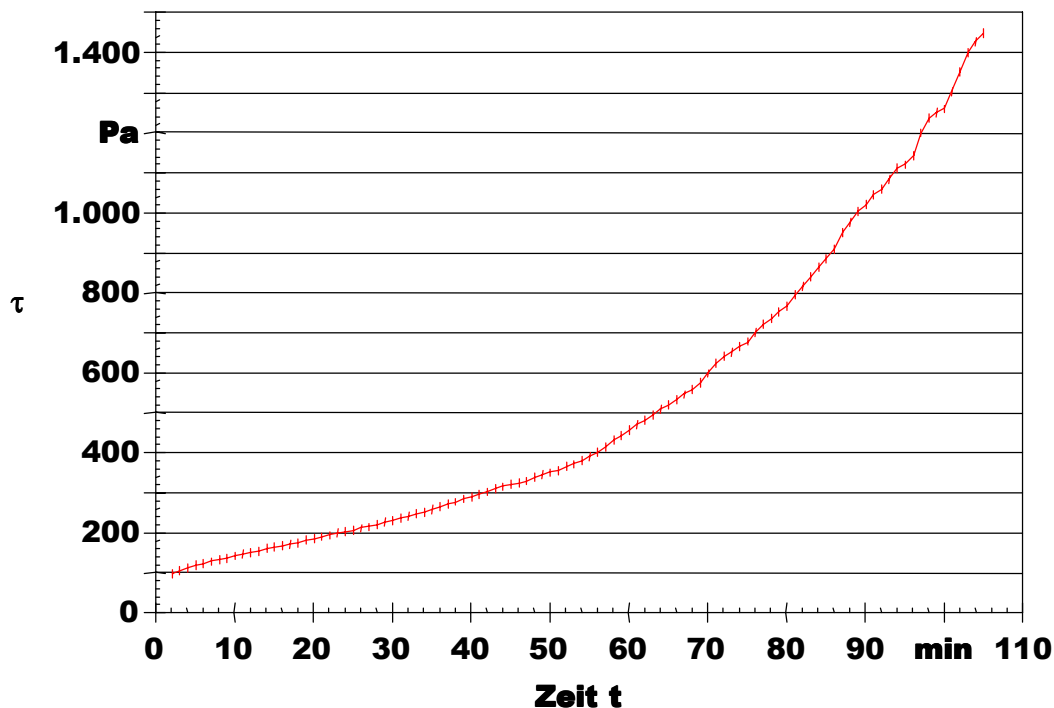
### 5.6.3 Ansteifen und Erstarren

Bei der Untersuchung der Ruhestrukturstärke ansteifender Zementleime wurden Übergänge beobachtet, die eindeutig vor dem Erstarrungsbeginn nach DIN/EN 196 [13] stattfinden. Es erscheint daher zweckmäßig in der Nomenklatur zwischen Ansteifen und Erstarren zu unterscheiden. In der Ergebnisdiskussion wird der Begriff Ansteifen für die Viskositätszunahme vor dem Erstarrungsbeginn benutzt, der Begriff wird für den Zeitraum zwischen Erstarrungsbeginn und –ende, also unmittelbar vor dem Beginn der Erhärtung benutzt.

Die Messung die Schubspannung bei konstanter Scherrate über die Zeit eignet sich hauptsächlich zur Beobachtung der Kinetik des Abbindeprozesses. Das Kugelmeßsystem erlaubt hierbei die Untersuchung eines ungestörten, nicht von der Meßmethode beeinflussten, Systems. Andere Messanordnungen, wie Paddel oder Zylinder, scheren von Beginn der Messung an die gesamte Probe, wodurch der Anstieg der Schubspannung mit der Zeit von der verwendeten Scherrate abhängig wird. Beschränkt man sich beim Kugelmeßsystem auf eine Umdrehung der Kugel befindet sich immer frische Probe vor der Kugel. Daher ist es mit ihm möglich den Anstieg der Ruhestrukturstärke zu untersuchen.



Mit dem Kugelmeßsystem ist es möglich die Entwicklung der Ruhestrukturstärke auch in fertigen Formulierungen mit größeren Partikeln zu untersuchen, was mit dem Oszillationsversuch nur bei Bindemittelleimen möglich ist. Durch die Möglichkeit ein ungestörtes System zu Betrachten ergibt sich die Möglichkeit das Ansteifungsverhalten mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen wie Leitfähigkeit, Analytik der flüssigen Phase frischer Zementleime und Kalorimetrie zu vergleichen. Die Beschränkung auf eine Umdrehung bedingt, dass die Untersuchung bei niedrigen Scherraten durchgeführt werden muss. Gleichzeitig bedeutet es, dass der Zeitraum in dem sich der Abbindeprozess beobachten lässt von der Scherrate abhängig ist. Dieser Zeitraum beträgt z. B. bei einer Scherrate von  $0,01 \text{ s}^{-1}$  nur etwa 30 min, bei einer Scherrate von  $0,001 \text{ s}^{-1}$  beträgt er dagegen etwa 5 h. Mit der Verwendung niedriger Scherraten ergibt sich bei Baustoffen allerdings ein weiteres Problem, da diese trotz intensiven Mischens oft nicht vollkommen homogen sind. Da bei niedrigen Scherraten nur ein sehr geringes Probenvolumen pro Messpunkt durchfahren wird, sind diese Inhomogenitäten in der Kurve als Schwankung des Scherwiderstands sichtbar.



**Abbildung 45:** Beobachtung des Ansteifungsverhaltens eines Zementleims mit  $w/z=0,35$  bei einer konstanter Scherrate von  $0,003 \text{ s}^{-1}$ .

Als guter Kompromiss zwischen Untersuchungszeitraum und Reproduzierbarkeit hat sich die Messung bei einer Scherrate von  $0,003 \text{ s}^{-1}$  herausgestellt, mit der sich der

Abbindeprozess über 120 min beobachten lässt. Abbildung 45 zeigt das Ansteifungsverhalten eines Zementleims über einen Zeitraum von 100 min mit einer Scherrate von  $0,003 \text{ s}^{-1}$ .

Typisch für reine Zementleime mit Portlandzement ist ein nahezu linearer Anstieg des Scherwiderstands in den ersten 30-60 min und ein nachfolgender exponentieller Anstieg des Scherwiderstands im Beobachtungszeitraum. Längere Beobachtungen – über mehrere Stunden – sind mit dem Kugelmesssystem nur mit größeren Schwierigkeiten möglich. Besser eignet sich hierzu der Oszillationsversuch in einem Rheometer mit koaxialer Zylindergeometrie. Untersuchungen mittels Oszillationsversuch haben gezeigt, dass der Anstieg des Scherwiderstands nach ca. 120-180 min wieder abnimmt, um später erneut anzusteigen. Details werden jedoch in Zusammenhang mit den Ergebnissen des Oszillationsversuchs besprochen.

Zur Bestimmung der „offenen Zeit“ ist die Messung mit konstanter Scherrate aus den folgenden Gründen weniger geeignet. Die „offene Zeit“ richtet sich in ihren Definitionen stets nach dem Anwendungsgebiet, das heißt nach der Art der Verarbeitung. In der Praxis kommt es jedoch auf verschiedene Aspekte der Rheologie an, so z. B. auf das Absackverhalten (d. h. dem Scherwiderstand bei niedrigen Scherraten), die Streichfähigkeit (d. h. dem Scherwiderstand bei höheren Scherraten), die Fließgrenze oder die Thixotropie. Hierzu kommt, dass Baustoffe nach einer längeren Ruhezeit vor der Verarbeitung oft ein zweites Mal durchgemischt werden. Beides schränkt die Anwendbarkeit kontinuierlicher Messungen mit einer konstanten Scherrate zur Bestimmung der „offenen Zeit“ ein.

Um vollständige Informationen über das rheologische Verhalten eines Baustoffs über die Zeit zu erhalten sind daher Fließkurven nach diskreten Zeitabschnitten aufzunehmen. Sie zeigen wie sich der Baustoff nach einer bestimmten Zeit sowohl beim Verarbeiten, als auch nach dem Auftragen verhält.

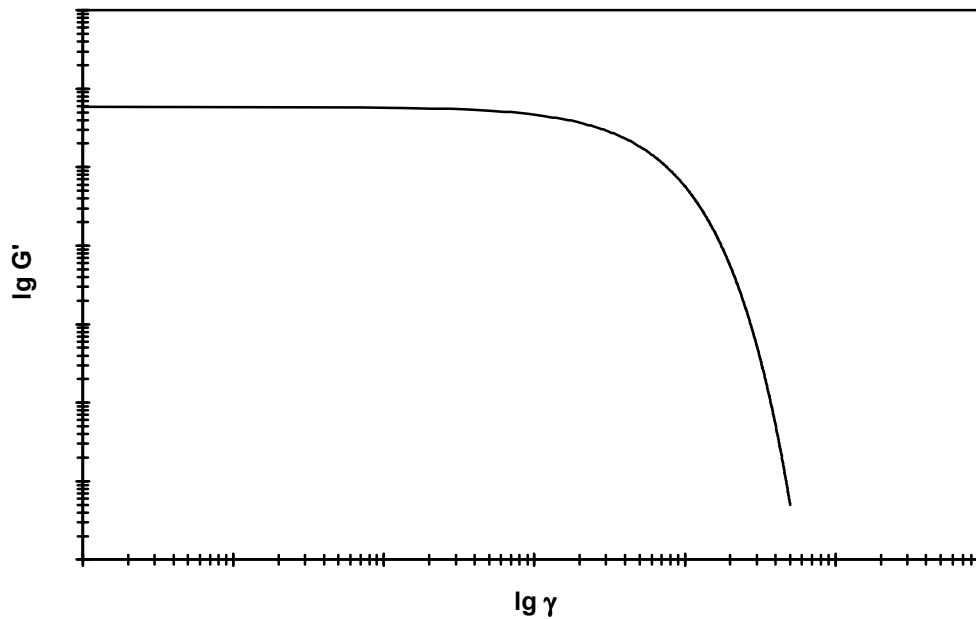
#### **5.6.4 Oszillation im linear viskoelastischen Bereich**

Die Verwendung einer oszillierenden dynamischen Belastung anstelle einer kontinuierlichen Belastung ermöglicht in der Rheologie die Erfassung viskoelastischer Parameter, selbst von schwachen Strukturen wie sie in Zementpasten gefunden werden. Der Oszillationsversuch ist eine dynamische Methode in der die Schubspannung oder die Deformation entsprechend einer Sinusfunktion oszillieren und die resultierende Deformation bzw. die nötige Schubspannung gemessen werden. Die Ergebnisgrößen enthalten sowohl die Höhe der

Deformation, bzw. Schubspannung, als auch ihre Phasenverschiebung zur vorgegebenen Größe (vergl. Kapitel 2.1.2). Der Oszillationsversuch ist bedingt durch die Messgeometrie nicht im Kugelmesssystem durchführbar. Aus diesem Grund wurde hierfür ein Messsystem mit koaxialer Zylindergeometrie verwendet. Die Geometrie mit einem Z3/DIN-Zylinder in einem Z3/DIN-Becher besitzt eine Spaltweite von 1 mm und erlaubt somit nur die Untersuchung von Substanzen mit einem kleinen Größtkorn. Da bei der Oszillation nur geringe Bewegungen auftreten erscheint die Verwendung für Substanzen mit einem Größtkorn bis ca. 0,5 mm vertretbar. Diese Methode eignet sich damit vornehmlich zur Untersuchung von Zementpasten und anderen feinkörnigen Systemen wie z. B. Bodenausgleichsmassen.

Bei der Beobachtung des Ansteifens ist es wichtig die auftretende Deformation zu limitieren, da höhere Deformationen zu einem Zusammenbruch der Struktur führen. In der Rheologie bezeichnet man dies als linear viskoelastischen Bereich (LVB). Um den linear viskoelastischen Bereich zu bestimmen führt man einen „Strain Sweep“ durch. Während des „Strain Sweeps“ wird die Probe einer Oszillation bei konstanter Frequenz und steigender Amplitude ausgesetzt. In verflockten Suspensionen (wie z. B. Zementpasten) bleiben die Partikel dabei in engem Kontakt zueinander bis die Deformation einen kritischen Wert erreicht. Im linear viskoelastischen Bereich ist die Deformation so gering, dass die strukturelle Integrität der Suspension erhalten bleibt. Oberhalb des kritischen Werts ist die Paste nicht mehr in der Lage zur elastischen Rückdeformation, die Paste verhält sich wie eine Flüssigkeit und der Speichermodul nimmt ab (siehe Abbildung 46).

Zur Beobachtung des Strukturaufbaus in Pasten wird eine Oszillation bei konstanter Frequenz und Amplitude durchgeführt. Obwohl es prinzipiell auch möglich ist die Schubspannung vorzugeben ist es in Hinblick auf den linear viskoelastischen Bereich und den sich ändernden Scherwiderstand sinnvoller die Deformation vorzugeben.



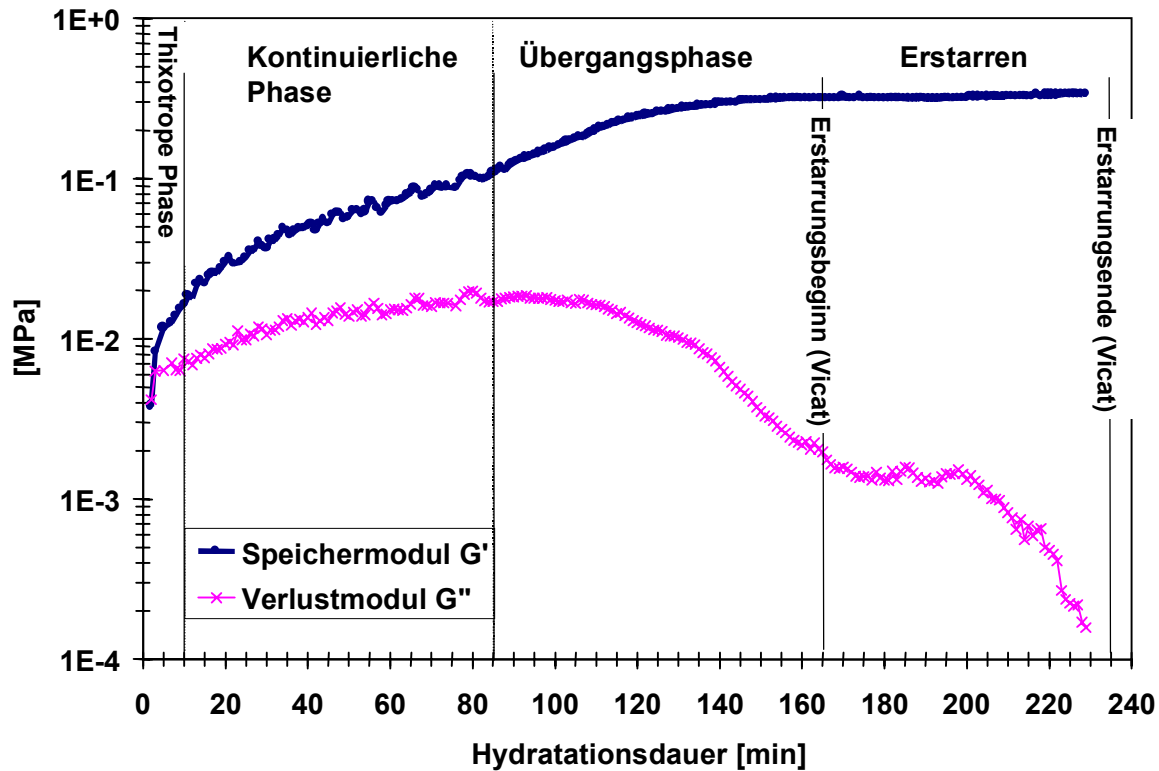
**Abbildung 46:** Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Deformation  $\gamma$ .

Zur Beobachtung des Strukturaufbaus hat sich das folgende Messprofil bewährt (siehe Tabelle 13). Um die Probe gleichmäßig im Messspalt des Rheometers zu verteilen wird zunächst eine Vorscherung mit geringer Scherrate durchgeführt. Nach einer kurzen Ruhephase, in der sich die Probe entspannen kann, wird die eigentliche Messung durchgeführt.

**Tabelle 13:** Messprofil zur Beobachtung des Strukturaufbaus von Zementpasten.

	<b>Abschnitt 1</b>	<b>Abschnitt 2</b>	<b>Abschnitt 3</b>
Messpunktdauer	2 Messpunkte à 15 s	2 Messpunkte à 15 s	x Messpunkte à 2 min
Vorgabe	Scherrate $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 0 \text{ Pa}$	$\gamma = 0,01 \%$ $f = 0,5 \text{ Hz}$

Abbildung 47 zeigt die typische Entwicklung von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  während der Hydratation einer Zementpaste.

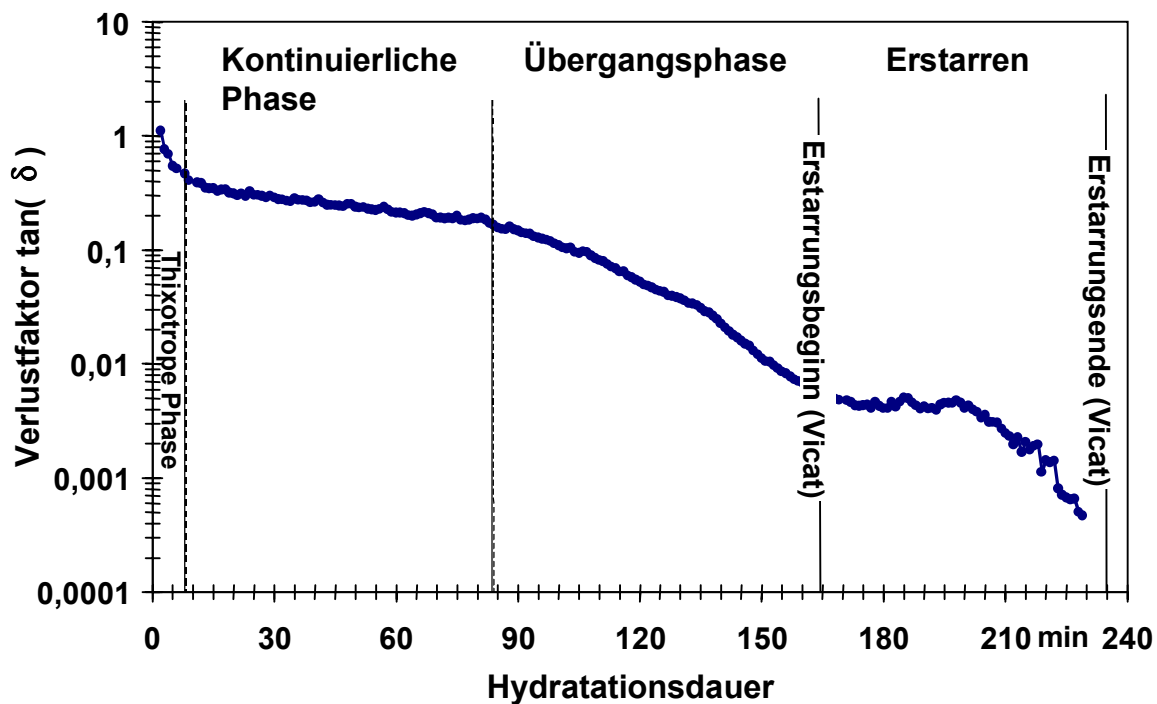


**Abbildung 47:** Typische Entwicklung von Speichermodul und Verlustmodul während der Hydratation für eine Portlandzementpaste mit  $w/z=0,40$ .

Anfänglich nehmen Speichermodul und Verlustmodul rapide zu, weil die Paste sich von der Scherung während des Mischens erholt. Später verlangsamt sich der Anstieg von Speichermodul und Verlustmodul. In dieser Phase steift die Paste an, aber das Verhältnis von  $G'$  zu  $G''$  bleibt annähernd gleich (vergleiche auch Abbildung 48). Nach 85 min (in diesem Fall) nimmt die Steigerungsrate von  $G'$  zu, während  $G''$  abnimmt. In dieser Phase kann der Übergang von einer viskoelastischen Flüssigkeit zu einem viskoelastischen Festkörper beobachtet werden. Zusätzlich zeigt Abbildung 47 Erstarrungsbeginn und –ende, wie sie mit der Vicat-Nadel bestimmt wurden. Die Erstarrungszeiten nach Vicat müssen nicht unbedingt mit den beobachteten Übergängen übereinstimmen, weil die Bedingungen des Vicat-Tests willkürlich gewählt sind und die Erstarrungszeiten auf der Konsistenz beruhen und nicht auf Veränderungen der Mikrostruktur.

Das Verhältnis zwischen  $G''$  und  $G'$  wird durch den Verlustfaktor beschrieben. Abbildung 48 zeigt die Entwicklung des Verlustfaktors mit der Hydratationsdauer. Anfangs ist der Verlustfaktor gleich 1, das heißt die Paste zeigt gleich viel elastische wie viskose Eigenschaften. Entsprechend Abbildung 47 zeigt der Verlustfaktor eine leichte Abnahme am Anfang während die Paste sich von der Scherung beim Mischen erholt. Während des

Ansteifens zeigt der Verlustfaktor eine leichte Abnahme von 0,3 auf 0,2. Mit dem Übergang zu einem viskoelastischen Festkörper fällt der Verlustfaktor drastisch auf 0,004.



**Abbildung 48:** Entwicklung des Verlustfaktors während der Hydratation für eine Portlandzementpaste mit  $w/z=0,40$ .

Es ist bemerkenswert, dass selbst frische Zementpasten einen Verlustfaktor von unter 1 zeigen. Die Untersuchungen an frischem Zementleim zeigten somit, dass dieser bereits nach wenigen Minuten eine Struktur aufbaut, die in der Lage ist einen Teil der viskoelastischen Deformationsenergie zu speichern. Nach 1-2 Stunden (bei unverflüssigten Zementleimen) kam es zu einer starken Zunahme der elastischen Anteile und einer gleichzeitigen Abnahme der viskosen Anteile. Dies beschreibt den Übergang von einer viskosen Paste zu einem viskoelastischen Festkörper. Nach 3-4 Stunden kommt es zu einer weiteren Abnahme der viskosen Anteile und zum vollständigen Verlust dieser. Mit den so gewonnen Erkenntnissen lässt sich das Ansteifen eines Zementleims bis zum Erstarren in drei Phasen einteilen:

- Phase 1 - Thixotrope Phase: Erholungsphase nach dem Mischen
- Phase 2 - Kontinuierliche Phase: Kontinuierliches Ansteifen der viskosen Paste
- Phase 3 - Übergangsphase: Übergang von einer viskosen Paste zu einem viskoelastischen Festkörper
- Phase 4 – Beginn des Erstarrens: Vollständiger Verlust der viskosen Eigenschaften

## 5.7 Literaturüberblick

Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Rheologie von Baustoffen. Der Grossteil dieser Veröffentlichungen befasst sich dabei mit den verschiedenen Einflüssen auf die Rheologie des Bindemittelleims, nur in wenigen Veröffentlichungen wurden auch Mörtel oder Betone mit rheometrischen Methoden untersucht.

Leider behandeln die meisten Veröffentlichungen nur Teilaspekte, wie den Einfluss diverser Zusatzmittel, des Zugabezeitpunkts der Zusatzmittel, der Zementart und der Mischdauer. Zudem werden in den einzelnen Veröffentlichungen die verschiedensten rheometrischen Versuchsaufbauten benutzt, vom einfachen Mini-Slump Test über Rheometer mit einer Paddel-Geometrie (Viscocorder bzw. Viscomat-PC) bis hin zu Rheometern mit koaxialer Zylindergeometrie. Da die Rheologie eines Stoffes das Ergebnis einer dynamischen Belastung darstellt und somit unweigerlich mit den Versuchsbedingungen verknüpft ist, fällt ein Vergleich der einzelnen Ergebnisse schwer. Nachfolgend werden folglich nur einige allgemeine Erkenntnisse und Vorgehensweisen vorgestellt.

Es ist weiterhin anzumerken, dass sich nur in wenigen Arbeiten eingehend mit der Rheologie selbst beschäftigt wurde. Rheologische Ergebnisse wurden oft sehr unkritisch als Bewertungsmaßstab für den Einfluss von Zusatzmitteln benutzt und der Zusammenhang zwischen den Messbedingungen und dem Ergebnis der Messung wurde oft grob vernachlässigt.

### 5.7.1 Einfluss der Messgeometrie

Caufin und Papo [39] untersuchten 1984 das Fließverhalten von Zementpasten mit einem Rotationsrheometer mit koaxialer Zylindergeometrie. Sie benutzten dabei Zylindergeometrien mit Radienverhältnissen zwischen 1,05 und 1,38. Es zeigte sich, dass die gemessenen Fließkurven von der verwendeten Geometrie abhängen. Dabei lagen die mit dem kleinsten Radienverhältnis und einer Spaltbreite von 0,96 mm ermittelten Fließkurven deutlich unterhalb der übrigen Fließkurven. Interessanterweise zeigen die mit verschiedenen Radienverhältnissen ermittelten Fließkurven teilweise pseudoplastischen bzw. dilatanten Verlauf.

Aus rheometrischer Sicht ist sicher den kleineren Radienverhältnissen der Vorzug zu geben, da zur Ermittlung rheologischer Größen aus einer laminaren Schichtenströmung von einer linearen Schergeschwindigkeitsverteilung im Messspalt ausgegangen wird, was bei Radienverhältnissen über 1,1 nicht mehr gelten kann.

Banfill [40] untersuchte die Rheologie von Frischmörtel mit Hilfe eines koaxialen Zylinderrheometers und eines Viskosimeters mit Paddel-Geometrie (Viscomat). Aufgrund unterschiedlicher Sande und Zemente sind die Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar. Er kommt jedoch zu dem Schluss, dass beide Messgeräte vergleichbare Ergebnisse liefern, wenn der Viscomat mit Rheometerdaten kalibriert wird.

### 5.7.2 Verhalten unter konstanter Scherbelastung

Ein Versuch von Caufin und Papo [39] das Ansteifen der Zementpaste zu beobachten zeigt ein grundsätzliches Problem der Zylindergeometrie mit scherempfindlichen Systemen wie Zementleim. Durch die konstante Scherung der gesamten Probe nimmt der Scherwiderstand zunächst ab, bleibt dann vorübergehend konstant, durchläuft ein lokales Maximum und steigt danach wieder kontinuierlich an. Dies spiegelt sicher nicht den Verlauf des Ansteifens einer Zementpaste wieder, sondern vielmehr ihre Reaktion auf kontinuierliche Scherung. Durch die Scherung sinkt der Scherwiderstand bis es durch die Hydratation zu einem Gleichgewicht zwischen Scherung und Strukturaufbau kommt, danach überwiegt die Hydratation und der Scherwiderstand steigt wieder an.

Keck [41] untersuchte den Scherwiderstand ansteifender Zementleime bei konstanter Scherbelastung. Ausgehend von Modellvorstellungen von Powers und Taylor nahm er an, dass 3 verschiedene Vorgänge parallel ablaufen:

- Abnahme des Scherwiderstands durch Zerstörung der Flockenstruktur
- Zunahme des Scherwiderstand infolge Verflockung
- Zunahme des Scherwiderstand infolge Hydratation

Dementsprechend teilte er die Messkurven in drei zeitliche Bereiche ein:

- Abnahme des Scherwiderstands durch Überwiegen des Strukturbruchs.
- Gleichbleiben des Scherwiderstands durch Ausgleich zwischen Strukturbruch und Hydratation.
- Zunahme des Scherwiderstands durch die Hydratation.

Seine Untersuchungen mit einem Viskocorder bestätigen diese Ergebnisse. Bei den auftretenden Effekten handelt es sich jedoch weniger um eine Beschreibung des Ansteifens von Zementleim, sondern mehr um die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einer dauernden Scherung und dem Ansteifen.



### 5.7.3 Untersuchung der Thixotropie

Hystereseschleifen sind ein weiteres Beispiel für eine Wechselwirkung zwischen Messmethode und Zementpaste. In der Literatur werden häufig Fließkurven gezeigt, die mit zunächst steigender, dann abnehmender Scherrate in Rotationsrheometern gemessen wurden. Hierdurch entstehen Hystereseschleifen aus denen auf die Thixotropie des Zementleims geschlossen wird. Abgesehen davon, dass die Thixotropie als rein zeitabhängiges Phänomen definiert ist, was die Messung bei konstanter Scherrate voraussetzt, sind solche Hystereseschleifen in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig. So führen mehrere Messungen, die über unterschiedliche Scherratenbereiche oder über den gleichen Scherratenbereich mit unterschiedlichen Steigerungsraten vorgenommen werden, zu völlig verschiedenen Ergebnissen.

R. Shaughnessy und P. Clark [42] stellten 1988 neben Hysteresezyklen schrittweise Scherversuche verschiedener Autoren vor, in denen die Scherrate nach verschiedenen Mustern schrittweise erhöht bzw. abgesenkt wurde. Ziel dieser Messmethode ist die Untersuchung der Thixotropie.

### 5.7.4 Untersuchung der Belastungsabhängigkeit

Die mit koaxialen Zylinderrheometern gemessenen Fließkurven stellen den einfachsten Weg dar, den Zusammenhang zwischen Viskosität, Scherrate und anderen Einflussfaktoren zu untersuchen. Es ist jedoch zu beachten, dass jede Messung über einen größeren Scherratenbereich – aufgrund ihrer zeitlichen Dauer – von dem Ansteifen der Zementpaste überlagert ist. Weiterhin kommt es, aufgrund des geometrischen Aufbaus von Zylinderrheometern, zu einer kontinuierlichen Scherung der gesamten Messprobe. Dies führt dazu, dass bei scherempfindlichen Systemen gegen Ende der Messung eine stark gescherte Probe gemessen wird. Die Messwerte am Ende der Messung werden daher stark von dem verwendeten Messprofil beeinflusst.

Masood [43] untersuchte den Einfluss verschiedener Fließmittel auf die Viskositätskurven von Zementleim und Mörtel. Zum Einsatz kam ein Rotationsrheometer mit Paddelgeometrie. Seine Viskositätskurven zeigen den typischen Verlauf mit asymptotischer Annäherung an Drehmoment- und Drehzahl-Achse. Die Viskositäten der untersuchten Proben nehmen dabei sowohl mit steigendem  $w/z$ -Wert und steigender Fließmitteldosierung ab.

Obwohl Masood in der Diskussion hervorhebt, dass die Viskosität mit steigender Drehzahl abnimmt – was in absoluten Zahlen völlig richtig ist – ist aus den Diagrammen eindeutig zu erkennen, dass eine Erhöhung der Fließmitteldosierung hauptsächlich die Viskosität bei niedrigen Drehzahlen verringert.

Eine Untersuchung des Einflusses des Zugabezeitpunkts zeigte durchgängig eine Absenkung der Viskosität bei Zugabe des Fließmittels einige Minuten nach Mischbeginn.

### 5.7.5 Fließgrenze

Umlauf [44] zitiert Banfill, nach dem aus verschiedenen Arbeiten hervorgeht, dass Zementleime im allgemeinen kein newton'sches Fließverhalten zeigen und stets eine Fließgrenze aufweisen. Sofort nach der Wasserzugabe tritt eine Flockung ein, die erst durch hochtouriges Aufscheren zerstört wird. Laut Umlauf bilden diese agglomerierten Zementpartikel ein voluminöses Netzwerk. Um dieses Netzwerk zum Fließen zu bringen müsse erst eine bestimmte Schubspannung, die statische Fließgrenze, aufgebracht werden. Mit steigender Schubspannung würde dieses Netzwerk weiter zerstört, eingeschlossenes Wasser freigesetzt und die Fließfähigkeit verbessert. Bei abnehmender Schubspannung ordnen sich die Zementpartikel ab einer bestimmten Schubspannung, der dynamischen Fließgrenze, wieder bis das Netzwerk wieder hergestellt ist. Dieser Vorgang ist, eingeschränkt durch die fortschreitende Hydratation, umkehrbar und Ausdruck der Thixotropie.

Umlauf setzte für seine Untersuchungen ein Rotationsrheometer mit Kegel-Platte-Geometrie ein, dessen geometrische Eigenschaften weitgehend mit denen eines koaxialen Zylinderrheometers übereinstimmen. Die durchgeführten Untersuchungen, mit Vorscherung und aufsteigender und abnehmender Scherrate, entsprechen weitgehend den von anderen Autoren durchgeführten Hystereseschleifen.

Durch die Dispergierung der Zementleime in einem UltraTurrax-Dispergierer und die durchgeführte Vorscherung, ist die Bedeutung der bei steigender Schubspannung gemessenen „statischen Fließgrenze“ fragwürdig. Die bei abnehmender Schubspannung gemessene „dynamische Fließgrenze“ stellt ebenso eher ein Resultat der Versuchsbedingungen als eine Eigenschaft des Zementleims dar. Durch die Scherung der Probe werden die bestimmten Fließgrenzen um so niedriger, je länger die Scherung andauert.

Zur Bestimmung der Fließgrenzen merkt Umlauf an, dass es schwierig sei zwischen beginnendem Kriechen (Deformation) und einsetzendem Fließen zu unterscheiden. Er beschreibt damit ein grundsätzliches Problem bei der Bestimmung von Fließgrenzen. Ebenso merkt er an, dass die nach Bingham extrapolierten Fließgrenzen stets zu hoch liegen. Die durch Extrapolation nach dem Herschel-Bulkley-Modell erhaltenen Fließgrenzen stimmen laut Umlauf jedoch gut mit den gemessenen Kurven überein.

### 5.7.6 Oszillation

Struble [45] untersuchte das Ansteifen von Zementleim mit Hilfe von Oszillationsversuchen in einem koaxialen Zylinderrheometer. Bei den Untersuchungen mittels oszillierender Deformation wurde genau darauf geachtet, dass durch die Oszillation keine Zerstörung der Mikrostruktur des Zementleimgefüges auftrat. Dies wurde erreicht indem die Deformation auf sehr kleine Werte,  $2 \cdot 10^{-2} \%$  bei einer moderaten Frequenz von 1 Hz, begrenzt wurde. Das Ansteifungsverhalten wird durch den Anstieg von  $G'$  beschrieben, was durch die gute Korrelation von  $G'$  mit der Fließgrenze belegt wird. Im weiteren wurde der Einfluss des w/z-Werts, eines Fließmittels und des Mischverfahrens untersucht. Es zeigte sich, dass die Art des Anmischens einen großen Einfluss auf die Gefügeentwicklung im frischen Zementleim hat, so zeigen die handgerührten Pasten einen deutlich schnelleren Anstieg von  $G'$  als die mit einem Paddel-Mischer angerührten oder die im Rheometer vorgescherten Pasten. Der Einfluss des w/z-Werts wurde an Zementleimen mit/ohne Fließmittel untersucht. Ein steigender w/z-Wert verringerte die Fließgrenze und  $G'$ , verzögerte den Erstarrungsbeginn und verringerte die Rate mit der  $G'$  nach dem Erstarrungsbeginn zunahm. Die Zugabe von Fließmittel hatte einen vergleichbaren Effekt zur Erhöhung des w/z-Werts. Das Fließmittel verringerte  $G'$  und die Rate mit der  $G'$  nach dem Erstarrungsbeginn zunahm. Der Zeitpunkt des Erstarrungsbeginns wurde jedoch kaum beeinflusst.

Banfill [46] untersuchte die viskoelastischen Eigenschaften von Zementleim während der Hydratation. Zum Einsatz kam ein Stratcycle-Rheometer in dem ein plattenförmiger Messkörper parallel zu seiner Längsachse eine oszillierende Bewegung ausführt. Die Kombination mit einem isothermen Kalorimeter ermöglichte die simultane Beobachtung von Ansteifen und Wärmefluss. Seine Untersuchungen an reinen Zementleimen zeigen einen starken Anstieg von  $G'$  und  $G''$  in den ersten 30 min der Hydratation und eine Stagnation des Anstiegs mit dem Einsetzen der Induktionsperiode (Kalorimetrie). Mit Ende der

Induktionsperiode kommt es zu einem steilen Anstieg von  $G'$  und  $G''$  und zu einem drastischen Abfall des Verlustfaktors.

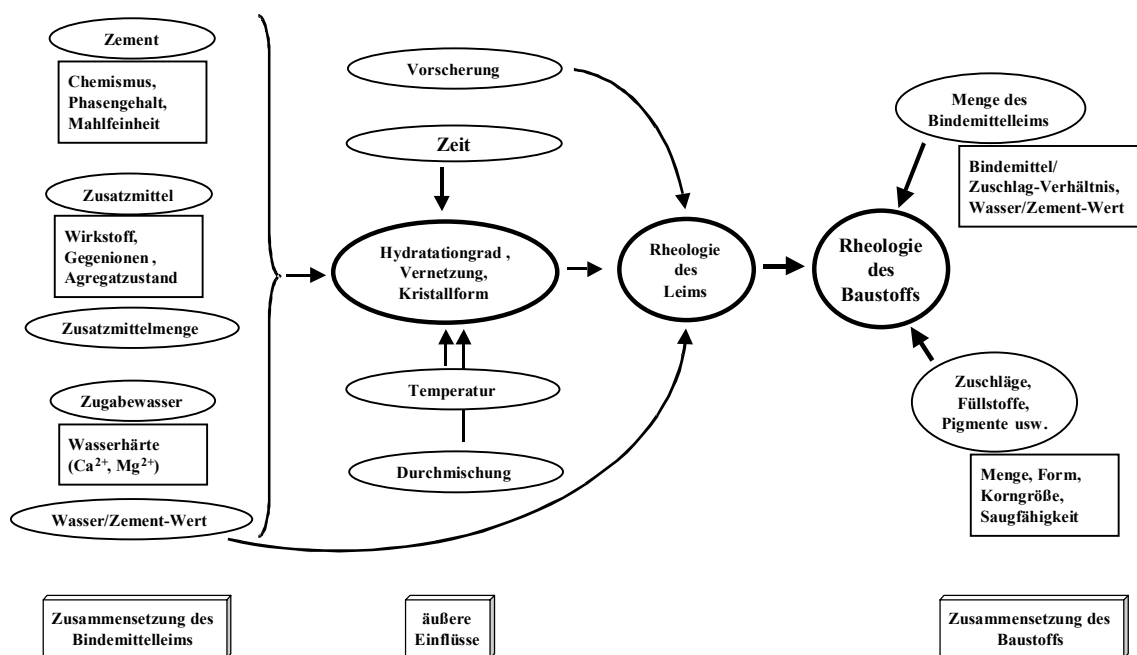
Sassen [47] untersuchte die viskoelastischen Eigenschaften von Bohrlochzementen mit Oszillationsmessungen in einem koaxialen Zylinderrheometer. Informationen über  $G'$  und  $G''$  wurden aus Oszillationsversuchen mit variabler Frequenz und Versuchen mit variabler Deformationsamplitude erhalten. Typischerweise nimmt dabei  $G'$  bei kleinen Amplituden mit steigender Frequenz zu. Bei Oszillation mit konstanter Frequenz und variabler Amplitude nimmt  $G'$  bei kleinen Amplituden mit der Deformation zu und gibt Informationen über die Geleigenschaften. Gelartige Flüssigkeiten sollten bei kleinen Amplituden keinen Abfall von  $G'$  mit der Deformation zeigen. Bei höheren Amplituden kommt es zu einem Abfall von  $G'$ , was auf einen plötzlichen Zusammenbruch der Gelstruktur hindeutet. Bei viskoelastischen Flüssigkeiten nimmt  $G'$  bereits bei kleinen Amplituden mit der Deformation ab. Über den plötzlichen Abfall von  $G'$  kann der Oszillationsversuch mit variabler Amplitude zur Bestimmung der Gelstärke benutzt werden. In beiden Versuchen gilt: Führt die Kombination von Frequenz und Amplitude zu großen Beschleunigungen, ist die Scherrate im Messspalt nicht mehr linear und rheologische Größen sind nicht mehr bestimmbar. Die Untersuchungen an den Bohrlochzementen zeigten, dass Oszillationsversuche in der Lage sind unterschiedliches rheologisches Verhalten mit viskoelastischen Eigenschaften zu erklären. Die Zusammensetzung von Bohrlochzementen ist jedoch zu verschieden zu gebräuchlichen Zementleimen, so dass hier nicht detailliert auf die Ergebnisse eingegangen wird.

## 6 Ergebnisse – Teil I: Modellsysteme

### 6.1 Untersuchung von Mörtelsystemen

Ziel dieses Arbeitsabschnitts war es ein genaueres Verständnis der Rheologie von Frischmörteln zu erhalten. Hierzu wurde der Einfluss der Einzelkomponenten (Bindemittelleim, Zusatzmittel, Zuschläge, etc.) und deren Zusammensetzung (Wasser/Zement-Wert, Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis, etc.) möglichst getrennt voneinander untersucht.

Besonderes Augenmerk lag hierbei auf dem Einfluss von Polymerdispersionen auf die Rheologie der Bindemittelleime und den daraus resultierenden Veränderungen der Mörtelrheologie. Abbildung 49 zeigt die vielfältigen Einflüsse auf die Rheologie eines fließfähigen Baustoffs.



**Abbildung 49:** Wesentliche Einflüsse auf die Rheologie von Mörtelsystemen.

Um den Zusammenhang zwischen der Mörtelrheologie und der Rheologie der Bindemittelleime, sowie den Zusammenhang zwischen der Mörtelrheologie und dem Ausbreitmaß quantitativ zu beschreiben, wurden Auswerteverfahren erarbeitet, die das Fließverhalten von Bindemittelleimen und Mörteln mit wenigen Parametern beschreiben. Ausgangsbasis für diese Untersuchungen war das Kugelmeßsystem nach Tyrach & Müller, mit dem sich Bindemittelleime und Mörtel gleichermaßen untersuchen lassen.

### 6.1.1 Betrachtung des Gesamtsystems

Bei Frischmörteln handelt es sich um Mehrphasensysteme, die in der Regel aus einer fluiden „Phase“, dem Bindemittelleim, und mehreren festen Phasen bestehen. Der Bindemittelleim selbst ist jedoch ebenfalls nicht homogen und kann daher nicht als eine Phase betrachtet werden. Er stellt vielmehr selbst ein Mehrphasensystem dar, das aus einer flüssigen Phase, amorphen Hydratationsprodukten, kristallisierten Hydratationsprodukten und unhydratisierten Zementpartikeln besteht. Um den Einfluss des Bindemittelleims auf die Rheologie von Mörteln zu untersuchen ist es trotzdem zweckmäßig den Bindemittelleim zunächst als homogene fluide „Phase“ zu betrachten. In dieser Betrachtung besteht ein Mörtel daher aus Bindemittelleim und inerten Zuschlägen.

Um einen Zusammenhang zwischen der Bindemittelleim- und der Mörtelrheologie herzuleiten, ist es nötig beide Systeme mit möglichst ähnlichen Meßmethoden zu untersuchen und die Rheologie beider Systeme mit wenigen Parametern zu beschreiben. Als Meßmethode diente das Kugelmeßsystem nach Tyrach und Müller, das es ermöglicht die Rheologie von Mörteln und Bindemittelleimen im gleichen Meßsystem zu untersuchen. Die Auswertung der Fließ- und Viskositätskurven und die Beschreibung der Rheologie wird am Beispiel der Viskosität der Bindemittelleime erläutert und gilt gleichermaßen für die Mörtelsysteme.

Zur Untersuchung des Einflusses des Bindemittelleims auf die Rheologie des Mörtels wurde die Viskosität des Bindemittelleims über den w/z-Wert und durch ein Zusatzmittel in verschiedenen Konzentrationen variiert. Damit wurde erreicht, dass sich im ersten Fall nur Viskosität und sich im zweiten Fall auch die Strukturviskosität änderte. Im weiteren wurde der Anteil des Bindemittelleims am Gesamtsystem variiert, um den Einfluss des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisse zu untersuchen.

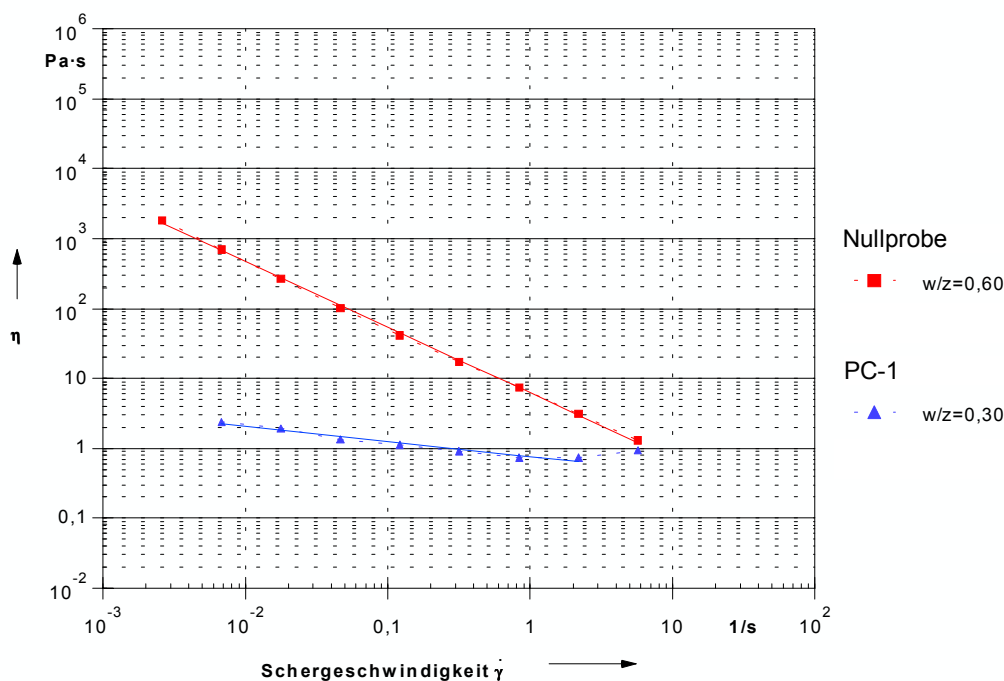
Bei den Untersuchungen muss beachtet werden, dass es sich bei Frischmörteln um scherempfindliche Systeme mit teilweise ausgeprägten thixotropen Eigenschaften handelt. Die Proben dürfen daher nicht mehrmals verwendet werden und müssen immer zu einer genau festgelegten Zeit nach Ende des Mischvorgangs gemessen werden. Gleichfalls darf während einer Versuchsreihe auf keinen Fall die Mischprozedur verändert werden.

### 6.1.2 Die Viskosität der Bindemittelleime

Da Zementleime keine Newtonschen Flüssigkeiten sind, reicht es nicht aus, ihre Viskosität durch eine statische Größe auszudrücken. Es ist vielmehr wichtig die

Scherratenabhängigkeit der Viskosität zu betrachten. Die Beschreibung der Rheologie der Bindemittelleime erfolgte daher durch Messung der Viskosität über einen weiten Scherratenbereich und die Auswertung der Viskositätskurven.

Ziel der Auswertung war es die durchschnittliche Höhe der Viskosität und ihre Abhängigkeit von der Scherrate mit zwei einfachen Parametern zu beschreiben, um diese später mit den gleichermaßen ausgewerteten Viskositätskurven der Mörtel vergleichen zu können. Abbildung 50 zeigt die Viskositätskurven eines verflüssigten und unverflüssigten Zementleims bei unterschiedlichen w/z-Werten mit angelegten Regressionsgeraden. Die Regression gibt den Verlauf der Kurven nicht exakt wieder, die Tendenzen der Scherratenabhängigkeit der Viskosität sind jedoch deutlich zu erkennen.



**Abbildung 50:** Vergleich der Viskositätskurven eines reinen und eines verflüssigten Zementleims mit angelegten Regressionsgeraden.

In der doppelt logarithmischen Darstellung erscheinen beide Kurven fast linear, bei genauer Betrachtung zeigt sich jedoch eine Krümmung der Kurven, die durch die Regressionsgeraden nicht erfasst wird. Zur Auswertung der Viskositätskurven wurde der Kurvenverlauf dennoch als linear betrachtet, da es nicht das Ziel dieser Auswertung ist den Kurvenverlauf exakt wiederzugeben, sondern mit wenigen Parametern den Charakter der Viskositätskurven zu beschreiben. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen zeigte sich zudem, dass sich auch mit dieser Näherung Änderungen in der Zementleim- und

Mörtelrheologie beschreiben und Zusammenhänge zwischen Zementleim- und Mörtelrheologie herleiten lassen. Aufgrund der doppelt logarithmischen Darstellung ergibt sich bei dem angenommenen, geraden Kurvenverlauf die folgende Regressionsformel:

$$\ln(\eta) = a + b \ln(\dot{\gamma}) \quad (\text{Regression nach Ostwald}) \quad (30.)$$

mit: a - Viskosität bei  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  [Pa·s]

b - Steigung der Regressionsgerade [Pa·s<sup>2</sup>]

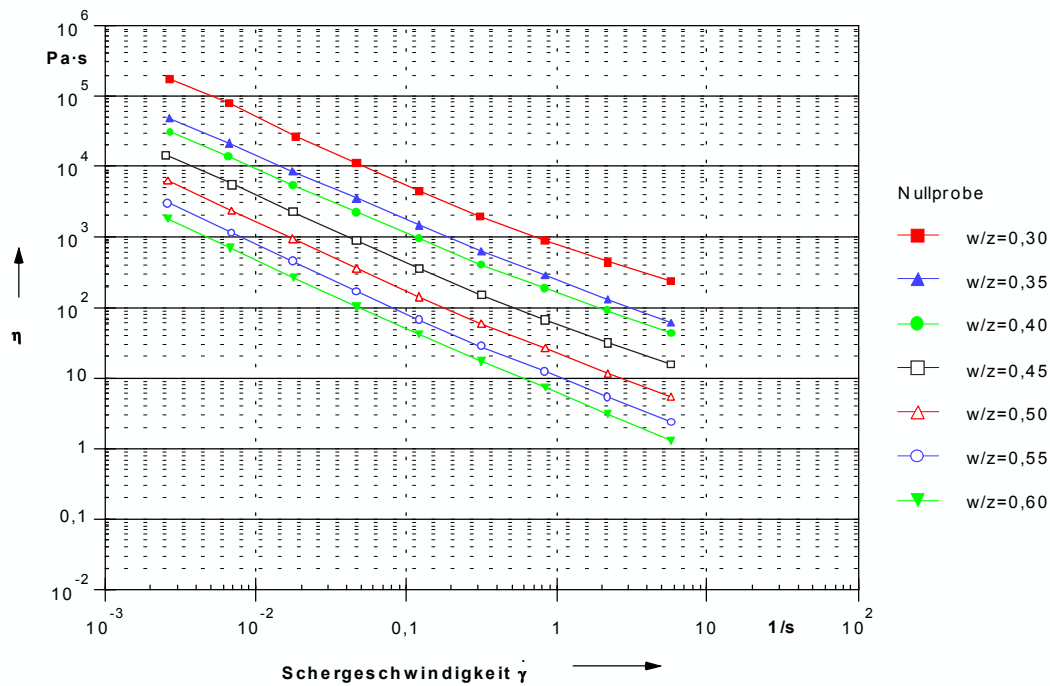
Die Lage der Viskositätskurve wird im folgenden einfach als *Viskosität*, die Steigung der Regressionsgerade als *Strukturviskosität* bezeichnet.

Bevor der Einfluss der Bindemittelleimrheologie auf die Konsistenz der Frischmörtel diskutiert wird, werden in den folgenden Abschnitten die Einflüsse des Wasser/Zement-Werts und der Fließmittel auf die Viskosität und Strukturviskosität der Bindemittelleime beschrieben.

#### 6.1.2.1 Einfluss des Wasser/Zement-Werts

Wie in Abbildung 51 zu erkennen ist, hat die reine Änderung des w/z-Werts der Nullprobe keinen Einfluss auf die Steigung der Viskositätskurve. Dies deutet darauf hin, dass ein höherer w/z-Wert keinen Einfluss auf die Art der Wechselwirkung zwischen den Zementpartikeln hat. Durch eine Erhöhung des Wassergehalts wird lediglich ein „Verdünnungseffekt“ erzielt.





**Abbildung 51:** Einfluss des Wasser/Zement-Werts auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim.

Tabelle 14 zeigt die Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für reine Zementleime mit unterschiedlichen w/z-Werten. Es ist zu erkennen, dass die Viskosität mit steigendem w/z-Wert abnimmt, während die Strukturviskosität weitgehend unverändert bleibt.

**Tabelle 14:** Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für reine Zementleime mit unterschiedlichen w/z-Werten.

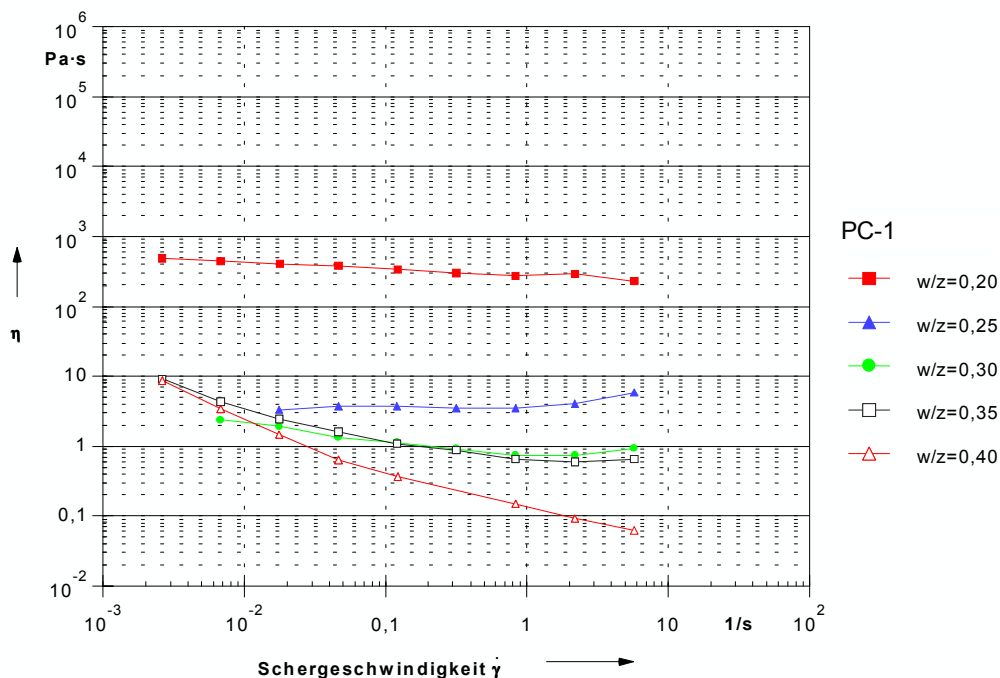
w/z-Wert	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,30	825	-0,88
0,35	250	-0,88
0,40	169	-0,86
0,45	61,5	-0,89
0,50	23,1	-0,92
0,55	10,6	-0,93
0,60	6,18	-0,94

### 6.1.2.2 Einfluss der Polymerdispersionen und Fließmittel

Wird der w/z-Wert verflüssigter Zementleime reduziert, zeigen sich je nach verwendetem Fließmittel unterschiedliche Effekte. Während sich der mit dem Melaminharz verflüssigte Zementleim - bis auf eine geringere Viskosität - weitgehend wie die Nullprobe verhält, verändert sich das Fließverhalten des mit dem Polycarboxylat verflüssigten Zementleims mit sinkendem w/z-Wert deutlich (siehe Abbildung 52).

Die Viskosität des mit PC-1 verflüssigten Zementleims liegt selbst bei sehr niedrigen w/z-Werten unter 10 Pa·s, erst bei einem extrem geringen w/z-Wert von 0,20 ist ein deutlicher Anstieg der Viskosität auf 285 Pa·s zu beobachten. Dieser Wert liegt im Bereich der Nullprobe mit einem w/z-Wert von 0,35. Im Gegensatz zur Nullprobe ist dieser Zementleim jedoch wesentlich zäher und zieht Fäden beim Umfüllen ins Messgerät.

Die Ursache hierfür liegt in einer Veränderung des Fließverhaltens durch PC-1. Mit abnehmendem w/z-Wert des mit PC-1 verflüssigten Zementleims nimmt die Strukturviskosität deutlich zu, das heißt die Abnahme der scheinbaren Viskosität mit der Scherrate wird merklich geringer. In einigen Fällen ist sogar ein Anstieg der scheinbaren Viskosität bei hohen Scherraten zu beobachten.



**Abbildung 52:** Einfluss von PC-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim für verschiedene w/z-Werte.

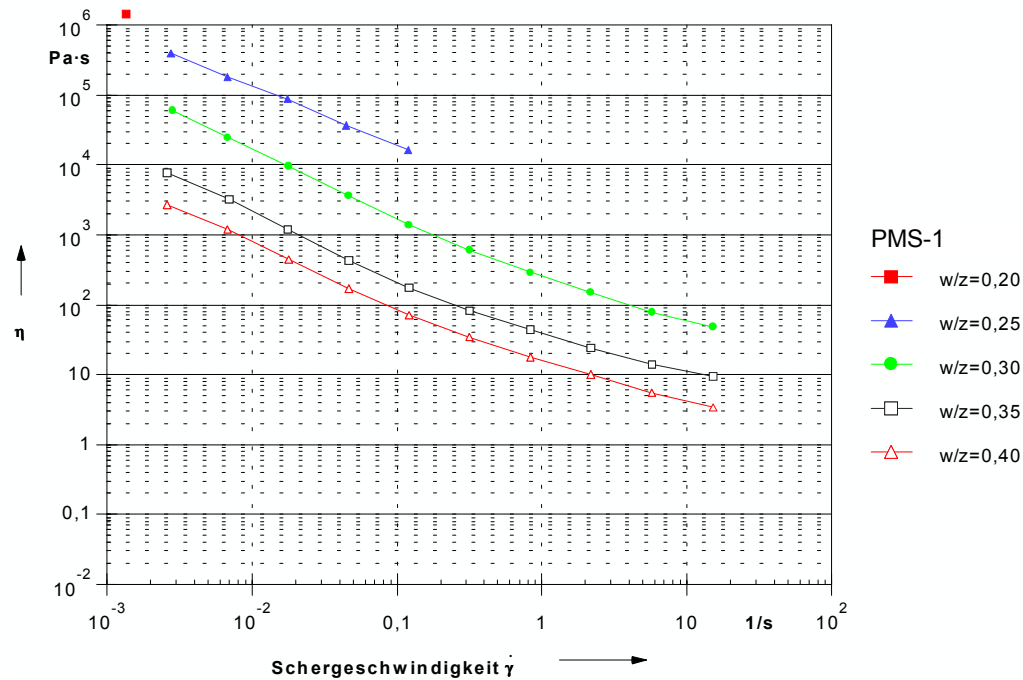
Tabelle 15 zeigt die Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für die mit PC-1 verflüssigten Zementleime. Im Gegensatz zur Nullprobe ändert sich hier die Strukturviskosität bei Reduzierung des w/z-Werts drastisch, während die Viskosität auch bei extrem niedrigen w/z-Werten gering bleibt. Erst bei w/z=0,20 steigt die Viskosität deutlich an.

**Tabelle 15:** Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für mit PC-1 verflüssigte Zementleime bei unterschiedlichen w/z-Werten.

w/z-Wert	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,20	285	-0,09
0,25	3,75	+0,02
0,30	0,76	0,23
0,35	0,63	-0,34
0,40	0,13	-0,60

Dieser Übergang zu scheinbar dilatantem Verhalten kann folgende Ursache haben. Bei den niedrigen w/z-Werten kommen sich die Zementpartikel sehr nahe und es wird für sie zunehmend schwieriger aneinander vorbei zu gleiten. Dieser Effekt sollte mit steigender Schergeschwindigkeit weiter zunehmen.

Von dem Melaminharz (siehe Abbildung 53) wird die Strukturviskosität des Zementleims nur unwesentlich beeinflusst, allerdings ist die verflüssigende Wirkung des Melaminharzes deutlich geringer als die des Polycarboxylats. Es ist keine Messung mit einem w/z-Wert von 0,20 möglich und bei w/z=0,25 bricht die Messung durch Erreichen des maximalen Drehmoments des Rheometers bei einer Scherrate von 0,1 s<sup>-1</sup> ab. Bei den messbaren Proben ändert sich die Strukturviskosität kaum und entspricht weitgehend der Nullprobe.



**Abbildung 53:** Einfluss von PMS-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim für verschiedene  $w/z$ -Werte.

Tabelle 16 zeigt die Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für die mit PMS-1 verflüssigten Zementleime. Die Strukturviskosität ändert sich wie bei der Nullprobe kaum, allerdings ist die Reduzierung des  $w/z$ -Werts nicht so weit möglich wie bei PC-1.

**Tabelle 16:** Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für mit PMS-1 verflüssigte Zementleime bei unterschiedlichen  $w/z$ -Werten.

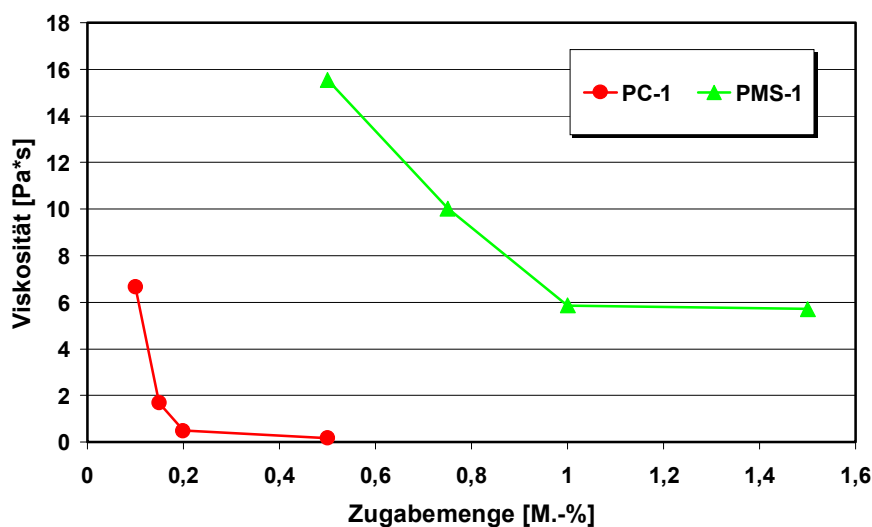
$w/z$ -Wert	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,20	nicht messbar <sup>+</sup>	nicht messbar <sup>+</sup>
0,25	2700 <sup>+,++</sup>	-0,85
0,30	307	-0,82
0,35	48,0	-0,76
0,40	18,9	-0,75

<sup>+</sup>) das maximale Drehmoment des Messgeräts wurde erreicht

<sup>++)</sup> extrapoliert

### 6.1.2.3 Einfluss der Fließmittelkonzentration

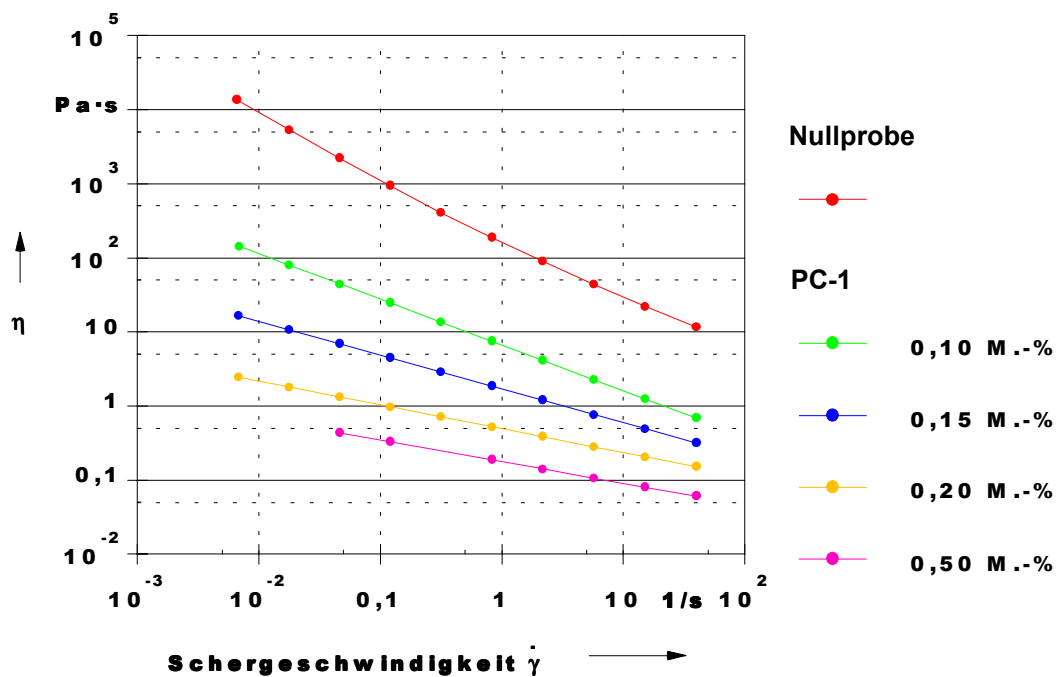
Um den Einfluss eines Zusatzmittels auf die Rheologie des Zementleims darzustellen ist es zweckmäßig eine Konzentrationsreihe des Zusatzmittels einzusetzen, da erst die Konzentrationsabhängigkeit die Änderungen zweifelsfrei dem Zusatzmittel zuordnet. Daneben besitzen alle bisher untersuchten Zusatzmittel eine optimale Zugabemenge ab der keine deutliche Zunahme der verflüssigenden Wirkung mehr zu erkennen ist. In diesem Fall nimmt ab einer Zugabemenge von 0,2 M.-% PC-1 bezogen auf den Zement, bzw. 1,0 M.-% PMS-1, die Viskosität des Zementleims nur noch wenig ab (siehe Abbildung 54).



**Abbildung 54:** Abhängigkeit der Viskosität von der Zugabemenge für mit PC-1 und PMS-1 verflüssigte Zementleime.

Beim Übergang von Zementleim zu Mörtel oder Beton ist zu beachten das die optimalen Zugabemengen höher liegen können, da ein Teil der Zusatzmittelmoleküle an den Zuschlagskörnern adsorbiert wird. Bei PC-1 liegt die optimale Zugabemenge in Mörtel bei ca. 0,5 M.-%, also um ein 2,5-faches höher als bei Zementleim, bei PMS-1 liegt sie in Mörtel mit ca. 2,0 M.-% um ein 2-faches höher.

Wie bereits bei der Reduzierung des w/z-Werts zu erkennen war (vergleiche auch Abbildung 52) beeinflusst PC-1 neben der Viskosität auch die Strukturviskosität des Zementleims. In Abbildung 55 und Tabelle 17 ist die Zunahme der Strukturviskosität mit der Zugabemenge zu erkennen. Hervorzuheben ist, dass die Strukturviskosität auch bei abnehmender Viskosität zunimmt.



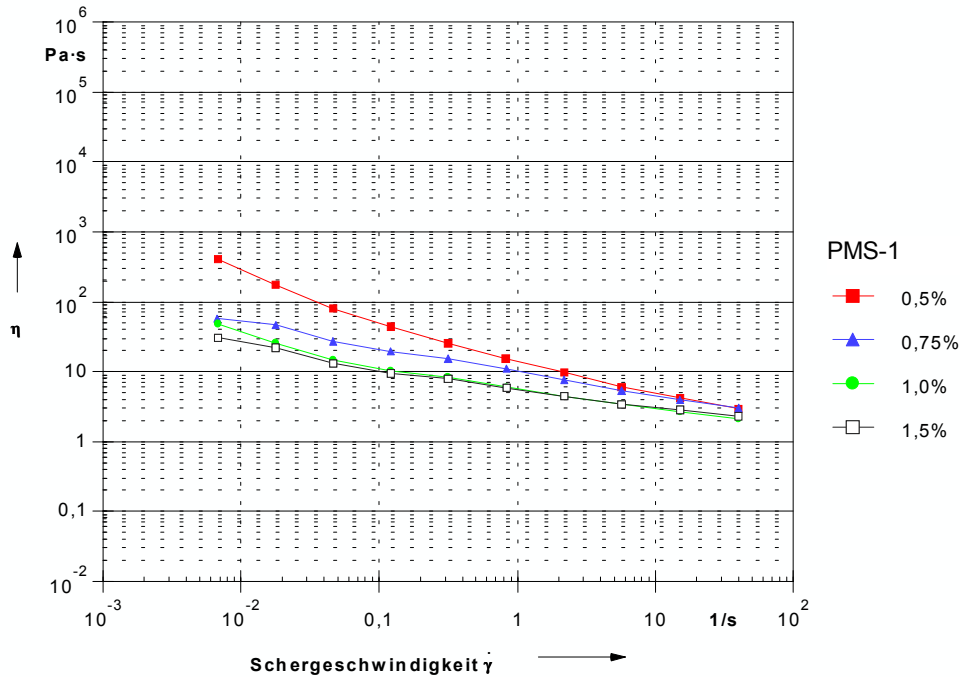
**Abbildung 55:** Einfluss der Zugabemenge von PC-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim im Vergleich zur Nullprobe.

**Tabelle 17:** Einfluss der Zugabemenge von PC-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität von frischem Zementleim.

k/z-Wert	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,10%	6,67	-0,62
0,15%	1,70	-0,46
0,20%	0,494	-0,32
0,50%	0,177	-0,29

Ebenso wie bei der Viskosität gibt es auch bei der Strukturviskosität eine Zugabemenge, ab der sich die Strukturviskosität nicht mehr oder kaum noch ändert. Bei den untersuchten Proben war dies die gleiche Konzentration bei der auch die Viskosität gegen einen Grenzwert ging.

Die mit PMS-1 verflüssigten Zementleime zeigten trotz größerer Zugabemengen eine deutlich höhere Viskosität als die mit PC-1 verflüssigten Zementleime, dennoch zeigen sie eine Zunahme der Strukturviskosität mit der Zugabemenge (siehe Abbildung 56 und Tabelle 18).



**Abbildung 56:** Einfluss der Zugabemenge von PMS-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim mit  $w/z=0,40$ .

**Tabelle 18:** Einfluss der Zugabemenge von PMS-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität von frischem Zementleim.

k/z-Wert	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,50%	15,6	-0,54
0,75%	10,0	-0,35
1,0%	5,87	-0,32
1,5%	5,72	-0,29

Die Reduzierung des  $w/z$ -Werts bewirkte sowohl bei den reinen, als auch bei den verflüssigten Zementleimen eine Erhöhung der Viskosität. Während sich bei den reinen Zementleimen die Strukturviskosität nicht merklich änderte, führte die Reduzierung des  $w/z$ -Werts bei den verflüssigten Zementleimen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Bei den mit PC-1 verflüssigten Zementleimen führte eine Reduzierung des  $w/z$ -Werts – bei gleicher Fließmittelkonzentration, zu einer deutlichen Zunahme der Strukturviskosität. Bei den mit PMS-1 verflüssigten Zementleimen führte sie, bei deutlich höherer Viskosität, zu keiner merklichen Zunahme der Strukturviskosität.

Erst bei höheren Zugabemengen ist auch bei PMS-1 eine Zunahme der Strukturviskosität der verflüssigten Zementleime zu erkennen.

Die Zunahme der Strukturviskosität ist durch die Konzentrationsreihen eindeutig den Fließmittel zuzuschreiben. Sie nimmt mit zunehmender Fließmittelkonzentration und abnehmendem w/z-Wert zu. Ursache ist eine zunehmende Zähigkeit des Zementleims, unabhängig von der Viskosität, die sich bei abnehmendem w/z-Wert deutlicher bemerkbar macht, da sich die Zementpartikel insgesamt näher kommen.

Für beide untersuchten Fließmittel existiert eine optimale Zugabemenge ab der eine Erhöhung der Zugabemenge keine signifikante Steigerung der verflüssigenden Wirkung erzielt. Sie liegt bei PC-1 bei 0,2 M.-% Wirkstoff bezogen auf den Zement und bei PMS-1 bei 1,0 M.-% bezogen auf den Zement. Beim Übergang von Zementleim zu Mörtel erhöht sich die optimale Zugabemenge durch Adsorption der Fließmittelmoleküle an den Zuschlagskörnern auf 0,5 M.-% für PC-1, bzw. 2,0 M.-% für PMS-1 (vergleiche Kapitel 6.1.4.3, Abbildung 64).

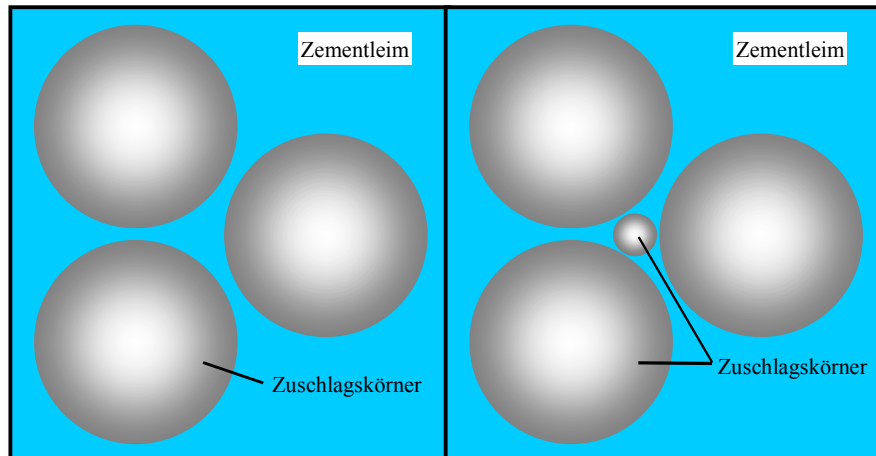
### 6.1.3 Das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis

Neben der Viskosität des Bindemittelleims bestimmt auch sein Anteil am Gesamtsystem die Rheologie des Mörtels. Daher wurde die Rheologie verschiedener Mörtelmischungen untersucht, bei denen nur die Menge des Bindemittelleims variiert wurde. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Anteil des Bindemittelleims hierbei in Volumenteil bezogen auf den Zuschlag ausgedrückt, wobei das Volumen des Zuschlags aus Rohdichte und Masse berechnet wurde.

Die Volumenanteile des Bindemittelleims betragen in dieser Untersuchungsreihe 70, 75 und 80 Vol.-%, bezogen auf den Zuschlag. Dies entspricht Bindemittel/Zuschlag-Verhältnissen von 1:2,7 bis 1:3,1 bei einem w/z-Wert von w/z=0,50.

Neben dem reinen Volumen des Zuschlags ist weiterhin die Korngrößenverteilung des Zuschlags von Bedeutung, da je nach Raumerfüllung (siehe Abbildung 57) mehr oder weniger Bindemittelleim benötigt wird um die Fließfähigkeit des Mörtels zu erreichen. Um den Einfluss der Korngrößenverteilung auszuschließen, wurde in den Untersuchungen immer der gleiche Zuschlag, mit definierter Sieblinie verwendet.





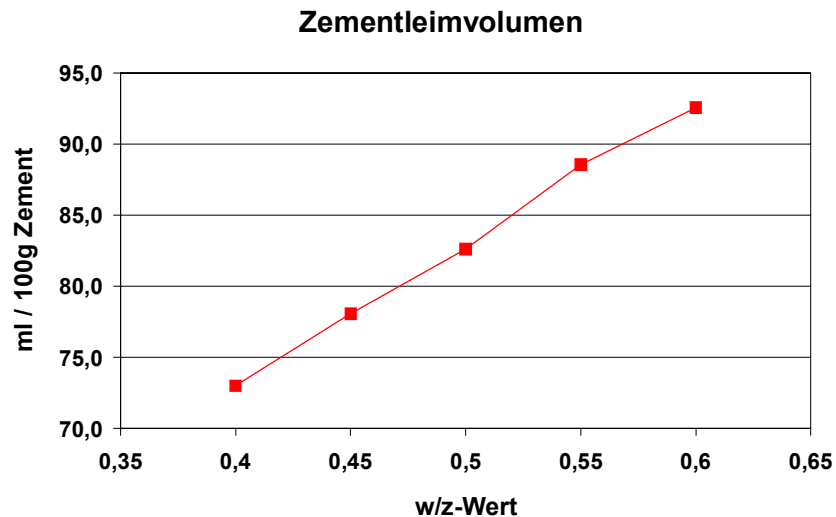
**Abbildung 57:** Schematische Darstellung der Raumerfüllung eines schmalen Kornbandes und einer optimierten Sieblinie (rechts).

#### 6.1.3.1 Volumen des Zuschlags

Da es sich bei dem verwendeten CEN-Referenzsand um einen quarzitäen, ungebrochenen Sand handelt, kann zur Berechnung seines Volumens, mit guter Näherung, die Dichte von Quarz mit  $2,65 \text{ g/cm}^3$  benutzt werden. Damit ergibt sich für eine Mörtelmischung nach DIN/EN 196 [30] mit 1350 g CEN-Referenzsand ein Zuschlagsvolumen von  $509,4 \text{ cm}^3$ .

#### 6.1.3.2 Volumen des Zementleims

Da der Bindemittelleim bereits Luftporen enthalten kann, wurde das Volumen des Bindemittelleims nicht aus Zementdichte, -menge und w/z-Wert berechnet, sondern experimentell bestimmt. Wie zu erwarten war, nimmt das Volumen des Bindemittelleims mit steigendem w/z-Wert zu (vergl. Abbildung 58). Die experimentell bestimmten Volumina liegen um 0,9-2% über den errechneten, was darauf hindeutet, dass der Bindemittelleim tatsächlich einen gewissen Anteil an Luftporen enthält (siehe Tabelle 19).

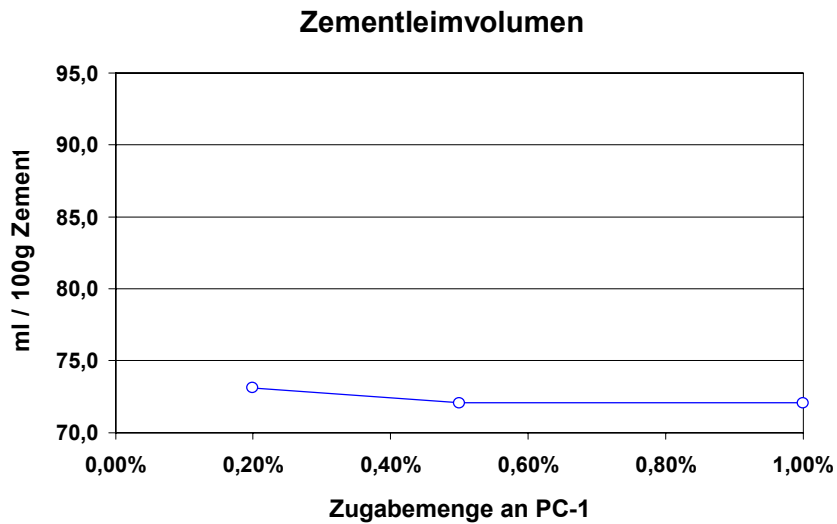


**Abbildung 58:** Zusammenhang zwischen dem Volumen des Bindemittelleims und dem w/z-Wert, bezogen auf die Bindemittelmenge.

**Tabelle 19:** Zusammenhang zwischen dem Volumen des Bindemittelleims und dem Wasser Zementwert. Der Berechnung liegt eine Zementdichte von  $3,15 \text{ g/cm}^3$  zugrunde.

w/z-Wert	ml / 100g Zement	
	experimentell bestimmt	errechnet
0,40	73,0	71,75
0,45	78,1	76,75
0,50	82,6	81,75
0,55	88,6	86,75
0,60	92,6	91,75

Es war zwar unwahrscheinlich, dass die Zugabe von Fließmitteln das Volumen der Bindemittelleime ändern würde, da speziell die Polycarboxylate jedoch die Wechselwirkung der Zementpartikel untereinander verändern und durch die sterische Hinderung den Abstand zwischen den Zementpartikeln vergrößern könnten, wurde der Einfluss der Polymerdispersionen auf das Volumen der Zementleime am Beispiel von PC-1 untersucht. Wie Abbildung 59 zeigt, besteht kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Zugabe von PC-1 und dem Volumen des Bindemittelleims.

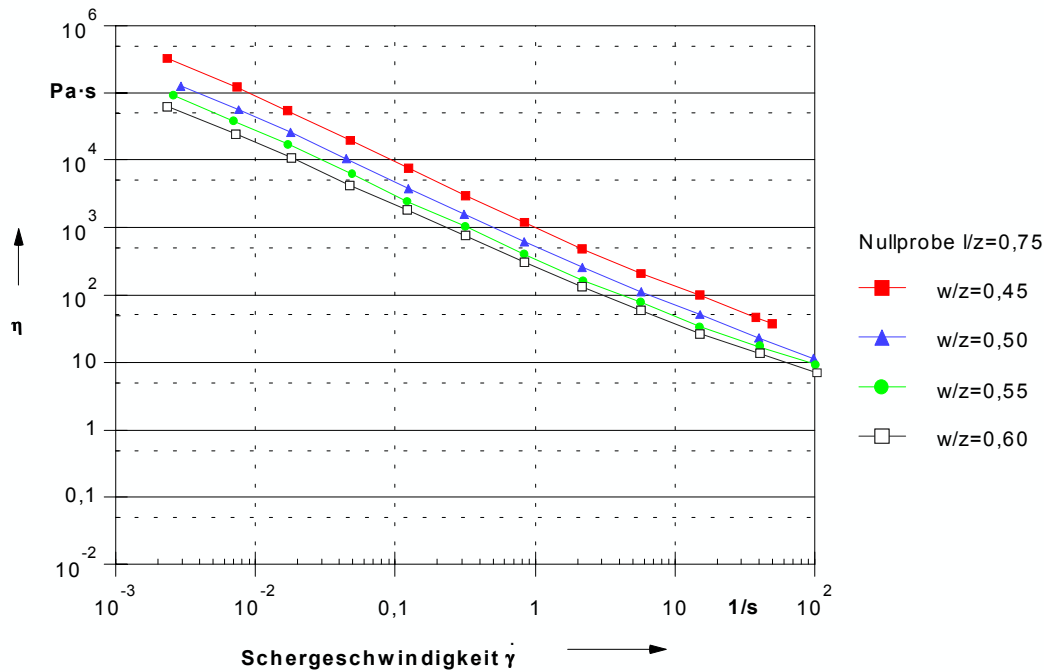


**Abbildung 59:** Zusammenhang zwischen dem Volumen des Bindemittelleims und der Zugabemenge von PC-1, bezogen auf die Bindemittelmenge.

## 6.1.4 Die Viskosität der Frischmörtel

### 6.1.4.1 Einfluss des Wasser/Zement-Wertes

Wie bei den Bindemittelleimen bewirkt die Erhöhung des w/z-Wertes der Nullprobe eine deutliche Abnahme der Viskosität (siehe Abbildung 60), während die Strukturviskosität weitgehend unverändert bleibt (siehe Tabelle 20). Die Viskositäten der Mörtel liegen um das 20-50-fache über denen der Bindemittelleime mit gleichem w/z-Wert. Die Strukturviskosität der Mörtel entspricht denen der Bindemittelleime, sie liegt im Bereich zwischen -0,87 bis -0,92 (Bindemittelleime: -0,89 bis -0,94). Das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis betrug hierbei 1:2,9.



**Abbildung 60:** Einfluss des w/z-Werts auf die Viskositätskurven von Frischmörteln ohne Zusatz von Fließmittel.

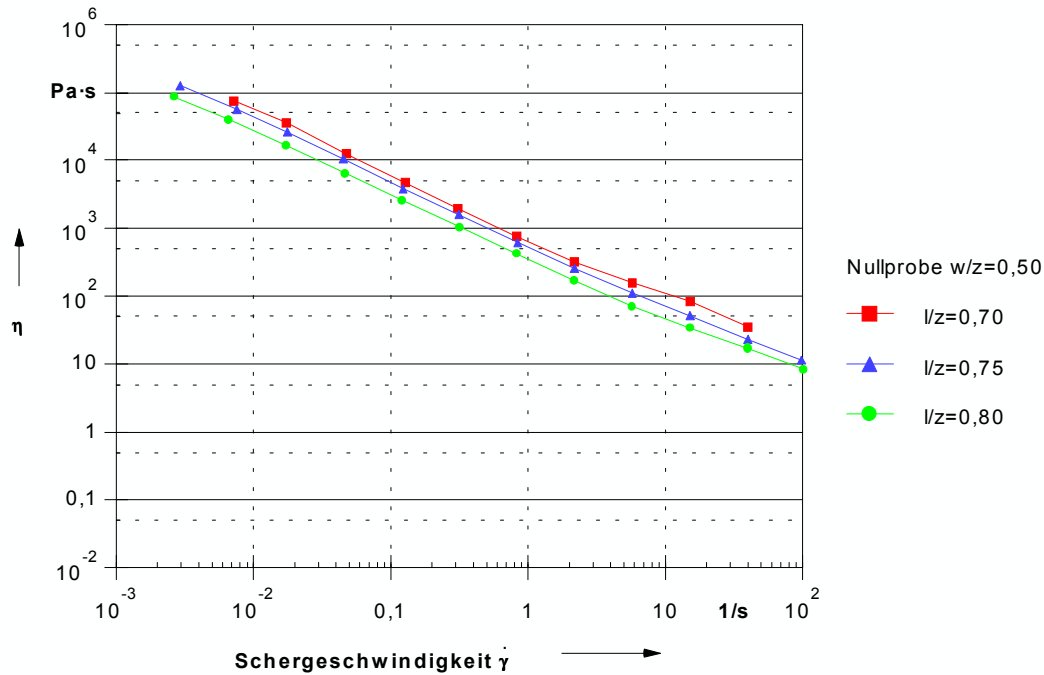
**Tabelle 20:** Einfluss des w/z-Werts auf die Viskosität und Strukturviskosität von Frischmörtel ohne Zusatz von Fließmittel.

w/z-Wert	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,45	1160	-0,92
0,50	601	-0,91
0,55	408	-0,89
0,60	301	-0,87

#### 6.1.4.2 Einfluss des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses

Wie bereits in Kapitel 6.1.3 erwähnt wurde, wurde bei diesen Untersuchungen nicht das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis direkt variiert, sondern der Volumenanteil des Bindemittelleims am Gesamtsystem. Hierdurch lässt sich die Leimmenge unabhängig vom w/z-Wert variieren, was die späteren vergleichenden Untersuchungen wesentlich erleichtert. Die Variation der Leimmenge von 70 bis 80 Vol.-% entspricht dabei Bindemittel/Zuschlag-Verhältnissen zwischen 1:3,1 und 1:2,7. Der Bereich scheint auf den ersten Blick sehr eng gewählt, doch zeigen sich schon hier deutliche Unterschiede in der Viskosität. Im Weiteren waren bei der Wahl der Leimmenge messtechnische Einschränkungen zu berücksichtigen.

Mit abnehmendem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis verschlechtert sich die Verarbeitbarkeit und somit auch die Messbarkeit der Mörtel, so dass bei einem B/Z-Verhältnis von 1:3,3 keine Mörtel mit  $w/z=0,50$  im Rheometer gemessen werden konnten. Im Gegenzug scheiden niedrigere B/Z-Verhältnisse (wie 1:2,5) aus, da sie für die Praxis aus Kostengründen und anderer ungünstiger Eigenschaften, wie z. B. stärkeres Schwinden nicht interessant sind.



**Abbildung 61:** Einfluss der Leimmenge auf die Viskositätskurven von Frischmörteln.

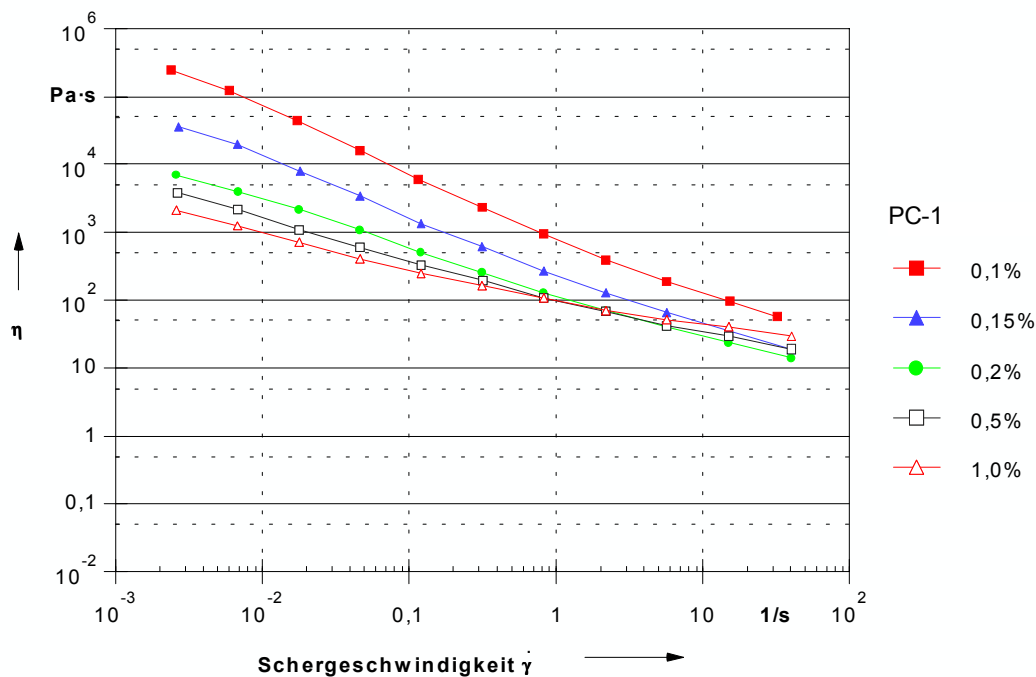
Obwohl das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis nur leicht variiert wurde ändert sich die Viskosität der Frischmörtel deutlich (siehe Abbildung 61). Die Strukturviskosität der Frischmörtel ändert sich - wie bei der Variation des  $w/z$ -Werts - nicht (siehe Tabelle 21). Dies war zu erwarten, da eine Veränderung der Zuschlagsmenge nicht die Eigenschaften der fluiden Phase beeinflusst.

**Tabelle 21:** Einfluss der Leimmenge auf die Viskosität und Strukturviskosität von Frischmörteln ohne den Zusatz von Fließmittel.

Leimmenge [Vol.-%]	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
70	798	-0,89
75	601	-0,91
80	400	-0,90

### 6.1.4.3 Einfluss von Fließmitteln

Im Unterschied zur Variation des w/z-Werts oder des B/Z-Verhältnisses ändert sich bei Zugabe von Fließmitteln auch die Charakteristik des Fließverhaltens der Frischmörtel. So wird von dem Zusatzmitteln nicht nur die scheinbare Viskosität der Frischmörtel erniedrigt, sondern auch deren Abhängigkeit von der Scherrate.



**Abbildung 62:** Einfluss von PC-1 auf die Viskositätskurven von Frischmörtel bei einem w/z-Wert von 0,40. Die Leimmenge betrug 70 Vol.-%, was einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 3 : 3,1 entspricht.

So verschiebt sich mit zunehmender Menge PC-1 die Lage der Viskositätskurve nach unten, gleichzeitig nimmt das Gefälle der Viskositätskurven ab (vergl. Abbildung 62). Diese Zunahme der Strukturviskosität bedeutet in der Praxis eine überproportionale Zunahme des Kraftaufwands mit zunehmender Rührgeschwindigkeit und damit eine Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften. Im Fall der hier untersuchten Frischmörtel mit PC-1 ist die verflüssigende Wirkung jedoch so stark, dass trotz der Zunahme der Strukturviskosität die Viskosität bei höheren Scherraten niedrig bleibt.

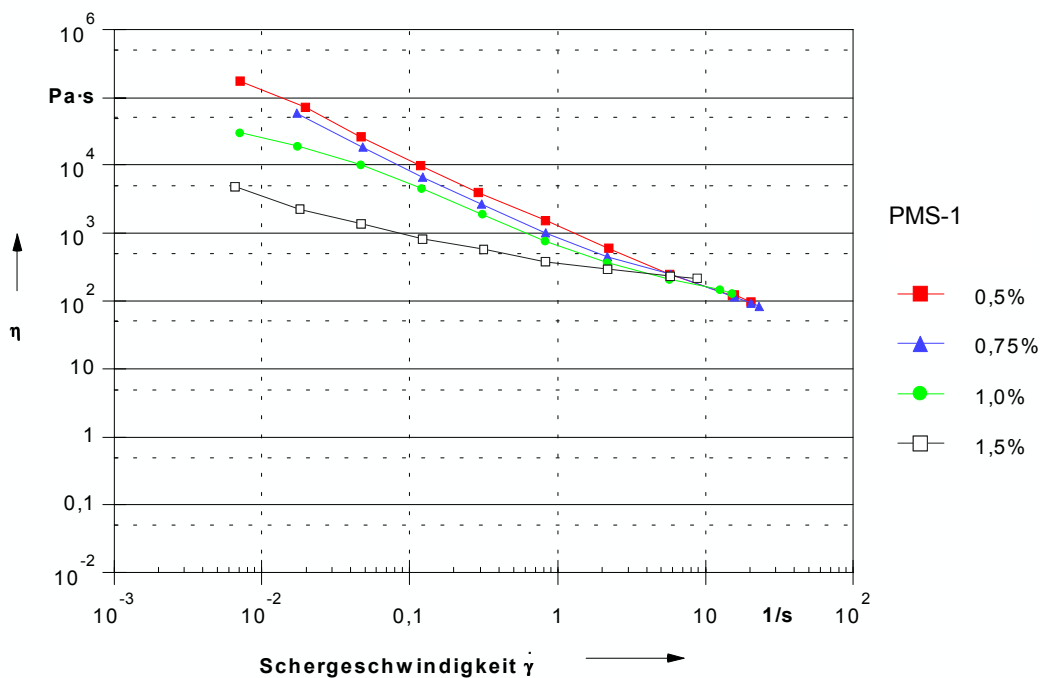
Tabelle 22 zeigt den Einfluss von PC-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität eines Frischmörtels. Es ist zu erkennen, dass die Viskosität mit steigender Zugabemenge abnimmt, während die Strukturviskosität steigt. Im Unterschied zur Strukturviskosität scheint die Viskosität bei höheren Zugabemengen gegen einen Grenzwert zu gehen, so dass

höhere Zugabemengen keine Steigerung der verflüssigenden Wirkung hervorrufen, sondern eher die Verarbeitungseigenschaften verschlechtern.

**Tabelle 22:** Einfluss von PC-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität von Frischmörteln.

Zugabemenge	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,10 M.-%	964	-0,91
0,15 M.-%	278	-0,81
0,20 M.-%	132	-0,66
0,50 M.-%	115	-0,56
1,00 M.-%	114	-0,45

Die Viskositäten der mit PMS-1 verflüssigten Frischmörtel liegen trotz größerer Zugabemengen deutlich über denen, der mit PC-1 verflüssigten Frischmörtel (siehe Abbildung 63). Dies folgt direkt aus den bereits diskutierten höheren Viskositäten der Bindemittelleime.



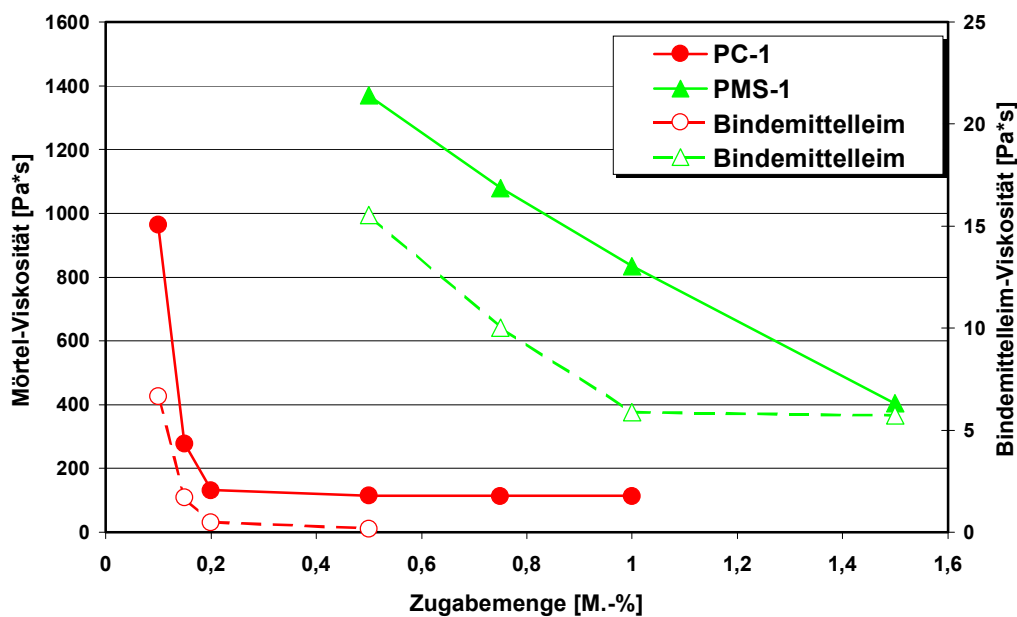
**Abbildung 63:** Einfluss von PMS-1 auf die Viskositätskurven von Frischmörtel bei einem w/z-Wert von 0,40. Die Leimmenge betrug 70 Vol.-%, was einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 3 : 3,1 entspricht.

Wie PC-1 beeinflusst PMS-1 sowohl Lage als auch Steigung der Viskositätskurven, wobei eine deutliche Veränderung der Viskositätskurve bei einer Zugabemenge von 1,5 M.-% auffällt (siehe Tabelle 23).

**Tabelle 23:** Einfluss von PMS-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität eines Frischmörtels.

Zugabemenge	Viskosität [Pa·s]	Strukturviskosität [Pa·s <sup>2</sup> ]
0,50%	1370	-0,92
0,75%	1080	-0,85
1,0%	835	-0,75
1,5%	404	-0,35

Die optimale Zugabemenge - ab der keine deutliche Steigerung der verflüssigenden Wirkung mehr zu beobachten ist – liegt bei den Frischmörteln höher als bei den Bindemittelleimen. Abbildung 64 zeigt den Einfluss der Zugabemenge für PC-1 und PMS-1 im Vergleich zum Bindemittelleim.



**Abbildung 64:** Einfluss der Zugabemengen von PC-1 und PMS-1 auf die Mörtelviskosität im Vergleich zum Bindemittelleim.

Die Zunahme der erforderlichen Zugabemenge wird dadurch hervorgerufen, dass im Mörtel die Zusatzmittelmoleküle auch an der Oberfläche der Zuschlagskörner adsorbiert werden. Während sich die optimale Zugabemenge bei PC-1 nicht erkennbar erhöht (vergl. Abbildung



64), nimmt bei PMS-1 die Viskosität bis zu einer Zugabemenge von 1,5 M.-% stetig ab, was auf eine höhere Adsorption von PMS-1 an den Zuschlagskörnern hindeutet.

### 6.1.5 Abhängigkeit der Mörtelviskosität vom Zementleim

Bei der Entwicklung eines fließfähigen Baustoffs kommt es - neben der Eigenschaften der Einzelkomponenten - auf eine sinnvolle Zusammensetzung an. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Mörtelviskosität von der Rheologie und der Menge des Bindemittelleims stellen einen ersten Schritt dar, den Zusammenhang zwischen der Rheologie des Bindemittelleims und der Fließfähigkeit des Gesamtsystems besser zu verstehen.

Da das Fließverhalten der Frischmörtel hauptsächlich von der Rheologie des Bindemittelleims bestimmt wird, wurde zunächst diese gezielt variiert und die Auswirkungen auf Mörtelviskosität und Ausbreitmaß bestimmt. Im Weiteren wurde die Menge des Bindemittelleims variiert um den Einfluss der Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses beobachten zu können.

Der Vergleich zwischen Bindemittelleim- und Mörtelrheologie erfordert zusätzlich, dass alle Parameter der Mörtelmischungen - mit Ausnahme der des Bindemittelleims - konstant gehalten werden. Im einzelnen sind dies:

- Anteil des Bindemittelleims am Gesamtsystem
- gegebenenfalls Wasser/Zement-Wert
- Sieblinie des Zuschlags
- Art des Zuschlags
- Mischdauer
- gegebenenfalls Zugabezeitpunkt des Fließmittels
- Temperatur, Hydratationsdauer und Vorscherung/-behandlung

Ein weiterer Parameter, die Mischintensität, kann nicht so einfach konstant gehalten werden. Der Grund hierfür ist, dass die Zuschlagskörner für eine wesentlich intensivere Durchmischung im Mörtel sorgen, als dies in reinem Bindemittelleim der Fall ist. Beim Übergang von Bindemittelleim zu Mörtel ist der darin enthaltene Bindemittelleim daher deutlich stärker geschert als in dem reinen Bindemittelleim. Dieser Effekt sollte bei höheren Zuschlag-Anteilen ausgeprägter sein. Da der Übergang von Bindemittelleim zu Mörtel einen weitaus größeren Effekt hat als die leichte Variation des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses, sollten jedoch die Tendenzen der beobachteten Effekte in die richtige Richtung weisen. Trotzdem muss angemerkt werden, dass die Bindemittelleime in den

Mörteln stärker geschert sind und damit eine niedrigere Viskosität besitzen, als sie an den reinen Bindemittelleimen bestimmt wurde.

Da sich bei vorgegebenem B/Z-Verhältnis und Variation des w/z-Werts zwangsweise der Anteil des Bindemittelleims am Gesamtsystem ändert, musste eine neue Kenngröße eingeführt werden. Erreicht wurde dies über die Definition des  $l/Z_V$ -Werts, der den Volumenanteil des Bindemittelleims am Gesamtsystem beschreibt.

$$l/Z_V = \frac{\text{Zementleimvolumen}}{\text{Zuschlagsvolumen}} \quad (31.)$$

Wird  $l/Z_V$  konstant gehalten bleibt der Anteil des Bindemittelleims am Gesamtsystem auch bei verschiedenen w/z-Werten annähernd gleich. Es ist jedoch zu beachten, dass bei Verwendung von trockenen Zuschlägen ein Teil des Wassers vom Zuschlag aufgenommen wird, was bei niedrigen w/z-Werten größere Einflüsse auf die Rheologie der Bindemittelleime hat, als bei hohen.

#### 6.1.5.1 Einfluss der Rheologie des Bindemittelleims

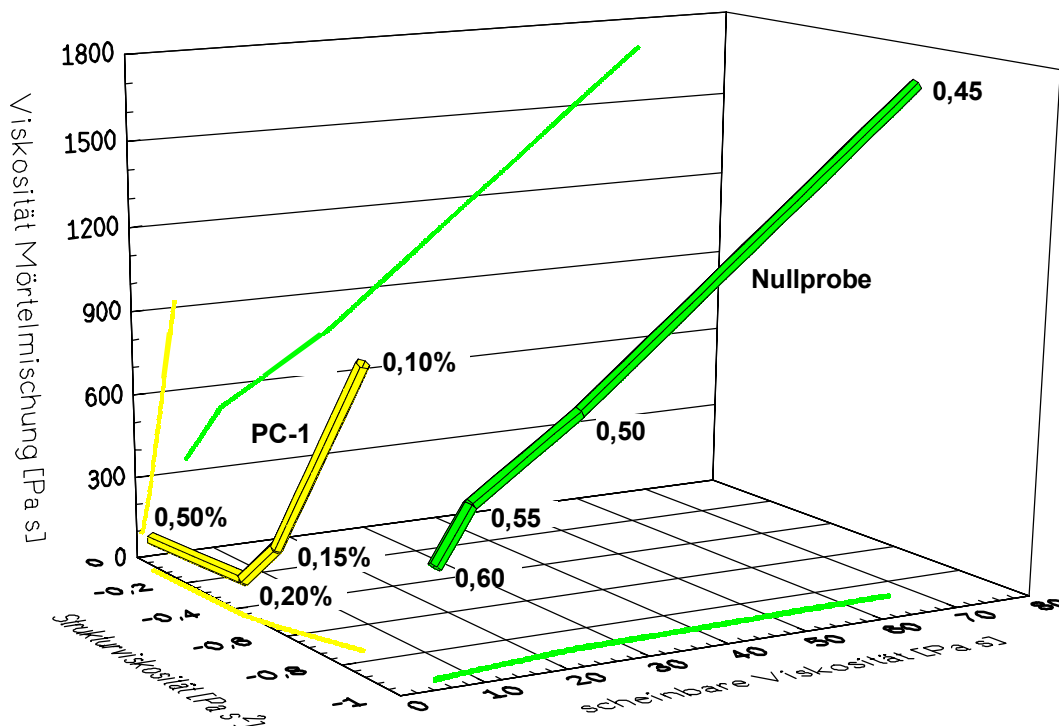
Die Untersuchungen der unverflüssigten Bindemittelleime hatten ergeben, dass eine Veränderung des w/z-Werts die Viskosität beeinflusst ohne die Strukturviskosität wesentlich zu verändern. An den verflüssigten Zementleimen konnte dagegen beobachtet werden, dass sich sowohl die Viskosität als auch die Strukturviskosität änderte.

Um den Einfluss der Strukturviskosität und der Viskosität des Bindemittelleims getrennt zu beobachten wurde zum einen der w/z-Wert der Frischmörtel variiert und zum andern wurden unterschiedliche Mengen verschiedener Zusatzmittel bei konstantem w/z-Wert zugegeben. Hierdurch wurde erreicht, dass sich in den ersten Untersuchungsreihen nur einer der rheologischen Parameter änderte, während sich in den weiteren Untersuchungsreihen beide rheologischen Parameter des Bindemittelleims änderten.

Da sich die Rheologie verflüssigter Bindemittelleime nicht allein durch deren Viskosität beschreiben lässt, ist die Einbeziehung der Strukturviskosität zur Beschreibung der Rheologie zwingend nötig. Durch die Verwendung dreidimensionaler Diagramme ist es möglich gleichzeitig den Einfluss von Viskosität und Strukturviskosität der Bindemittelleime auf die Mörtelviskosität darzustellen.

Abbildung 65 zeigt den Einfluss der Rheologie des Bindemittelleims auf die Mörtelviskosität für unverflüssigte und mit PC-1 verflüssigte Mörtelproben. Die Rheologie der Bindemittelleime wird, wie in Kapitel 6.1.2 bereits diskutiert, durch Viskosität und

Strukturviskosität charakterisiert. Die Viskosität der Bindemittelleime ist in der xy-Ebene von links nach rechts aufgetragen, die Strukturviskosität in der xy-Ebene von vorne nach hinten. Zur besseren Übersicht sind ebenfalls die Projektionen der Kurven auf die Ebenen dargestellt. Stark negative Werte der Strukturviskosität bedeuten, dass die Viskositätskurve des Bindemittelleims ein deutliches Gefälle, ähnlich wie die Nullprobe, aufweist. Leicht negative Werte der Strukturviskosität bedeuten ein geringes Gefälle der Viskositätskurve und ein ausgeprägt strukturviskoses Verhalten.



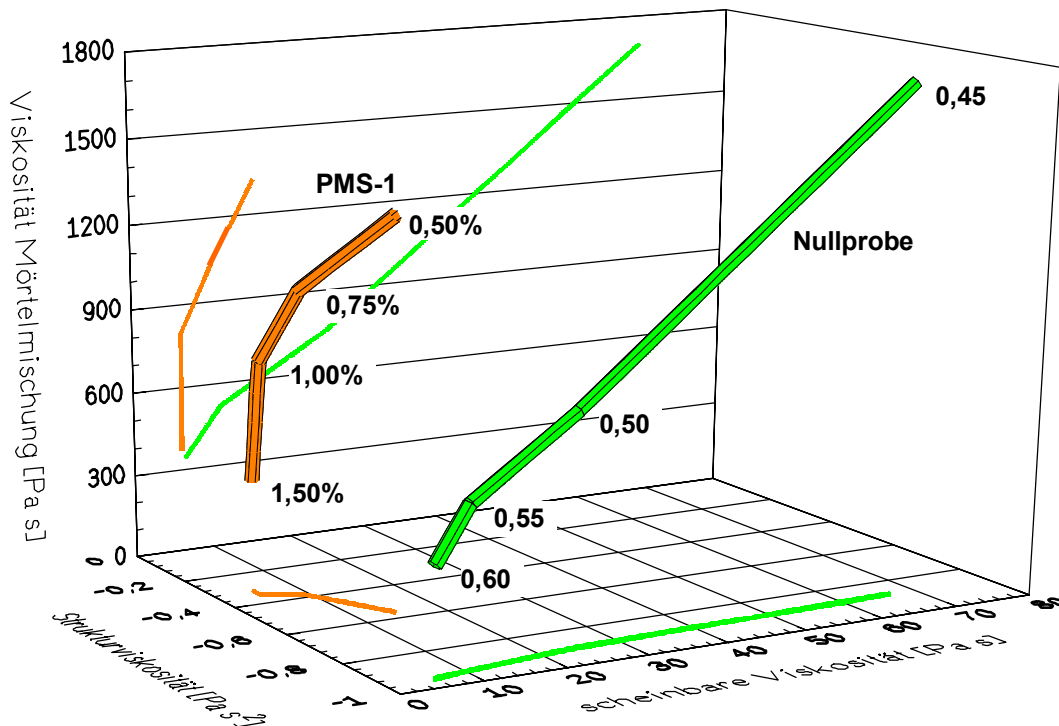
**Abbildung 65:** Einfluss der Bindemittelleimrheologie auf die Mörtelviskosität für unverflüssigte und mit PC-1 verflüssigte Mörtelproben.

Die Rheologie der unverflüssigten Frischmörtel wurde über den w/z-Wert variiert, die Rheologie der verflüssigten Frischmörtel über die Zusatzmittelmenge. Der w/z-Wert der verflüssigten Frischmörtel betrug konstant  $w/z=0,40$ .

Im Fall des unverflüssigten Frischmörtels nimmt die Mörtelviskosität mit abnehmendem w/z-Wert und steigender Viskosität des Zementleims fast linear zu, die Strukturviskosität des Leims ändert sich dabei nur unwesentlich (siehe xy-Ebene). Beim mit PC-1 verflüssigten Frischmörteln nimmt die Mörtelviskosität mit abnehmender Zugabemenge drastisch zu,

obwohl die Viskosität des Leims kaum zunimmt. Statt dessen nimmt jedoch der Wert der Strukturviskosität des Leimes mit abnehmender Zugabemenge deutlich ab.

Hieraus folgt, dass die Viskosität des Bindemittelleims nicht das alleinige Kriterium für eine hohe Verflüssigung der Frischmörtel ist, vielmehr spielt auch die Strukturviskosität des Bindemittelleims eine entscheidende Rolle. Selbst bei niedrigen Viskositäten steigt die Mörtelviskosität, wenn die Strukturviskosität das Niveau unverflüssigter Leime erreicht.



**Abbildung 66:** Einfluss der Bindemittelleimrheologie auf die Mörtelviskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$  für unverflüssigte und mit PMS-1 verflüssigte Mörtelproben.

Abbildung 66 zeigt die Mörtelviskosität der mit PMS-1 verflüssigten Frischmörtel im Vergleich zur Nullprobe. Obwohl die Viskosität des Bindemittelleims im Vergleich zur Nullprobe nur unwesentlich zunimmt (siehe XY-Ebene), steigt die Viskosität des Frischmörtels mit abnehmender Zugabemenge drastisch an (siehe XZ-Ebene). Gleichzeitig nimmt mit abnehmender Zugabemenge jedoch auch die Strukturviskosität des Bindemittelleims ab.

#### Fazit

Bei beiden Zusatzmitteln lag die Viskosität der Bindemittelleime auch bei geringen Zugabemengen deutlich unter der der Nullprobe. Bei niedrigen Zugabemengen nahm jedoch

die Strukturviskosität ab und die Viskosität der Frischmörtel stieg steil an. Dabei zeigte PC-1 eine sehr geringe Viskosität, aber auch eine starke Abnahme der Strukturviskosität. Mit PMS-1 zeigte sich eine geringere Abnahme der Strukturviskosität und dafür eine etwas höhere Viskosität des Bindemittelleims.

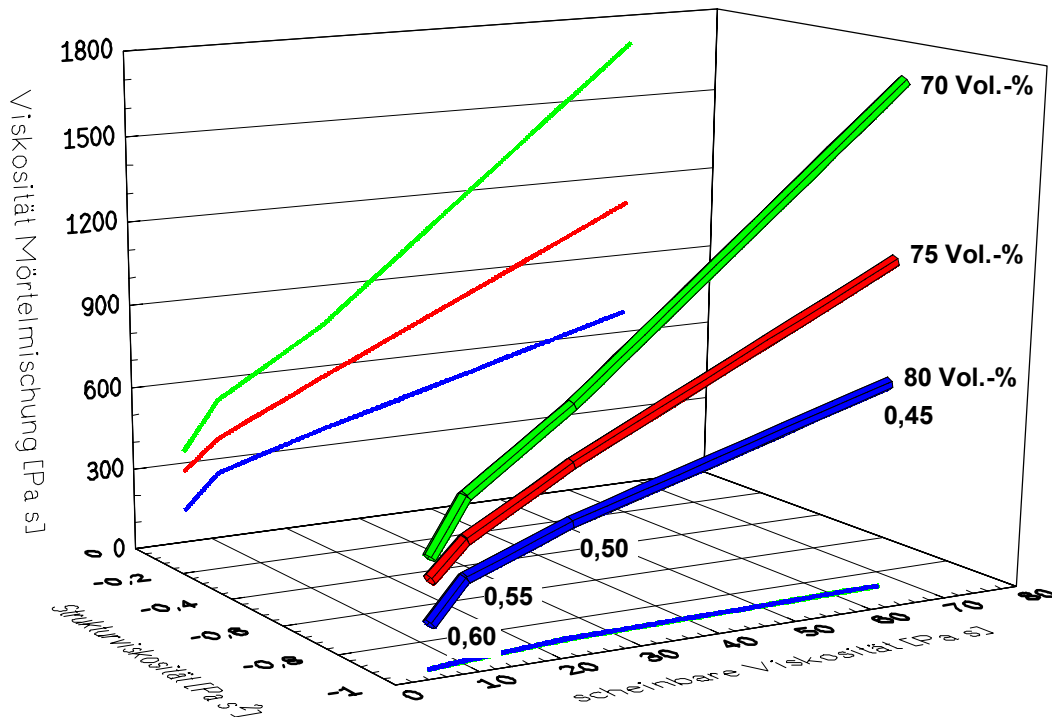
Die verflüssigende Wirkung in Bezug auf Frischmörtel scheint daher von der Viskosität und der Strukturviskosität des Bindemittelleims abzuhängen.

### 6.1.5.2 Einfluss der Bindemittelleimmenge

Ein größerer Anteil der fluiden Phase - hier des Bindemittelleims - erhöht naturgemäß die Fließfähigkeit des Gesamtsystems. Da sich bei einer Definition über das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis der Anteil des Bindemittelleims auch mit dem w/z-Wert ändert, wird der Anteil des Bindemittels hier über den Volumenanteil Leim/Zuschlag ausgedrückt.

Da es sich bei den Bindemittelleimen jeweils um die Nullproben mit unterschiedlichen w/z-Werten handelt, sind sowohl Viskosität, als auch Strukturviskosität der Bindemittelleime bei den verschiedenen Versuchsreihen gleich (siehe Abbildung 67, XY-Ebene). Die Viskosität der Frischmörtel ist nur noch von dem w/z-Wert und dem Anteil des Bindemittelleims abhängig. Dabei zeigt sich, dass die Viskosität der Frischmörtel erwartungsgemäß mit abnehmender Leimmenge steigt.

Interessanterweise nimmt die Abhängigkeit der Mörtelviskosität von der Viskosität des Bindemittelleims mit abnehmendem Leimanteil zu (vergl. Steigung der Kurven, Abbildung 67). Dies lässt sich damit erklären, dass sich die Zuschlagskörner bei geringeren Leimmengen näher kommen wodurch kleinere Spaltbreiten und höherer Scherkräfte entstehen. Bei höheren Scherkräften spielt die Viskosität der fluiden Phase jedoch auch eine größere Rolle für das aneinander Vorbeigleiten der Partikel.



**Abbildung 67:** Abhängigkeit der Mörtelviskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$  vom Volumenanteil und der Viskosität des Bindemittelleims bei  $1 \text{ s}^{-1}$ .

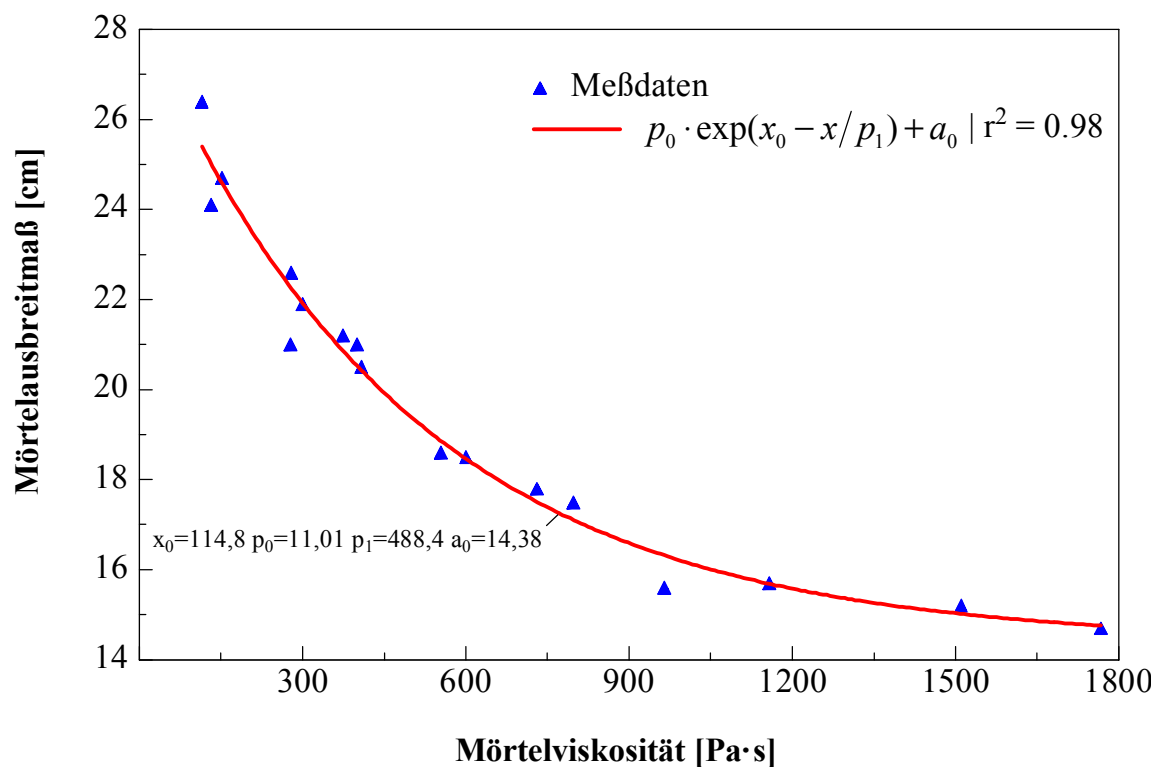
### 6.1.6 Zusammenhang zwischen Ausbreitmaß und Mörtelviskosität

Das Mörtelausbreitmaß ist eine der wichtigsten Kenngrößen zur Beschreibung der Konsistenz von Frischmörteln, Putzen und anderen „fließfähigen“ Baustoffen. In leichter Abwandlung kann es auch zur Bestimmung des Selbstverlaufs bei Spachtelmassen und ähnlichen Baustoffen eingesetzt werden. Das Messprinzip beruht auf einem eigenständigen Fließen der Probe durch ihr Eigengewicht, das nach der Norm (DIN/EN 1015) durch Hubschläge auf dem Schocktisch unterstützt bzw. initiiert wird.

Somit stellt das Ausbreitmaß ein Verfahren dar, das mehrere rheologische Parameter (Viskosität, Fließgrenze, Thixotropie) zusammenfasst und als Summenparameter bestimmt. Aufgrund der komplizierten strömungsmechanischen Vorgänge in dem zusammensinkenden Kegelstumpf - die durch die Hubschläge zudem un stetig ablaufen - ist es un zweckmäßig das Ausbreitmaß theoretisch aus Viskosität, Fließgrenze und Thixotropie abzuleiten. Es ist jedoch wünschenswert einen Zusammenhang zwischen Ausbreitmaß und Viskosität

herzuleiten, da das Ausbreitmaß eine weit verbreitete Methode darstellt mit der die Ergebnisse der rheometrischen Untersuchungen abgeglichen werden müssen.

Aufgrund der schwierigen strömungsmechanischen Beschreibung des Ausbreitmaßes wird hier das Ausbreitmaß numerisch mit der Mörtelviskosität verglichen und versucht einen empirischen Zusammenhang herzuleiten, der physikalisch sinnvolle Parameter enthält. Die Daten hierzu stammen aus den Untersuchungen der Mörtelviskosität und beinhalten sowohl unverflüssigte, als auch verflüssigte Frischmörtel mit verschiedenen Zusatzmitteln, w/z-Werten und Bindemittel/Zuschlag-Verhältnissen. Durch die unterschiedlichen Proben wurde ein großer Konsistenzbereich erfasst und eine gewisse Allgemeingültigkeit der Funktion erreicht.



**Abbildung 68:** Numerischer Zusammenhang zwischen Ausbreitmaß und Mörtelviskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$ , wie er sich aus den Messdaten ergibt.

Die beste Korrelation wurde mit einer Funktion erreicht, die das Ausbreitmaß mit zunehmender Mörtelviskosität exponentiell abfallen lässt und eine minimale Viskosität und ein minimales Ausbreitmaß annimmt. Alle Parameter wurden anschließend mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Messdaten angepasst.

$$y = p_0 \cdot \exp(x_0 - x/p_1) + a_0 \quad (32.)$$

- mit:
- y - Mörtelausbreitmaß
  - p<sub>0</sub> - Proportionalitätsfaktor
  - p<sub>1</sub> - Proportionalitätsfaktor
  - x<sub>0</sub> - minimale Viskosität
  - x - Mörtelviskosität
  - a<sub>0</sub> - minimales Ausbreitmaß

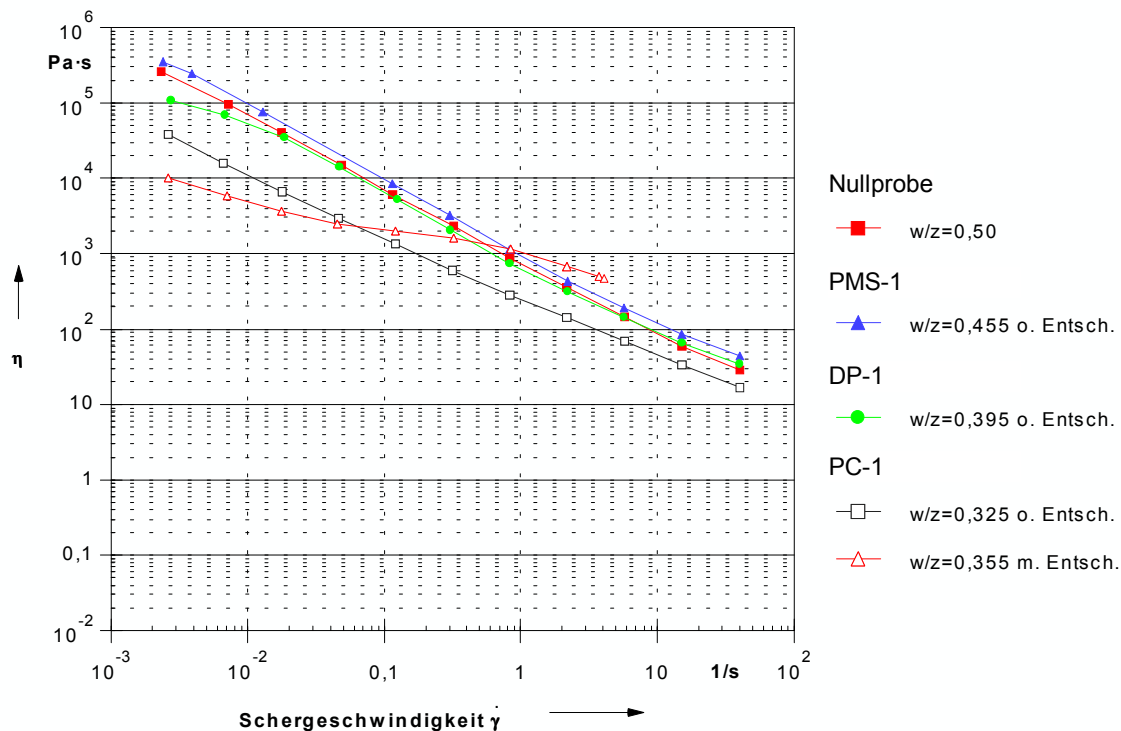
Die Annahme einer minimalen Viskosität ist dabei physikalisch nicht zwingend, ergibt sich jedoch aus den Messdaten. Das minimale Ausbreitmaß ergibt sich aus der Bestimmung des Ausbreitmaßes. So besitzt der Setztrichter, der den Kegelstumpf erzeugt, einen unteren Innendurchmesser von 10 cm, was das Ausbreitmaß nach unten limitiert. In der gegenwärtigen Formel ergibt sich für das minimale Ausbreitmaß allerdings noch ein Wert von 14,38 cm, was damit zusammenhängt, dass steifere Mörtelproben mit dem Rheometer nicht untersucht werden können.

Trotzdem zeigt die Funktion, dass es möglich ist, das Ausbreitmaß aus der Mörtelviskosität herzuleiten und vorherzusagen. Was jedoch auffällt sind mehrere Datenpunkte die um y=1-2 cm unter der Regressionskurve liegen (vergleiche Abbildung 68). Eine Überprüfung ergab, dass diese Datenpunkte alle zu Mörtelmischungen mit PC-1 gehören, das bis zu 20 Vol.-% Luftporen in den Frischmörtel einbringt.

Wie bereits erwähnt, ist die treibende Kraft beim Ausbreitmaß das Eigengewicht der Probe, das durch die Hubschläge zum Auseinanderfließen des Kegelstumpfs führt. Enthält der Frischmörtel sehr viele Luftporen sinkt die Mörtelrohichte und damit das Eigengewicht des Mörtels, was zu einem niedrigeren Ausbreitmaß bei gleicher Mörtelviskosität führt.

Die Untersuchung verschiedener Mörtelmischungen mit gleichem Ausbreitmaß von 17 cm im Rheometer bestätigt diese Annahme. Während die Viskositätskurven der Nullprobe und der Mischungen mit PMS-1 und DP-1 nahezu deckungsgleich sind, liegt die Kurve von PC-1 ohne Entschäumer deutlich niedriger.





**Abbildung 69:** Viskositätskurven von verschiedenen Mörtelmischungen mit gleichem Ausbreitmaß von  $a=17$  cm. Die Mischungen mit PC-1 sind jeweils mit und ohne Entschäumer hergestellt worden.

Wird dem Frischmörtel mit PC-1 Entschäumer (0,02 M.-% Agitan P803) zugegeben und durch den  $w/z$ -Wert das Ausbreitmaß von 17 cm eingestellt, sind zwei Effekte zu beobachten. Zum einen steigt der Wasserbedarf zum Erreichen des Ausbreitmaßes von  $w/z=0,325$  auf 0,355. Dies deutet auf den Verlust des „Kugellagereffekts“ der Luftporen hin, der oft erwähnt wird, jedoch nicht nachgewiesen ist. Zum anderen verändert sich der Verlauf der Viskositätskurve drastisch und die Kurve schneidet die Kurven der Mörtelmischungen ohne hohen Luftporengehalt etwa bei der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ . Dies zeigt, dass der Ansatz die Viskosität bei  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  mit dem Ausbreitmaß zu vergleichen vermutlich richtig war, da die Viskosität bei  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  gerade mit der der übrigen Mörtelproben mit dem Ausbreitmaß 17 cm übereinstimmt.

### 6.1.7 Einfluss des Luftporengehalts

Aufgrund der Beobachtungen bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Mörtelviskosität und Ausbreitmaß erschien es nötig den Einfluss des Luftporengehalts auf Mörtelviskosität und Ausbreitmaß genauer zu untersuchen.

Luftporen beeinflussen das Ausbreitmaß in zweierlei Hinsicht. Zum einen erzeugen sie eine, oft als „Kugellagereffekt“ bezeichnete, Verflüssigung des Mörtels, die sich auch in sinkenden Viskositäten widerspiegelt. Zum anderen senken sie die Rohdichte des Mörtels. Da das Gewicht der Mörtel sowohl beim Ausbreitmaß, als auch beim Selbstverlauf die eigentlich treibende Kraft darstellt, ist bei sinkender Mörtelrohichte mit einer Abnahme des Ausbreitmaßes zu rechnen. Mit steigendem Luftporengehalt treten also zwei gegenläufige Effekte auf. Ziel dieser Untersuchungen war es herauszufinden welcher der beiden Effekte überwiegt und wie sich dies auf Mörtelviskosität und Ausbreitmaß auswirkt. Da der Selbstverlauf neben dem Ausbreitmaß eine für viele Anwendungen wichtige Größe ist, wurde er ebenfalls in die Untersuchungen mit einbezogen. Im Unterschied zum Ausbreitmaß wird hier der Mörtel nicht durch Hubschläge zum Fließen gebracht, es wirkt also allein die Gewichtskraft des Mörtels. Durch den Vergleich von Ausbreitmaß und Selbstverlauf ergibt sich zudem eine einfache Zwei-Punkt-Messung des Fließverhaltens.

#### **6.1.7.1 Luftporengehalt der Frischmörtel**

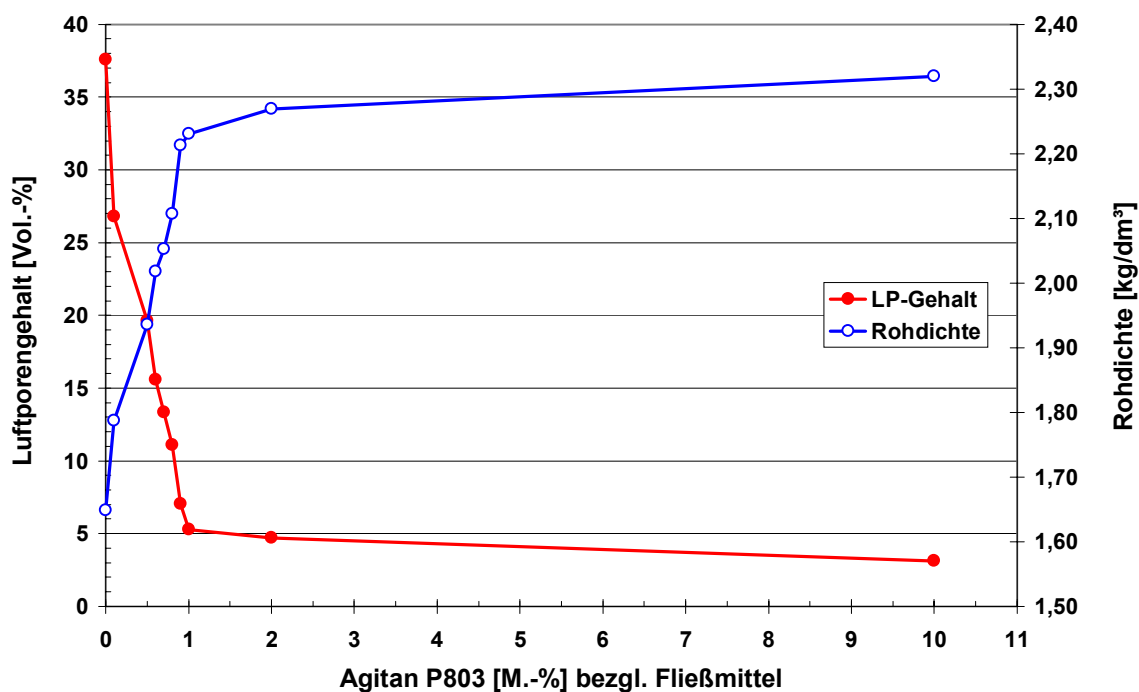
Der Luftporengehalt der Frischmörtel wurde durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen des Entschäumers Agitan P803 eingestellt. Die angegebenen Mengen des Entschäumers beziehen sich jeweils auf den Wirkstoffgehalt der Fließmittel. Die übrigen Parameter der Mörtelmischung blieben unverändert. Da dieser Entschäumer bereits in sehr geringen Mengen wirkt, wurde er mit 5 Teilen Calciumcarbonat vermengt. Hierdurch wurde die Dosierung des Entschäumers deutlich erleichtert und die Reproduzierbarkeit verbessert, zudem ist so sichergestellt, dass sich die geringen Mengen an Entschäumer gleichmäßig im Mörtel verteilen.

Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Zusatzmittel PC-1 und DP-1, da nur diese beiden nennenswerten Mengen an Luftporen in den Frischmörtel eintragen. Das sonst zum Vergleich verwendete PMS-1 ist bereits intern entschäumt und somit zur Untersuchung des Luftporengehalts ungeeignet.

Die Zugabemenge der Zusatzmittel betrug einheitlich 0,5 M.-% Wirkstoff, bezogen auf das Bindemittel. Der w/z-Wert der Mörtel betrug 0,35 im Fall von PC-1 und 0,45 im Fall von DP-1. Bei den Mörteln handelt es sich sonst um Normmörtel mit einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 1:3, als Zuschlag wurde CEN-Referenzsand verwendet, die Mörtel wurden in diesem Fall in Anlehnung an DIN/EN 196 [30] hergestellt.

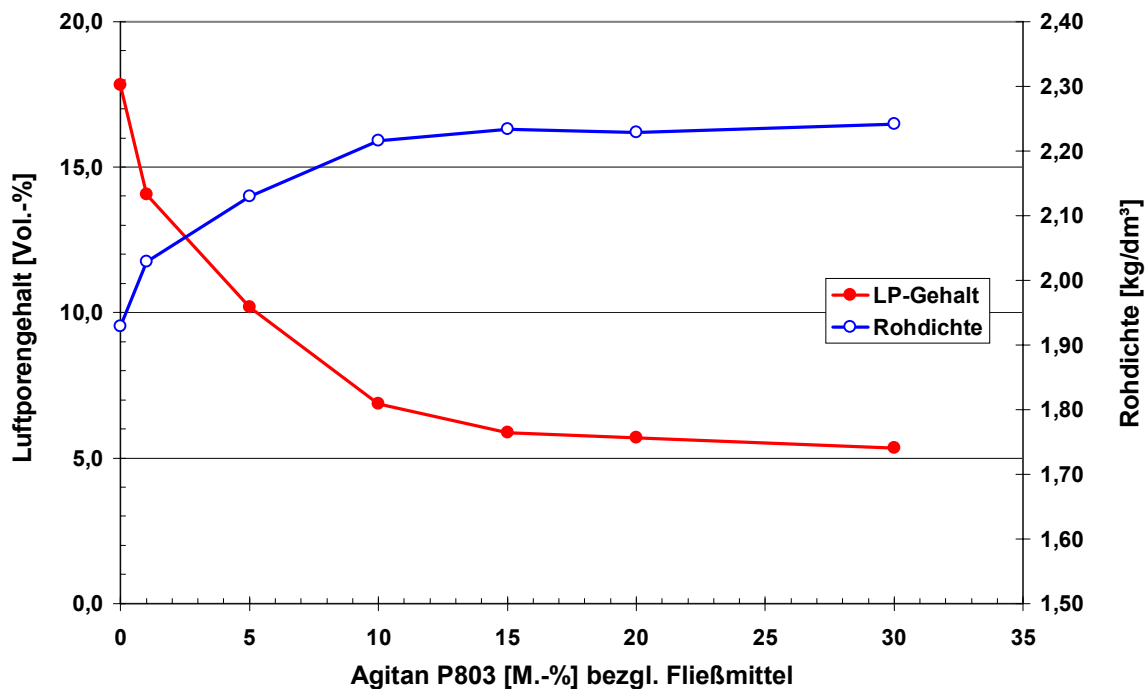
Das Mischen nach DIN/EN 196 [30] ist ein für Trockenmörtel unübliches Mischverfahren, da hierdurch hohe Mengen an Luftporen eingetragen werden. Es ist hier jedoch recht günstig um die Effekte des Luftporeneintrags zu zeigen.

Abbildung 70 zeigt die Abhängigkeit des Luftporengehalts und der Rohdichte von der zugesetzten Menge Agitan P803. Wie deutlich zu erkennen ist, senken bereits kleinste Mengen Agitan P803 den Luftporengehalt der mit PC-1 verflüssigten Frischmörtel deutlich. Bei höheren Mengen an Agitan P803 nimmt der Luftporengehalt nur noch geringfügig ab, so dass die wirtschaftlich sinnvolle Menge in diesem System bei ca. 1,0 M.-% liegt. Die Mörtelrohdsichte nimmt entsprechend dem sinkenden Luftporengehalt zu.



**Abbildung 70:** Abhängigkeit des Luftporengehalts und der Rohdichte von der zugesetzten Menge Agitan P803 für mit PC-1 verflüssigte Frischmörtel.

Im Fall der mit DP-1 (siehe Abbildung 71) verflüssigten Frischmörtel zeigt Agitan P803 eine deutlich geringere Wirksamkeit. Obwohl der Luftporengehalt des nicht entschäumten Frischmörtels niedriger liegt als bei PC-1 sind wesentlich größere Mengen an Agitan P803 zuzusetzen um einen vergleichbar niedrigen Luftporengehalt zu erzielen. Trotzdem sinkt der Luftporengehalt nicht unter 5 Vol.-%. Die Sättigung des Frischmörtels an Entschäumer ist ebenfalls nicht so deutlich zu erkennen, ab einer Zugabemenge von 15 M.-% ist jedoch nur noch eine geringfügige Abnahme des Luftporengehalts zu beobachten.



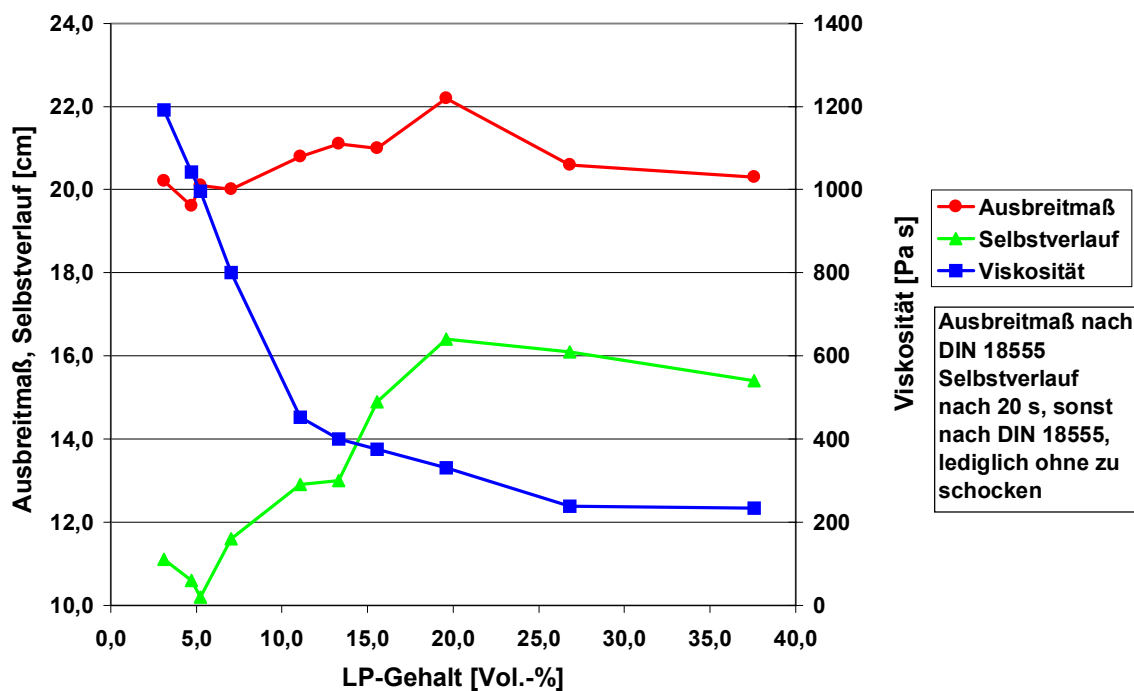
**Abbildung 71:** Abhängigkeit des Luftporengehalts und der Rohdichte von der zugesetzten Menge Agitan P803 für mit DP-1 verflüssigte Frischmörtel.

Eine Ursache für die schlechtere Wirksamkeit von Agitan P803 mit DP-1 ist nicht erkennbar, beide Mörtel besitzen eine vergleichbare Konsistenz und Zusammensetzung. Die Fließmittel besitzen zudem eine ähnliche Rohstoffbasis, es handelt sich bei beiden um Polycarboxylate. Damit zeigt sich, wie bei vielen Problemen mit Zusatzmitteln, dass scheinbar ähnliche Systeme völlig unterschiedlich auf Zusatzmittel reagieren können. Eine Kompatibilitätsprüfung aller eingesetzten Zusatzmittel untereinander ist daher immer ratsam.

#### 6.1.7.2 Änderung des Ausbreitmaßes, Selbstverlaufs und der Viskosität

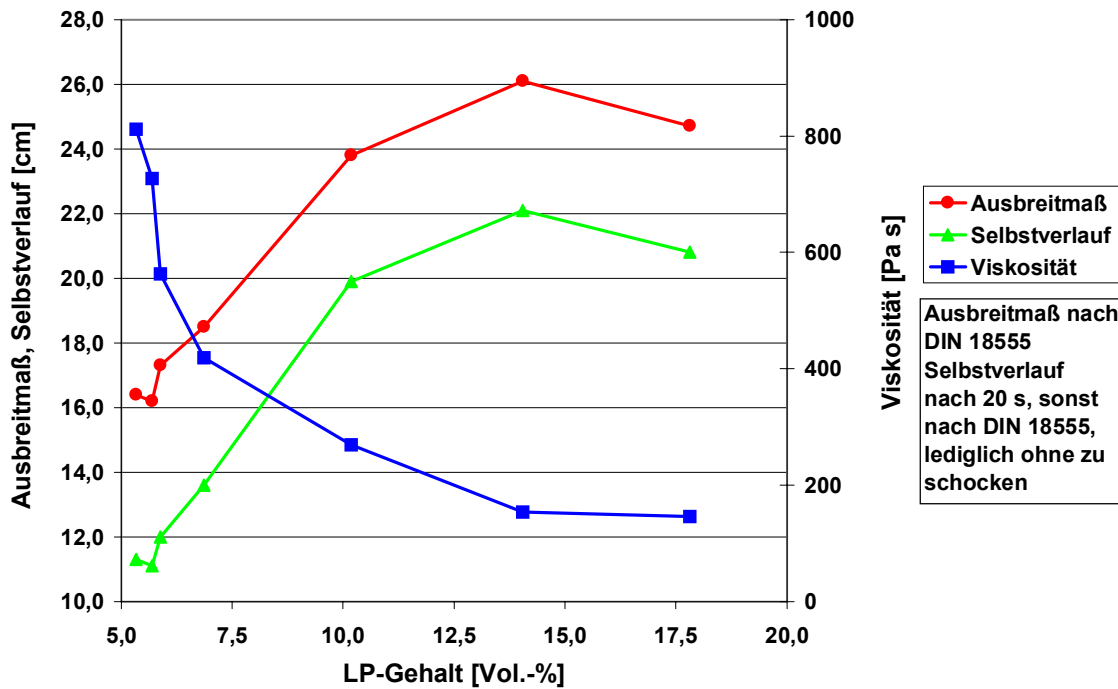
Mit steigendem Luftporengehalt nimmt die Viskosität der mit PC-1 verflüssigten Frischmörtel durch den „Kugellagereffekt“ der Luftporen exponentiell von 1200 auf 230 Pa·s ab. Ab einem Luftporengehalt von ca. 25 Vol.-% bleibt die Viskosität konstant bei ca. 230 Pa·s (vergl. Abbildung 72). Das Ausbreitmaß nimmt bis zu einem Luftporengehalt von ca. 20 Vol.-% leicht zu - allerdings sind die Unterschiede mit ca. 2 cm gering. Der Selbstverlauf steigt mit bis zu einem Luftporengehalt von ca. 20 Vol.-% stark zu und nimmt bei höheren Luftporengehalten wieder ab – die Zunahme des Selbstverlaufs ist dabei wesentlich höher als die des Ausbreitmaßes.

Deutliche Unterschiede zeigen sich somit sowohl zwischen der Viskosität und den Setzversuchen, als auch zwischen Ausbreitmaß und Selbstverlauf. Ursache hierfür ist die Abnahme der Mörtelrohddichte, die linear mit steigendem Luftporengehalt abnimmt. Die Viskosität wird durch die Rohddichte nicht beeinflusst, so dass es zu einem stetigen Abfall der Viskosität mit zunehmendem Luftporengehalt kommt. Beim Selbstverlauf überwiegt zunächst der Einfluss der Viskosität, erst wenn die Viskosität nahezu konstant bleibt, zeigt sich der Einfluss der Rohddichte in einer leichten Abnahme des Selbstverlaufs. Beim Ausbreitmaß scheint die Abnahme der Rohddichte zunächst die sinkende Viskosität zum Teil auszugleichen. Bei konstanter Viskosität zeigt sich dann eine Abnahme des Ausbreitmaßes (siehe Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Vergleich von Ausbreitmaß, Selbstverlauf und Viskosität für verschiedene Luftporengehalte mit PC-1.

Die Untersuchung des mit DP-1 verflüssigten Mörtelsystems zeigt ähnliche Ergebnisse (vergl. Abbildung 73). Die Viskosität des Mörtels nimmt exponentiell mit steigendem Luftporengehalt von ca. 800 auf 150 Pa·s ab. Die Setzmaße nehmen zunächst mit sinkender Viskosität zu. Der Einfluss der Rohddichte macht sich erst bei konstanter Viskosität und hohen Luftporengehalten in einer leichten Abnahme der Setzmaße bemerkbar.



**Abbildung 73:** Vergleich von Ausbreitmaß, Selbstverlauf und Viskosität für verschiedene Luftporengehalte mit DP-1.

### Fazit

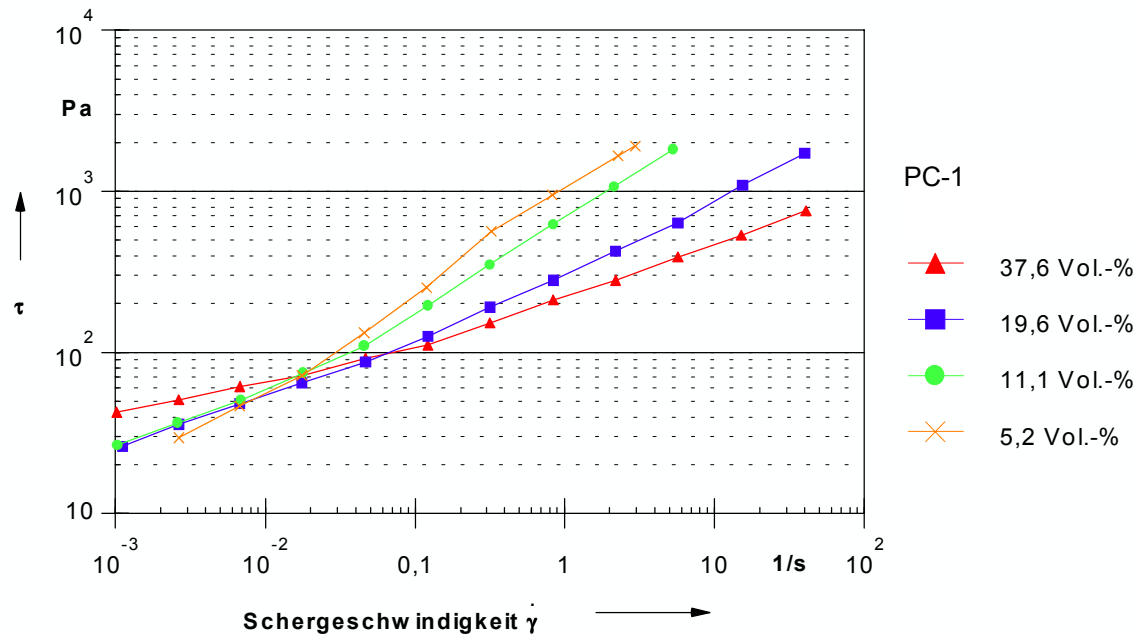
Bei beiden Mörtelsystems überwiegt der „Kugellagereffekt“ der Luftporen, der sowohl zu einer Abnahme der Viskosität, als auch zu einer Zunahme der Setzmaße führt. Erst bei hohen Luftporengehalten ab 15-20 Vol.-% und konstanter Viskosität zeigt sich der Einfluss der abnehmenden Rohdichte, die zu einem leichten Rückgang der Setzmaße führt.

### 6.1.7.3 Änderung des Fließverhaltens

Die Änderung des Fließverhaltens, die mit dem steigenden Luftporengehalt verbunden ist lässt sich nicht allein durch Ausbreitmaß und Viskosität beschreiben. In der Praxis werden Mörtel mit einem gewissen Luftporengehalt häufig als leichter verarbeitbar angesehen. Ursache hierfür ist - neben dem „Kugellagereffekt“ - die Kompressibilität der Luftporen. Die Luftporen werden bei einer Scherbeanspruchung deformiert, der Mörtel gibt nach und wirkt geschmeidiger. Mörtel mit einem geringen Luftporengehalt sind dagegen oft zäh und wenig geschmeidig.

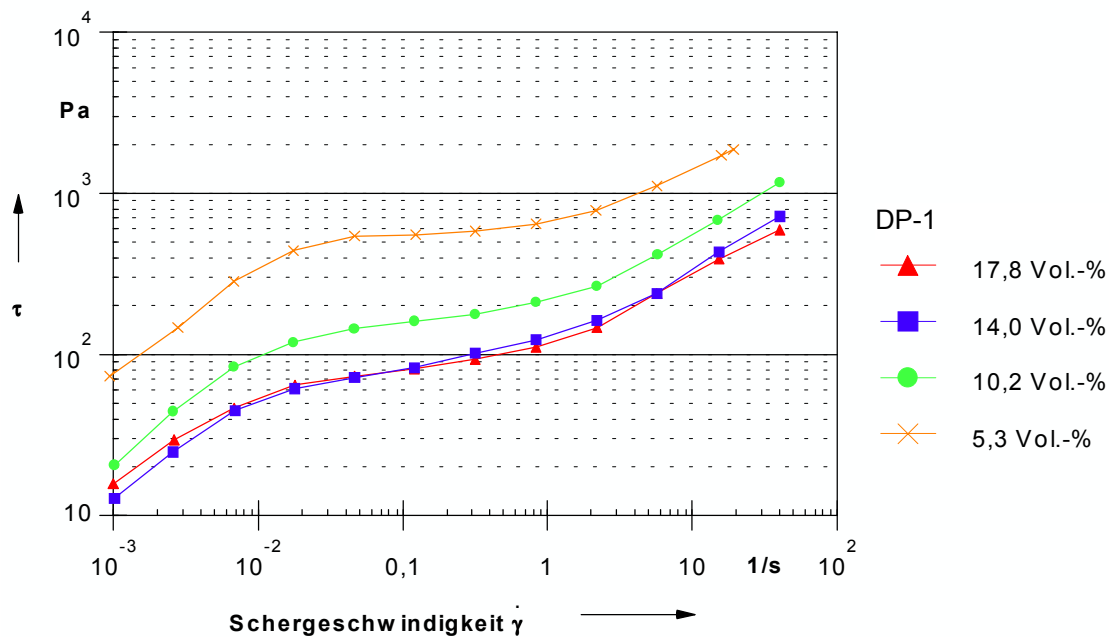
Abbildung 74 zeigt den Einfluss des Luftporengehaltes auf die Fließkurven von mit PC-1 verflüssigten Mörtelsystemen. Die Fließkurven steigen mit abnehmendem Luftporengehalt steiler an. Dies ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Zunahme des Rührwiderstands mit

der Rührgeschwindigkeit. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Reduzierung des Wassergehalts verflüssigter Bindemittelleime gemacht (vergl. Kapitel 6.1.2). Auch hier zeigte sich eine Zunahme der Zähigkeit bei einer größeren Steigung der Fließkurven.



**Abbildung 74:** Fließkurven von Mörteln mit verschiedenen Luftporengehalten für PC-1.

Ein geringer Luftporengehalt verursacht jedoch nicht bei allen Mörtelsystemen eine Abnahme der Geschmeidigkeit und Zunahme der Zähigkeit. Die mit DP-1 verflüssigten Mörtel erwiesen sich in der Praxis selbst bei niedrigen Luftporengehalten als geschmeidig und gut verarbeitbar. Dies zeigt auch die Betrachtung der Fließkurven die, wie in Abbildung 75 zu sehen ist, keine Veränderung mit dem Luftporengehalt zeigen und deutlich flacher verlaufen als bei PC-1. Trotz höherer Schubspannung bleibt der Verlauf der Fließkurven mit zunehmendem Luftporengehalt gleich.



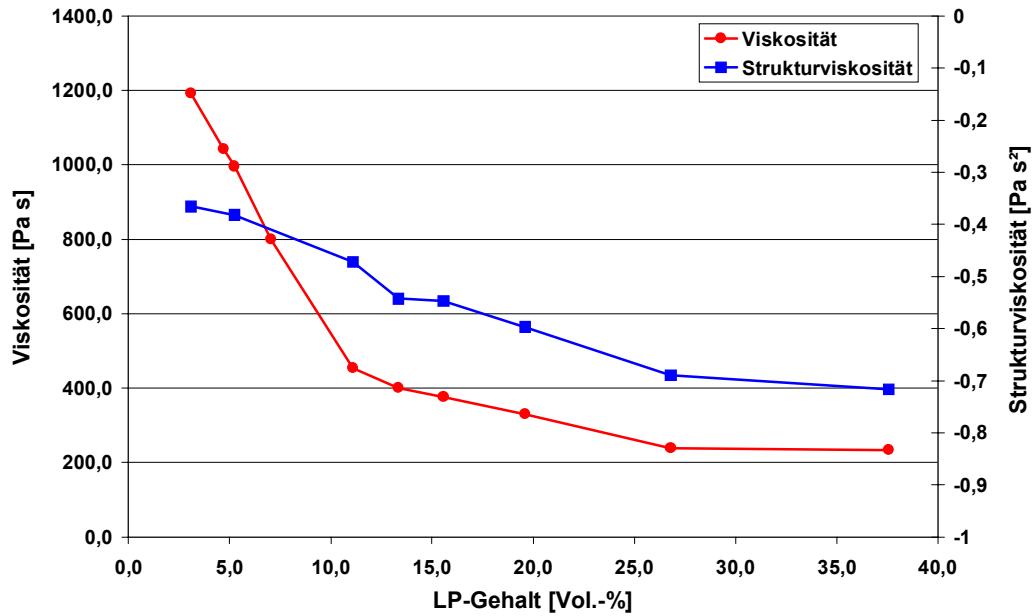
**Abbildung 75:** Fließkurven von Mörteln mit verschiedenen Luftporengehalten für DP-1.

Zur quantitativen Beschreibung des Fließverhaltens dient die in Kapitel 6.1.2 eingeführte Strukturviskosität. Sie gibt die Steigung der Viskositätskurven und damit die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate an. Eine hohe Strukturviskosität (Werte nahe Null) entspricht dabei einer starken Zunahme des Rührwiderstands mit der Scherrate (vergl. auch Kapitel 2.1.1), solche Mörtel sind zäh und wenig geschmeidig. Die folgenden Abbildungen (Abbildung 76 und Abbildung 77) zeigen die Strukturviskositäten der mit PC-1 und DP-1 verflüssigten Mörtelsysteme in Abhängigkeit vom Luftporengehalt. Wie die Fließkurven vermuten ließen ist die Strukturviskosität der mit DP-1 verflüssigten Mörtelsysteme niedrig und nahezu unabhängig vom Luftporengehalt. Die Strukturviskosität der mit PC-1 verflüssigten Mörtelsysteme steigt dagegen mit sinkendem Luftporengehalt deutlich an.

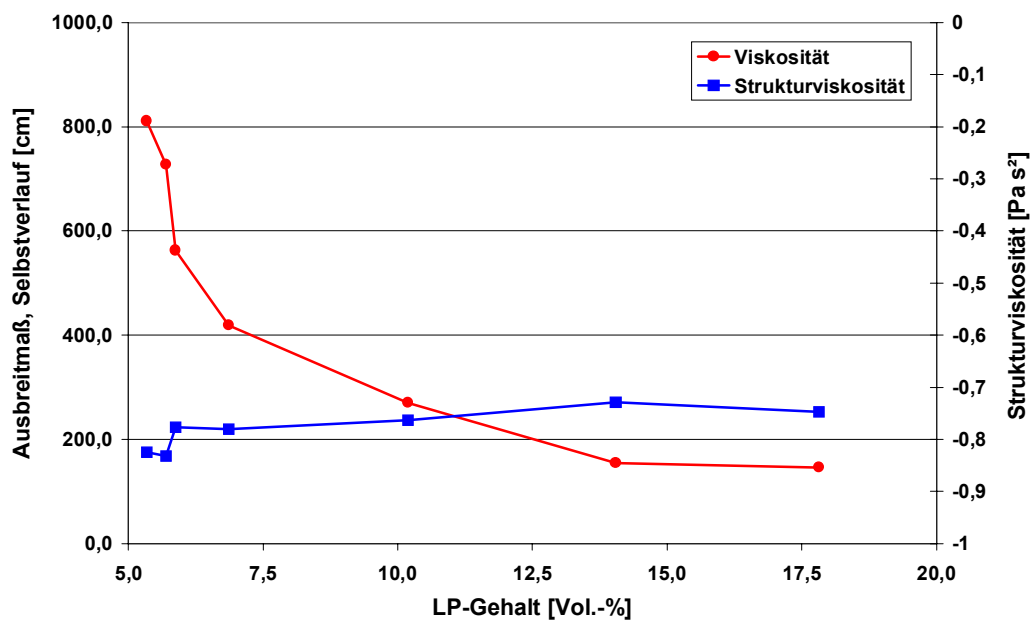
#### Fazit

Eine gute Verarbeitbarkeit hängt somit nicht allein von der Viskosität der Mörtel ab. Besonders bei hohen Viskositäten spielt die Strukturviskosität eine entscheidende Rolle für die Verarbeitbarkeit. Je niedriger die Strukturviskosität ist, desto besser wird die Verarbeitbarkeit hochviskoser Systeme empfunden. Ein höherer Luftporengehalt führt sowohl zur Senkung der Viskosität, als auch der Strukturviskosität und verbessert so die subjektive Verarbeitbarkeit von Frischmörteln.





**Abbildung 76:** Abhängigkeit der Viskosität und der Strukturviskosität vom Luftporengehalt für mit PC-1 verflüssigte Mörtelsysteme.



**Abbildung 77:** Abhängigkeit der Viskosität und der Strukturviskosität vom Luftporengehalt für mit DP-1 verflüssigte Mörtelsysteme.

## 6.2 Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften

Aus rheologischer Sicht sind Zementleime und Mörtel scherempfindliche, strukturviskose Flüssigkeiten mit Fließgrenze. Die Viskosität hängt somit von der Schergeschwindigkeit und der rheologischen Vorgeschichte ab. Mit fortlaufender Hydratationsdauer findet durch die Neubildung von Hydratphasen eine immer stärkere Vernetzung der Partikel statt und die Fließfähigkeit verschlechtert sich. Die Bildung der Hydratphasen kann dabei unterschiedliche Einflüsse auf den Scherwiderstand bei niedrigen und hohen Scherraten haben - je nachdem, wie sich die gebildeten Strukturen unter Scherbelastung verhalten.

Zur Herabsetzung der Viskosität des Leims oder Mörtels werden Fließmittel oder Verflüssiger zugesetzt. Diese Zusatzmittel bewirken häufig eine Zunahme der Thixotropie verflüssigter Leime bzw. Mörtel. Mit der Hydratation ändern sich auch die thixotropen Eigenschaften des Leims, bzw. Mörtels, d. h. die Scherempfindlichkeit ist ebenfalls abhängig von der Hydratationsdauer.

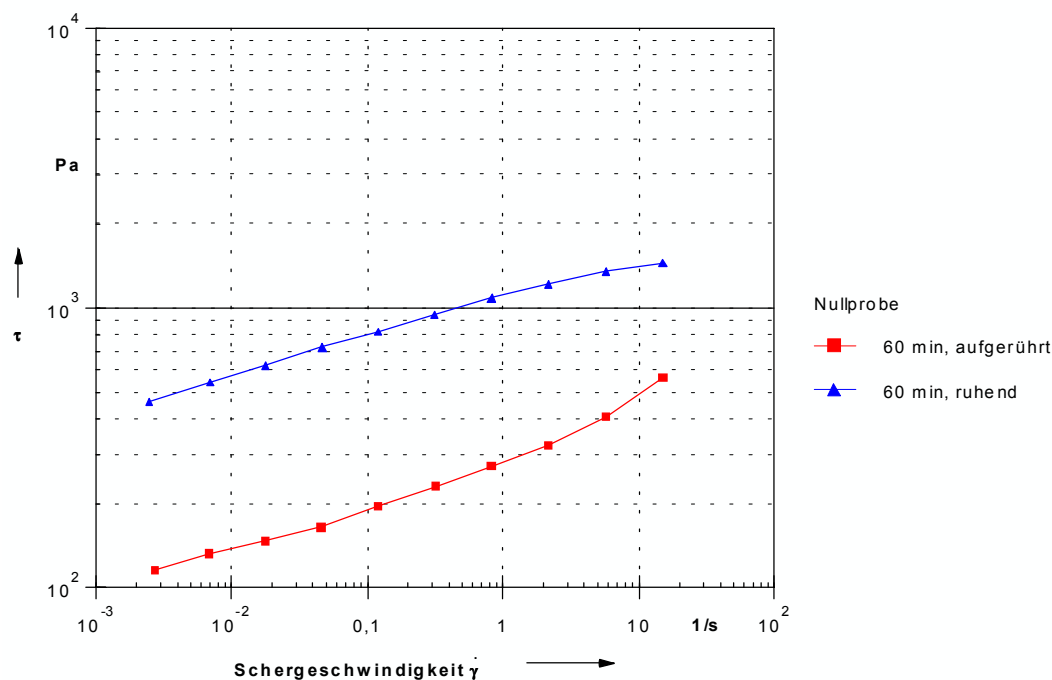
Aus den genannten Gründen ist es nicht hinreichend die Zeitabhängigkeit der Rheologie durch die Messung des Scherwiderstands bei einer konstanten Scherrate über die Zeit zu beobachten – die Veränderungen in der Rheologie sind hierfür zu vielschichtig. Im Folgenden wurde daher immer der Scherwiderstand über einen breiten Scherratenbereich nach diskreten Zeiten bestimmt.

### 6.2.1 Einfluss der rheologischen Vorgeschichte

Die Rheologie von Baustoffen wird von vielen verschiedenen Parametern beeinflusst. Eine nicht unerhebliche Auswirkung auf die Messergebnisse hat die Vorbehandlung der Baustoffe. Wird die Probe kurz vor der Messung nochmals 15 Sekunden im Labormischer mit 140 U/min gerührt, was im Folgenden mit ‚aufgerührt‘ bezeichnet wird, erniedrigt sich die Viskosität deutlich. Die Abnahme der Viskosität durch das Aufrühren ist nach 60 min deutlich höher als nach 10 min. Grund hierfür ist die Zerstörung von bei der Hydratation bereits entstandenen Strukturen und der Einfluss der Thixotropie.

Abbildung 78 zeigt den Einfluss des Aufrührens kurz vor der Messung anhand der Nullprobe nach 60 min Hydratationsdauer. Beide Proben wurden exakt gleich hergestellt. Während die als ‚ruhend‘ bezeichnete Probe sofort nach dem Mischen in das Gefäß des Rheometers gefüllt wurde, ist die mit ‚aufgerührt‘ bezeichnete Probe kurz vor der Messung für 15 s bei 140 U/min im Labormischer gerührt worden und wurde erst dann in das Gefäß des Rheometers gefüllt.

Die aufgerührte Probe zeigt dabei einen deutlich niedrigeren Scherwiderstand als die ruhend gelagerte Probe. Dies zeigt die großen Effekte, die schon eine kurze Vorscherung der Probe auf die Messergebnisse hat und verdeutlicht, wie wichtig es bei rheologischen Untersuchungen ist alle Randbedingungen zu beachten. Neben der Absenkung des Scherwiderstands kommt es zu einer weiteren Veränderung des rheologischen Verhaltens. Während sich die ruhend gelagerte Probe erwartungsgemäß wie eine strukturviskose Flüssigkeit verhält, zeigt die aufgerührte Probe einen stärkeren Anstieg des Scherwiderstands mit der Scherrate. Die Absenkung des Scherwiderstands besonders bei niedrigen Scherraten kann die folgende Ursache haben. Werden beim Aufrühren die vernetzten Strukturen des Materials zerstört ist diese Kraft bei der Messung nicht mehr aufzubringen. Die Kraftaufwand um die losen Zementpartikel aneinander vorbei zu bewegen ist jedoch weiterhin aufzuwenden und überwiegt bei höheren Scherraten, so dass der Scherwiderstand bei höheren Scherraten weniger abgesenkt wird.



**Abbildung 78:** Einfluss der Probenvorbereitung auf die Fließkurven der Nullprobe.

Trotzdem wurden im Folgenden alle Zementleimproben vor der jeweiligen Messung kurz aufgerührt. Da Putze oder Mörtel nach einer bedingten Wartezeit auf der Baustelle gewöhnlich vor dem Verarbeiten noch einmal aufgerührt werden, entsprechen diese Bedingungen eher der Praxis. Zudem wurde hierdurch eine höhere Homogenität der Proben und eine bessere Reproduzierbarkeit gewährleistet. Das zunehmende Ansteifen mit

fortschreitender Hydratation wird dagegen durch die ruhende Lagerung ohne Vorscherung besser wiedergegeben.

## **6.2.2 Untersuchung der Zementleime**

Erster Schritt bei der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Zementleime über die Zeit war die Bestimmung eines sinnvollen w/z-Werts, mit dem alle nachfolgenden Messungen durchgeführt wurden. Es wurde ein w/z-Wert von 0,40 gewählt, bei dem der unverflüssigte Zementleim (als Bezug für die anderen Proben) gerade noch zu messen war. Dadurch wurde erreicht, dass die Konsistenz der verschiedenen Zementleime im optimalen Messbereich des Rotationsviskosimeters lag, der eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistete. Die Zugabe von Fließmitteln oder Verflüssigern reduziert den Wasserbedarf von Zement teilweise drastisch. Ein zu hoher w/z-Wert würde zu einer Entmischung der Zementleimproben und damit zu Messproblemen führen. Somit war mit dem gewählten w/z-Wert ein Vergleich verflüssigter und unverflüssigter Proben untereinander möglich.

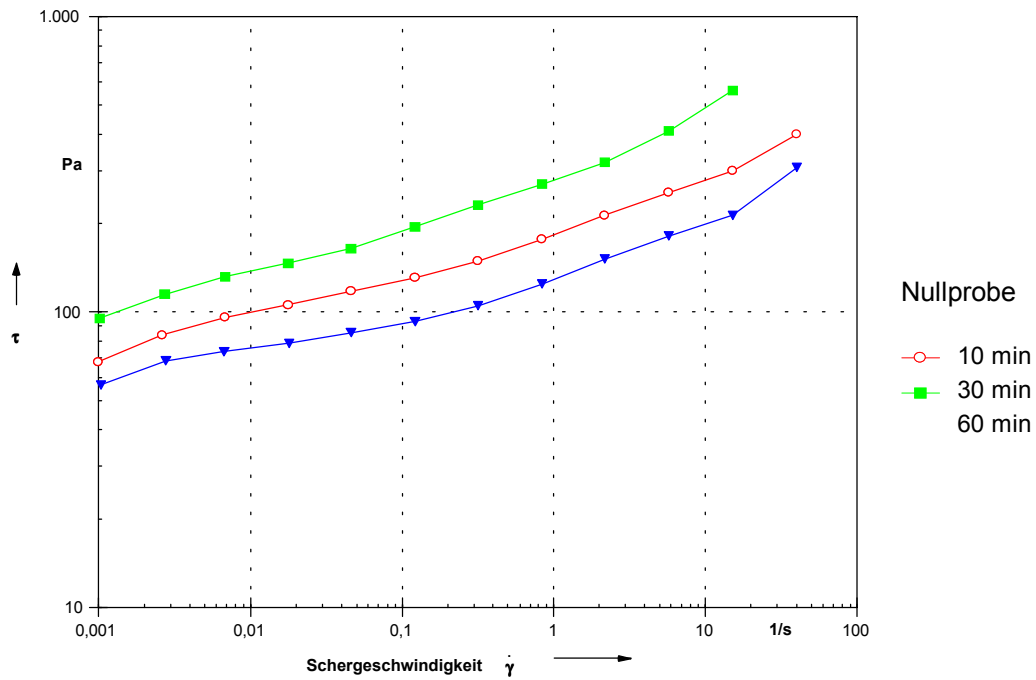
### **6.2.2.1 Fließkurven der Zementleime**

Fließkurven stellen im Gegensatz zu Viskositätskurven den Scherwiderstand, also den Kraftaufwand, über einen Scherratenbereich dar. Sie geben daher direkt das Verhältnis von Rührwiderstand zu Rührgeschwindigkeit wieder.

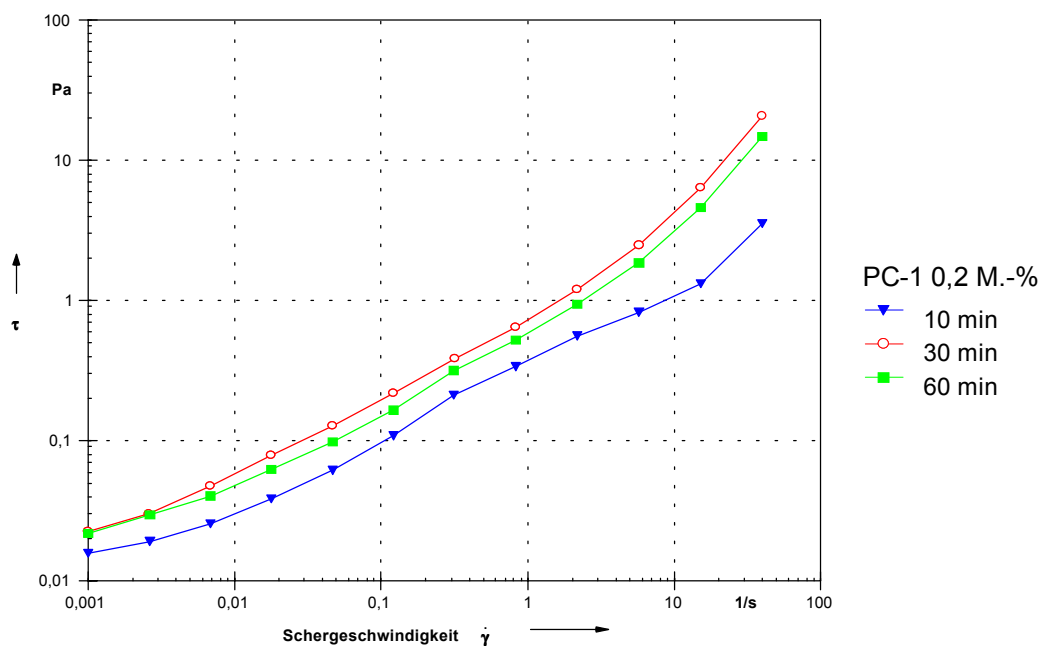
Die folgenden Abbildungen zeigen den Scherwiderstand eines unverflüssigten Zementleims und 4 verflüssigter Zementleime, jeweils 10, 30 und 60 min nach Wasserzugabe. Die Zementleime wurden nach dem Mischen ruhend gelagert und kurz vor der Messung wie beschrieben aufgerührt.

Im Fall der Nullprobe kommt es trotz des Aufrührens zu einer stetigen Zunahme des Scherwiderstands mit der Verarbeitungszeit. Weiterhin zeigen sich keine Veränderungen der Scherratenabhängigkeit des Scherwiderstands (vergleiche Abbildung 79). Es scheinen daher im anstehenden Zementleim – nach dem Aufrühren – die gleichen Strukturen vorzuliegen wie in frischem Zementleim. Die Erhöhung des Scherwiderstands geht wahrscheinlich lediglich auf eine Bindung des Zugabewassers in den Hydratphasen zurück, was einem niedrigeren w/z-Wert entspricht (vergleiche 6.1.2.1).

Veränderungen in der Mikrostruktur des Zementleims können durch das Aufrühren allerdings auch nicht beobachtet werden.



**Abbildung 79:** Nullprobe: Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.

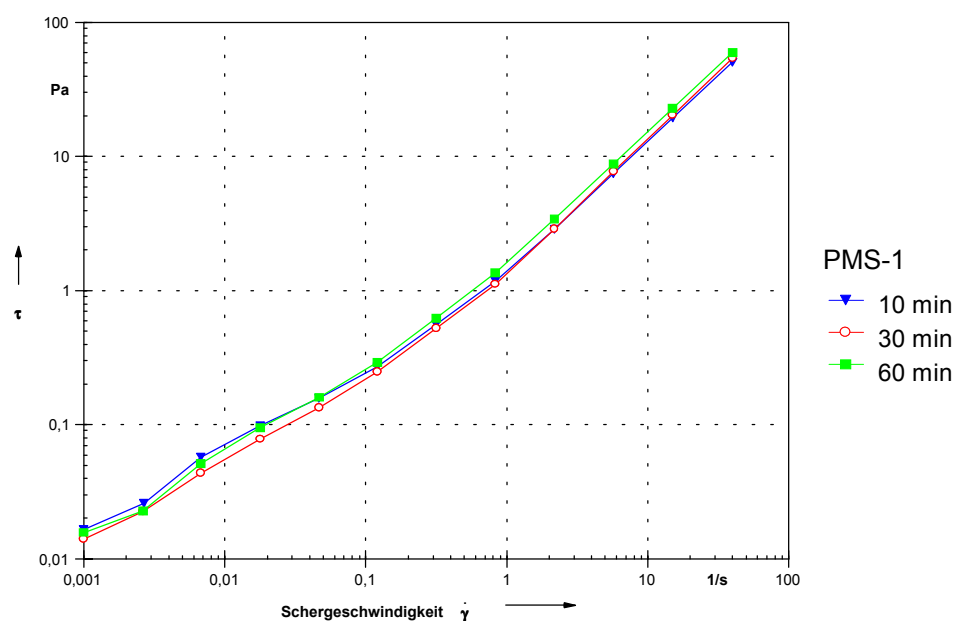


**Abbildung 80:** PC-1: Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.

Im Fall der verflüssigten Zementleime kommt es im Gegensatz zur Nullprobe nicht immer zu einer stetigen Zunahme des Scherwiderstands mit der Verarbeitungszeit. Dies liegt vor

allem an dem Aufrühren vor der Messung, wodurch sich die Thixotropie verflüssigter Zementleime deutlich bemerkbar macht.

Die mit 0,2 M.-% PC-1 verflüssigte Probe weist nach 60 Minuten eine niedrigere Viskosität auf als nach 30 Minuten (siehe Abbildung 80). Die Unterschiede sind jedoch in Bezug auf die Messgenauigkeit gering. Trotzdem ist es ein Hinweis auf die Zerstörung von bei der Hydratation bereits entstandenen Strukturen durch das Aufrühren und die Zunahme der thixotropen Eigenschaften des Zementleims. Demnach hat ein kurzes Aufrühren der Mischung mit PC-1 vor der Messung einen besonders großen Einfluss auf den Scherwiderstand des verflüssigten Bindemittelleims.

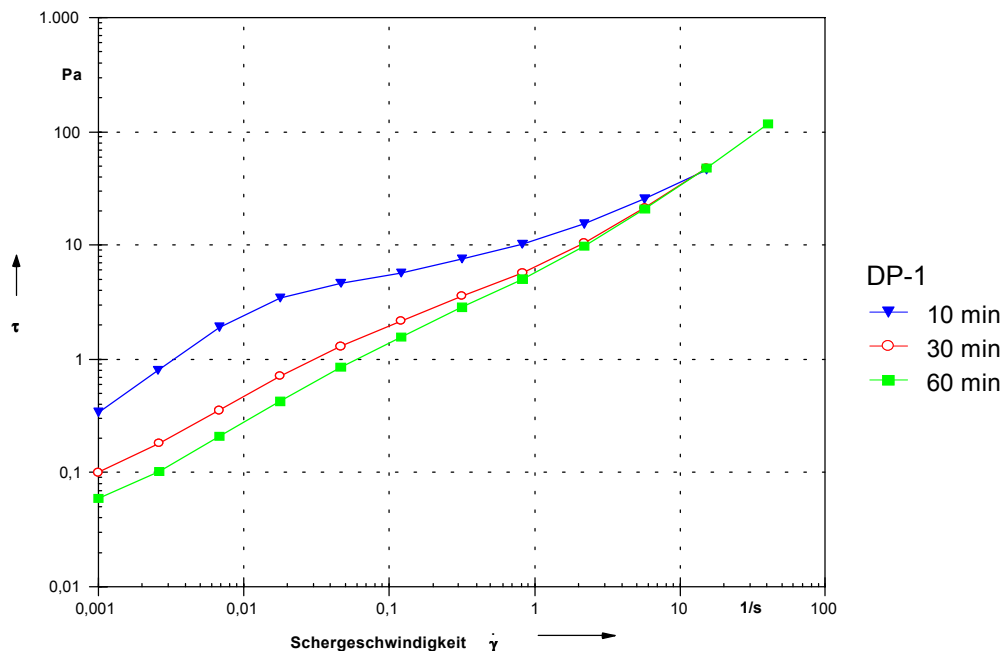


**Abbildung 81:** PMS-1: Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.

Die Fließkurven der mit PMS-1 verflüssigten Zementleime verändern sich – im Rahmen der Messgenauigkeit – nicht mit der Verarbeitungszeit (siehe Abbildung 81). Die Kurven liegen sehr nah beieinander, die Unterschiede sind nicht signifikant. Durch das Aufrühren der Proben wird das Gefüge der Zementleime vollständig auf den Ausgangszustand direkt nach der Wasserzugabe zurückgesetzt. Der Einfluss des Aufrührens auf den Scherwiderstand scheint daher bei PMS-1 noch größer zu sein als bei PC-1.

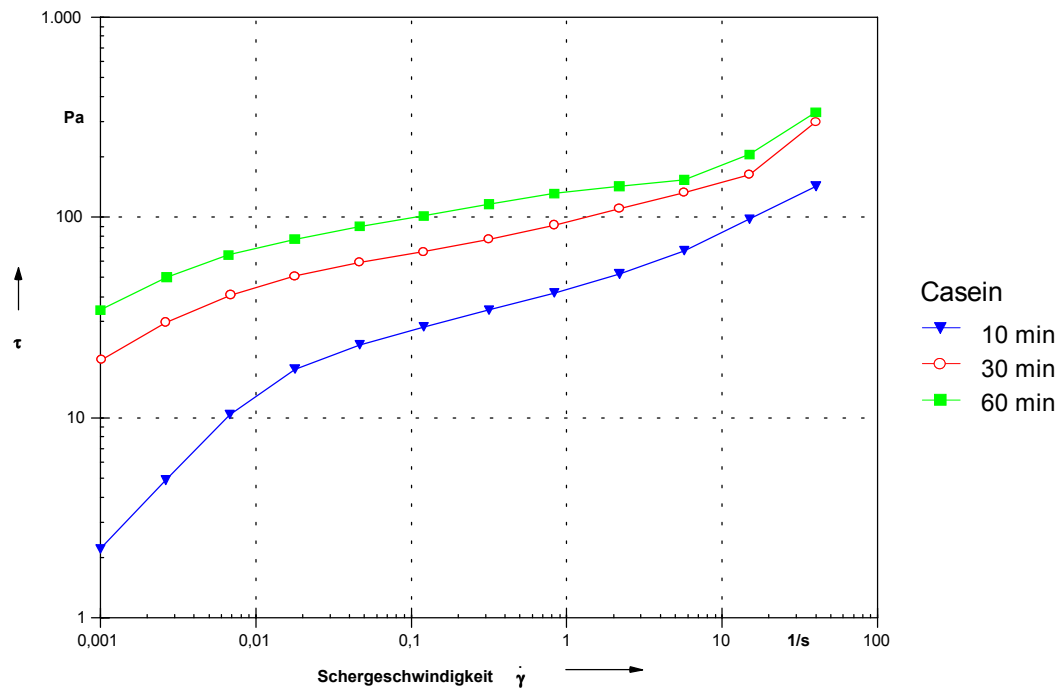
Der mit DP-1 verflüssigte Zementleim zeigt ebenfalls nach 60 Minuten eine niedrigere Viskosität als nach 10 und 30 Minuten (siehe Abbildung 82). Dieses Phänomen gibt wiederum einen Hinweis auf die beim Rühren erfolgte Zerstörung bereits entstandener Strukturen und auf die Zunahme thixotroper Eigenschaften. Hervorzuheben ist besonders

die Abnahme des Scherwiderstands im Bereich niedriger Scherraten. Es bestätigt die praktische Erfahrung, dass z. B. selbstverlaufende Bodenausgleichsmassen bessere Verlaufseigenschaften zeigen wenn sie nach dem Mischen eine Zeit lang ruhen und danach noch einmal aufgerührt werden.



**Abbildung 82:** DP-1: Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.

Die mit Casein versetzten Zementleime zeigen wie die unverflüssigten Zementleime eine stetige Zunahme des Scherwiderstands mit der Verarbeitungszeit (siehe Abbildung 83). Die Proben verlieren trotz Aufrühren mit fortschreitender Verarbeitungszeit ihre Fließfähigkeit. Im Unterschied zur Nullprobe fällt eine überproportionale Zunahme des Scherwiderstands bei niedrigen Scherraten auf, was besonders die Verlaufseigenschaften von mit Casein verflüssigten Zementleimen beeinträchtigt.



**Abbildung 83:** Casein: Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.

### Fazit

Das Ansteifen von Zementleimen hat unterschiedliche Auswirkungen auf den Scherwiderstand bei niedrigen und hohen Scherraten, dies wird besonders bei einigen verflüssigten Zementleimen deutlich. Das Aufrühren kurz vor der Messung bzw. Verarbeitung führt zu einer Zerstörung des Mikrogefüges, wodurch besonders der Scherwiderstand bei niedrigen Scherraten verringert wird. In einigen Fällen führt das Aufrühren sogar zu einer generellen Absenkung des Scherwiderstands, was durch die Thixotropie der verflüssigten Zementleime erklärt werden kann.

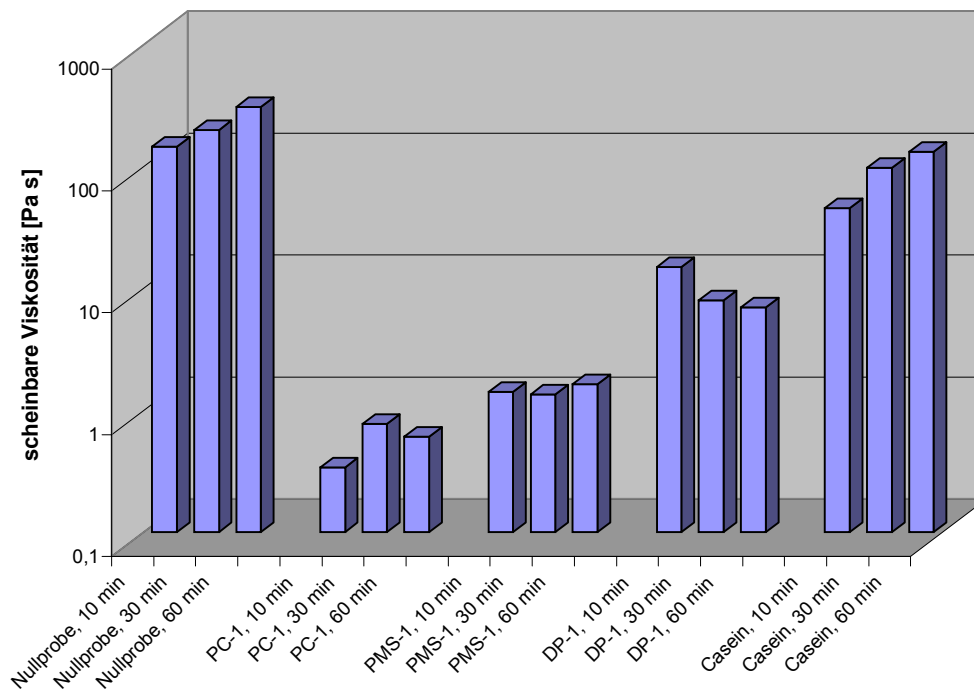
#### 6.2.2.2 Viskosität der Zementleime

Die anhand der Regression nach Ostwald ermittelte Viskosität der Zementleime beschreibt die rheologischen Veränderungen während des Ansteifens aus den oben genannten Gründen nur unvollständig. Trotzdem stellt sie eine Möglichkeit dar, das Verhalten der unterschiedlichen Zementleime miteinander zu vergleichen.

Wie Abbildung 85 und Tabelle 24 zeigen hat die Nullprobe durchweg die höchste Viskosität, PC-1 verflüssigt den Zementleim trotz der niedrigeren Zugabemenge von 0,2 M.-% an stärksten, PMS-1 zeigt neben PC-1 die stärkste Verflüssigung und nahezu



keine Zunahme der Viskosität mit der Verarbeitungszeit. DP-1 zeigt sogar eine Abnahme der Viskosität mit der Verarbeitungszeit, was vermutlich auf die Thixotropie des Zementleims zurückgeht. Casein hat nur eine geringe verflüssigende Wirkung und zeigt eine deutliche Zunahme der Viskosität mit der Verarbeitungszeit.



**Abbildung 84:** Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Zementleime, ermittelt mit Hilfe der Regression nach Ostwald.

**Tabelle 24:** Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Zementleime, ermittelt mit Hilfe der Regression nach Ostwald.

Probe	$\eta$ [Pa·s]		
	10 min	30 min	60 min
Nullprobe	146	200	308
PC-1	0,34	0,78	0,61
PMS-1	1,2	1,1	1,5
DP-1	15	8	7
Casein	46	68	133

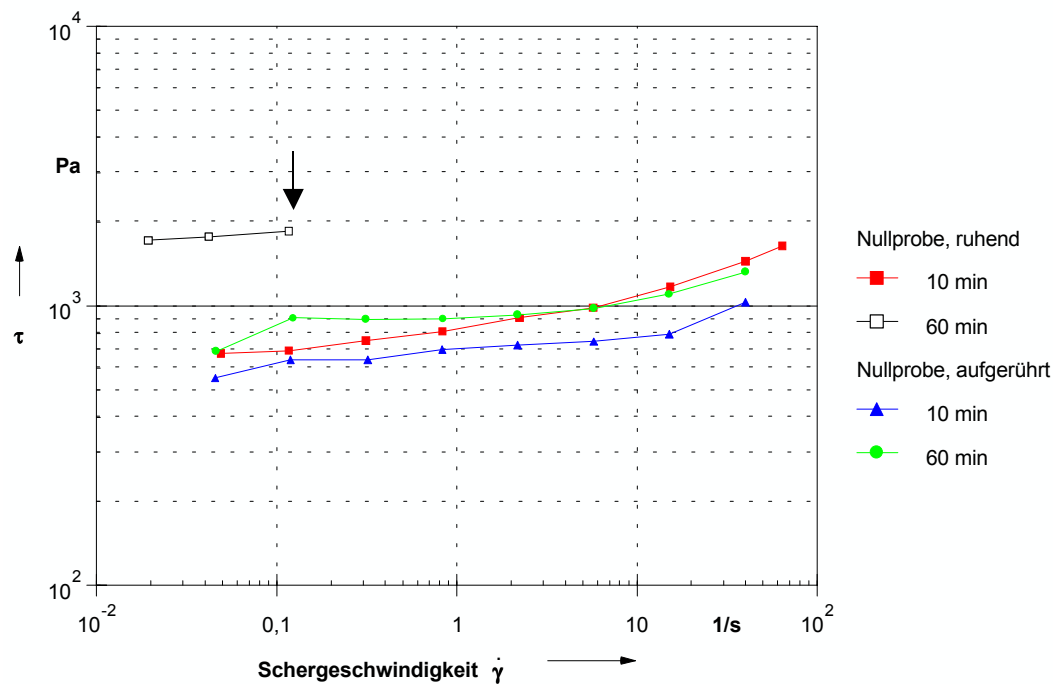
### 6.2.3 Untersuchung der Frischmörtel

Das Fließverhalten des Frischmörtels hängt maßgeblich von der Zementleimrheologie ab. Untersuchungen hierzu wurden in Kapitel 6.1 ausführlich erläutert. Weitere Einflussfaktoren sind die Leimmenge und der Kornaufbau des Zuschlags. Bei den nachfolgenden Messungen wurde deshalb die Leimmenge jeweils konstant gehalten und stets der gleiche Zuschlag (CEN-Referenzsand) verwendet. Der w/z-Wert der Mörtelproben wurde so gewählt, dass die Nullmischung eine gut verarbeitbare Konsistenz aufwies. Durch den eigenen Wasserbedarf des Zuschlags musste der w/z-Wert des Mörtels im Vergleich zum Leim von 0,40 auf 0,50 erhöht werden.

Wie bei der Untersuchung der Zementleime wurden die Mörtelproben kurz vor der Messung nochmals 30 Sekunden im Labormischer mit Stufe I (285 U/min) gerührt um eine gewisse Praxisnähe zu erreichen und eine Vergleichbarkeit mit den Zementleimproben zu erzielen. Hierbei ist zu beachten, dass die Art und Intensität der Vorscherung beim Frischmörtel stark vom Sand beeinflusst wird und so ein Vergleich zwischen der Rheologie von Zementleim und Mörtel bei den aufgerührten Proben schwierig ist.

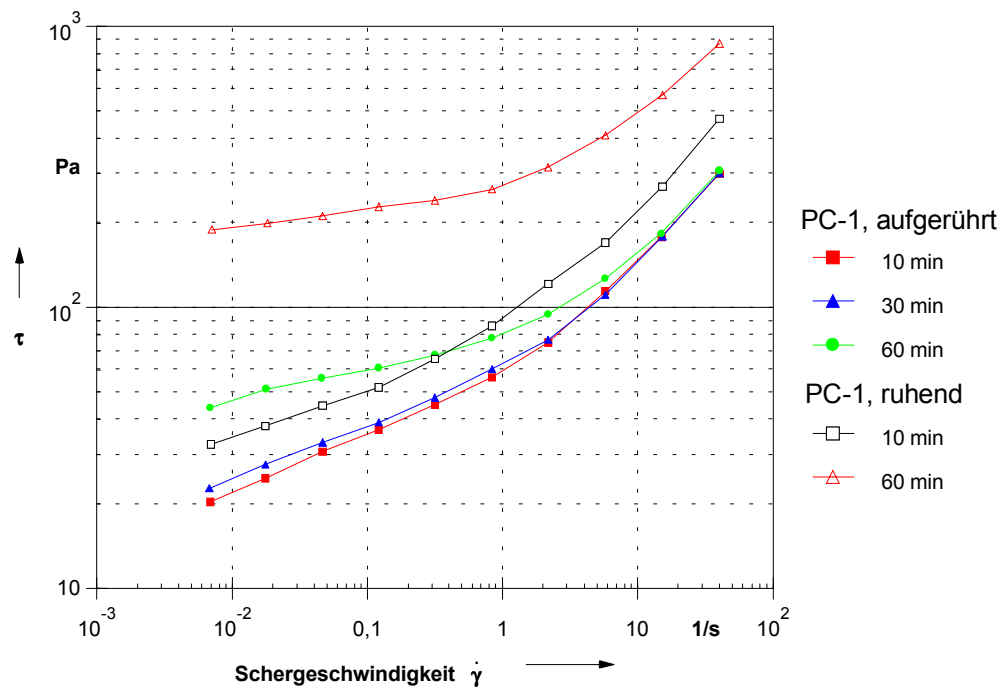
#### 6.2.3.1 Fließkurven der Frischmörtel

Bei den aufgerührten Mörtelproben sind die Unterschiede nach 10 und 60 min Hydratation sehr gering (siehe Abbildung 85). Dennoch ist die erwartete Tendenz zu erkennen, d.h. die Mörtel haben nach 60 min eine höhere Viskosität, der Frischmörtel steift im Laufe der Hydratation immer weiter an. Deutlicher zeigen dies die Messungen an den ruhend gelagerten Proben. Eine Messung nach 60 Minuten war gerätetechnisch nur eingeschränkt möglich, da die Schubspannung sehr bald an die Grenze des Messbereichs des Rheometers kam (s. Pfeil). Erwartungsgemäß erniedrigt das Aufrühren kurz vor der Messung die Viskosität der jeweiligen Probe.



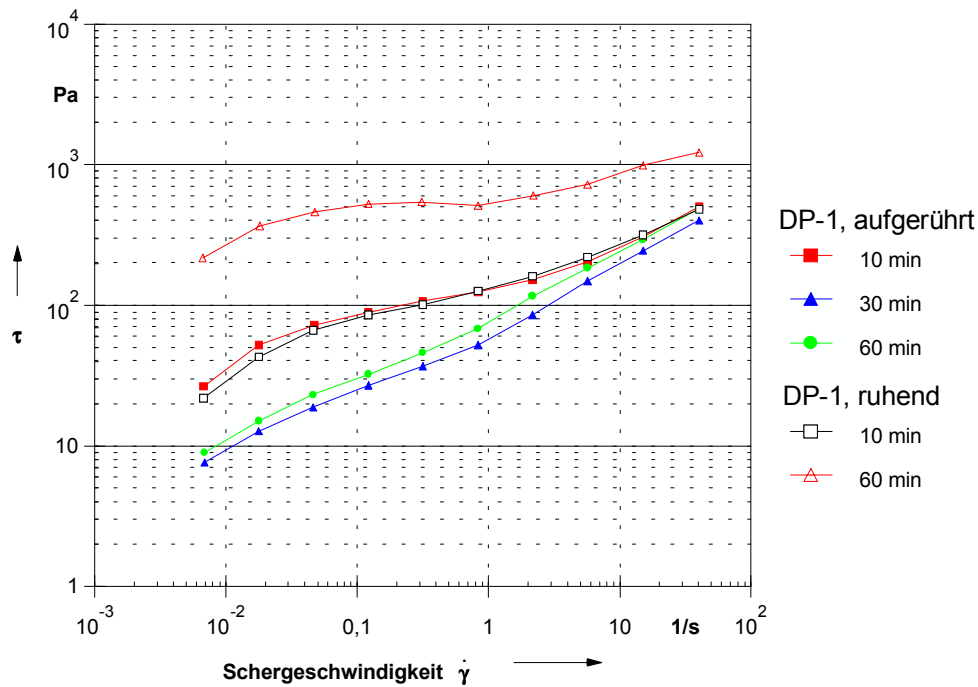
**Abbildung 85:** Nullprobe: Unterschiede zwischen den ruhend gelagerten und aufgerührten Proben.

Die Viskosität der mit PC-1 versetzten Zementmörtel steigt mit der Hydratationszeit an (siehe Abbildung 86). Bei den aufgerührten Proben fällt jedoch auf, dass die Viskosität nach 30 min nur leicht über der Viskosität nach 10 min liegt. Es scheint, dass sich nach 30 min der Strukturabbau durch das Aufrühren und das Ansteifen durch die Hydratation etwa die Waage halten. Erst nach 60 min ist eine signifikante Zunahme des Scherwiderstand über den gesamten Scherratenbereich zu erkennen. Der Scherwiderstand der ruhend gelagerten Proben steigt in Vergleich zu den aufgerührten Proben viel stärker an, dies ist ein Hinweis auf den durch das Aufrühren verursachten Strukturbruch. Bei beiden Proben ist zu beobachten, dass sich der Scherwiderstand bei niedrigen Scherraten leicht überproportional erhöht.



**Abbildung 86:** PC-1: Vergleich des Ansteifungsverhaltens für ruhend gelagerte und aufgerührte Frischmörtel.

Der Einfluss des Rührens auf Frischmörtel wird auch bei den mit DP-1 versetzten Proben deutlich (siehe Abbildung 87). Die Reihenfolge der aufgerührten Mischungen entspricht nicht der erwarteten Abfolge, wie sie z.B. die ruhend gelagerten Proben aufweisen. Wiederum ein Anzeichen für beim Rühren zerstörte Strukturen. Auffallend ist, dass sich die Fließkurven der ‚10 min–Proben‘ unabhängig von ihrer Vorbereitung nahezu decken. Die Differenzen nehmen jedoch mit fortlaufender Hydrationsdauer zu. Beim direkten Vergleich zwischen gerührten und nicht gerührten Mischungen ist die Auswirkung des Rührens auf die Viskosität erkennbar. Die ruhend gelagerten Proben sind stets höher viskos.



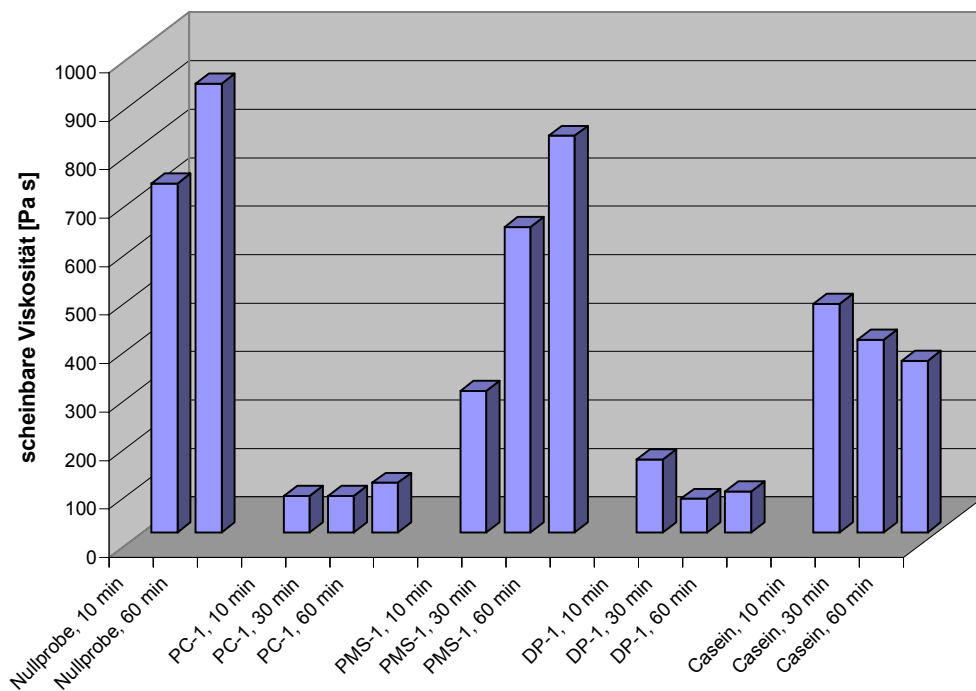
**Abbildung 87:** DP-1: Vergleich des Ansteifungsverhaltens für ruhend gelagerte und aufgerührte Frischmörtel.

### 6.2.3.2 Viskositäten der Frischmörtel

Abbildung 88 zeigt die Viskositäten der vorgescherten Frischmörtel, die sich aus der Auswertung nach Ostwald ergeben. Man erkennt, dass die Viskosität der Nullprobe schon nach 10 min sehr hoch liegt und nach 60 min nochmals geringfügig angestiegen ist. Der mit PC-1 verflüssigte Frischmörtel zeigt, obwohl hier die Zugabemenge nur 0,2 M.-% betrug, die niedrigste Viskosität aller Proben. Zudem nimmt die Viskosität nach 60 min nur unmerklich zu. PMS-1, das bei den Zementleimen ähnliche Ergebnisse wie PC-1 erzielte, erreicht bei den Frischmörteln eine wesentlich geringere Wirkung, die nach 60 min außerdem - trotz des Aufrührens - stark abnimmt. Die Ergebnisse von DP-1 entsprechen den Zementleimen. Auch hier überwiegt zunächst der Effekt des Aufrührens das Ansteifen durch die fortschreitende Hydratation, später steigt die Viskosität des Frischmörtels jedoch leicht an.

Bei Casein wird der Effekt des Aufrührens besonders deutlich. Während bei den Untersuchungen an Zementleim die Viskosität mit der Verarbeitungsdauer stetig ansteigt, nimmt hier die Viskosität mit der Verarbeitungsdauer ab. Die Ursache hierfür ist vermutlich das intensivere Aufrühren der Frischmörtel in Vergleich zu den Zementleimen - wie bereits

erwähnt sorgt der Sand für eine stärkere Scherung des Bindemittelleims im Frischmörtel (siehe auch Tabelle 25).



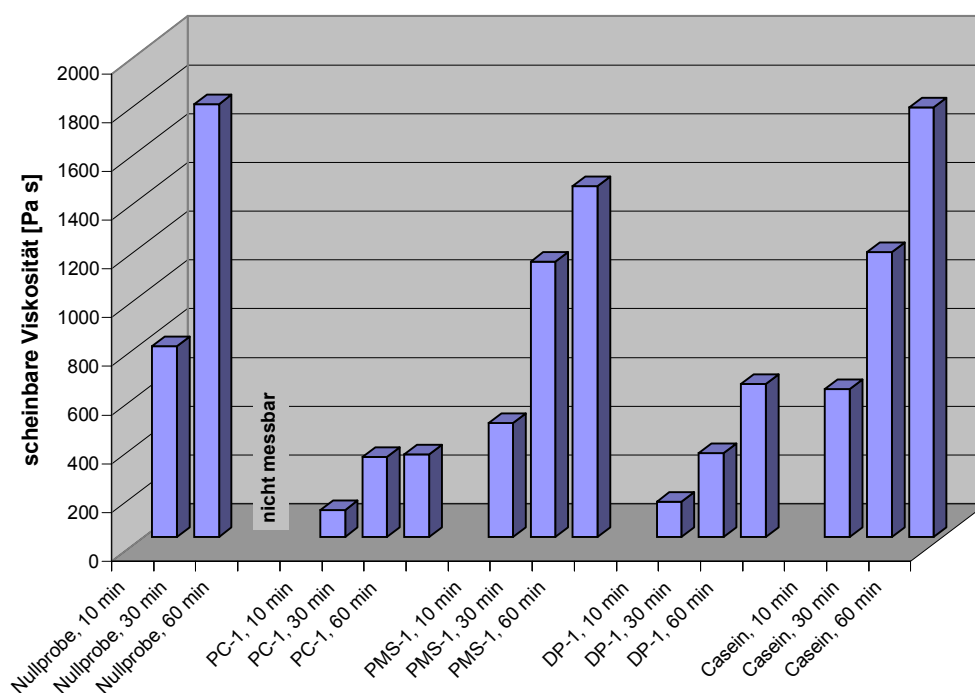
**Abbildung 88:** Viskositäten (bei 1 s<sup>-1</sup>) der aufgerührten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten.

**Tabelle 25:** Viskositäten der aufgerührten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten.

Probe	$\eta$ [Pa·s]		
	10 min	30 min	60 min
Nullprobe	720	n. b.	926
PC-1	75	75	102
PMS-1	292	-	818
DP-1	150	69	84
Casein	471	397	354

Bei den nicht vorgescherten Proben zeigt sich durchgängig eine Zunahme der Viskosität mit der Verarbeitungszeit. Da hier keine Vorscherung stattfindet, ist Zeitabhängigkeit der Viskosität allein das Resultat der Hydratation, die Viskosität nimmt stetig zu.

Wie auch bei den vorgescherten Proben (siehe Abbildung 89) zeigt die Nullprobe die höchsten Viskositäten, nach 60 min Verarbeitungszeit liegen jedoch die mit PMS-1 und Casein verflüssigten Mörtel auf dem Niveau der Nullprobe bei 30 min. Die Nullprobe war nach 60 min Verarbeitungszeit so steif, das sie nicht mehr mit dem Rheometer gemessen werden konnte. Im Gegensatz zu den vorgescherten Proben zeigen die mit DP-1 verflüssigten Mörtel hier die erwartete Zunahme der Viskosität mit der Verarbeitungszeit. Bei den mit PC-1 verflüssigten Mörteln scheint es nach einer anfänglichen Zunahme der Viskosität zu einem Stillstand des Ansteifens zu kommen, die Viskosität ändert sich zwischen 30 und 60 min nur unmerklich.



**Abbildung 89:** Viskositäten der nicht vorgescherten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten.

**Tabelle 26:** Viskositäten der nicht vorgescherten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten.

Probe	$\eta$ [Pa·s]		
	10 min	30 min	60 min
Nullprobe	784	1778	nicht messbar
PC-1	111	329	339
PMS-1	469	1130	1440
DP-1x	145	345	630
Casein	607	1170	1763

Wie die Fließkurven zeigen auch die Viskositäten deutliche Unterschiede zwischen den vor der Messung aufgerührten und den nicht vorgescherten Proben. Während bei den nicht vorgescherten Proben die Viskosität mit der Verarbeitungszeit durchgängig ansteigt (vergl. Tabelle 26), nimmt die Viskosität der Proben nach einer Vorscherung deutlich ab, so dass sie teilweise nach 60 min niedriger liegt als direkt nach dem Mischen.

#### 6.2.4 Zeitabhängigkeit des Ausbreitmaßes

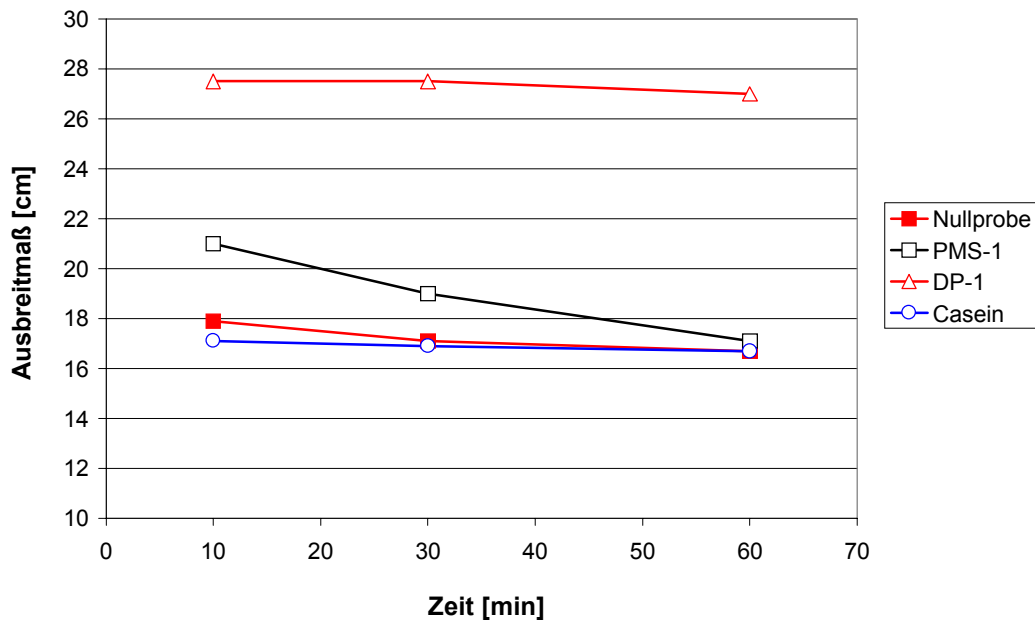
Wie bei der Untersuchung der Mörtelsysteme wurde bei der Untersuchung der Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften ein Vergleich der rheometrischen Ergebnisse mit dem Ausbreitmaß durchgeführt. Dies dient zur Kontrolle der rheometrischen Ergebnisse und zur Normierung der rheometrischen Ergebnisse mit einem weit verbreiteten Maßstab.

Die Entwicklung des Mörtelausbreitmaßes bestätigt weitestgehend die Erkenntnisse aus den Viskositätsmessungen. So zeigen die vorgescherten Mörtelproben durchgängig höhere Ausbreitmaße als die nicht vorgescherten Mörtelproben. Ebenso zeigen alle nicht vorgescherten Proben eine stetige Abnahme des Ausbreitmaßes, während das Ausbreitmaß über den Untersuchungszeitraum von 60 Minuten bei den aufgerührten Proben teilweise konstant bleibt.

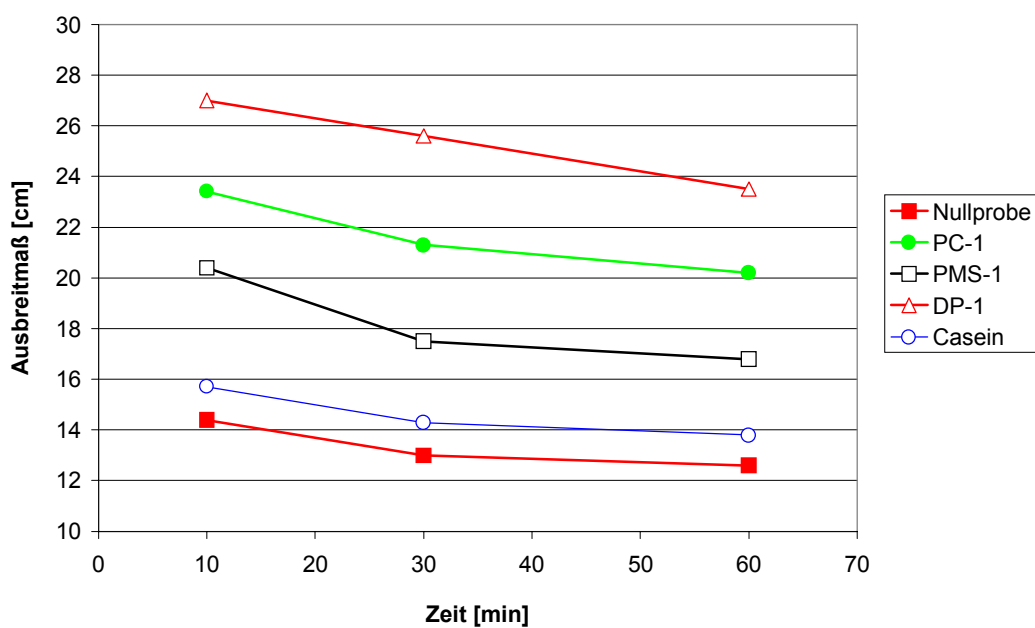
Abbildung 90 zeigt die Ausbreitmaße der vorgescherten Mörtelproben. Wie die Viskositäten es erwarten ließen zeigt die Nullprobe das – neben Casein - geringste Ausbreitmaß, welches nach 60 min Verarbeitungszeit und der Vorscherung nur geringfügig



abnimmt. Von dem mit PC-1 verflüssigten Frischmörtel konnte bei der vorgegebenen Rezeptur ( $w/z=0,50$ ;  $k/z=0,2$  M.-%) kein Ausbreitmaß bestimmt werden, da alle Proben nach dem Aufrühren zu dünnflüssig waren und vom Ausbreittisch flossen.



**Abbildung 90:** Abnahme des Mörtelausbreitmaßes mit der Zeit nach dem Aufrühren der Mörtelproben.



**Abbildung 91:** Abnahme des Mörtelausbreitmaßes mit der Zeit für ruhend gelagerte Mörtelproben.

Die nicht vorgescherten Proben zeigen - wie nach den Rheometermessungen erwartet - niedrigere Ausbreitmaße als die vorgescherten Proben und eine stetige Abnahme des Ausbreitmaßes mit der Verarbeitungszeit (Abbildung 91).

### **6.3 Untersuchung der flüssigen Phase frischer Zementleime**

Im Rahmen der Analytik sollte die chemische Zusammensetzung, die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert der flüssigen Phase von verflüssigten Zementleimen nach verschiedenen Zeiten bestimmt werden. Der Untersuchungszeitraum beschränkte sich dabei auf die frühe Hydratation von bis zu zwei Stunden nach Wasserzugabe. Dies ist auch die für die rheologischen Messungen interessante Zeitspanne.

Die Eigenschaften der erstarrenden Zementpasten hängen stark von den chemischen und mineralogischen Vorgängen während der frühen Hydratation ab. Zum einen sind die Bildung von Ettringit,  $\text{Ca(OH)}_2$  und CSH-Phasen, die direkt Einfluss auf die Ionengehalte der flüssigen Phase nehmen, zu nennen. zum anderen die Sammelkristallisationen, die zu unterschiedlichsten Kristallformen der Hydratationsprodukte führt. Die Ionengehalte in der flüssigen Phase werden hiervon kaum beeinflusst.

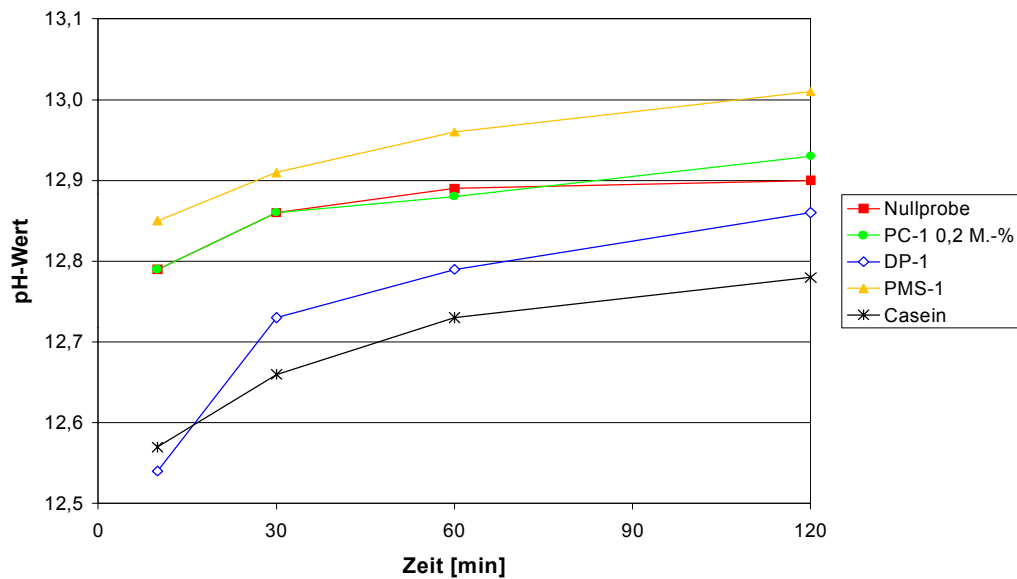
Die flüssigen Phase steht mit den festen Phasen in einem dynamischen Gleichgewicht. Ihre sich ständig verändernde Zusammensetzung gibt wesentliche Aufschlüsse über den Verlauf der Hydratation und die Zementeigenschaften, wie z.B. das Erstarrungsverhalten (Sulfat), den Korrosionsschutz der Stahlbewehrung (pH-Wert), und das Verhalten gegenüber reaktionsfähigen Zuschlägen (pH-Wert und Alkalimetallionen).

Zusatzmittel beeinflussen die Hydratationsgeschwindigkeit, greifen damit massiv in das Gleichgewicht ein und verändern so die Zusammensetzung der flüssigen Phase.

#### **6.3.1 Entwicklung des pH-Werts frischer Zementleime**

Die Entwicklung der pH-Werte zeigt die bei der Untersuchung der Leitfähigkeit gefundenen Tendenzen. Die pH-Werte der Zementleime nehmen in den ersten 30 min der Hydratation deutlich zu, danach schwächt sich die Zunahme des pH-Werts ab.

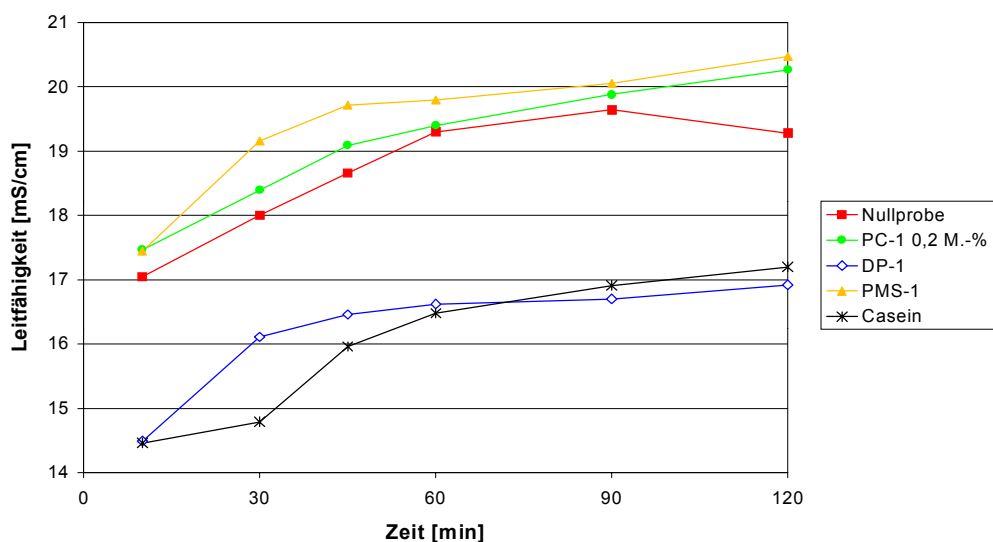
Die pH-Werte der mit DP-1 und Casein verflüssigten Zementleime liegen um ca. 0,2 unter denen der Nullprobe, während ein Einfluss von PC-1 auf den pH-Wert nicht festzustellen ist. Auch die Untersuchung eine Konzentrationsreihe von PC-1 zeigte keinen Einfluss auf den pH-Wert.



**Abbildung 92:** Entwicklung des pH-Werts frischer Zementleime für verschiedene Zusatzmittel.

### 6.3.2 Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit

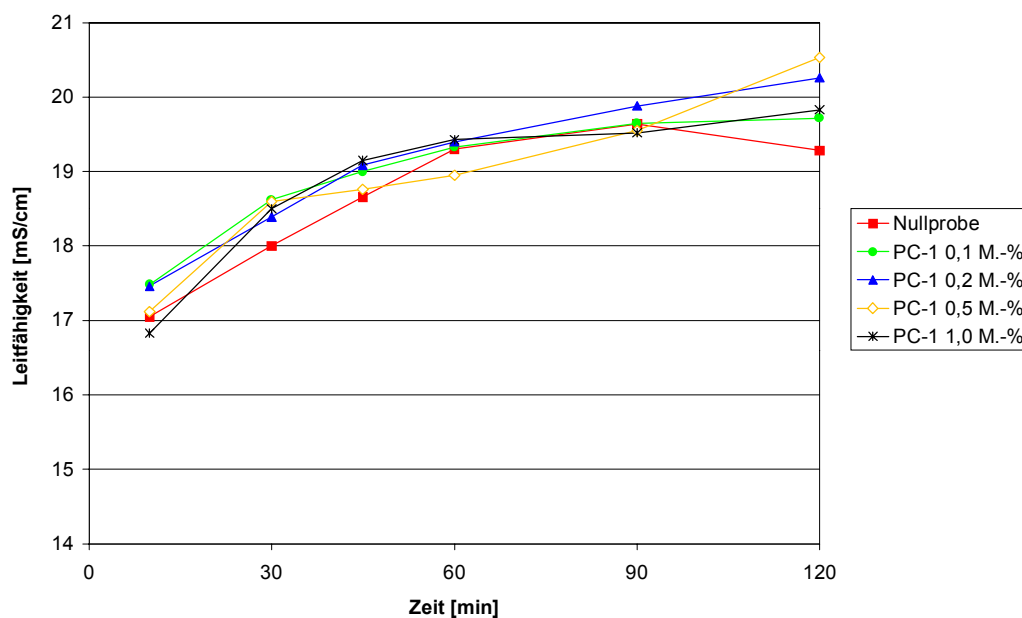
Zur Leitfähigkeit einer Lösung tragen überwiegend kleine, sterisch nicht gehinderte Ionen wie z.B. Kalium bei. Die Konzentration der Kaliumionen in den untersuchten Zementleimen ist durchweg sehr hoch (Kapitel 6.3.3.3). Dies erklärt die relativ hohen Leitfähigkeiten.



**Abbildung 93:** Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Zementleimproben.

Bei allen Proben ist eine starke Zunahme der Leitfähigkeit in den ersten 30 min zu erkennen, die nach 45 min abzuflachen beginnt (siehe Abbildung 93). Während PC-1 und PMS-1 die Leitfähigkeit nicht signifikant beeinflussen (die Messwertstreuung liegt bei ca. 1,0 mS/cm), senken DP-1 und Casein die Leitfähigkeit der Zementleime um durchschnittlich ca. 3 mS. Ursache hierfür ist die Absenkung des pH-Werts und damit die Abnahme der OH<sup>-</sup> Konzentration.

Der Einfluss von PC-1 auf die Leitfähigkeit der Zementleime ist gering, eine Untersuchung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zugabemenge an PC-1 bestätigt dieses Ergebnis (vergl. Abbildung 94). Da PC-1 durchweg eine sehr starke Verflüssigung erzielt ist eine Absenkung der Leitfähigkeit also nicht essentiell für die verflüssigende Wirkung.



**Abbildung 94:** Einfluss von PC-1 auf die elektrische Leitfähigkeit frischer Zementleime.

### 6.3.3 Zusammensetzung der flüssigen Phase frischer Zementleime

Die flüssige Phase frischer Zementleime besteht im Anfangsstadium vorwiegend aus einer Lösung von Hydroxiden und Sulfaten der Alkalimetalle und des Calciums. Im Rahmen der analytischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich die Entwicklung der Aluminiumkonzentration verfolgt. Im Folgenden werden die mittels IC- und AAS-Messungen erhaltenen Ionengehalte der verschiedenen Proben diskutiert. Vorab soll jedoch noch auf mögliche Fehlerquellen bei Isolierung der flüssigen Phase eingegangen werden.

Wahrscheinlich entsteht schon beim Mischen der verflüssigten Zementleime durch die Komplexbildung zwischen Polymermolekülen und Calciumionen ein Niederschlag, der zu einer Minderung dieser Ionen in der flüssigen Phase führt. Bei den mit PC-1 oder DP-1x versetzten Proben traten bei der Filtration starke Probleme auf, die oftmals zu einer verzögerten Probenahme führten. Ursache ist möglicherweise ein Verstopfen der Filterporen durch koagulierte Dispersionsteilchen.

Die Proben wurden daher vor der Filtration zentrifugiert, was die Probleme beim Filtrieren milderte, aber nicht ganz beseitigte. Eine leichte Trübung verschwand meist beim Filtrieren durch einen Celluloseacetatfilter. Allerdings waren einige Proben, vorwiegend die des mit PC-1 versetzten Zementleims, nach wie vor leicht getrübt. Diese Probelösungen wurden daraufhin kurz aufgekocht, nochmals durch den Celluloseacetatfilter filtriert, angesäuert und auf 1:20 verdünnt.

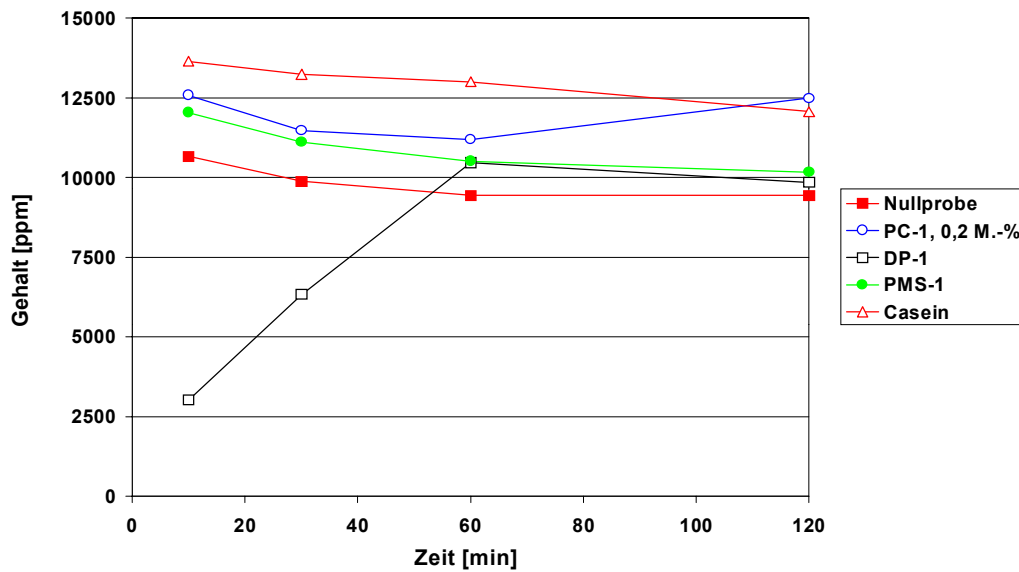
Verluste an Ionen durch Niederschlagsbildung sind also möglich und können bei der Ergebnisdiskussion nicht vernachlässigt werden, allerdings betreffen sie ausschließlich die mit PC-1 und DP-1 verflüssigten Proben.

### 6.3.3.1 Der Sulfatgehalt

Der Sulfatgehalt in der flüssigen Phase der Zementleime liegt im allgemeinen sehr hoch (siehe Abbildung 95). Die Konzentrationen liegen stets im Bereich zwischen 9000 und 13700 ppm. Besonders Casein erhöht den Sulfatgehalt gegenüber dem unverflüssigten Zementleim deutlich. Auch PMS-1 und PC-1 erhöhen die Sulfatkonzentration gegenüber der Nullmischung leicht. Der Einfluss von DP-1 ist als gering einzustufen, auch wenn die Kurve auf den ersten Blick eine enorme Abweichung zur unverflüssigten Probe aufweist. Aufgrund der starken Niederschlagsbildung müssen die Werte nach 10 und 30 min allerdings in Frage gestellt werden.

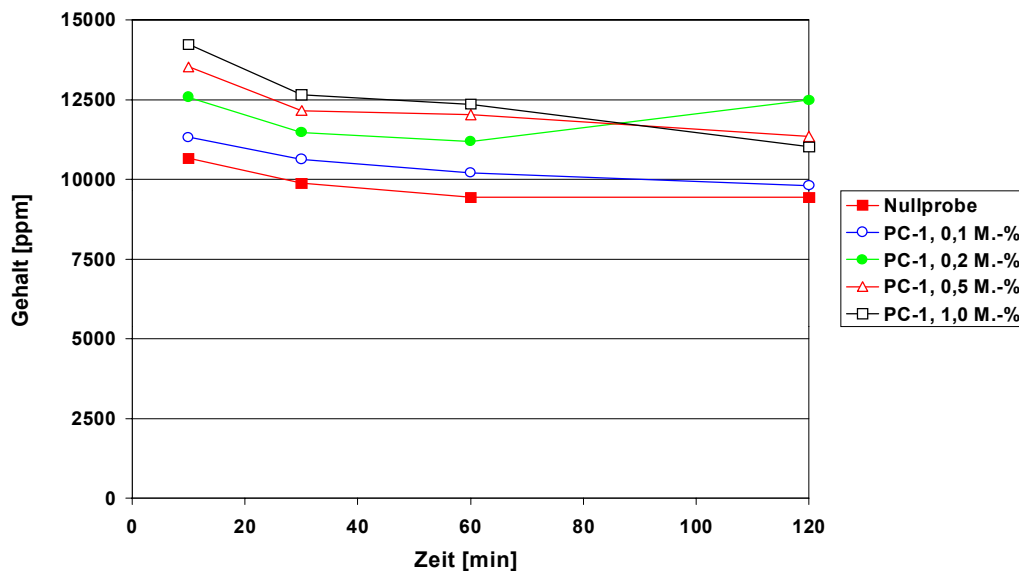
Allgemein ist ein leichter Abfall der hohen Sulfatkonzentration im Laufe der Hydratation zu sehen. Dieses Ergebnis entspricht den von Thomas und Double [48], sowie Odler und Stassinopoulos [49] gemachten Beobachtungen. Sie berichten über einen schnellen Übergang von Sulfationen in die flüssige Phase des Zementleims gefolgt von einem steten Abfall ihrer Konzentration etwa 20 Minuten nach dem Mischen. Ursachen sind das Inlösungsgehen von Halbhydrat und die gleichzeitige Bildung von Ettringit. Dieser gleichzeitige Ablauf zweier gegenläufiger Prozesse macht es schwierig, aus der

Sulfatkonzentration auf den Reaktionsverlauf zu schließen, da aus dem Reservoir an Sulfatträger stets Sulfationen nachgeliefert werden.



**Abbildung 95:** Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Sulfatgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Der Sulfatgehalt der flüssigen Phase nimmt mit zunehmender Konzentration von PC-1 zu (vergl. Abbildung 96). Der Verlauf der Kurven ist weitgehend, d.h. von wenigen Abweichungen abgesehen, identisch.

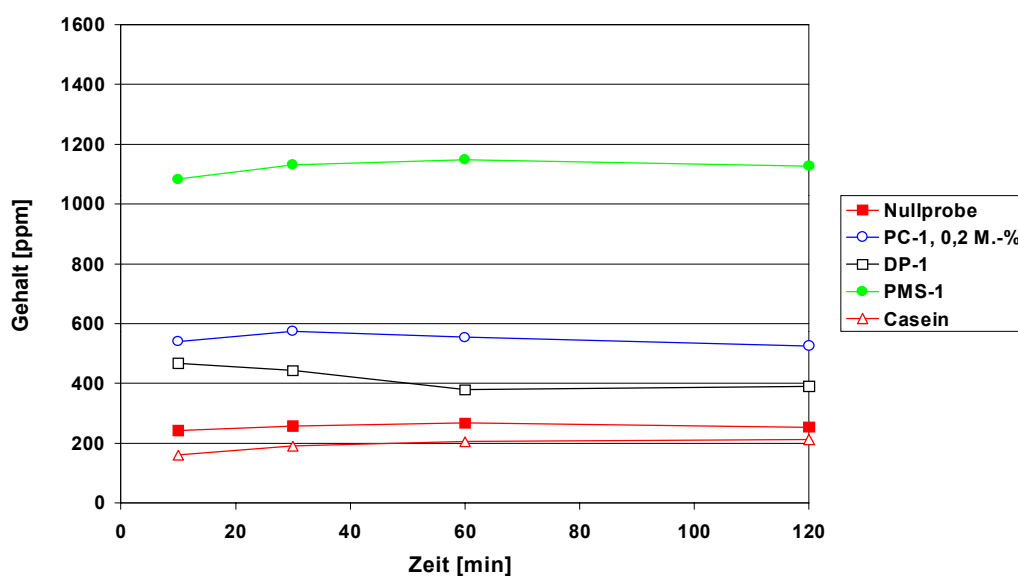


**Abbildung 96:** Einfluss von PC-1 auf den Sulfatgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

### 6.3.3.2 Der Natriumgehalt

Der Natriumgehalt in der flüssigen Phase (siehe Abbildung 97) frischer Zementleime liegt im Vergleich zur Konzentration des Sulfats oder des Kaliums (vergl. Abbildung 95 und Abbildung 99) eher niedrig. Die Konzentrationen liegen im Bereich zwischen 200 und 1200 ppm. Das Zusatzmittel PMS-1 erhöht den Natriumgehalt des unverflüssigten Zementleims beträchtlich. Es ist stets eine Erhöhung um etwa 900 ppm zu erkennen. Auch die Fließmittel DP-1 und PC-1 führen zu einer leichten Erhöhung der Natriumkonzentration. Das Casein bewirkt hingegen eine leichte Erniedrigung.

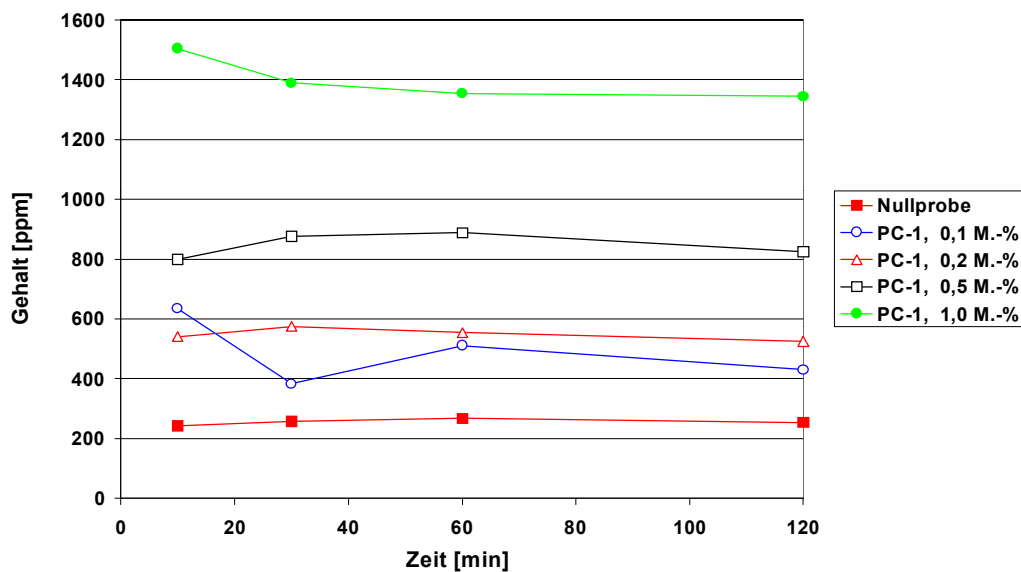
Der typische Verlauf der Natriumkonzentrationen über den untersuchten Zeitraum zeigt anfangs noch einen leichten Anstieg, der nach etwa 30 Minuten wieder abflacht. Diese Kurvenform ist von der Art des Zusatzmittels weitgehend unabhängig. Diese Beobachtung entspricht den von Thomas und Double erhaltenen Ergebnissen [48], wonach Natrium (und Kalium) etwa 10 Minuten nach Mischbeginn ein konstantes Niveau erreichen. Nach Gunkel [50] bleiben die Natrium- und Kaliumkonzentrationen bis nach 6h konstant, danach erfolgt ein Anstieg.



**Abbildung 97:** Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Natriumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Abbildung 98 zeigt den Einfluss von PC-1 auf die Natriumkonzentration, dabei ist ein Anstieg des Natriumgehalts mit zunehmender Fließmittelkonzentration zu sehen. PC-1 ist ein Na-neutralisiertes Fließmittel in dem die Carboxylatgruppen mit Natrium verseift sind.

Durch die Dissoziation der Carboxylatgruppen kommt es zu einer erhöhten Natriumkonzentration in der flüssigen Phase.



**Abbildung 98:** Einfluss von PC-1 auf den Natriumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Dabei bleibt der Natriumgehalt jedoch deutlich hinter dem theoretischen Gehalt – der Summe aus dem Natriumgehalt der Nullprobe und dem Natriumgehalt von PC-1 – zurück (vergl. Tabelle 27).

**Tabelle 27:** Theoretischer und gemessener Natriumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Zugabemenge	0,1 M.-%	0,2 M.-%	0,5 M.-%	1,0 M.-%
eingebraachte Na-Konzentration [ppm]	219	438	1094	2188
theoretischer Natriumgehalt [ppm] <sup>1</sup>	487	706	1362	2456
gemessener Natriumgehalt [ppm] <sup>2</sup>	510	555	889	1355

<sup>1</sup>Die Nullprobe weist einen Natriumgehalt von 268 ppm auf; der theoretische Wert ist die Summe aus dem Natriumgehalt der Nullprobe und der durch PC-1 eingebrachten Menge an Na<sup>+</sup>.

<sup>2</sup>60 Minuten nach Mischbeginn

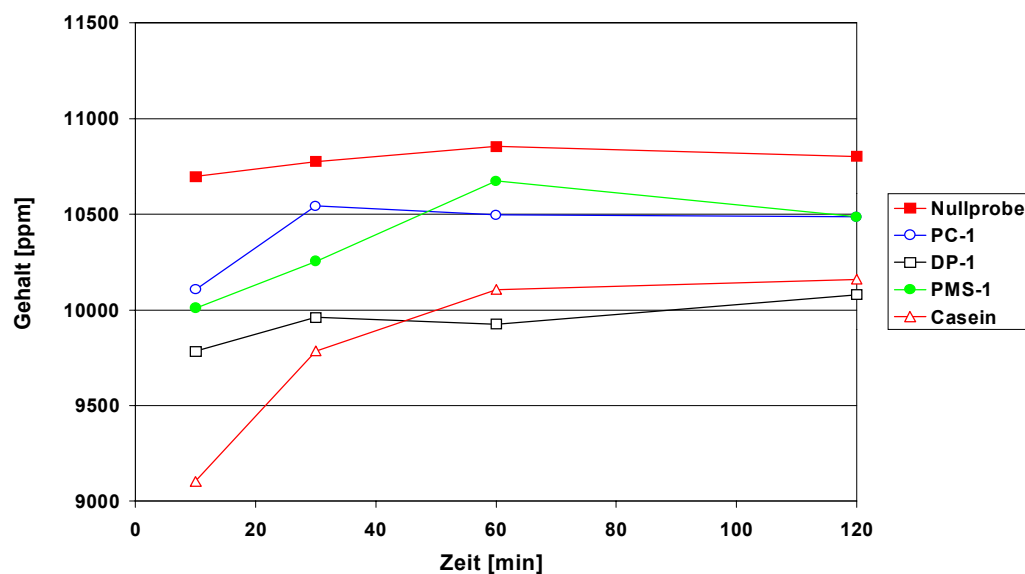
Die ebenfalls deutliche Zunahme der Natriumkonzentration in der flüssigen Phase der mit PMS-1 verflüssigten Zementleime geht auf die Dissoziation der mit Natrium neutralisierten Sulfonatgruppen zurück. Da von PMS-1 jedoch keine Daten über den Natriumgehalt



vorlagen, ist ein Vergleich des gemessenen Natriumgehalts mit dem theoretischen Gehalt nicht möglich.

### 6.3.3.3 Der Kaliumgehalt

Der Kaliumgehalt liegt deutlich höher als der Natriumgehalt (siehe Abbildung 99). Dieses Ergebnis war jedoch zu erwarten, da deutsche Zemente gewöhnlich einen im Vergleich zum Natrium weit höheren Kaliumgehalt aufweisen. Alle Kaliumkonzentrationen der verflüssigten Proben liegen unter denen der Nullprobe. Der Kaliumgehalt ist der Haupteinflussfaktor in Bezug auf den pH-Wert und die Leitfähigkeit der flüssigen Phase von Zementleim, [51]. Bekanntermaßen gehen Alkaliionen sehr schnell nach der Wasserzugabe in die flüssige Phase des Zementleims über [49]. Diese Aussage bestätigt der Vergleich mit den erhaltenen Ergebnissen aus Kapitel 6.3.2 und 6.3.1. Die Reihenfolge der Kurven von Kaliumgehalt und pH-Wert bzw. Leitfähigkeit stimmt weitgehend überein.



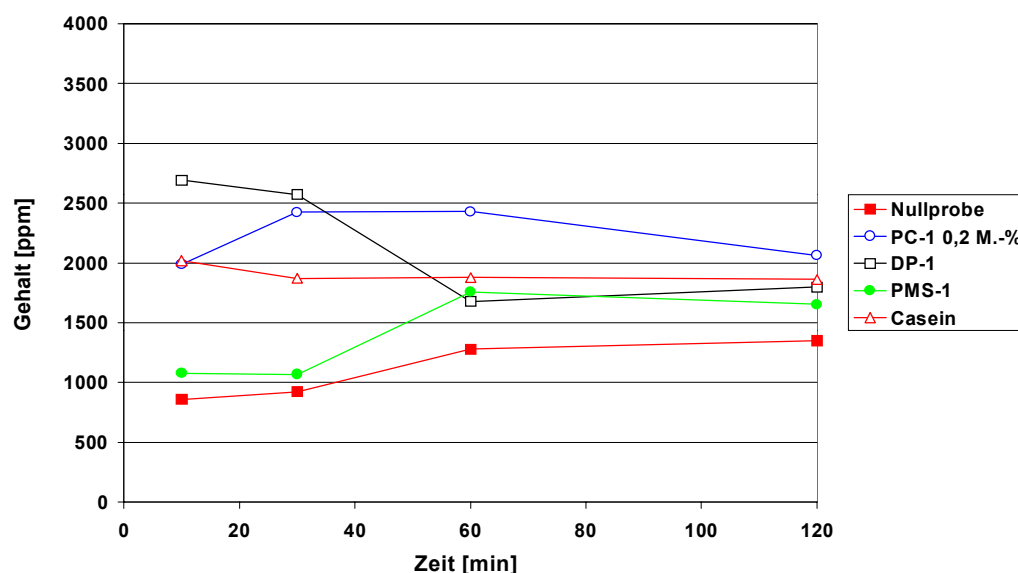
**Abbildung 99:** Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Kaliumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Die Entwicklung der Kaliumgehalte mit zunehmender Konzentration an PC-1 ist uneinheitlich. Dies ist hauptsächlich mit den bereits beschriebenen Problemen der Probenpräparation zu begründen. Die gemessenen Kaliumgehalte liegen dabei etwas unter dem Niveau der Nullprobe, aufgrund des uneinheitlichen Kurvenverlaufs kann man jedoch keine signifikanten Unterschiede zur Nullprobe erkennen. Dies würde auch den bereits gemachten Beobachtungen bei der Messung der Leitfähigkeit und des pH-Werts

entsprechen - wie bereits erwähnt bestimmt der Kaliumgehalt wesentlich den pH-Wert und die Leitfähigkeit der flüssigen Phase frischer Zementleime.

### 6.3.3.4 Der Calciumgehalt

Der Calciumgehalt liegt im Vergleich zur Konzentration des Sulfats oder des Kaliums eher niedrig, ist jedoch vergleichbar mit den Ergebnissen von Gunkel [50]. Die bestimmten Werte liegen im Bereich zwischen 800 und 3000 ppm (Abbildung 100). Die Calciumkonzentrationen der verflüssigten Zementleime liegen über denen der Nullprobe. Auch die Zusatzmittel DP-1x, Casein und PMS-1 führen zu einer leichten Erhöhung der Calciumkonzentration. Die Entwicklung der Calciumkonzentration von DP-1 ist jedoch uneinheitlich und kann schlecht weiter interpretiert werden. Die Ursachen liegen in den bereits beschriebenen Problemen der Probenpräparation.

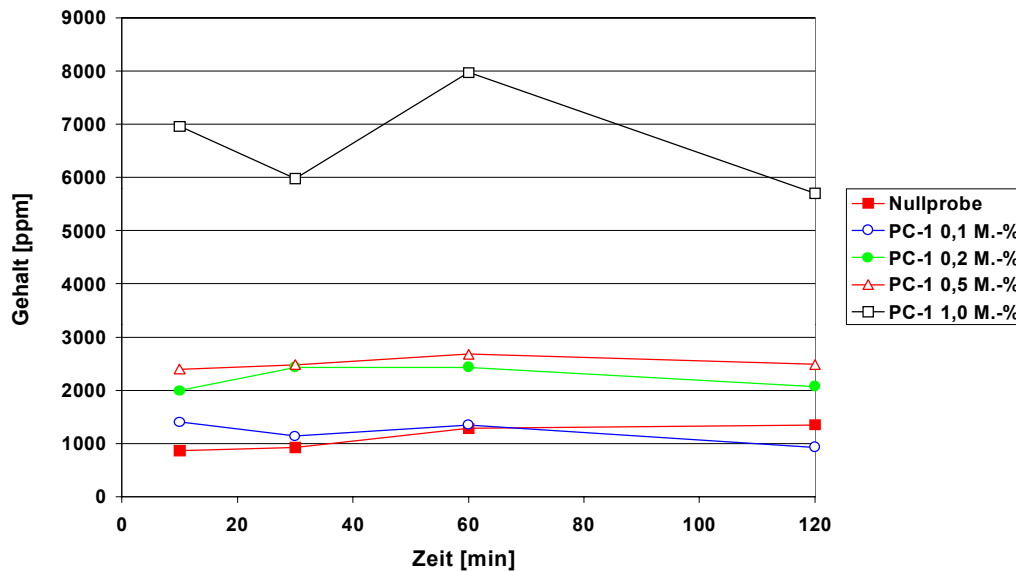


**Abbildung 100:** Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Calciumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Alle untersuchten Zusatzmittel haben die Gemeinsamkeit, den Calciumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime mehr oder weniger stark zu erhöhen. Nach Trettin und Oliew [6] führt ein hoher Calciumgehalt zur Ausbildung einer kalkreichen Reaktionsschicht an der Oberfläche der Zementpartikel und zu einer Verzögerung der Hydratation.

Mit zunehmender Konzentration an PC-1 nimmt der Calciumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime zu (siehe Abbildung 101). Während eine niedrige Konzentration von PC-1 von 0,1 M.-% noch einen mit der Nullmischung nahezu identischen Kurvenverlauf

aufweist, ist bei der Fließmittelkonzentration von 0,2 und 0,5 M.-% eine leichte Erhöhung des Calciumgehalts zu sehen. Der Unterschied zwischen den beiden Konzentrationen (0,2 und 0,5 M.-%) ist jedoch gering. Die Konzentrationserhöhung der Probe mit 1,0 M.-% PC-1 ist allerdings beträchtlich. Hier findet eine Steigerung um etwa ein sechsfaches statt, von 1000 auf 6000 ppm.



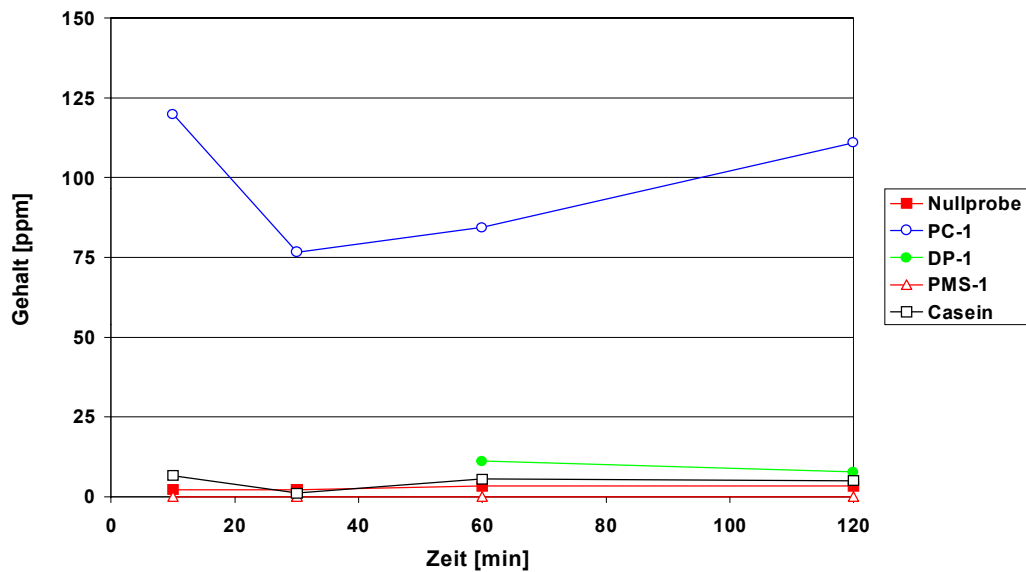
**Abbildung 101:** Einfluss von PC-1 auf den Calciumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

Die Beobachtungen bis zur Fließmittelkonzentration 0,5 M.-% korrelieren mit den Beobachtungen in den rheologischen Messungen. Auch hier war kein großer Einfluss von PC-1 bei einer Zugabemenge von 0,1 M.-% zu erkennen. Bei einer Erhöhung der Zugabemenge auf 0,2 M.-% sank die Viskosität dagegen deutlich, wohingegen eine weitere Erhöhung auf 0,5 M.-% nur eine geringe Senkung der Viskosität bewirkte.

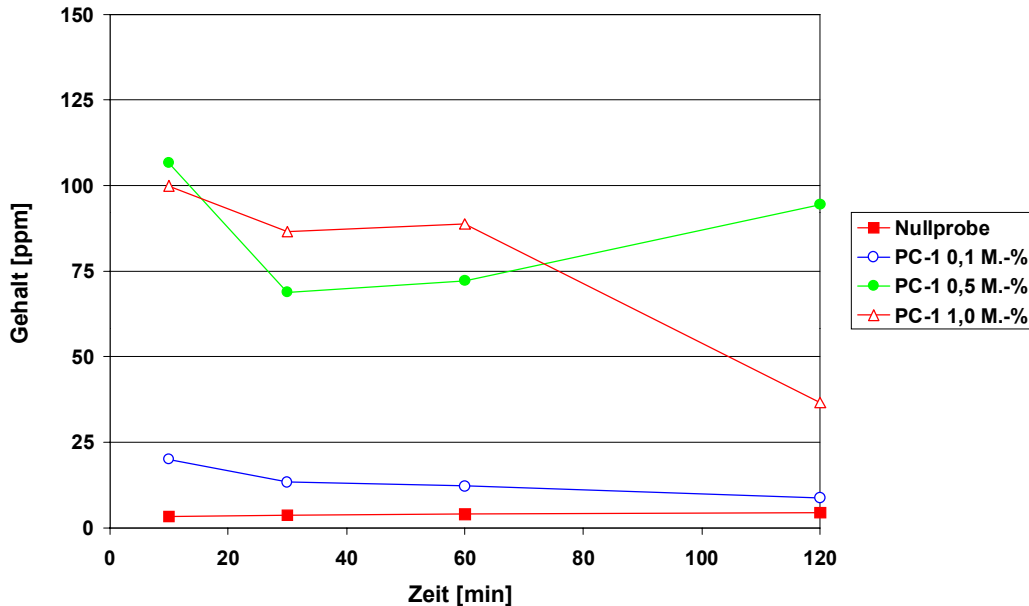
### 6.3.3.5 Der Aluminiumgehalt

Der Aluminiumgehalt liegt mit Werten zwischen 0 und 200 ppm sehr niedrig (siehe Abbildung 102). Dies entspricht den von Thomas und Double gemachten Beobachtungen [8]. In der Nullprobe und den mit PMS-1 und Casein verflüssigten Zementleimen sind keine nennenswerten Konzentrationen an Aluminium nachzuweisen, d. h. es ist praktisch kein Aluminium in der flüssigen Phase vorhanden. Die Werte der mit PC-1 und DP-1 verflüssigten Leime streuen so stark das sich keine Aussage über den Verlauf des

Aluminiumgehalts machen lässt, allerdings ist eine deutliche Erhöhung der Aluminiumkonzentration durch PC-1 zu beobachten.



**Abbildung 102:** Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Aluminiumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.



**Abbildung 103:** Einfluss von PC-1 auf den Aluminiumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime.

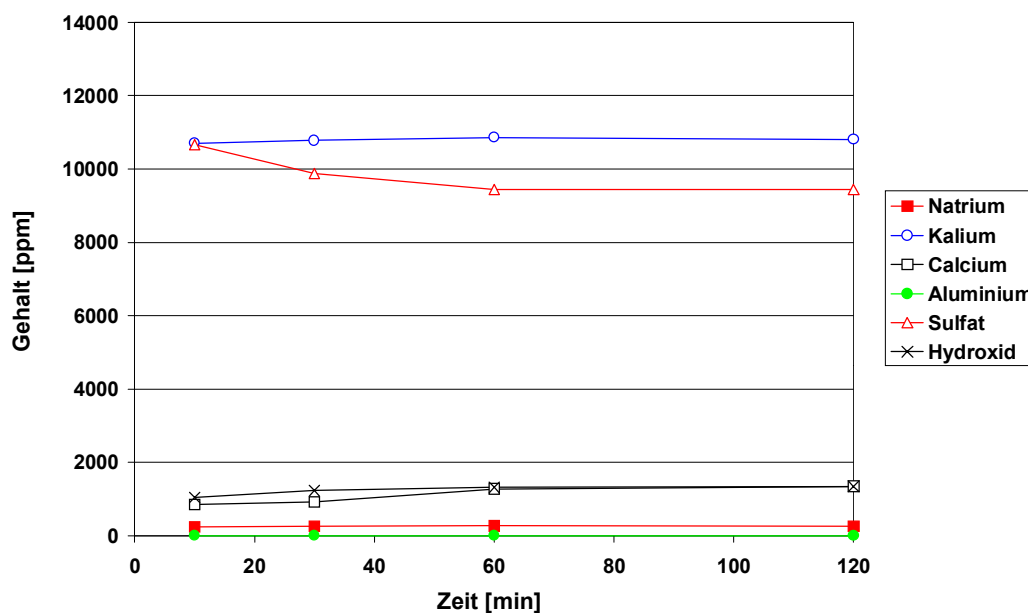
Der Aluminiumgehalt steigt mit zunehmender Menge PC-1 deutlich an, ist jedoch allgemein sehr niedrig (siehe Abbildung 103). Abgesehen von Ausreißern ist der Verlauf der Kurven

ähnlich, bei allen Proben ist ein Absinken der Aluminiumkonzentration auf ein konstantes Niveau bis 30 Minuten nach Mischbeginn zu beobachten.

Die Zunahme der Aluminiumkonzentration durch Zugabe von PC-1 ist ein interessantes Ergebnis. Es deutet darauf hin, dass die Lösungsgeschwindigkeit – besonders der Aluminatephase – in den ersten Minuten der Zementhydratation durch PC-1 beschleunigt wird.

### 6.3.3.6 Überblick über die Ionengehalte

Im folgenden sind die Ionengehalte am Beispiel der Nullprobe dargestellt (siehe Abbildung 104). Die Gehalte an Hydroxidionen wurden dabei aus den pH-Werten errechnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die flüssige Phase hauptsächlich Sulfat- und Kaliumionen enthält. Der Aluminiumgehalt ist dagegen vernachlässigbar gering.



**Abbildung 104:** Überblick über die Ionengehalte der flüssigen Phase erstarrender Zementleime.

Die verwendeten Fließmittel haben auf die Zusammensetzung der flüssigen Phase sehr unterschiedliche Auswirkungen. Bei PC-1 und PMS-1 ist eine deutliche Erhöhung der Natriumkonzentration zu beobachten, die auf den Eigengehalt der beiden Fließmittel an Natrium zurückzuführen ist. Beide Fließmittel enthalten mit Natrium neutralisierte Säuregruppen. Die übrigen Fließmittel beeinflussen den Natriumgehalt nicht. Aufgrund der guten Löslichkeit der Natriumsalze steigt die Natriumkonzentration innerhalb der ersten 10 min rasch an und bleibt danach auf einem konstanten Wert.

Der Kaliumgehalt liegt sehr hoch, auch zeigt sich ein ab 10 min konstanter Wert. Lediglich in den mit PMS-1 und Casein verflüssigten Zementleimen scheint die Kaliumkonzentration etwas langsamer anzusteigen. Die Tendenzen sind jedoch zu uneinheitlich um eine sichere Aussage zu treffen. Erwähnenswert ist der enge Zusammenhang zwischen pH-Wert und Kaliumkonzentration, der darin begründet ist, das Kaliumhydroxid den größten Anteil an der Alkalität der Zementleime hat.

Alle untersuchten Fließmittel erhöhen den Calciumgehalt der Zementleime um durchschnittlich 1000 ppm. Die deutlichste Zunahme ist bei PC-1 und DP-1x zu beobachten, die den Calciumgehalt um ca. 1500 ppm erhöhen. Daneben führt auch Casein zu einer deutlichen Erhöhung des Calciumgehalts, PMS-1 erhöht den Calciumgehalt dagegen nur geringfügig.

Die Erhöhung des Calciumgehalts hat Auswirkungen auf den Verlauf der Hydratation der Zementleime. Nach Trettin und Oliev [6] führt ein hoher Calciumgehalt zur Ausbildung kalkreicher Hydratationsschichten, die das Fortschreiten der Hydratation hemmen und die Induktionsphase verlängern. Wie die Untersuchungen des Hydratationsverlaufs mittels Wärmeflusskalorimetrie zeigen, verzögern besonders PC-1, Casein und DP-1x die Haupthydratation der Zementpasten, PMS-1 bewirkt dagegen keine merkliche Verzögerung.

Der Sulfatgehalt wird ebenfalls von allen verwendeten Fließmitteln von ca. 10000 auf durchschnittlich 12000 ppm erhöht. Hierbei zeigt sich eine besonders starke Erhöhung durch Casein, gefolgt von PC-1 und PMS-1. Der Sulfatgehalt aller Proben nimmt dabei mit der Hydratationsdauer leicht ab. Die nahezu konstante Sulfatkonzentration lässt sich mit der Eigenschaft der Sulfatträger erklären, ein Reservoir für das durch die Hydratation verbrauchte Sulfat zu bilden.

Der Aluminiumgehalt war bei den meisten untersuchten Zementleimen mit  $< 10$  ppm sehr gering. Allein PC-1 bewirkte eine deutliche Zunahme der Aluminiumkonzentration auf bis zu 100 ppm. Diese deutliche Erhöhung der Aluminiumkonzentration lässt sich mit der Beschleunigung der anfänglichen Lösungsprozesse erklären, die PC-1 bewirkt. Wie die Wärmeflusskalorimetrie zeigt, haben die mit PC-1 verflüssigten Zementleime die höchsten Wärmeraten während der Anfangshydrolyse. Der Verzögerung der Induktionsperiode steht bei PC-1 also eine Beschleunigung der Anfangshydrolyse gegenüber. Dies ist kein Widerspruch, da die Anfangshydrolyse hauptsächlich die leicht löslichen Ionen freisetzt und die Länge der Induktionsperiode durch die Calciumkonzentration bestimmt wird.

## 6.4 Untersuchung des Hydratationsverlaufs

Die Untersuchung des Hydratationsverlaufs von verflüssigten Zementleimen wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie in einem isothermen Kalorimeter durchgeführt. Die Verwendung eines isothermen Kalorimeters ermöglicht die Betrachtung des Hydratationsverlaufs ohne den Einfluss der steigenden Reaktionstemperatur, die durch die Hydratationsreaktion erzeugt wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher auf Systeme anwendbar in denen die Wärme schnell nach außen transportiert wird. In der Praxis entspricht dies Baustoffen, die in dünnen Schichten aufgetragen werden, bzw. deren Oberfläche in Vergleich zu ihrem Volumen groß ist. Für die Vorhersage des Hydratationsverlaufs in massiven Bauteilen ist ein adiabatisches Kalorimeter besser geeignet.

Durch den Aufbau des verwendeten Kalorimeters ist es weiterhin möglich den Hydratationsverlauf von dem Moment der Wasserzugabe an zu beobachten.

Die Kalorimetrie ist üblicherweise ein Verfahren um den Fortschritt der Zementhydratation im Zeitraum von Tagen zu beobachten. Da die Fließfähigkeit von zementgebundenen Baustoffen spätestens nach Eintreten des Erstarrungsbeginns – nach wenigen Stunden – nicht mehr vorhanden ist, sind kalorimetrische Untersuchungen zur Erklärung der Rheologie normalerweise nicht geeignet. Trotzdem wurde versucht anhand des Wärmeflusses in den ersten Stunden Rückschlüsse auf den Fließmitteleinfluss auf die frühen Hydratationsreaktionen zu ziehen. Da während der Anfangshydrolyse jedoch viele Prozesse parallel ablaufen ist es nicht immer einfach eindeutige Schlüsse zu ziehen.

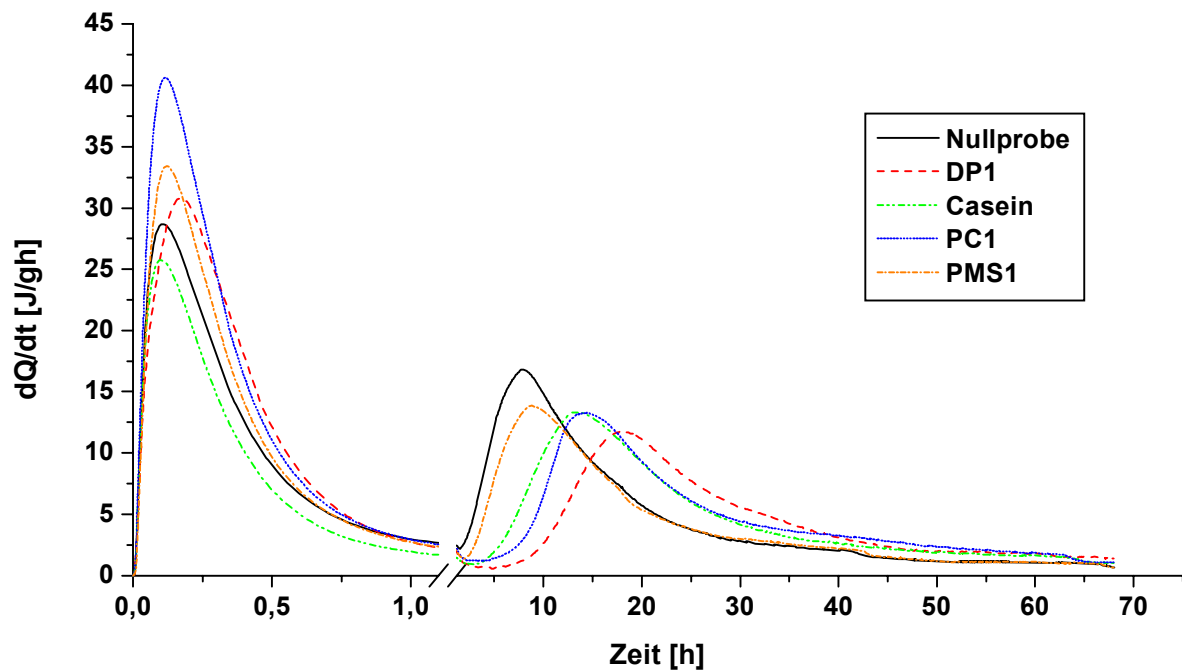
Um die Zusammenhänge zwischen der Fließmittelwirkung und der Zementzusammensetzung besser zu verstehen wurden mehrere Zemente mit unterschiedlicher Mahlfineinheit und unterschiedlichem Alkaligehalt untersucht. Insgesamt wurden vier verschiedene Zementsorten der Festigkeitsklassen 32,5 R und 42,5 R untersucht.

### 6.4.1 Entwicklung des Wärmeflusses

Alle untersuchten Zementleime zeigten den in Kapitel 2.3.3 besprochenen Verlauf des Wärmeflusses. Der zeitliche Ablauf ist bei allen verflüssigten Zementleimen mehr oder weniger stark verzögert. Der Gesamtwärmefluss der verflüssigten Zementleime ist nach 68 h stets niedriger als der der jeweiligen Nullprobe, was hauptsächlich an dem geringeren Wärmefluss während der Hauptphase der Hydratation liegt.

Im Gegensatz zum Wärmefluss während der Hauptphase (Accelerations- und Decelerationsperiode) kommt es bei den meisten Fließmitteln zu einer Erhöhung des

Wärmeflusses während der Anfangshydrolyse, was vermutlich auf eine Beschleunigung der Lösungsprozesse und die damit freiwerdende Solvatationsenergie zurückgeht. Abbildung 105 zeigt den Verlauf des Wärmeflusses am Beispiel des CEM I 42,5 R der Buderus AG, Wetzlar.



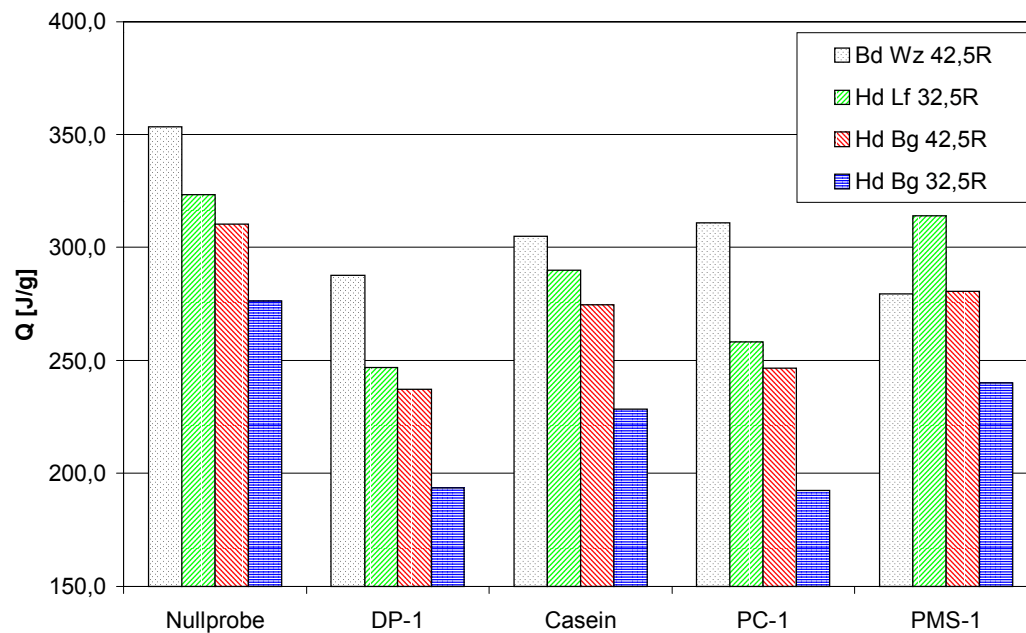
**Abbildung 105:** Entwicklung der Hydratationswärme für verflüssigte und unverflüssigte Zementleime am Beispiel eines CEM I 42,5R der Firma Buderus Zement, Wetzlar.

#### 6.4.2 Gesamtwärmefluss

Der Wärmefluss der untersuchten verflüssigten Zementleime ist nach 68 h, wie bereits erwähnt, stets niedriger als die der entsprechenden unverflüssigten Zementleime (siehe Abbildung 105 und Abbildung 106). Erklärt wird dies durch die verzögernde Wirkung aller Fließmittel, die ein späteres Einsetzen der Accelerationsperiode und ein längeres Andauern der Decelerationsperiode bewirkt.

Allgemein scheint der Gesamtwärmefluss mit steigendem Alkaligehalt und steigender Mahlfeinheit zuzunehmen. Diese Abhängigkeit von den verwendeten Zementsorten ist bei allen untersuchten Fließmitteln gleich.





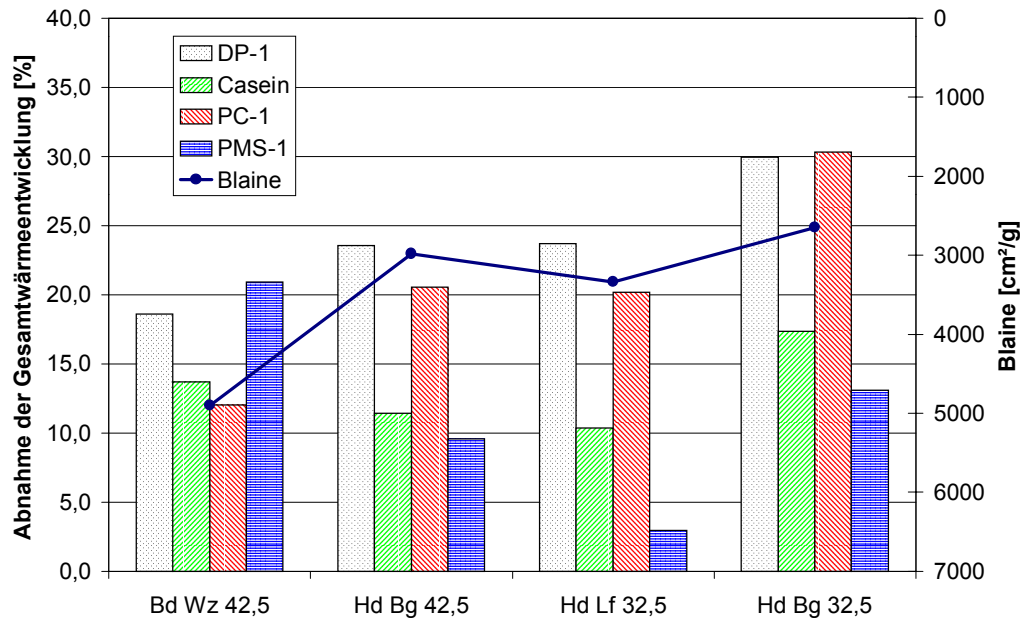
**Abbildung 106:** Wärmefluss nach 68 h für verschiedene verflüssigte und unverflüssigte Zementleime.

Unterschiede zwischen den untersuchten Fließmitteln zeigen sich erst bei der Betrachtung der prozentualen Minderung des Wärmeflusses in Vergleich zur Nullprobe (siehe Abbildung 107 und Abbildung 108). Deutliche Unterschiede zeigen sich insbesondere zwischen den Polycarboxylaten und dem Melaminsulfonat. Auf der Suche nach den Ursachen hierfür wurden die Unterschiede der Zementeigenschaften der Minderung der Wärmerate gegenübergestellt und mögliche Zusammenhänge gesucht.

Bei DP-1 und PC-1 zeigt sich eine Analogie zwischen dem Blaine-Wert der verwendeten Zemente und der Minderung der Wärmerate. Die Minderung der Wärmerate ist dabei um so höher, je niedriger der Blaine-Wert der verwendeten Zementsorte ist. Erklären lässt sich dies mit dem Wirkungsmechanismus der Polycarboxylate. Die verflüssigende Wirkung der Polycarboxylate beruht hauptsächlich auf der Adsorption an der Oberfläche der Zementpartikel. Ist der Zement feiner gemahlen, können mehr Fließmittelmoleküle an der Oberfläche gebunden werden.

Der verzögernden Wirkung der Polycarboxylate müssen andere Mechanismen zugrunde liegen, welche die Zusammensetzung der flüssigen Phase beeinflussen. Sind mehr Fließmittelmoleküle an der Zementoberfläche adsorbiert, können diese nicht mehr verzögernd wirken und die Verzögerung nimmt ab.

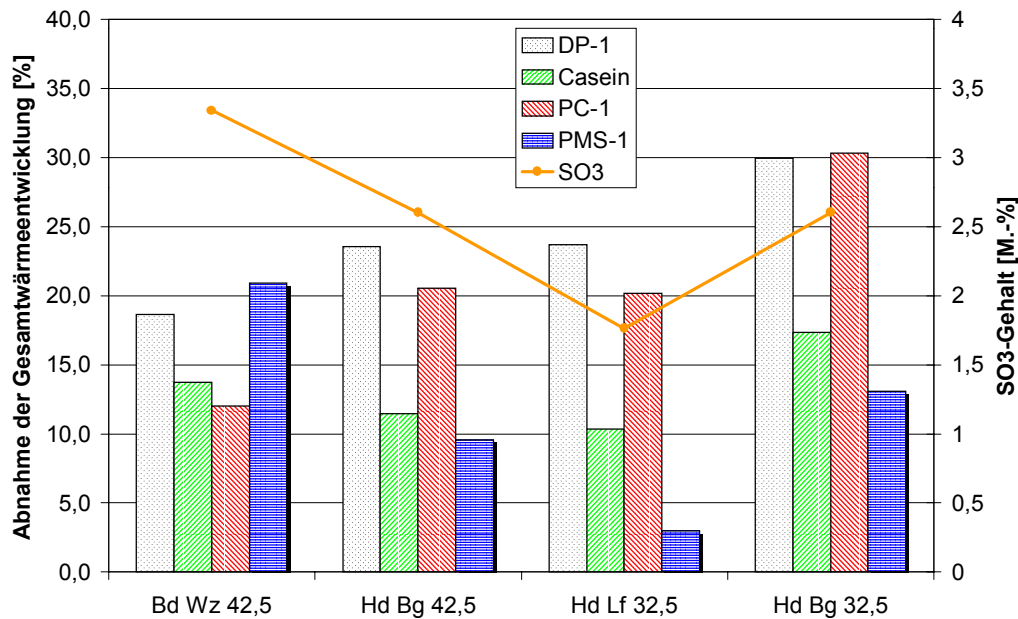
Abbildung 107 zeigt einen Vergleich der Minderung des Wärmeflusses mit dem Blaine-Wert der verwendeten Zementsorten. Zwischen der Minderung durch DP-1 und PC-1 und dem Blaine-Wert besteht eine Analogie, die auf die beiden anderen Fließmittel nicht zutrifft.



**Abbildung 107:** Vergleich der Minderung des Wärmeflusses mit dem Blaine-Wert der verwendeten Zementsorten.

Bei dem untersuchten Melaminsulfonat PMS-1 zeigte sich eine deutliche Analogie zwischen dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt der verwendeten Zemente und der Minderung der Wärmerate (siehe Abbildung 108). Die Minderung der Wärmerate ist dabei um so höher, je höher der  $\text{SO}_3$ -Gehalt der verwendeten Zementsorte ist.

Für Casein konnte keine Analogie zwischen den Zementeigenschaften und der Minderung der Gesamtwärmerate gefunden werden.



**Abbildung 108:** Vergleich der Minderung des Wärmeflusses mit dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt der verwendeten Zementsorten.

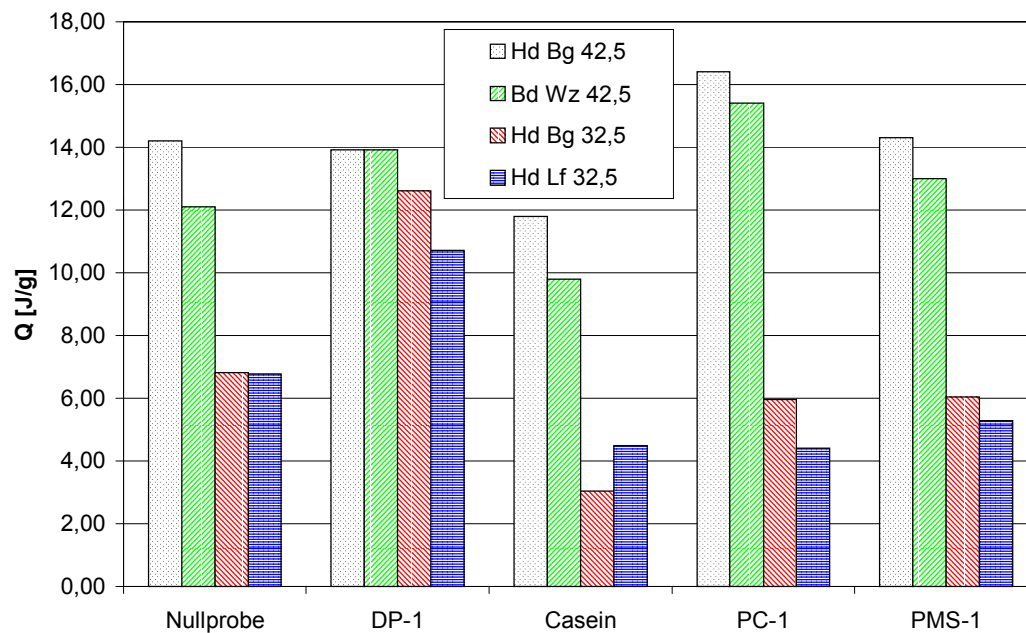
### 6.4.3 Anfangshydrolyse

Wie anfangs erwähnt kommt es bei den untersuchten Fließmitteln – mit Ausnahme von Casein – zu einer Erhöhung des Wärmeflusses während der Anfangshydrolyse, allerdings nur bei Verwendung des CEM I 42,5R von Buderus. Bei den anderen Zementsorten bestätigt sich diese Tendenz nicht.

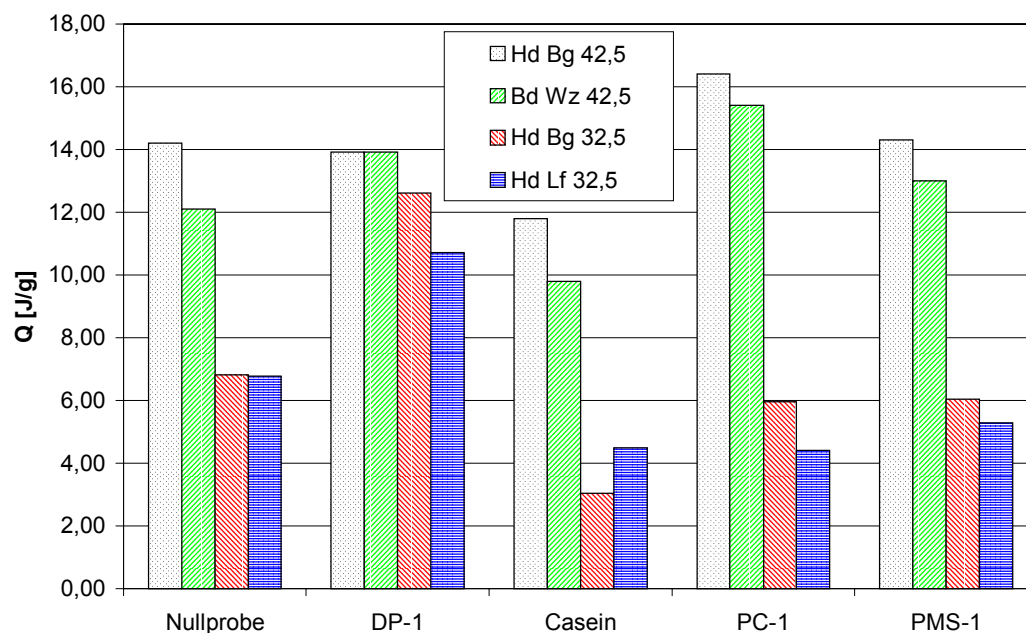
Der Einfluss der Fließmittel auf den Wärmefluss innerhalb der ersten Stunde der Hydratation ist sehr uneinheitlich. Auffällig ist lediglich die deutliche Absenkung des Wärmeflusses der beiden CEM I 32,5R mit Casein als Fließmittel (siehe Abbildung 109).

Interessant ist die Betrachtung der Lage des Maximums des Wärmeflusses während der Anfangshydrolyse (siehe Abbildung 110). Obwohl sich auch hier keine einheitliche Abhängigkeit der Lage des Maximums von den verwendeten Fließmitteln zeigt, gibt es deutliche Analogien jeweils zwischen den Zementsorten einer Festigkeitsklasse.

Die Reaktion auf die verschiedenen Fließmittel ist bei den CEM I 32,5R und CEM I 42,5R jeweils gleich. Andere Abhängigkeiten, z. B. von der Mahlfineinheit oder vom Alkaligehalt, sind jedoch nicht auszumachen.



**Abbildung 109:** Wärmefluss nach 1 h für verschiedene verflüssigte und unverflüssigte Zementleime.



**Abbildung 110:** Lage des Maximums des Wärmeflusses während der Anfangshydrolyse für verschiedene Zementsorten unterschiedlicher Festigkeitsklassen.

Die Beobachtung des Wärmeflusses während der Hydratation ist in Bezug auf den Fließmitteleinfluss nur teilweise von Nutzen. Sie liefert wichtige Informationen über die Bedeutung des Zusammenhangs zwischen dem Wirkungsmechanismus der Fließmittel und

den Eigenschaften der Zemente, insbesondere für die Beschleunigung und Verzögerung der Hydratation. Insbesondere sind deutliche Analogien zwischen dem Wirkungsmechanismus der Fließmittel und dem Blaine-Wert bzw. dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Zement zu erkennen.

Die für die Verarbeitbarkeit wichtige Anfangsphase der Hydratation, die Anfangshydrolyse, wird jedoch von so vielen Faktoren beeinflusst, dass kein direkter Zusammenhang zwischen den Fließmitteln und dem Verlauf der Anfangshydrolyse mehr erkennbar ist. Es ist jedoch klar, dass Fließmittel die Anfangshydrolyse durch die Dispergierung der Zementpartikel und die Beschleunigung der Lösungsprozesse beeinflussen müssen.

## **6.5 Festmörteluntersuchungen**

Zu den technologischen Prüfungen, die an den untersuchten Mörtelsystemen durchgeführt wurden zählen die Bestimmung der Druckfestigkeit, der Biegezugfestigkeit und des dynamischen Elastizitätsmoduls. Von Mörtelproben zur Untersuchung des Einflusses des Luftporengehalts wurde zusätzlich die Porenradialverteilung mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelt.

### **6.5.1 Der Einfluss der Fließmittel**

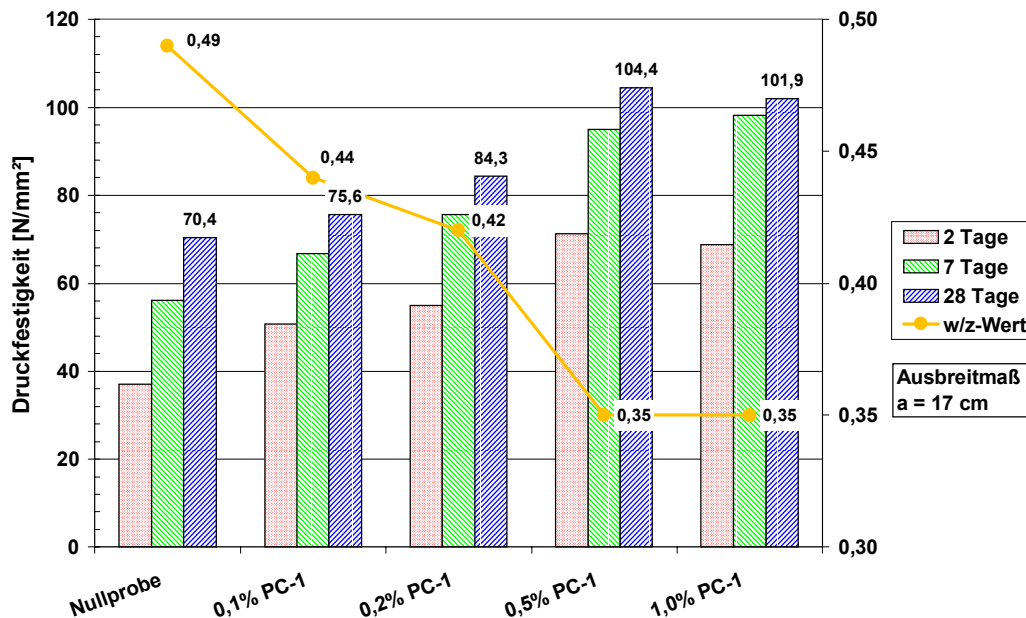
Zur Untersuchung des Einflusses der Zusatzmittel auf die Festmörteleigenschaften wurden Mörtelmischungen mit den verschiedenen Zusatzmitteln auf ein Ausbreitmaß von  $a=17$  cm eingestellt. Hierdurch spiegeln die Druck- und Biegezugfestigkeit, sowie der dynamische Elastizitätsmodul die Wirksamkeit der verschiedenen Fließmittel wider.

Die Herstellung und Lagerung der Prüfkörper erfolgte nach DIN/EN 196 [30]. Da einige Fließmittel den Luftporengehalt der Frischmörtel zum Teil erheblich erhöhten wurde allen Mörtelmischungen ein Entschäumer zugesetzt. Es handelte sich dabei um Agitan P803 von Münzing Chemie, die Zugabemenge betrug in allen Mischungen 0,02% bezogen auf das Bindemittel. Bei dem verwendeten Zement handelte es sich um einen CEM I 42,5R der Firma Buderus Zement AG, Wetzlar. Als Zuschlag kam CEN-Referenzsand nach DIN/EN 196 [30] zum Einsatz, das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis betrug 1:3.

#### **6.5.1.1 Änderung der Druckfestigkeit**

Wichtigste Eigenschaft von Festmörteln ist die Druckfestigkeit, sie steigt in der Regel mit abnehmendem  $w/z$ -Wert (Walz-Kurve). Ursache hierfür ist die im Festmörtel verbleibende

Porenstruktur, die vom überschüssigen Wasser nach dem Erhärten im Festmörtel hinterlassen wird. Hochwirksame Fließmittel sorgen durch die Reduzierung des Wassergehalts bei gleicher Konsistenz für eine Abnahme des Kapillarporengehalts und eine Steigerung der Festigkeiten. Abbildung 111 zeigt die Zunahme der Druckfestigkeiten und die Abnahme des Wasserbedarfs mit steigendem Gehalt an PC-1.

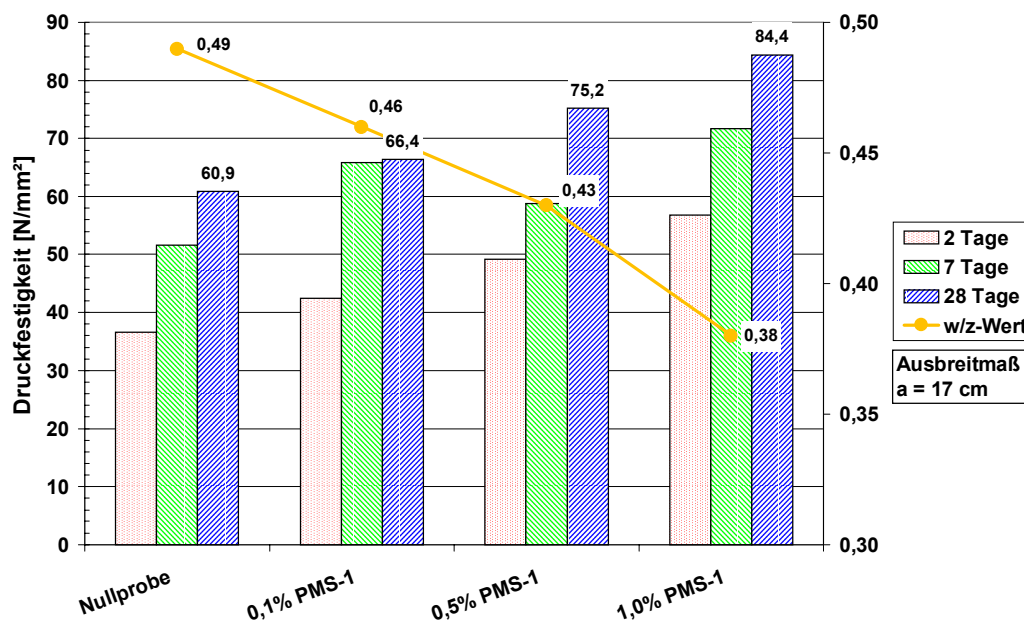


**Abbildung 111:** Änderung der Druckfestigkeiten und des Wasserbedarfs mit zunehmendem Gehalt an PC-1.

Der Vergleich der Druckfestigkeiten nach 28 Tagen zeigt eine deutliche Zunahme der Druckfestigkeit mit steigendem Gehalt an PC-1, so steigt die Druckfestigkeit der mit 0,5 M.-% PC-1 verflüssigten Probe auf ca. 150% der Nullprobe. Gleichzeitig ist jedoch zu erkennen, dass die Druckfestigkeit der mit 1,0 M.-% PC-1 verflüssigten Probe nicht weiter zunimmt – die maximale Steigerung der Druckfestigkeit durch die Reduzierung des Wasserbedarfs ist somit erreicht. Eine weitere Steigerung der Druckfestigkeit ist nur durch eine weitere Optimierung der Mörtelzusammensetzung, welche die Mörteldichtigkeit erhöht, möglich. Als Möglichkeiten hierzu kämen eventuell eine Optimierung der Sieblinie oder der Zusatz von Füllstoffen, wie Flugasche, in Betracht.

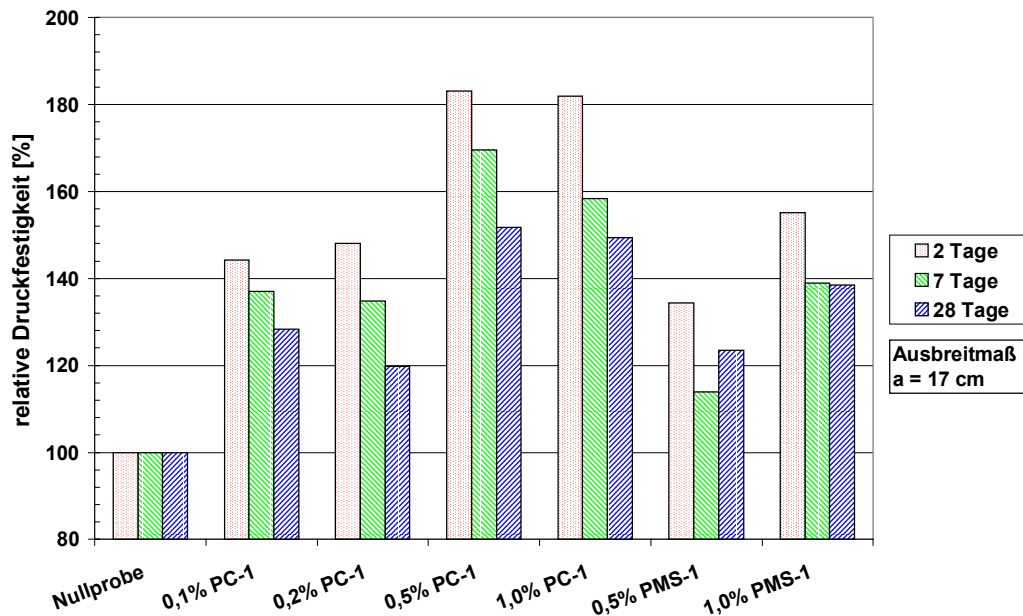
Die mit PMS-1 verflüssigten Zementleime zeigten eine nicht ganz so hohe Reduzierung des Wasserbedarfs, wie er bei PC-1 beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 112). Entsprechend fällt die Steigerung der Druckfestigkeit deutlich geringer aus, der

Zusammenhang zwischen Wasser/Zement-Wert und Druckfestigkeit besteht jedoch weiterhin.



**Abbildung 112:** Änderung der Druckfestigkeiten und des Wasserbedarfs mit zunehmendem Gehalt an PMS-1.

Bei Normierung auf die Druckfestigkeiten der Nullprobe nach 2, 7 und 28 Tagen und dem Vergleich die relativen Druckfestigkeiten der verflüssigten Frischmörtel fällt auf, dass die Frühfestigkeit nach 2 und 7 Tagen etwas stärker erhöht wird als die Festigkeit nach 28 Tagen (siehe Abbildung 113). Diese Tendenz ist bei PC-1 besonders deutlich, durch PMS-1 werden die Festigkeiten weniger gesteigert, die Frühfestigkeiten sind lediglich bei 0,5 und 1,0 M.-% deutlich erhöht.



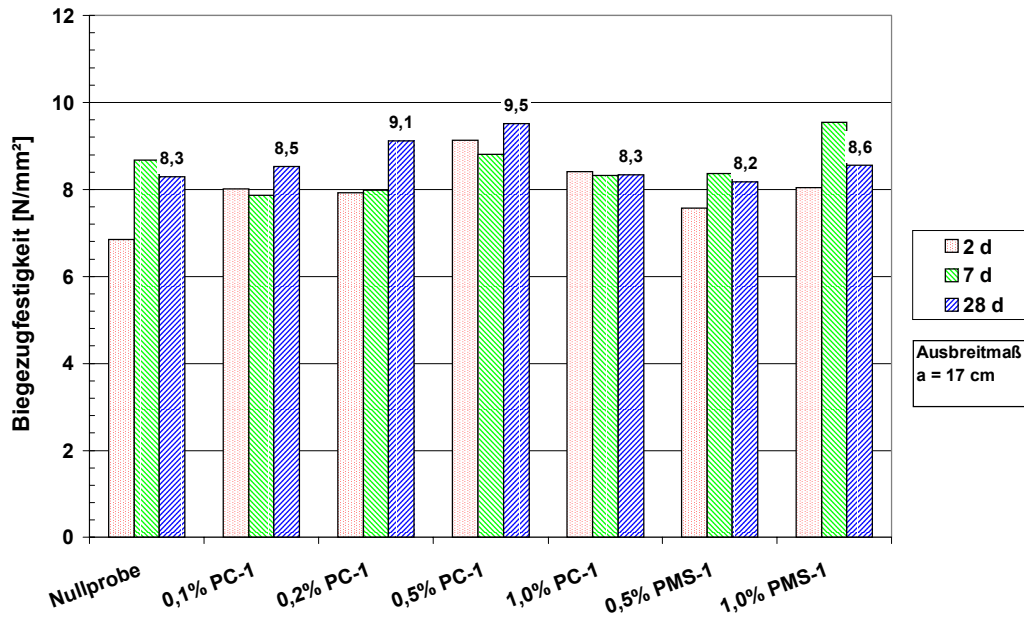
**Abbildung 113:** Relative Druckfestigkeiten der verflüssigten Festmörtel im Vergleich zur Nullprobe.

### 6.5.1.2 Änderung der Biegezugfestigkeit

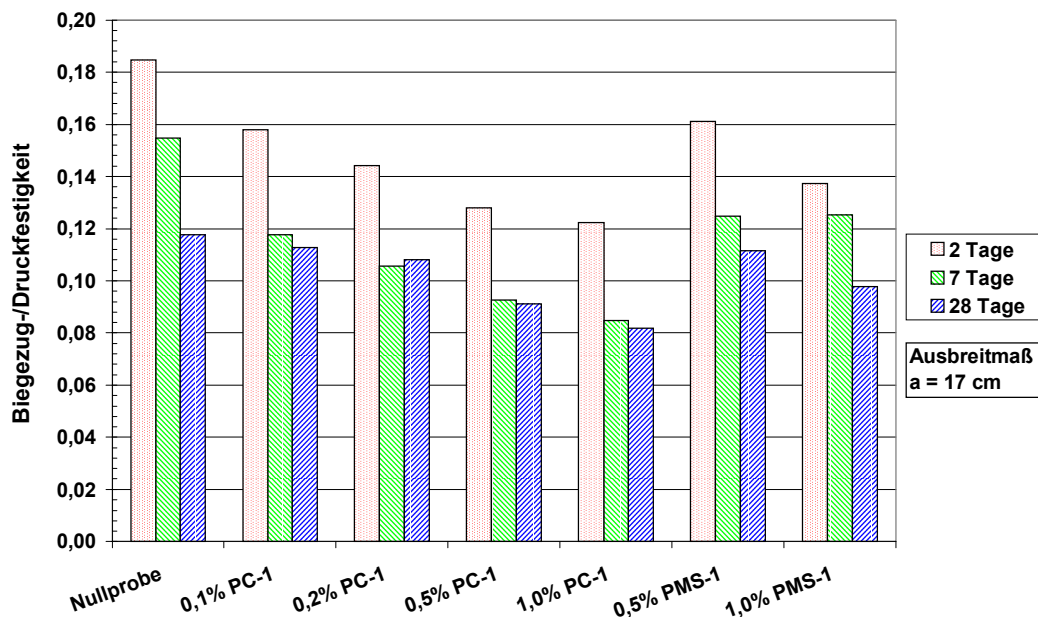
Neben der Druckfestigkeit ist die Biegezugfestigkeit ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Mörtelfestigkeit. Wegen der geringen Elastizität von Mörtel und Beton ist sie eine für viele Anwendungen kritische Größe. Im Stahlbetonbau wird die mangelhafte Zugfestigkeit von Beton daher durch den Einbau von Stahlbewehrung kompensiert.

Im Unterschied zur Druckfestigkeit wird die Biegezugfestigkeit durch die Zusatzmittel nur unwesentlich beeinflusst. Die Biegezugfestigkeit der meisten Proben liegt - im Rahmen der Messgenauigkeit - auf dem Niveau der Nullprobe (siehe Abbildung 114). Lediglich die mit PC-1 verflüssigten Mörtel zeigen eine Steigerung der Biegezugfestigkeit um bis zu 14% nach 28 Tagen. Bei PC-1 fällt auf, dass die Biegezugfestigkeit der mit 1,0 M.-% PC-1 verflüssigten Probe im Vergleich zur mit 0,5 M.-% PC-1 verflüssigten Probe stark abfällt. Ursache hierfür ist, wie bei der Druckfestigkeit, eine zu gering bemessene Menge an Entschäumer. Die Biegezugfestigkeit reagiert dabei, wie allgemein bekannt, weitaus empfindlicher auf eine Zunahme des Kapillarporengehalts als die Druckfestigkeit.





**Abbildung 114:** Biegezugfestigkeiten der verflüssigten Mörtel mit verschiedenen Fließmittelgehalten im Vergleich zur Nullprobe.



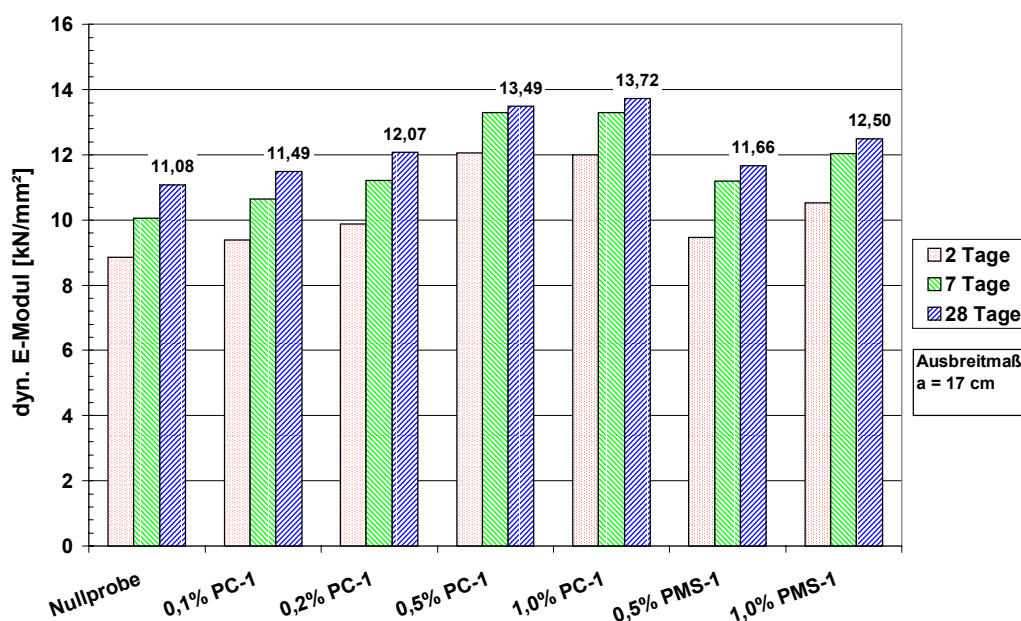
**Abbildung 115:** Verhältnis Biegezug-/Druckfestigkeit für verflüssigte Mörtel.

Bei der Betrachtung des Biegezug-/Druckfestigkeit-Verhältnisses, zeigt sich zum einen eine Abnahme mit zunehmender Hydratationsdauer. Zum anderen senken die Fließmittel das Verhältnis Biegezug-/Druckfestigkeit mit zunehmender Zugabemenge um bis zu 30%.

Beides lässt sich mit der zunehmenden Sprödigkeit der Mörtel (vergl. 6.5.1.3) erklären, die sich stärker auf die Biegezugfestigkeit als auf die Druckfestigkeit auswirkt.

### 6.5.1.3 Änderung des Elastizitätsmoduls

Der dynamisch Elastizitätsmodul ist ein Maß für die Sprödigkeit der Proben, er korreliert daher in der Regel mit der Druckfestigkeit. Keines der Fließmittel beeinflusst den E-Modul in einer Weise, die über die Steigerung der Druckfestigkeit hinaus geht. Es kommt jedoch trotzdem zu einer deutlichen Steigerung des Elastizitätsmoduls und damit zu einer Zunahme der Sprödigkeit, die sich wie bereits erwähnt besonders auf die Biegezugfestigkeit auswirkt.



**Abbildung 116:** Entwicklung des dynamischen Elastizitätsmoduls für die verschiedenen Mörtelmischungen.

Es zeigt sich hiermit, dass die Fließmittel durch die Reduzierung des Wasserbedarfs zwar in der Lage sind die Druckfestigkeit der Mörtel erheblich zu steigern, dass jedoch der weitaus kritischere Parameter der Mörtelfestigkeit – die Biegezugfestigkeit – nur verhältnismäßig gering gesteigert wird.

Dies führt, zusammen mit der Steigerung des Elastizitätsmoduls, zu einem kritischen Verhalten hochfester Mörtel. Bei der Bestimmung der Druckfestigkeit konnte unter anderem beobachtet werden, dass besonders die hochfesten Mörtel zum plötzlichen Versagen bei zunehmender Druckbelastung neigen. Das heißt, bis zum endgültigen

Versagen der Struktur zeigen sich keinerlei Warnhinweise wie Risse oder ähnliches, die Proben versagen schlagartig.

### **6.5.2 Einfluss des Luftporengehaltes**

In Kapitel 6.1.7 wurde der Einfluss des Luftporengehaltes auf die Viskosität und das Ausbreitmaß der Frischmörtel untersucht. Da der Luftporengehalt neben der Rheologie auch die Festmörteleigenschaften entscheidend beeinflusst, wurden aus den dort untersuchten Mörtelmischungen Probekörper hergestellt und auf ihre technologischen Eigenschaften geprüft.

Der Luftporengehalt der Frischmörtel wurde, wie beschrieben, durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen eines Entschäumers variiert. Die übrigen Parameter der Mörtelmischung blieben unverändert.

Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Zusatzmittel PC-1 und DP-1, da nur diese beiden nennenswerte Mengen an Luftporen in den Frischmörtel eintragen. Das sonst zum Vergleich verwendete PMS-1 ist bereits entschäumt und somit zur Untersuchung des Luftporengehaltes ungeeignet.

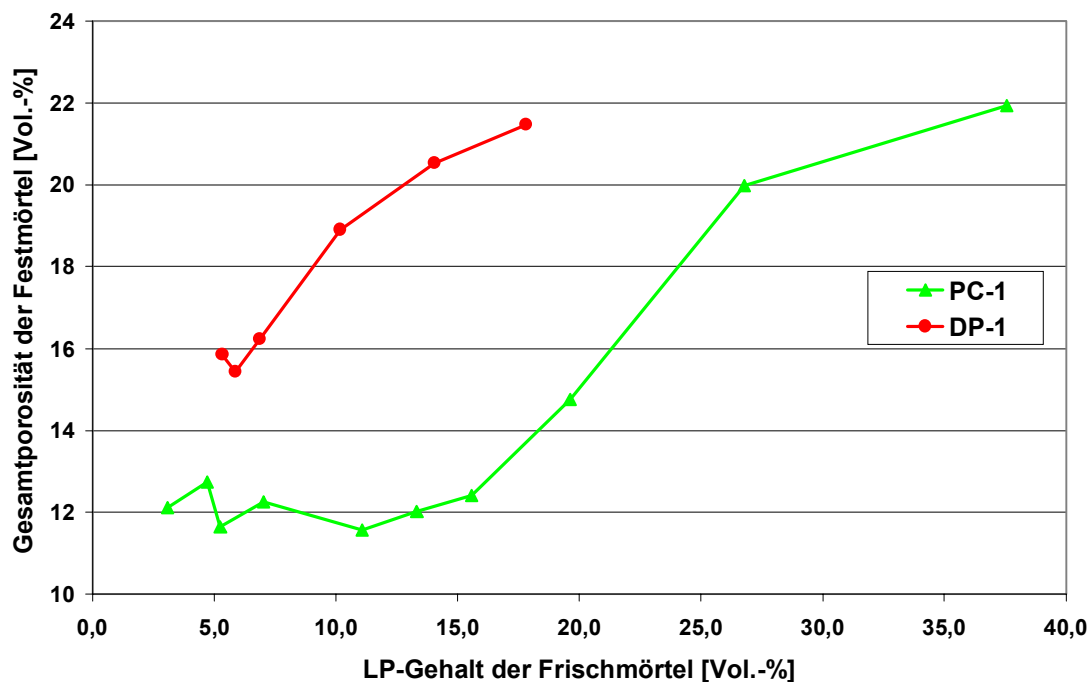
#### **6.5.2.1 Änderung der Porosität der Festmörtel**

Die Festmörteleigenschaften werden stark durch die Porenstruktur des Festmörtels beeinflusst, der Luftporengehalt der Frischmörtel steht mit ihnen nur mittelbar in Zusammenhang. Durch die weitergehende Probenvorbereitung bei der Herstellung der Prüfkörper wird der Luftporengehalt der Frischmörtel gesenkt und im Verlauf der Hydratation werden kleinere Poren mit Hydratationsprodukten gefüllt bzw. größere Poren verkleinert (teilweise gefüllt). Daneben entstehen durch die Hydratation Gelporen und beim Trocknen der Proben Kapillarporen durch das Entweichen von überschüssigem Wasser. Je mehr Luftporen der Frischmörtel jedoch enthält, desto größer wird auch ihr Anteil im Festmörtel sein.

Die Hg-Druckporosimetrie erfasst den Luftporengehalt nicht richtig, da sie die im Mörtel befindlichen Luftporen zum Teil erst dann erfasst, wenn das Quecksilber durch feinere Poren in die Luftporen dringt. Dies führt zu einem zu hohen Kapillarporengehalt und gleichzeitig zu einem zu niedrigem Luftporengehalt. Dieser Fehler ist gerade bei hohen Luftporengehalten sehr hoch und kann dazu führen, dass weniger als die Hälfte der Luftporen als solche erfasst werden. Aus diesem Grund ist der direkte Vergleich mit dem

Luftporengehalt der Frischmörtel nicht möglich. Die einzige Möglichkeit besteht in dem Vergleich des Luftporengehalts der Frischmörtel mit der Gesamtporosität der Festmörtel, da sich die Gesamtporosität hauptsächlich aus dem Luftporen- und dem Kapillarporengehalt ergibt.

Der Zusammenhang zwischen dem Luftporengehalt der Frischmörtel (gemessen mit dem Luftporentopf) und der Gesamtporosität der Festmörtel (gemessen mit Hg-Druck Porosimetrie) ist in Abbildung 117 dargestellt.



**Abbildung 117:** Gesamtporosität der Festmörtel in Abhängigkeit vom Luftporengehalt der Frischmörtel.

In Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Entschäumer ändert sich der Luftporengehalt der Frischmörtel. Der Luftporengehalt des mit 0,5 M.-% PC-1 verflüssigten Frischmörtels liegt ohne Entschäumer mit 38 Vol.-% sehr hoch. Durch den Zusatz von Entschäumer sinkt der Luftporengehalt auf bis zu 3 Vol.-% bei einer Zugabemenge von 10 M.-% Agitan P803 bzgl. des Fließmittels.

DP-1 bringt deutlich weniger Luftporen in den Frischmörtel ein als PC-1, bei einer Zugabemenge von 0,5 M.-% ohne Zugabe von Entschäumer liegt der Luftporengehalt des Frischmörtels bei 18 Vol.-%.

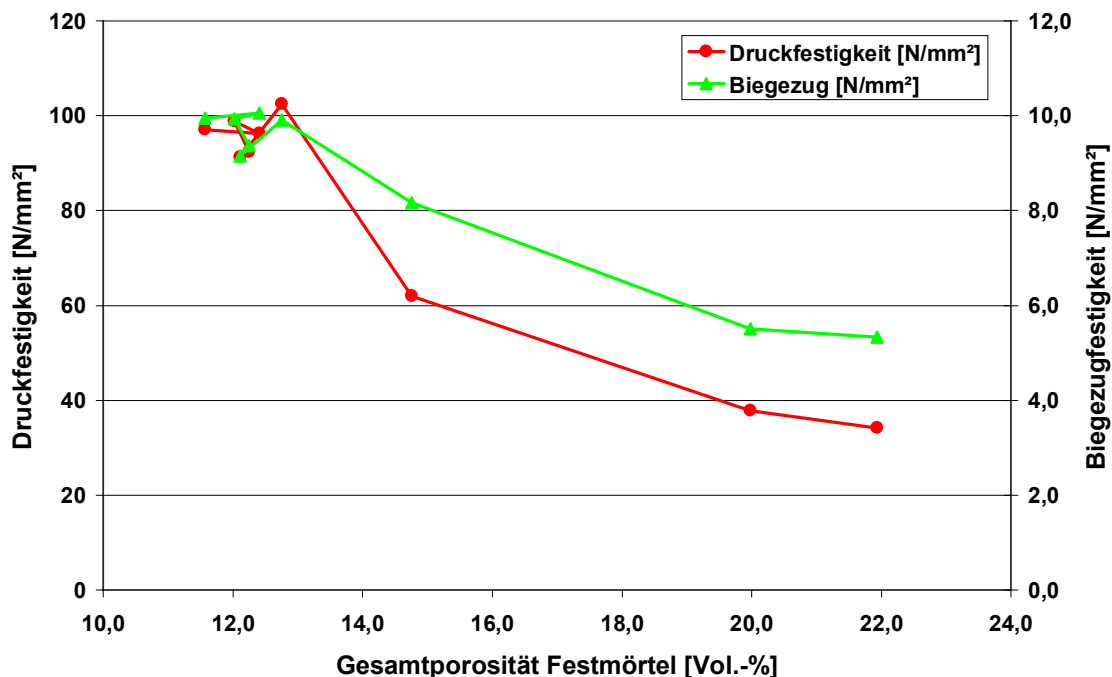
Der Luftporengehalt des Frischmörtels beeinflusst die Porosität des Festmörtels nur indirekt. Durch die Verdichtung des Frischmörtels im Rahmen der Probenvorbereitung

entweichen die Luftporen zum Teil. Im Fall des mit PC-1 verflüssigten Mörtels bleibt die Gesamtporosität der Festmörtel konstant bei ca. 12 Vol.-%. Erst ab einem Luftporengehalt von 10 Vol.-% steigt die Gesamtporosität der Festmörtel an.

Im Fall der mit DP-1 verflüssigten Mörtel nimmt die Gesamtporosität der Festmörtel bereits von Beginn an zu. Dies deutet darauf hin, dass hier während des Verdichtens weniger Luftporen entweichen.

### 6.5.2.2 Änderung der Druck- und Biegezugfestigkeit

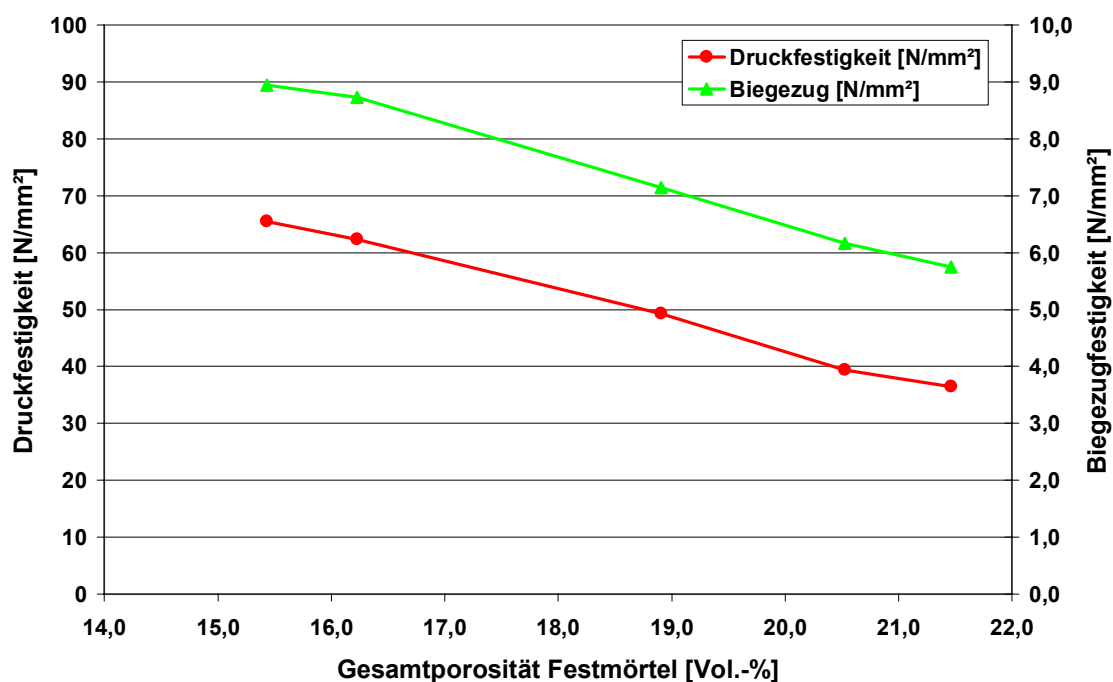
Der Luftporengehalt der Frischmörtel beeinflusst die Festigkeit der Festmörtel hauptsächlich über seinen Einfluss auf Porenstruktur. Wie der vorige Abschnitt gezeigt hat, bleibt die Gesamtporosität bei PC-1 bis zu einem Luftporengehalt des Frischmörtels von 10 Vol.-% (gemessen im Luftporentopf) unverändert, erst ab einem Luftporengehalt des Frischmörtels von 15 Vol.-% kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Gesamtporosität des Festmörtels. Abbildung 118 zeigt den Einfluss der Gesamtporosität auf die Druck- und Biegezugfestigkeit der mit PC-1 verflüssigten Mörteln. Bei niedrigen Luftporengehalt des Frischmörtels liegen die Gesamtporositäten dicht beieinander, die Druckfestigkeit ändert sich dementsprechend kaum. Erst über einer Gesamtporosität von 12,8 Vol.-% verringert sich die Festigkeit signifikant.



**Abbildung 118:** Abhängigkeit der Druck- und Biegezugfestigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel mit PC-1.

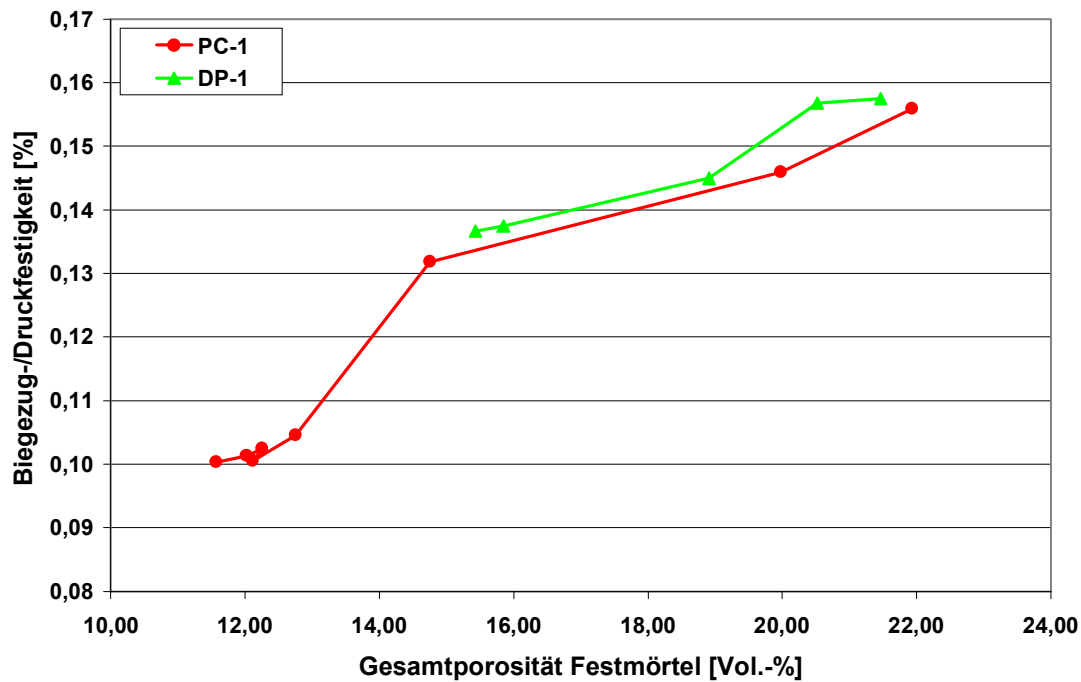
Interessant ist, dass die Druckfestigkeit prozentual stärker betroffen ist als die Biegezugfestigkeit. Allgemein wird angenommen, dass sich Störungen des Gefüges stärker in der Biegezugfestigkeit niederschlagen. Dies trifft aber scheinbar nur auf Störungen mit einer höheren Längsausdehnung (wie Risse) zu und nicht auf räumlich isolierte Poren (wie Luftporen).

Wie im vorigen Kapitel beschrieben nimmt auch die Gesamtporosität der mit DP-1 verflüssigten Mörtel mit steigendem Luftporengehalt der Frischmörtel zu. Die niedrigste Gesamtporosität von den Proben mit DP-1 liegt bei 15,4 Vol.-%, das sind ca. 33% mehr als bei PC-1. Dementsprechend liegt die höchste Druckfestigkeit mit 65,4 N/mm<sup>2</sup> um ca. 36% niedriger als bei PC-1 (102,4 N/mm<sup>2</sup>). Die höhere Gesamtporosität deutet darauf hin, dass die Luftporen beim Verdichten langsamer entweichen. Dieses Problem konnte ebenfalls bei mit DP-1 verflüssigten Bodenausgleichsmassen beobachtet werden.



**Abbildung 119:** Abhängigkeit der Druck- und Biegezugfestigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel mit DP-1.

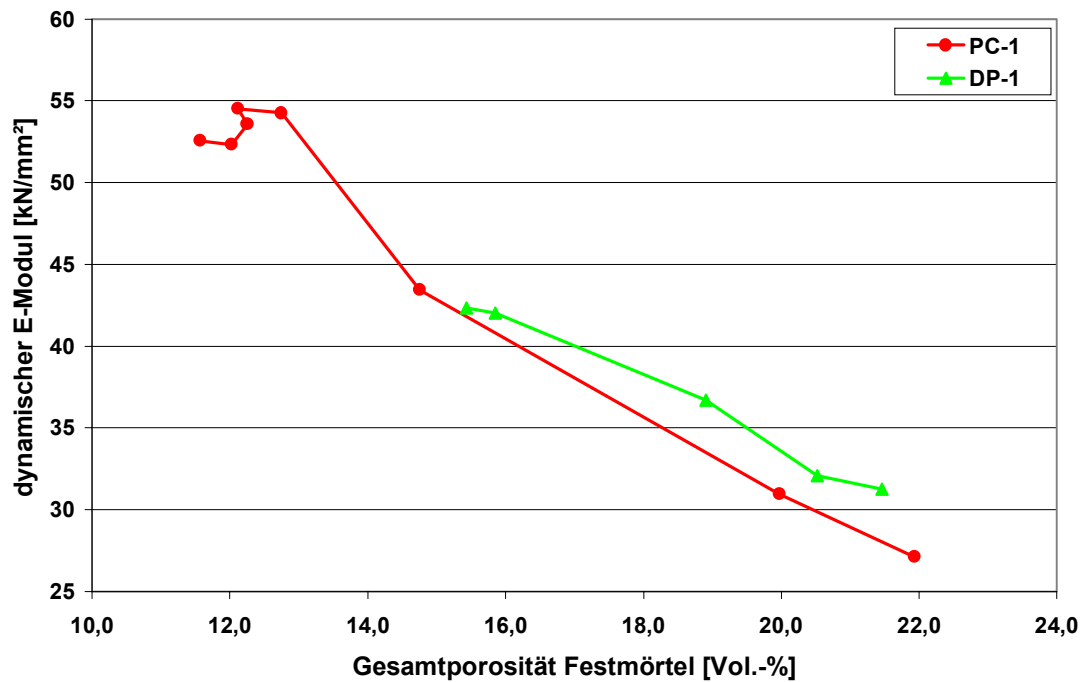
Das Verhältnis zwischen Biegezu- und Druckfestigkeit ist bei höheren Gesamtporositäten für beide Mörtel annähernd gleich (siehe Abbildung 120). Bei niedrigen Gesamtporositäten steigt die Druckfestigkeit der mit PC-1 verflüssigten Mörtel an, während die Biegezugfestigkeit nicht weiter zunimmt. Die Folge sind niedrigere Verhältnisse der Biegezug-/Druckfestigkeit bei PC-1 für niedrige Gesamtporositäten.



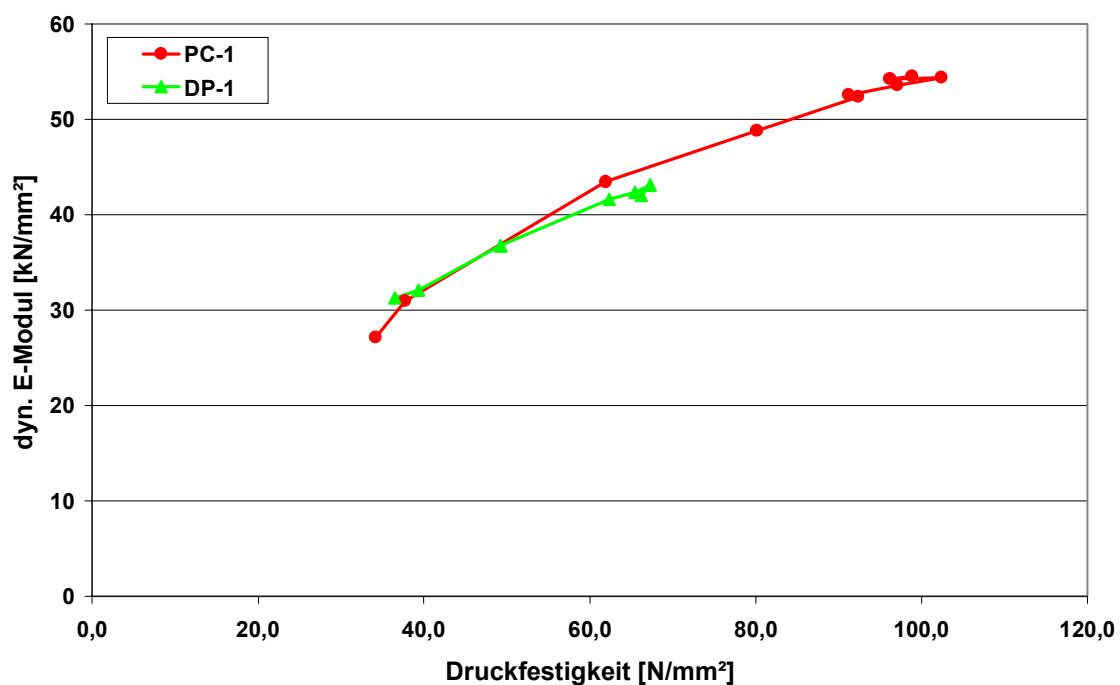
**Abbildung 120:** Verhältnis Biegezug-/Druckfestigkeit für PC-1 und DP-1 in Abhängigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel.

### 6.5.2.3 Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls

Abbildung 121 zeigt die Elastizitätsmoduln der mit PC-1 und DP-1 verflüssigten Mörtel in Abhängigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel. Der dynamische Elastizitätsmodul zeigt einen deutlichen Rückgang mit zunehmender Gesamtporosität der Festmörtel. Beide Proben zeigen bei gleicher Gesamtporosität ähnliche E-Moduln. Bei PC-1 zeigen sich bei niedrigeren Gesamtporositäten deutlich höhere E-Moduln, was mit den Druckfestigkeiten korreliert.



**Abbildung 121:** Elastizitätsmoduli der mit PC-1 und DP-1 verflüssigten Mörtel in Abhängigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel.



**Abbildung 122:** Korrelation zwischen dyn. E-Modul und Druckfestigkeit.

Wie in Abbildung 122 erkennbar ist, korreliert der dynamische Elastizitätsmodul mit der Druckfestigkeit von Mörteln. So zeigen die Mörtel mit höherer Druckfestigkeit höhere E-



Moduln und damit eine höhere Sprödigkeit. Die Zunahme des E-Moduls mit der Druckfestigkeit ist hierbei für die mit DP-1 verflüssigten Mörtel etwas geringer, als für die mit PC-1 verflüssigten Mörtel. Demgegenüber steht jedoch die deutlich höhere erzielbare Druckfestigkeit mit PC-1, so dass die mit PC-1 verflüssigten Mörtel insgesamt eine höher Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Belastung zeigen.

#### **6.5.2.4 Zusammenfassung über den Luftporengehalt**

Ein höherer Luftporengehalt der Frischmörtel wirkt sich nicht unbedingt negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Festmörtel aus. Die Untersuchungen zeigen, dass im Verlauf des Verdichtens ein Teil der Luftporen aus dem Frischmörtel entweicht. Dies trifft besonders auf die mit PC-1 verflüssigten Mörtel zu. Erst bei höheren Luftporengehalten steigt die Gesamtporosität im Festmörtel an und die Festigkeiten verschlechtern sich deutlich. Dieser Effekt kann möglicherweise durch intensiveres Verdichten weiter reduziert werden. Die mit DP-1 verflüssigten Mörtel „Entlüften“ schlechter, so dass schon bei niedrigeren Luftporengehalten die Gesamtporosität ansteigt, mit negativen Auswirkungen auf die Festigkeit.

Bei Gesamtporositäten der Festmörtel von unter 12 Vol.-% kommt es zu keiner deutlichen Abnahme der Festigkeiten. In Anbetracht des positiven Einflusses den Luftporen sowohl auf die Verarbeitungseigenschaften als auch auf hier nicht näher untersuchten Festmörteleigenschaften - wie Frost-Tau-Wechsel Widerstand – haben, sollte der Luftporengehalt der Frischmörtel nicht zu weit reduziert werden. Eine Ausnahme bilden Baustoffe bei denen keine weitere Verdichtung stattfindet, wie z. B. Selbstverdichtende Betone.

Jedoch darf der Luftporengehalt der Festmörtel keinesfalls zu hoch liegen, da schon bei einer Gesamtporosität von ca. 15 Vol.-% die Druckfestigkeit der Mörtel (am Beispiel von PC-1) um 40% (im Vergleich zu einer Gesamtporosität von 12 Vol.-%) überraschend stark abnimmt. Die Biegezugfestigkeit wird entgegen der Erwartung durch den Luftporengehalt geringer reduziert als die Druckfestigkeit, ihre Abnahme beträgt jedoch immer noch 20% bei einer Gesamtporosität von 15 Vol.-%.

## 7 Ergebnisse – Teil II: Fertige Formulierungen

In der Entwicklung von Baustoffen für spezielle Einsatzgebiete besteht ein großer Bedarf an objektiven Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung rheologischer Eigenschaften. Neben der Untersuchung des Einflusses von Fließmitteln und der Zusammensetzung auf die Rheologie von Modellsystemen ist daher die Entwicklung rheologischer Untersuchungsmethoden für solche Baustoffsysteme ein weiterer wichtiger Teil dieser Arbeit. Da die Rheologie prinzipiell die Reaktion auf von Außen einwirkenden Kräfte darstellt und somit die Ergebnisse rheologischer Messungen unweigerlich mit den Bedingungen der Messung verknüpft sind, müssen sich die Untersuchungsmethoden eng an die in der Praxis auftretenden Scherraten und Schubspannungen halten. Eine universelle Untersuchungsmethode zur Bestimmung eines rheologischen „Fingerabdrucks“ gibt es daher nicht.

Als Objekte der Untersuchungen wurden zwei Gruppen pastöser Baustoffe gewählt, die sich in den an sie gestellten rheologischen Anforderungen extrem unterscheiden. Zum einen sollte ein Verfahren entwickelt werden um die Fließgrenze von Fliesenklebern reproduzierbar zu bestimmen und das Abrutschen von Wandfliesen mit rheometrischen Mitteln vorherzusagen. Zum Anderen sollte ein Verfahren entwickelt werden, um die „offene Zeit“ von selbstverlaufenden Bodenausgleichsmassen zu bestimmen und um das Ansteifungsverhalten solcher Massen zu beobachten.

### 7.1 Die Fließgrenze von Fliesenklebern

Bei Fliesenklebern kommt es aus rheologischer Sicht zum einen auf eine gute Verarbeitbarkeit an, d. h. eine geringe Viskosität bei höheren Scherraten um das Mischen der Fliesenkleber zu erleichtern. Zum anderen sollte die Fließgrenze genügend hoch sein um ein Abrutschen von Wandfliesen nach der Applikation zu vermeiden.

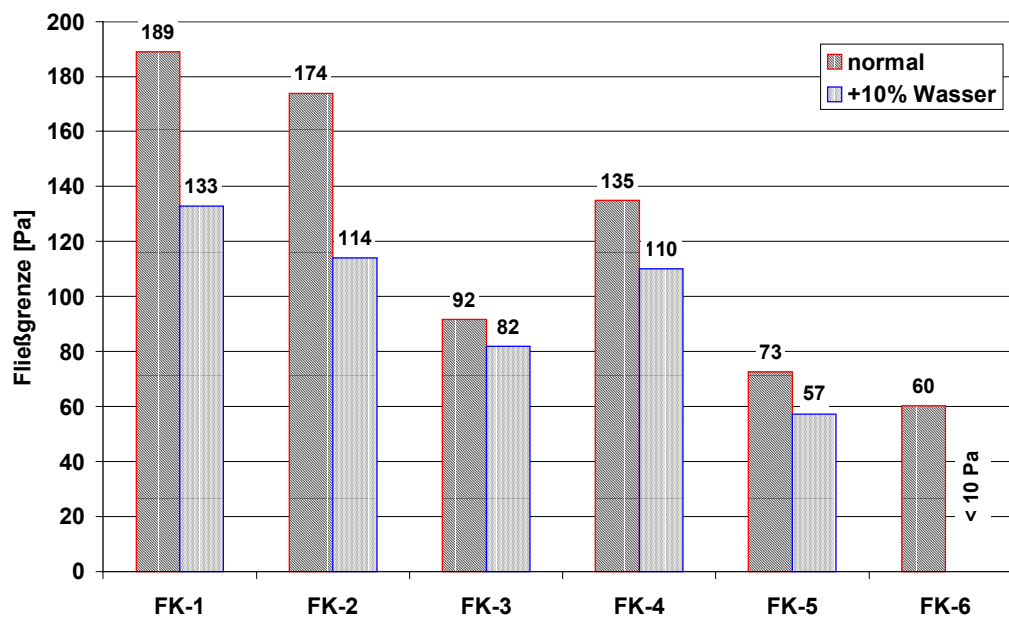
Die Fließgrenze ist dabei laut Definition die Schubspannung, bei welcher eine Probe zu fließen beginnt, das heißt die Schubspannung bei der das Messgerät zuerst eine Bewegung detektiert. Daraus folgt, dass Fließgrenzen am besten mit einer schubspannungsgesteuerten Messung (CSS = Controlled Shear Stress), also unter langsamer Erhöhung der Schubspannung, bestimmt werden können. Zur Bestimmung der Fließgrenze wurde das in Kapitel 5.6.2 erläuterte Verfahren verwendet.

Ziel dieses Arbeitsabschnitts war die Prüfung der Relevanz rheometrisch bestimmter Fließgrenzen für das Abrutschverhalten von Fliesenklebern. Hierzu wurde die Fließgrenze verschiedener Fliesenkleber im Rheometer bestimmt und parallel hierzu das Abrutschen gemessen. Die Fließgrenzen wurden dabei über den Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen bestimmt. Das Abrutschen der Wandfliesen wurde nach EN 1308 [34] bestimmt.

Die Untersuchungen wurden an mehreren handelsüblichen Fliesenklebern durchgeführt. Da bei Verwendung handelsüblichen Fliesenkleber normalerweise kein Abrutschen der Wandfliesen auftritt, wurde der Wassergehalt dieser Rezepturen schrittweise erhöht bis ein deutliches Abrutschen zu beobachten war.

### 7.1.1 Die Fließgrenzen der verschiedenen Fliesenkleber

Die Fließgrenzen der verschiedenen Fliesenkleber zeigen schon bei den von den Herstellern empfohlenen Wassergehalten deutliche Unterschiede (siehe Abbildung 123).



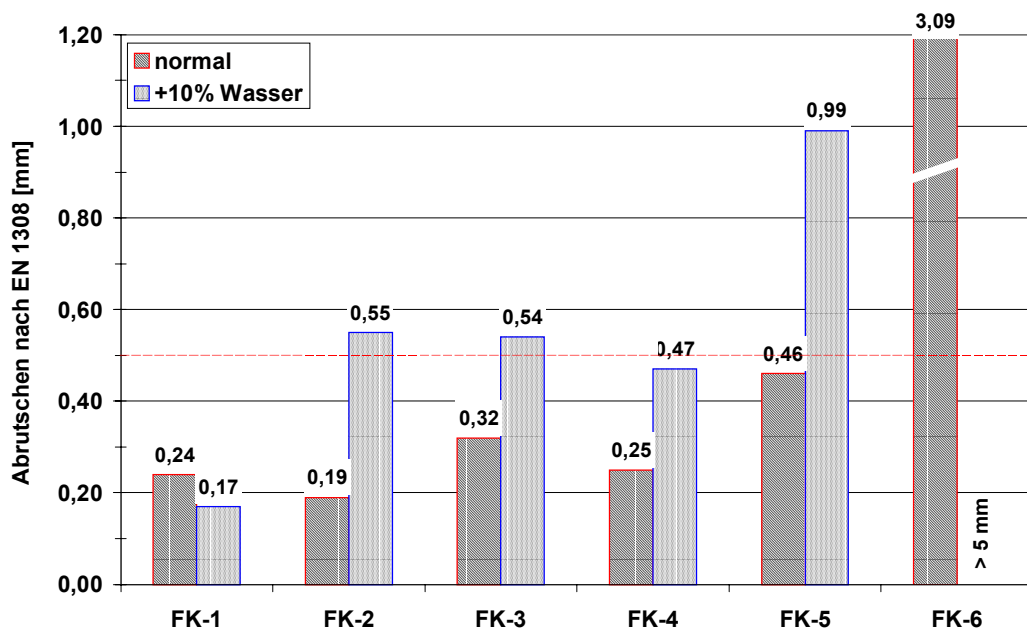
**Abbildung 123:** Fließgrenzen der verschiedenen Fliesenkleber, mit den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalt und 10% mehr Wasser.

Neben den Unterschieden zwischen den einzelnen Herstellern zeigt sich, dass die flexibilisierten Fliesenkleber niedrigere Fließgrenzen als ähnliche Rezepturen ohne Flexibilisierung aufweisen. Auf eine Erhöhung des Wassergehalts um 10% über den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalt reagieren alle Fliesenkleber mit einem mehr oder

weniger starken Rückgang der Fließgrenze. Der flexibilisierte Fliesenkleber FK-6 war nach der Erhöhung des Wassergehalts nicht mehr messbar.

### 7.1.2 Abrutschverhalten von Wandfliesen

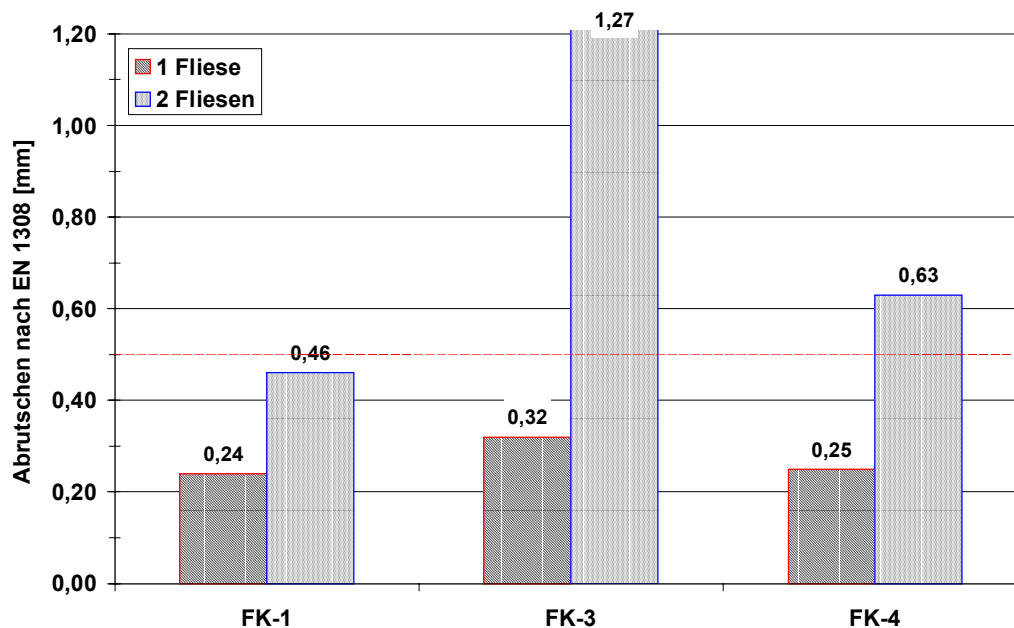
Das Abrutschen der Wandfliesen wurde in Anlehnung an EN 1308 [34] bestimmt. Auch beim Abrutschmaß zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Fliesenklebern (siehe Abbildung 124). Auf eine Überdosierung des Zugabewassers reagieren die verschiedenen Fliesenkleber sehr unterschiedlich. Während FK-1 nahezu keine Reaktion auf eine leichte Überdosierung zeigt, steigt das Abrutschmaß der übrigen Fliesenkleber deutlich an. Die flexibilisierten Fliesenkleber zeigen auch hier höhere Abrutschmaße, wobei FK-6 sehr stark nachgibt.



**Abbildung 124:** Abrutschen der verschiedenen Fliesenkleber mit den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalten und 10% mehr Wasser.

Zusätzlich zum normalen Abrutschen wurde von einigen Fliesenklebern auch das Abrutschen unter erhöhter Scherbelastung gemessen. Hierzu wurden zunächst zwei Fliesen aufeinander geklebt, so dass sich das doppelte Gewicht ergab. Unter dieser erhöhten Belastung zeigten alle Fliesenkleber ein deutlich stärkeres Abrutschen der Wandfliesen. Auch hier zeigten sich deutliche Unterschiede zu den flexibilisierten Fliesenklebern (siehe Abbildung 125). Während die beiden gewöhnlichen Fliesenkleber ein zwar erhöhtes aber

dennoch akzeptables Abrutschen zeigen, rutscht die Wandfliese bei Verwendung des flexibilisierten Fliesenklebers stark ab und liegt weit über der Norm.



**Abbildung 125:** Abrutschen von Wandfliesen bei normaler und erhöhter Scherbelastung.

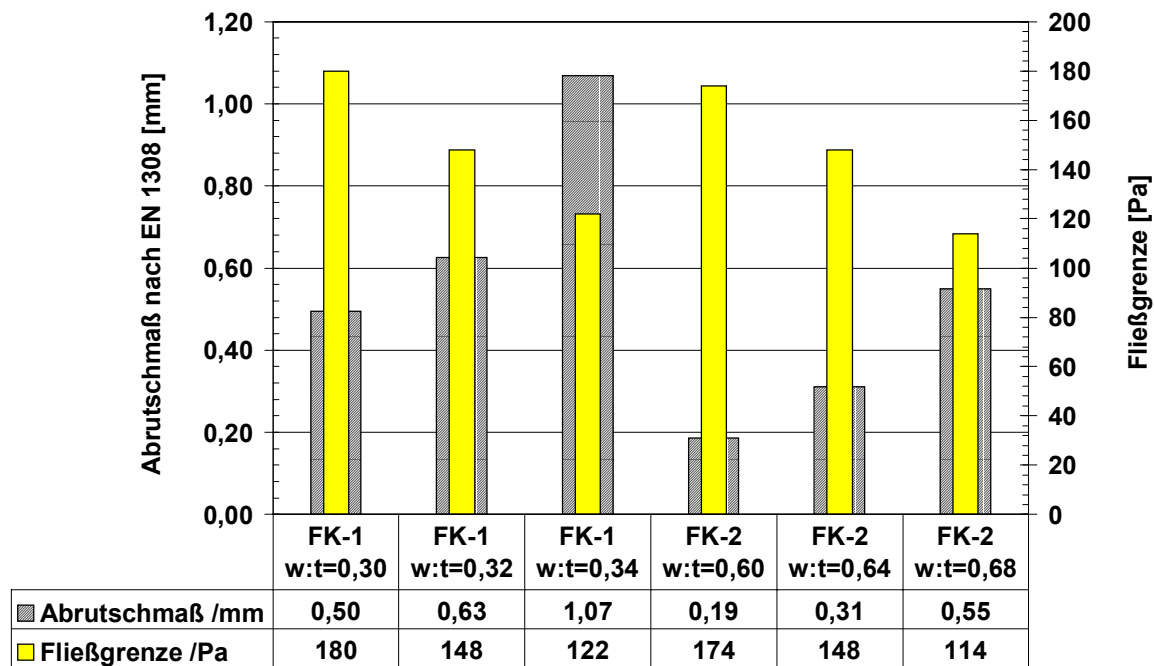
### 7.1.3 Vergleich der Fließgrenze mit dem Abrutschmaß

Neben dem Nachweis der Reproduzierbarkeit ist vor dem Einsatz des rheometrischen Verfahrens noch ein Vergleich mit einem Referenzverfahren durchzuführen. Dazu wurde von zwei handelsüblichen Fliesenklebern (FK-1 u. FK-2) die Fließgrenzen und das Abrutschmaß bei verschiedenen Wassergehalten bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 126 zu sehen. Der Vergleich zeigt, dass die Fliesenkleber bei gleicher Überdosierung (in %) ähnliche Fließgrenzen aufweisen. Innerhalb einer Rezeptur nimmt das Abrutschmaß mit zunehmender Fließgrenze zu. Der Vergleich der beiden Rezepturen zeigt jedoch, dass die beiden Fliesenkleber trotz gleicher Fließgrenze unterschiedliche Abrutschmaße zeigen. Es kann daher nicht allein aus der Fließgrenze auf das Abrutschverhalten von Wandfliesen geschlossen werden.

Eine weitere Überlegung schließt die Verwendung der so bestimmten Fließgrenzen zur Vorhersage des Abrutschens prinzipiell aus: Der Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen kann für das Abrutschen nicht relevant sein, da sich die Probe schon während der elastischen Deformation in Bewegung befindet, die Fliese also abrutscht. Die Möglichkeit einer elastischen Rückdeformation ist in Bezug auf Wandfliesen

irrelevant, da die Belastung bis zur Aushärtung des Fliesenklebers nicht zurückgenommen wird.

Aus dieser Überlegung heraus und in Hinblick auf die Schwierigkeiten bei den anderen Methoden zur Bestimmung der Fließgrenze wurde eine Methode entwickelt das Abrutschen der Wandfliesen zu simulieren.



**Abbildung 126:** Vergleich zwischen Abrutschmaß und Fließgrenze für zwei Fliesenkleber mit verschiedenen Wassergehalten.

#### 7.1.4 Simulation des Abrutschens

Um das Abrutschen zu simulieren wurden zunächst die Masse und Fläche der Wandfliesen bestimmt und so die auftretende Schubspannung abgeschätzt.

Bei den verwendeten Fliesen handelte es sich um 10x10 cm<sup>2</sup> große Stücke mit einer Masse von ca. 130 g, damit ergibt sich die resultierende Gewichtskraft der Fliese wie folgt:

$$F = m \cdot g \quad (33.)$$

mit: F - Gewichtskraft der Fliese [N]

m – Masse [kg]

g - Erdbeschleunigung [9,81 m/s<sup>2</sup>]

Die resultierende Schubspannung ist der Quotient aus Kraft und Fläche:

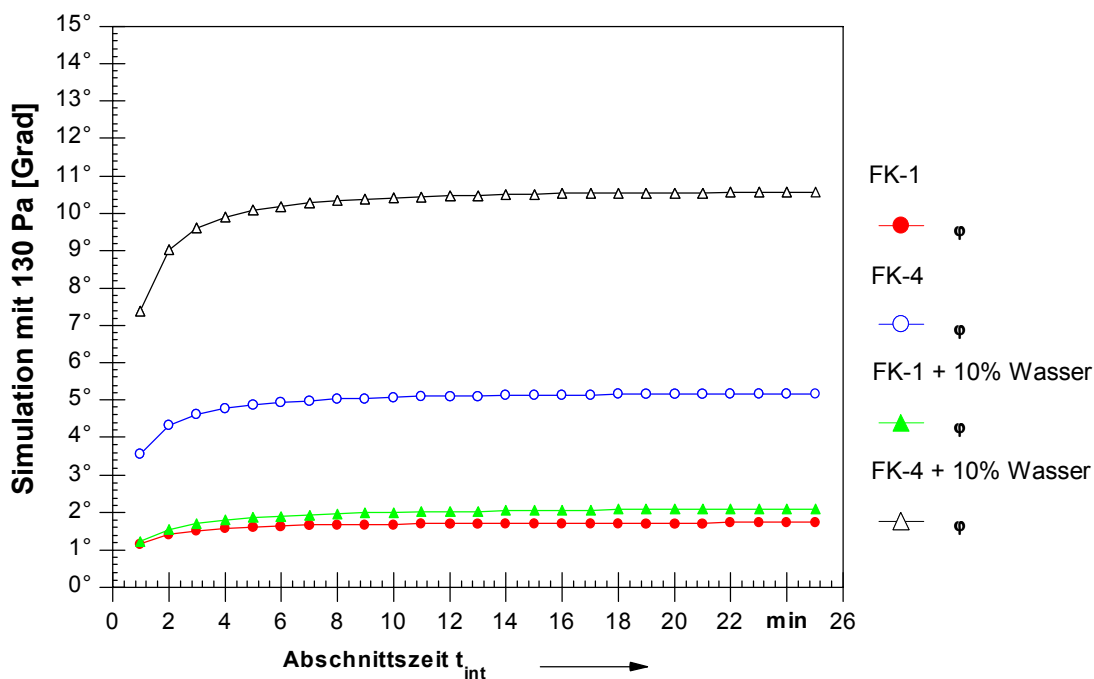
$$\tau = \frac{F}{A} \quad (34.)$$

mit:  $\tau$  - resultierende Schubspannung [Pa]

F - Gewichtskraft der Fliese [N]

A - Fläche der Fliese [m<sup>2</sup>]

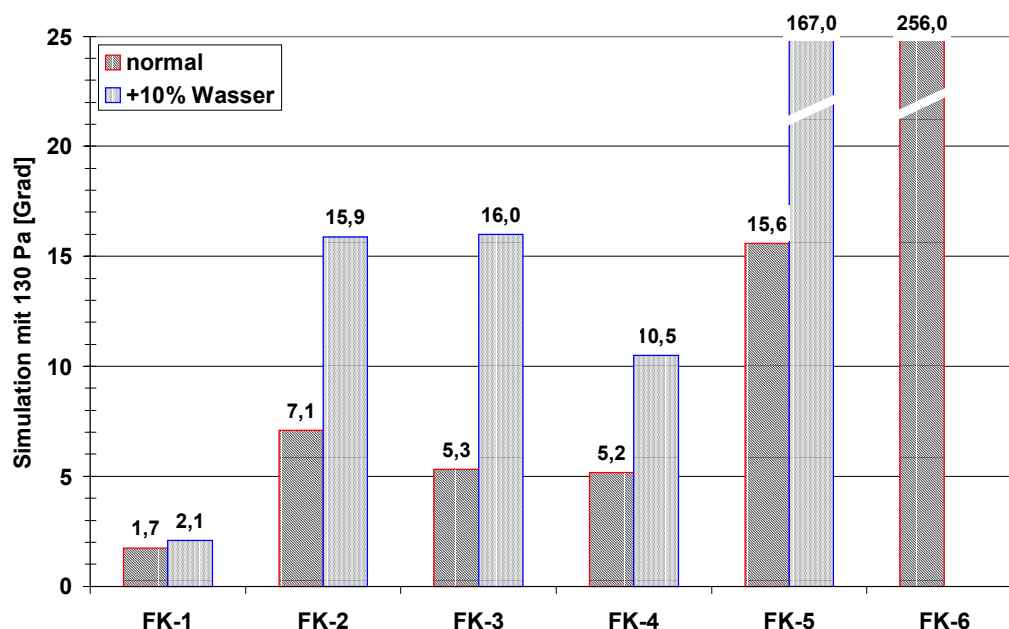
Damit ergibt sich eine anzunehmende Schubspannung von 130 Pa für eine einzelne Fliese. Anschließend wurde im Kugelmeßsystem ein schubspannungsgesteuerter Versuch mit konstanter Schubspannung durchgeführt und der resultierende Deformationswinkel und die Schergeschwindigkeit über die Zeit beobachtet. Das Ergebnis ist eine Deformationskurve, die den Ablauf des Abrutschens einer Fliese beschreibt. Dabei gibt der Deformationswinkel den bereits zurückgelegten Wege wieder und die Schergeschwindigkeit beschreibt die momentane Geschwindigkeit der Fliese. Wie in Abbildung 127 deutlich zu erkennen ist, beginnen die Fliesen zunächst recht schnell zu rutschen und werden mit zunehmendem Ansteifen des Fliesenklebers langsamer.



**Abbildung 127:** Simulation des Abrutschens von Wandfliesen im Rheometer. Das Ergebnis ist eine Deformationskurve, die den zurückgelegten Weg der Wandfliesen widerspiegelt.

Dabei gibt es deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Fliesenklebern. Der FK-4 reagiert deutlich auf eine Überdosierung des Zugabewassers, während eine Überdosierung um 10% das Abrutschverhalten von FK-1 kaum verschlechtert. Dies gibt - im Gegensatz zur Fließgrenze - das Verhalten der Fliesenkleber im Abrutschversuch nach EN 1308 [34] wieder (vgl. Abbildung 126). Die Methode ist zudem extrem empfindlich wie an den stark unterschiedlichen Deformationswinkel zu erkennen ist.

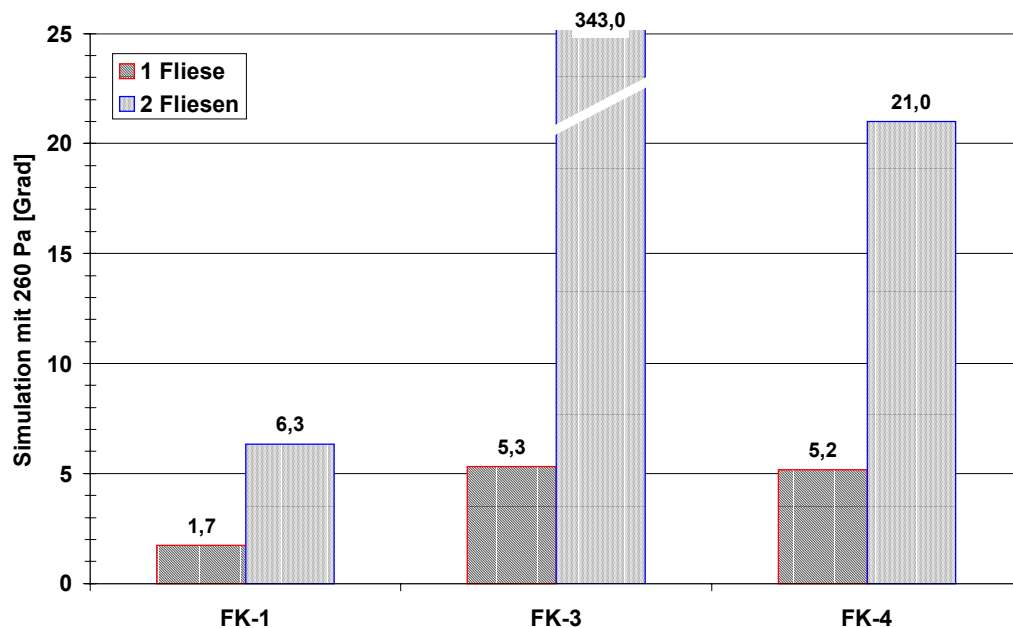
Abbildung 128 zeigt die Ergebnisse der Simulation des Abrutschens. Zur Auswertung wurde der Deformationswinkel nach einer Zeit von 20 min gewählt, da dies der Zeitspanne im Abrutschversuch nach EN 1308 [34] entspricht. Ebenso wie bei den Fließgrenzen und dem Abrutschen zeigen sich hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Fliesenklebern. Die flexibilisierten Fliesenkleber zeigen leicht bzw. stark erhöhte Deformationswinkel gegenüber den normalen Fliesenklebern. Besonders das Verhältnis zwischen FK-3 und FK-4 bzw. FK-5 und FK-6 entspricht dem bereits bei der Messung des Abrutschmaßes beobachteten. Die Überdosierung des Zugabewassers verändert die Ergebnisse der Simulation ähnlich wie die Bestimmung des Abrutschmaßes. Während die Deformationskurve von FK-1 kaum beeinflusst wird, erhöht sich die Deformation der übrigen Fliesenkleber – besonders von FK-6 – deutlich.



**Abbildung 128:** Deformationswinkel der verschiedenen Fliesenkleber mit den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalten und 10% mehr Wasser.



Zum Vergleich mit dem Abrutschen unter erhöhter Scherbelastung wurde eine Simulation des Abrutschens mit doppelter Schubspannung durchgeführt. Die so einwirkende Schubspannung entspricht annähernd der Gewichtskraft zweier aufeinander geklebter Fliesen (vergl. 7.1.2). Wie auch das Abrutschmaß nimmt der Deformationswinkel bei erhöhter Scherbelastung unterschiedlich stark zu. Während sich die Deformation von FK-1 nur gering erhöht, zeigen die beiden anderen Fliesenklebern eine drastische Zunahme des Deformationswinkels. Die Fliesenkleber verhalten sich dabei in etwa wie es beim Abrutschen beobachtet wurde.

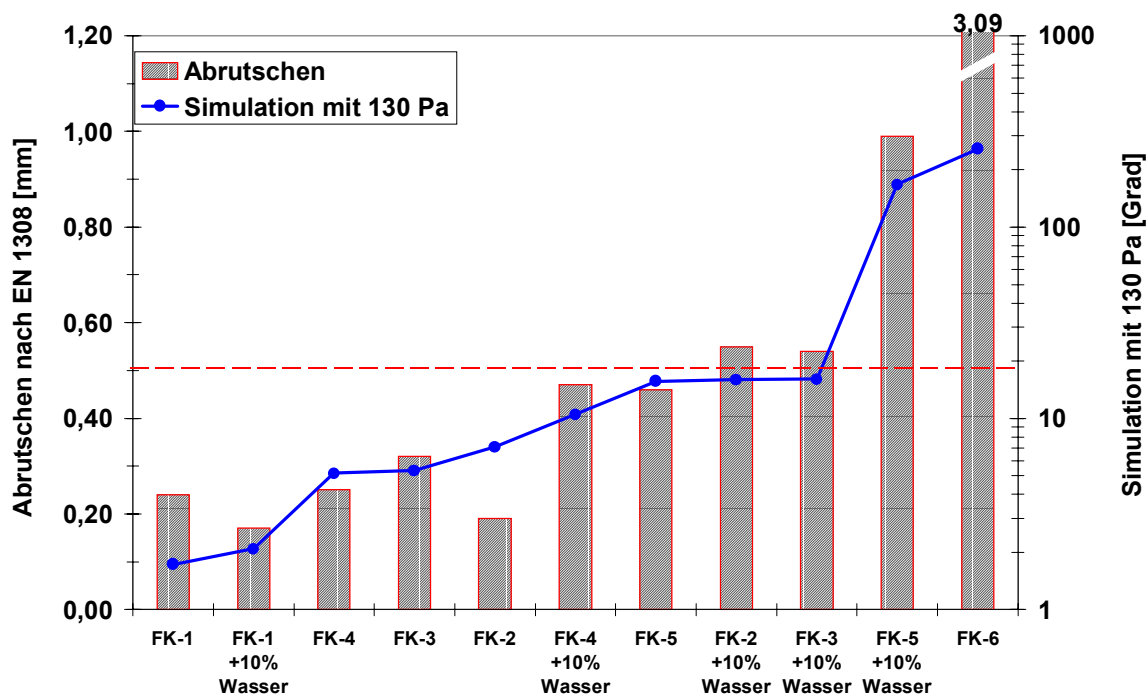


**Abbildung 129:** Ergebnisse der Simulation des Abrutschens bei normaler und erhöhter Scherbelastung.

### 7.1.5 Vergleich des Deformationswinkels mit dem Abrutschmaß

Abbildung 130 zeigt den Vergleich der Simulation des Abrutschens mit dem Abrutschversuch nach EN 1308 [34]. Im Gegensatz zur Fließgrenze gibt die Simulation des Abrutschens das Verhalten der Fliesenkleber beim Abrutschversuch nach EN 1308 [34] gut wieder. Ein Deformationswinkel von ca.  $15^\circ$  entspricht dabei dem in der Norm geforderten maximalen Abrutschen von 0,5 mm. Aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Abrutschmaßes kommt es jedoch zu leichten Schwankungen im Grenzbereich. Es lässt sich jedoch mit Sicherheit sagen, dass ein Deformationswinkel unter  $12^\circ$  zu keinem nennenswerten Abrutschen der Wandfliesen führt. Bei Deformationswinkeln von ca.  $15^\circ$

ergibt sich ein Abrutschmaß von ca. 0,5 mm, ergibt die Simulation höhere Deformationswinkel rutscht die Fliese deutlich ab.



**Abbildung 130:** Vergleich des Abrutschmaßes nach EN 1308 [34] mit dem aus der Simulation erhaltenen Deformationswinkel.

### 7.1.6 Fazit

Abschließend kann gesagt werden, dass die Fließgrenze für das Abrutschen eine untergeordnete Rolle spielt, da sich der Fliesenkleber ruhig bewegen darf wenn diese Bewegung genügend langsam ist (0,5 mm/20 min). Die Definition der Fließgrenze über den Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen ist zumindest für diese Anwendung nicht tauglich. Da die Bestimmung der Fließgrenze über die Erfassung der ersten Bewegung sehr ungenau und geräteabhängig ist, scheint sie ebenfalls nicht tauglich zu sein. Die Simulation des Abrutschens durch das Anlegen einer in der Praxis auftretenden Schubspannung und die Beobachtung des resultierenden Deformationswinkels ist sehr praxisnah und sollte auch bei anderen Proben Ergebnisse liefern, die mit dem Abrutschmaß vergleichbar sind. Zudem ist diese Methode sehr empfindlich und schließt Messfehler, die beim Abrutschmaß eher auftreten, weitgehend aus.

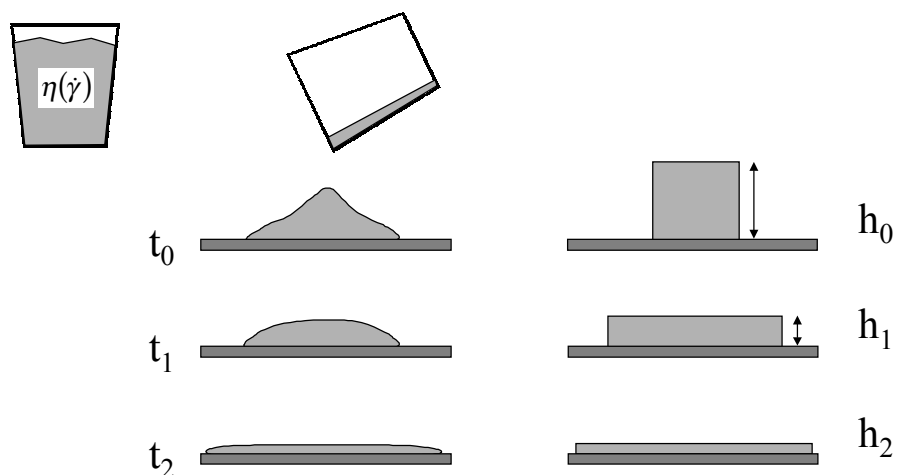
## 7.2 Die „offene Zeit“ selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen

Die „offene Zeit“ selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen beschreibt die Zeitspanne nach dem Anmischen, in der eine Bodenausgleichsmasse noch eine genügend hohe Fließfähigkeit zum Selbstverlauf besitzt. Die „offene Zeit“ wird daher von der Anfangsviskosität und der Geschwindigkeit des Ansteifens bestimmt. Übliche Verfahren zur Beobachtung des Ansteifens konzentrieren sich auf die Zeitspanne zwischen Erstarrungsbeginn und –ende (Vicat). In der frühen Phase des Ansteifens liefern auch neuere Methoden wie Ultraschalluntersuchungen an Mörtelmischungen keine verlässlichen Ergebnisse. Ziel dieses Arbeitsabschnitts war daher die Entwicklung eines rheometrischen Verfahrens mit dem sich das Ansteifen einer Bodenausgleichsmasse beobachten lässt um so die „offene Zeit“ zu bestimmen.

### 7.2.1 Betrachtung des Selbstverlaufs

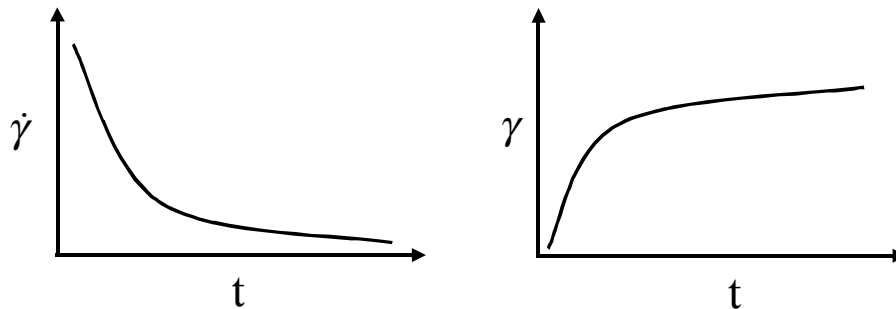
Unter Selbstverlauf wird das Verlaufen bzw. Ausbreiten einer Substanz ohne die Anwendung einer äußeren Kraft verstanden. Als treibende Kraft beim Selbstverlauf kommen daher nur Adhäsionskräfte am Untergrund und die Schwerkraft in Frage. Diese Betrachtung bezieht sich auf das Verlaufen aufgrund der Schwerkraft.

Nach dem Ausgießen bzw. dem Heben des Setztrichters beginnt die Probe unter Einwirkung der Schwerkraft zu fließen (vergl. Abbildung 131). Die Fließgeschwindigkeit hängt dabei von dem Höhenunterschied  $h$  und der scheinbaren Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  der Probe ab.



**Abbildung 131:** Schematische Darstellung des tatsächlichen (links) und angenommenen (rechts) Selbstverlaufs einer Bodenausgleichsmasse.

Mit abnehmendem Höhenunterschied zum Untergrund nimmt die treibende Kraft des Selbstverlaufs ab (siehe Abbildung 132). Ist diese geringer als der Scherwiderstand kommt der Verlauf der Probe zum Stillstand.



**Abbildung 132:** Schematische Darstellung der Fließgeschwindigkeit und des Verlaufsmaßes mit der Zeit nach dem Ausgießen.

Die „offene Zeit“ wird somit durch den Scherwiderstand der Probe und das geforderte Verlaufsmaß bestimmt. Das Verlaufsmaß ist abhängig vom Probenvolumen, lässt sich jedoch volumenunabhängig durch die Schichtdicke der Ausgleichsmasse ausdrücken.

$$h = \frac{V}{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (35.)$$

mit: h - Schichtdicke der Ausgleichsmasse [cm]  
 V - Volumen der Probe [cm<sup>3</sup>]  
 d - Durchmesser der Ausgleichsmasse [cm]

Beim Probenvolumen des Prüfverfahrens nach DIN/EN 12706 [37] ergeben sich beispielsweise die folgenden Schichtdicken in Abhängigkeit vom Verlaufsmaß.

**Tabelle 28:** Zusammenhang zwischen Verlaufsmaß und Schichtdicke für das Prüfverfahren nach DIN/EN 12706 [37].

Verlaufsmaß d /cm	ungefähre Schichtdicke h / mm
12	3
15	2
20	1

Der Scherwiderstand der Bodenausgleichsmasse ist abhängig von dem Grad der Hydratation und der auftretenden Scherrate. Da die Masse beim Erreichen des

Verlaufsmaßes zum Stillstand kommt, kann man mit guter Näherung die Fließgrenze als Scherwiderstand der Ausgleichsmasse am Ende des Selbstverlaufs annehmen.

*Abschätzung der Auftretenden Scherkräfte und -geschwindigkeiten*

Die Höhe der treibenden Kraft entspricht bei alleiniger Berücksichtigung der Schwerkraft dem hydrostatischen Druck.

$$p = \rho \cdot g \cdot h \quad (36.)$$

mit:  $p$  – hydrostatischer Druck [Pa]

$\rho$  – Dichte der Probe [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$g$  – Erdbeschleunigung [ $\text{m}/\text{s}^2$ ]

$h$  – Höhenunterschied [m]

Mit der Annahme, dass der hydrostatische Druck der auftretenden Schubspannung entspricht, ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$\tau = p = \rho \cdot g \cdot h \quad \text{auftretende Schubspannung} \quad (37.)$$

Für die „offene Zeit“ ist die Schubspannung interessant, bei der die Probe gerade noch fließt. Als Maß für des Ende des Selbstverlaufs dient die resultierende Schichtdicke  $h$ , die sich am Ende des Selbstverlaufs ergibt. Dies sind 3 mm bei einem Verlaufsmaß von 12 cm. Die Rohdichte selbstverlaufender Spachtelmassen wird mit etwa  $2,0 \text{ g}/\text{cm}^3$  angenommen, die Erdbeschleunigung entspricht  $9,81 \text{ m}/\text{s}^2$ . Damit ergibt sich für diese Annahmen eine Schubspannung von ca. 60 Pa gegen Ende des Selbstverlaufs. Das heißt, eine Bodenausgleichsmasse mit der Fließgrenze 60 Pa hört bei der Schichtdicke 3 mm auf zu verlaufen. Unberücksichtigt bleiben hier allerdings Kohäsionskräfte und die Oberflächenspannung, so dass die tatsächliche maximale Fließgrenze in der Regel niedriger liegt.

Die Scherrate des Selbstverlaufs lässt sich nicht so einfach abschätzen, da die Strömungsverhältnisse keiner laminaren Schichtenströmung entsprechen. Nimmt man trotzdem laminare Strömungsverhältnisse an, ergibt sich die folgende, grobe Abschätzung der Schergeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (38.)$$

mit:  $\dot{\gamma}$  - Schergeschwindigkeit [1/s]  
 $v$  – Verlaufsgeschwindigkeit [cm/s]  
 $h$  – Schichtdicke [cm]

Wie auch beim Scherwiderstand ist für die „offene Zeit“ die Schergeschwindigkeit am Ende des Selbstverlaufs von Interesse. Bei einer angenommenen Verlaufsgeschwindigkeit von 1 mm/min (am Ende des Verlaufs) und einer resultierende Schichtdicke von 3 mm ergibt sich so eine Schergeschwindigkeit von ca. 0,005 s<sup>-1</sup>.

### 7.2.2 Abnahme des Selbstverlaufs mit der Zeit

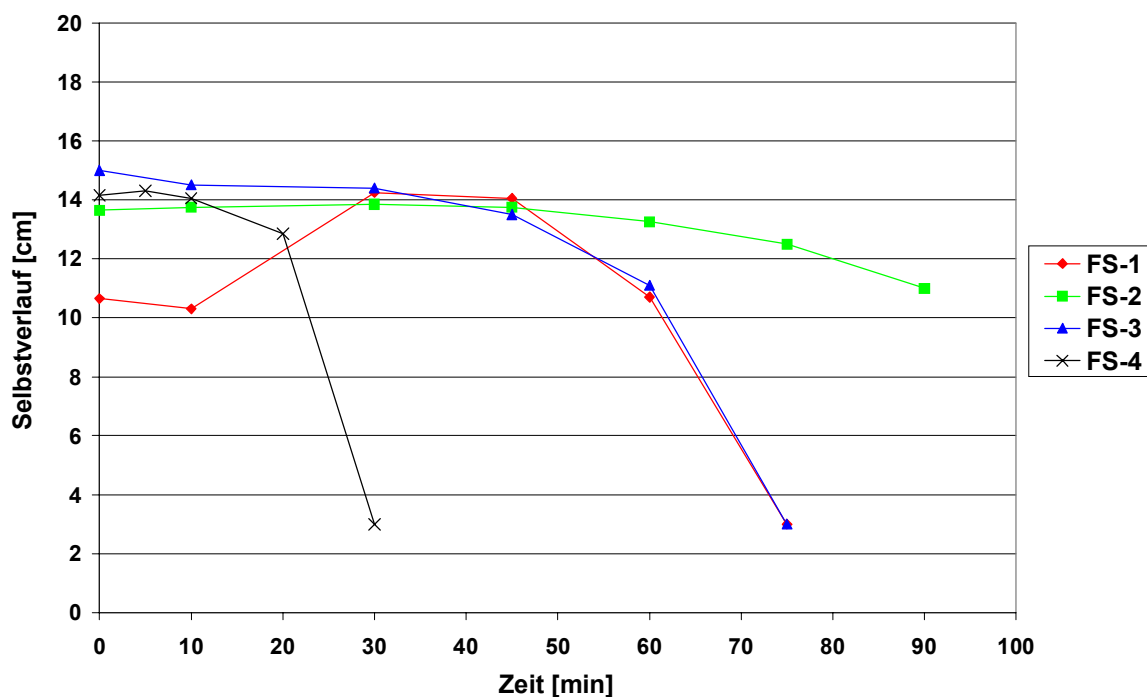
Wie sich die Abnahme des Selbstverlauf mit der Zeit tatsächlich darstellt zeigen Verlaufsmaße, die nach verschiedenen Zeiten bestimmt wurden. Hierzu wurden die Bodenausgleichsmassen nach Herstellerangabe gemischt, sofort in einen Setztrichter mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Höhe von 50 mm gefüllt, abgedeckt und bis zum Zeitpunkt der Messung bei Raumtemperatur gelagert. Zum Prüfzeitpunkt wurde das Verlaufsmaß nach DIN/EN 12706 [37] bestimmt. Obwohl die Ruhezeiten und Mischdauern der Bodenausgleichsmassen variieren, wurde der Zeitpunkt des Einfüllens in den Setztrichter als Bezugszeit gewählt, da hier die letzte Scherung der Spachtelmasse stattfindet. In Relation zu der „offenen Zeit“ fallen die Unterschiede in Mischdauer und Ruhezeit mit 1-3 min ohnehin gering aus.

Die Ergebnisse machen nicht unbedingt eine Aussage über die Qualität der Spachtelmassen, da die Bodenausgleichsmassen nicht nach Herstellerangaben gemischt wurden, lediglich die vom Hersteller angegebene Ruhezeit wurde eingehalten. Ziel dieser Untersuchung war somit keine Beurteilung der Ausgleichsmassen, sondern ein Vergleich der Messmethoden.

Abbildung 133 zeigt die Veränderung des Selbstverlaufs der verschiedenen Bodenausgleichsmassen mit der Zeit. Sofort nach dem Einfüllen erreichen alle Bodenausgleichsmassen ein Verlaufsmaß von rund 14 cm, Ausnahme ist FS-1, dessen Verlaufsmaß sofort nach dem Einfüllen nur 10,5 cm beträgt. Nach 30 min steigt das Verlaufsmaß von FS-1 jedoch auch auf rund 14 cm an. Die Ursache für diese verzögerte Verflüssigung liegt nicht im Aufrühren der Probe, da alle Proben bis zum Heben des Setztrichters ruhend gelagert wurden. Als Ursache kommt möglicherweise das verzögerte

Einsetzen der Fließmittelwirkung in Betracht. Die genauen Ursachen sind allerdings nicht bekannt und waren auch nicht Ziel dieser Untersuchung.

Die kürzeste „offene Zeit“ zeigt FS-4, es zeigt schon nach 30 min keinen Selbstverlauf mehr, sondern bleibt als zäher Klumpen stehen. FS-1 und FS-3 zeigen nach 60 min eine deutliche Abnahme des Selbstverlaufs auf rund 11 cm, nach 75 min zeigt sich auch hier kein Selbstverlauf mehr. FS-2 zeigte bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nur eine geringe Abnahme des Selbstverlaufs, nach 90 min betrug das Verlaufsmaß noch rund 11 cm.



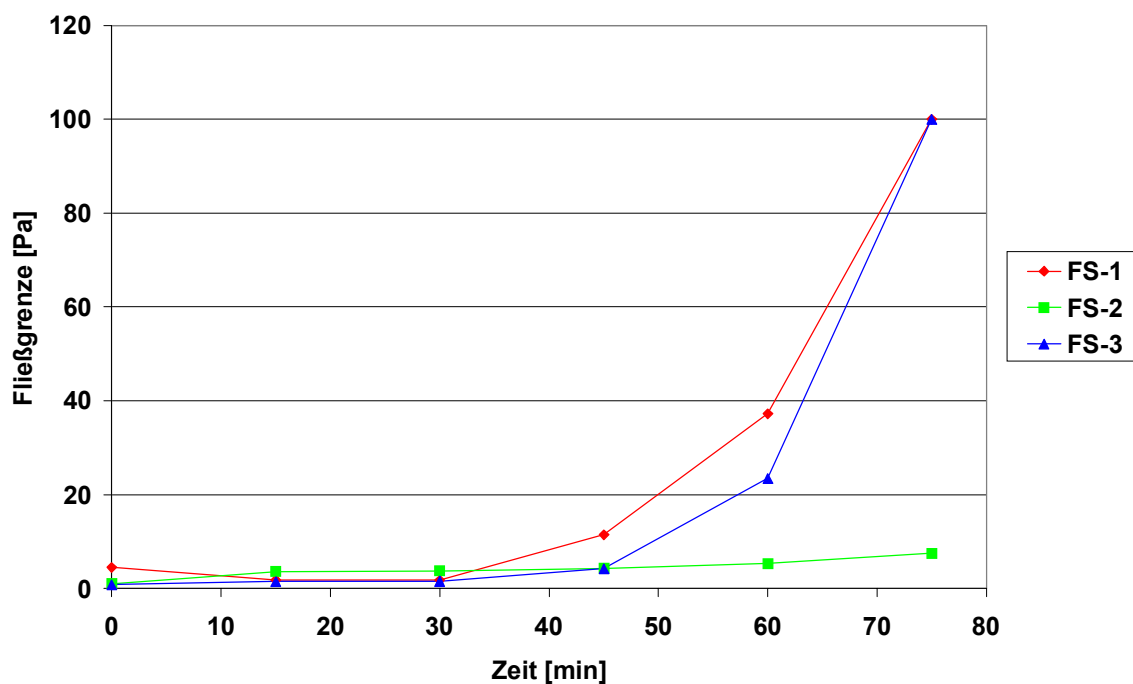
**Abbildung 133:** Änderung des Selbstverlaufs der verschiedenen Bodenausgleichsmassen mit der Zeit.

Wie erkennbar ist, zeigt der Selbstverlauf – mit Ausnahme des zwischenzeitlichen Anstiegs bei FS-1 – eine exponentielle Abnahme. Er bleibt bis ca. 10-15 min vor dem Ansteifen annähernd konstant und nimmt dann drastisch ab. In diesem Zeitraum verwandeln sich die Bodenausgleichsmassen von einer viskoelastischen Flüssigkeit in eine plastische Masse.

### 7.2.3 Fließgrenze über die Zeit

Ein Ansatz zur rheometrischen Bestimmung der offenen Zeit ist die Messung der Fließgrenze nach diskreten Zeiten. Die Höhe der Fließgrenze sollte dabei in direktem Zusammenhang mit der resultierende Schichtdicke und damit mit dem Verlaufsmaß stehen.

Abbildung 134 zeigt die Entwicklung der Fließgrenzen der verwendeten Bodenausgleichsmassen mit der Zeit. Die Fließgrenzen der Bodenausgleichsmassen liegen kurz nach dem Mischen mit 0,8 bis 4,5 Pa sehr niedrig. Mit zunehmender Verarbeitungszeit bleibt die Fließgrenze zunächst annähernd konstant, nach 30 bzw. 45 min kommt es bei FS-1 und FS-3 zu einem steilen Anstieg der Fließgrenze. Nach 75 min lagen die Fließgrenzen von FS-1 und FS-3 über 100 Pa (Messbereich des Versuchs). Die Fließgrenze von FS-2 steigt von Anfang an leicht an, bleibt jedoch über den gesamten Beobachtungszeitraum unter 10 Pa. Die Besonderheit von FS-1 zeigt sich auch in der Entwicklung der Fließgrenze, auch hier ist zunächst eine leichte Abnahme zu beobachten.



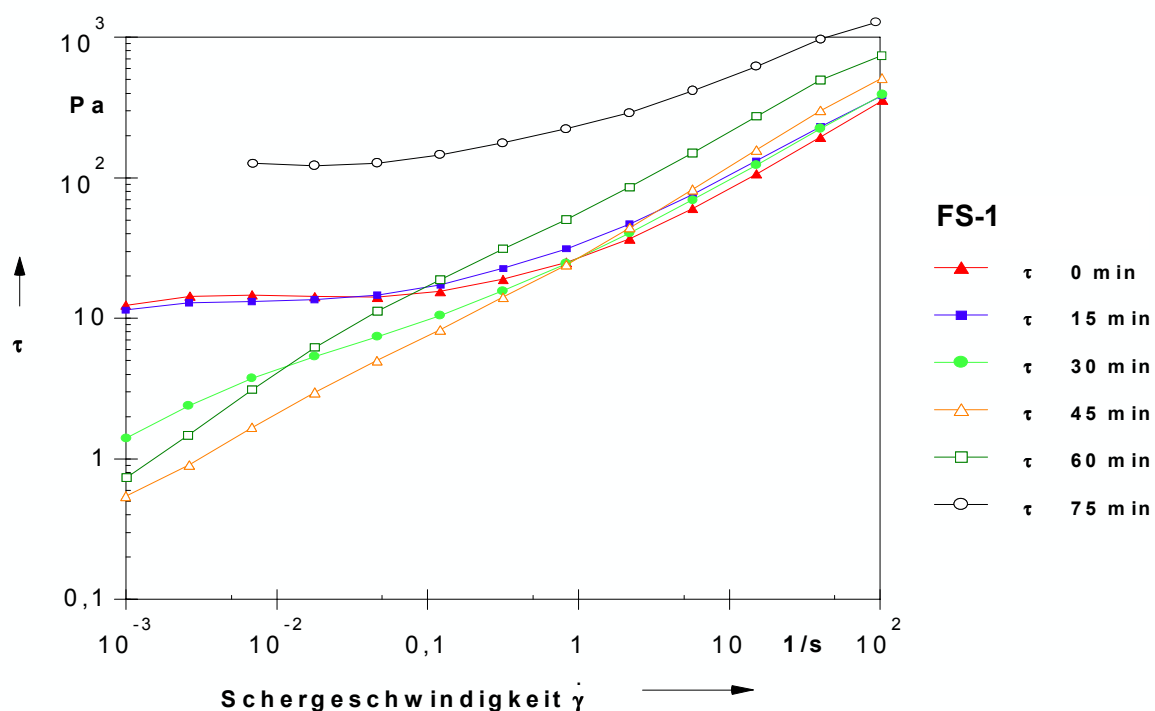
**Abbildung 134:** Abhängigkeit der Fließgrenze von Bodenausgleichsmassen von der Verarbeitungszeit.

Bei der Betrachtung der Fließgrenze zeigen sich deutliche Parallelen zum Selbstverlauf. Die beobachteten Fließgrenzen liegen jedoch deutlich unter den 60 Pa, die in der Betrachtung des Selbstverlaufs angenommen wurden. Ursache hierfür sind vermutlich unberücksichtigte Einflussgrößen wie die Oberflächenspannung, die Adhäsionskräfte zum Untergrund und Kohäsionskräfte innerhalb der Bodenausgleichsmasse. Vergleicht man die Fließgrenzen mit dem Verlaufsmaß, so tritt bereits etwa ab einer Fließgrenze von 20-40 Pa der Verlust der Fließfähigkeit ein.



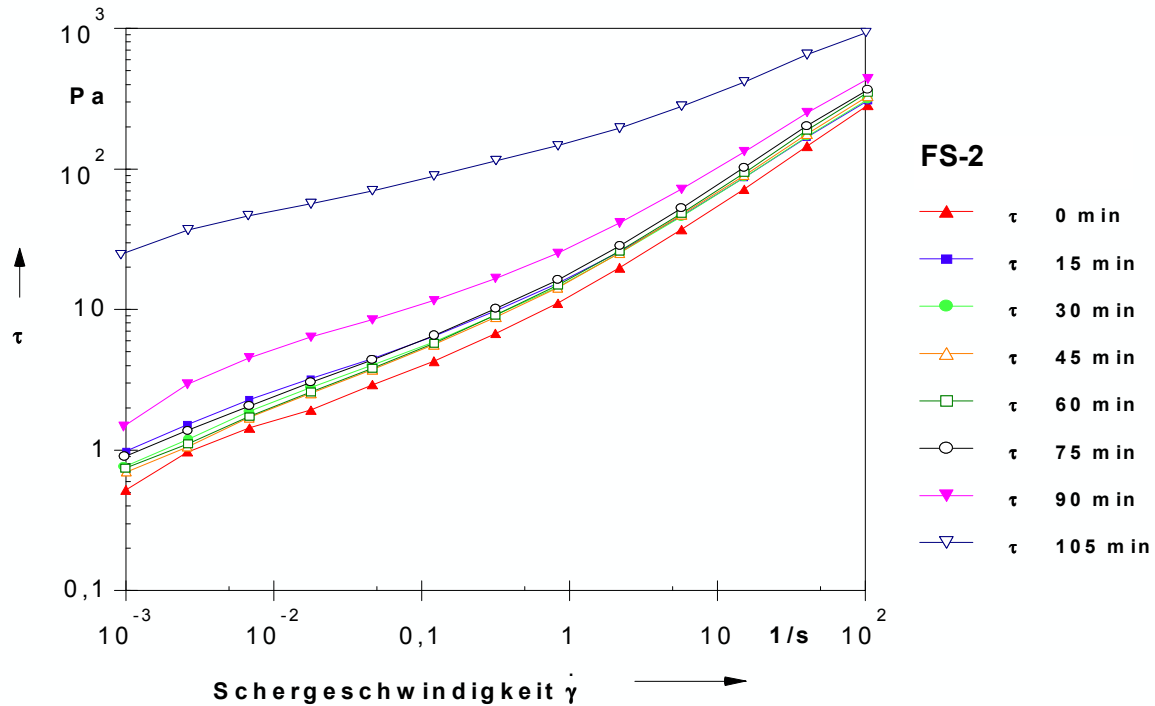
### 7.2.4 Fließverhalten über die Zeit

Zur genaueren Beurteilung des Fließverhaltens ist es sinnvoll Fließkurven von dem gesamten relevanten Scherratenbereich zu messen. Im Fall von FS-1 zeigen sich einige interessante Eigenarten und Gemeinsamkeiten mit der Entwicklung der Fließgrenze und des Selbstverlaufs (siehe Abbildung 135). Auch der Scherwiderstand von FS-1 nimmt nach 30 min Verarbeitungszeit zunächst ab. Diese Entwicklung dauert bis 45 min und betrifft vor allem die niedrigen Scherraten, die den Selbstverlauf beeinflussen. Erst nach 60 min ist wieder eine Zunahme des Scherwiderstands zu beobachten und nach 75 min ist der Scherwiderstand drastisch angestiegen.



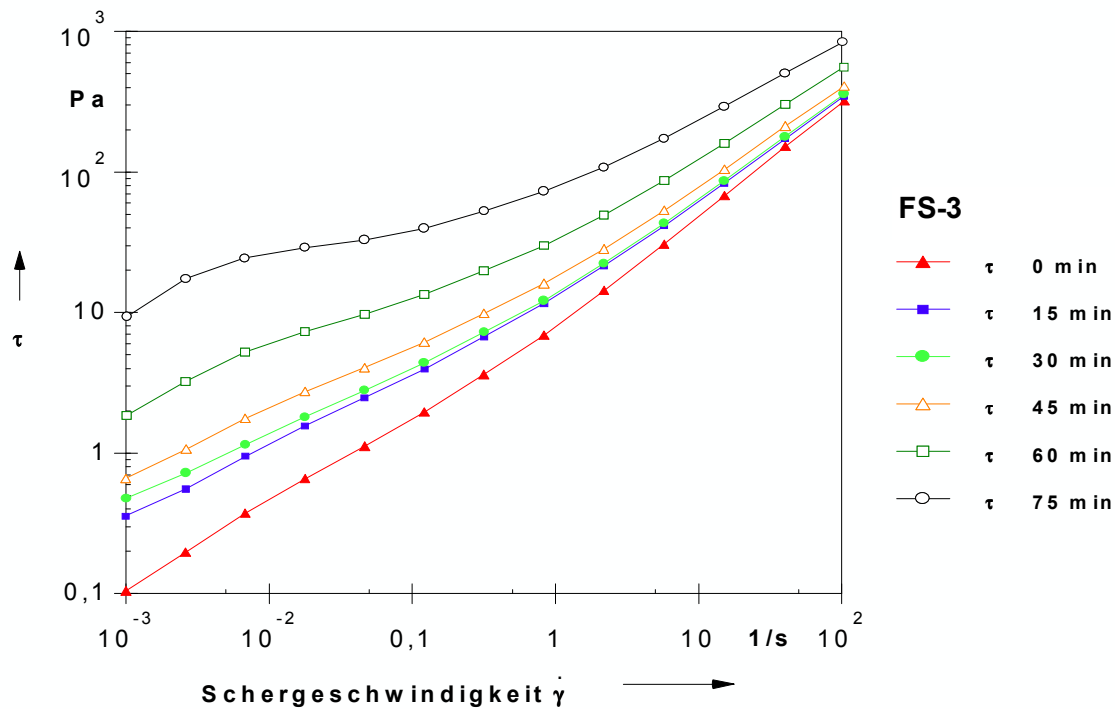
**Abbildung 135:** Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-1.

FS-2 (Abbildung 136) zeigt in den ersten 75 min nach dem Anmischen keine nennenswerte Veränderung im Fließverhalten, der Scherwiderstand nimmt über den gesamten Scherratenbereich nicht signifikant zu – eine ähnliche Beobachtung konnte bei der Bestimmung der Fließgrenzen gemacht werden. Erst nach 90 min ist ein Anstieg des Scherwiderstands zu beobachten und nach 105 min hat der Scherwiderstand drastische zugenommen.

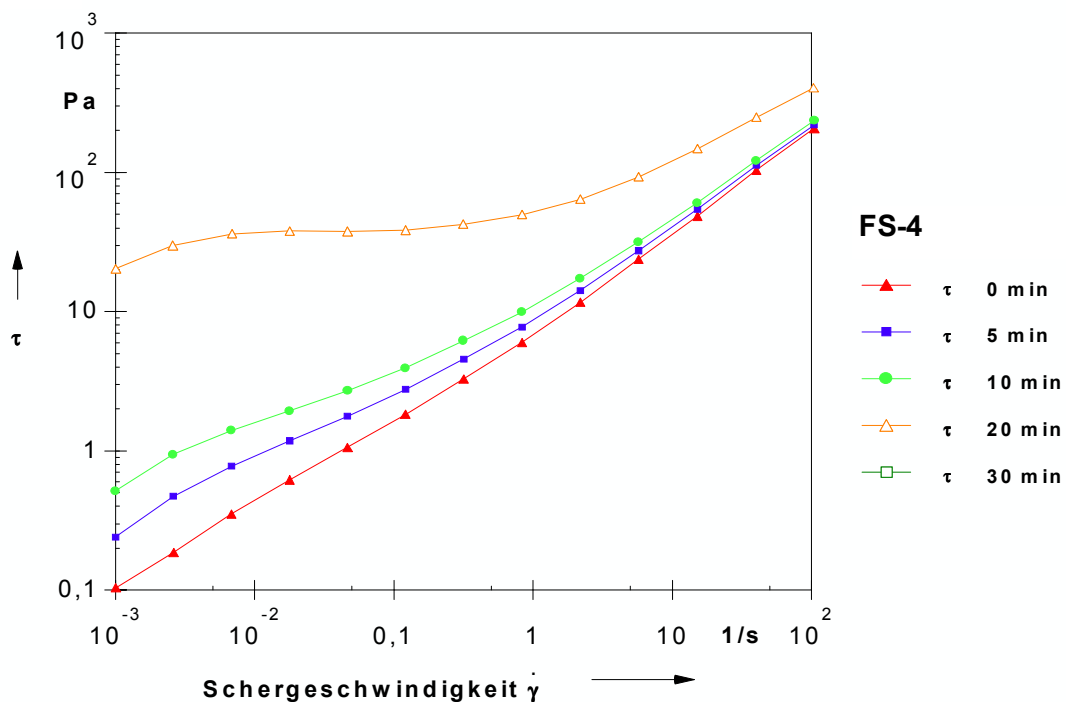


**Abbildung 136:** Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-2.

Die FS-3 (Abbildung 137) zeigt zu Beginn die niedrigsten Scherwiderstände – eine Beobachtung, die mit den gemessenen Fließgrenzen korreliert. Im Unterschied zu den anderen Bodenausgleichsmassen zeigt FS-3 einen kontinuierlichen Anstieg des Scherwiderstands mit der Zeit – eine Entwicklung, die ebenfalls bei den Fließgrenzen auftritt. Aufgrund der geringen Anfangsviskosität bleibt die Fließfähigkeit allerdings bis ca. 45 min nach dem Anmischen erhalten, danach steigt der Scherwiderstand stärker an und die Fließfähigkeit geht verloren. Besonders deutlich ist zu sehen, dass sich das Ansteifen hauptsächlich auf den Scherwiderstand bei niedrigen Scherraten auswirkt – eine Tendenz, die mehr oder weniger stark ausgeprägt auch bei den anderen Bodenausgleichsmassen zu beobachten ist.



**Abbildung 137:** Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-3.



**Abbildung 138:** Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-4.

FS-4 (Abbildung 138) zeigt zwar zu Beginn ähnlich niedriger Scherwiderstände wie z. B. FS-3, jedoch tritt bereits nach 5 min ein außergewöhnlich starkes Ansteifen der Probe ein. Nach bereits 20 min ist die Probe so weit angesteift, dass die Fließfähigkeit nicht mehr

gegeben ist. Nach 30 min war die Probe bereits nicht mehr mit dem Rheometer messbar, das maximale Drehmoment des Geräts war erreicht. Wie auch bei den anderen Bodenausgleichsmassen zeigt FS-4 hierbei eine stärkere Zunahme des Scherwiderstands bei niedrigen Scherraten.

#### Fazit

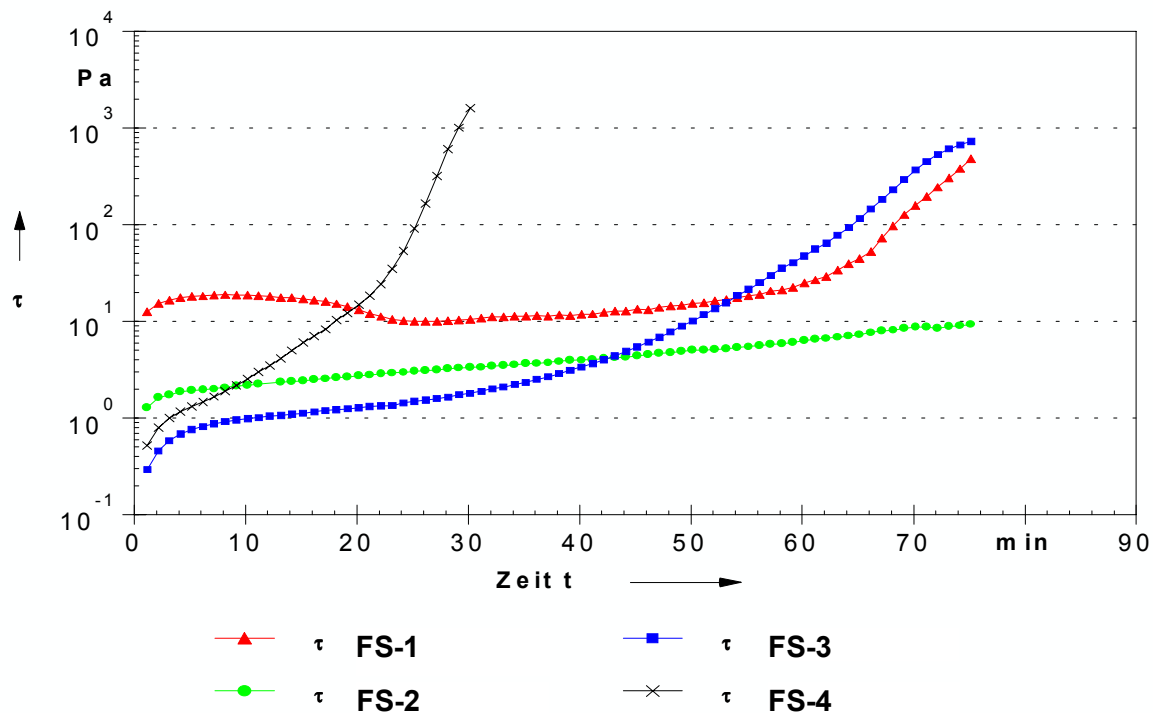
Die Messung von Fließkurven nach diskreten Zeiten ist eine aussagekräftige Methode zur Beurteilung des Fließverhaltens über die Zeit. Es zeigen sich deutliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen Bodenausgleichsmassen. Bei allen Fließspachteln fällt auf, dass von dem Ansteifen hauptsächlich der Bereich niedriger Scherraten betroffen ist. Dieser Bereich ist nach der Abschätzung aus Kapitel 0 entscheidend für die Verlaufseigenschaften.

#### 7.2.5 Ansteifungsverhalten

Sowohl die Messung der Fließgrenze als auch die Messung der Fließkurven geben Aufschluss über die Verlaufseigenschaften von Bodenausgleichsmassen. Beide Methoden sind jedoch sehr zeitaufwendig und bringen keine Arbeitersparnis gegenüber der Messung des Selbstverlaufs. Zudem ist die Messung nur nach diskreten Zeiten möglich, eine kontinuierliche Beobachtung der Verlaufseigenschaften ist jedoch zur Bestimmung der „offenen Zeit“ wünschenswert.

Zur Beobachtung des Ansteifungsverhaltens wird die Probe einer konstanten Scherbelastung ausgesetzt und der Scherwiderstand über die Zeit beobachtet. Da sich im Kugelmesssystem immer frische Probe vor der Kugel befindet, kann so das Ansteifungsverhalten ohne den Einfluss einer ständigen Scherung beobachtet werden. Voraussetzung ist allerdings, dass die Scherrate genügend klein ist, so dass die Messung innerhalb einer Umdrehung erfolgt. Da für den Selbstverlauf aufgrund der in Kapitel 0 gemachten Überlegungen und der Beobachtungen bei den Fließkurven der Scherwiderstand bei niedrigen Scherraten maßgeblich ist, wurde eine Scherrate von  $0,005 \text{ s}^{-1}$  gewählt. Hierbei ist der Beobachtungszeitraum jedoch auf 75 min beschränkt, da die Kugel in dieser Zeit eine Umdrehung vollführt.

Abbildung 139 zeigt die Zunahme des Scherwiderstands der Bodenausgleichsmassen bei einer Scherrate von  $0,005 \text{ s}^{-1}$ . Die Entwicklung des Scherwiderstands entspricht weitgehend der Erwartung, die aus den vorigen Untersuchungen hervorgeht. Deutlich ist auch die Abnahme des Scherwiderstands von FS-1 20 min nach Versuchsbeginn zu erkennen.



**Abbildung 139:** Zunahme des Scherwiderstands der Bodenausgleichsmassen bei einer Scherrate von  $0,005 \text{ s}^{-1}$ .

Wie erwartet ist der Scherwiderstand von FS-3 zu Beginn sehr niedrig und nimmt kontinuierlich mit der Versuchsdauer zu. FS-4 zeigt in diesem Versuch ebenfalls ein schnelles Ansteifen und erreicht bereits nach 25 min einen Wert von ca. 100 Pa. Der Scherwiderstand von FS-2 nimmt sehr langsam zu, im Beobachtungszeitraum konnte daher kein Ansteifen beobachtet werden.

### 7.2.6 Oszillationsmessung im viskoelastischen Bereich

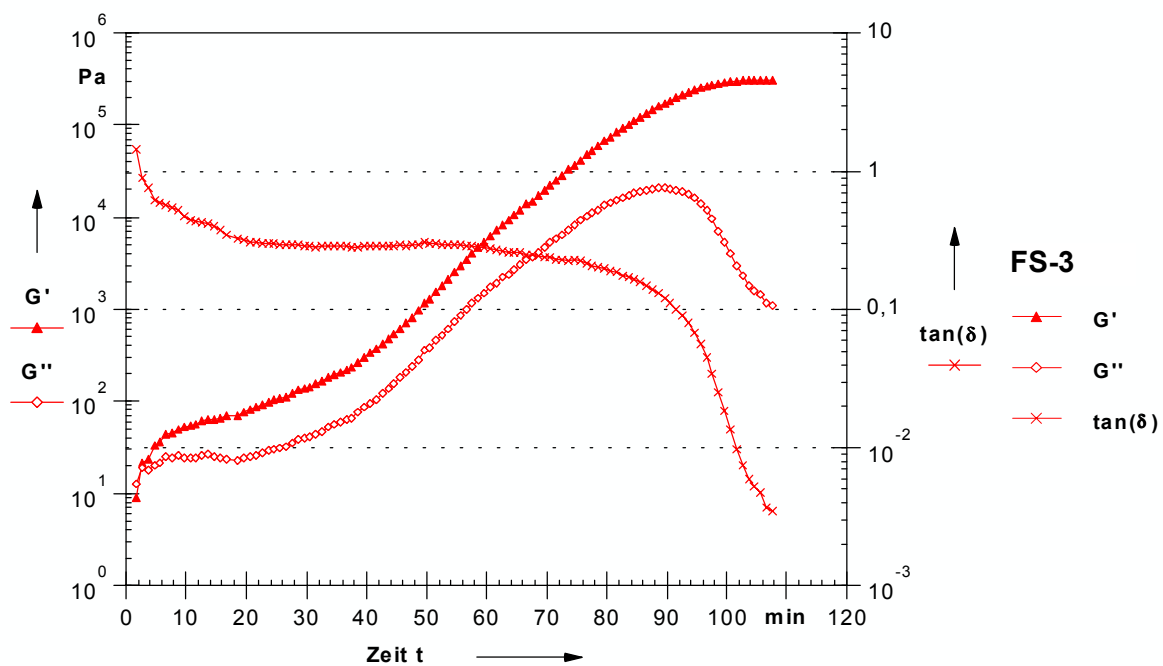
Der Oszillationsversuch ist bedingt durch die Messgeometrie nicht im Kugelmesssystem durchführbar. Aus diesem Grund wurde hierfür ein Messsystem mit koaxialer Zylindergeometrie verwendet. Die Geometrie mit einem Z3/DIN-Zylinder in einem Z3/DIN-Becher besitzt eine Spaltweite von 1 mm und erlaubt somit nur die Untersuchung von Substanzen mit kleinerem Größtkorn. Da das Größtkorn selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen üblicherweise unter 0,5 mm liegt, war diese Messanordnung hier verwendbar.

Die Beobachtung des Strukturaufbaus muss zudem im linear viskoelastischen Bereich stattfinden, da es oberhalb zu einer Scherung der Probe und einem Strukturbruch kommt. Um sicherzustellen, dass die Oszillation im linear viskoelastischen Bereich (LVB)

stattfindet, wurden vor der Untersuchung die Grenzen des LVB bestimmt. Die Obergrenze des LVB von Zementpasten liegt recht niedrig (ca. 0,01%), im Fall der Bodenausgleichsmasse reichte sie jedoch bis zu einer Deformation von 0,1%. Die Oszillation wurde daher bei einer Deformationsamplitude von 0,01% und einer Frequenz von 0,5 Hz durchgeführt.

Der Speichermodul gibt die Strukturstärke einer Substanz an und korreliert mit deren Fließgrenze. Er bietet sich daher an, um das Ansteifen von Bodenausgleichsmassen zu beobachten. Da die absolute Höhe des Speichermoduls jedoch von vielen Parametern, insbesondere der Frequenz und der Deformationsamplitude, beeinflusst wird, ist nur die Entwicklung des Speichermoduls und das Verhältnis zum Verlustmodul direkt auswertbar.

Abbildung 140 zeigt die Entwicklung von Speichermodul, Verlustmodul und Verlustfaktor am Beispiel von FS-3.

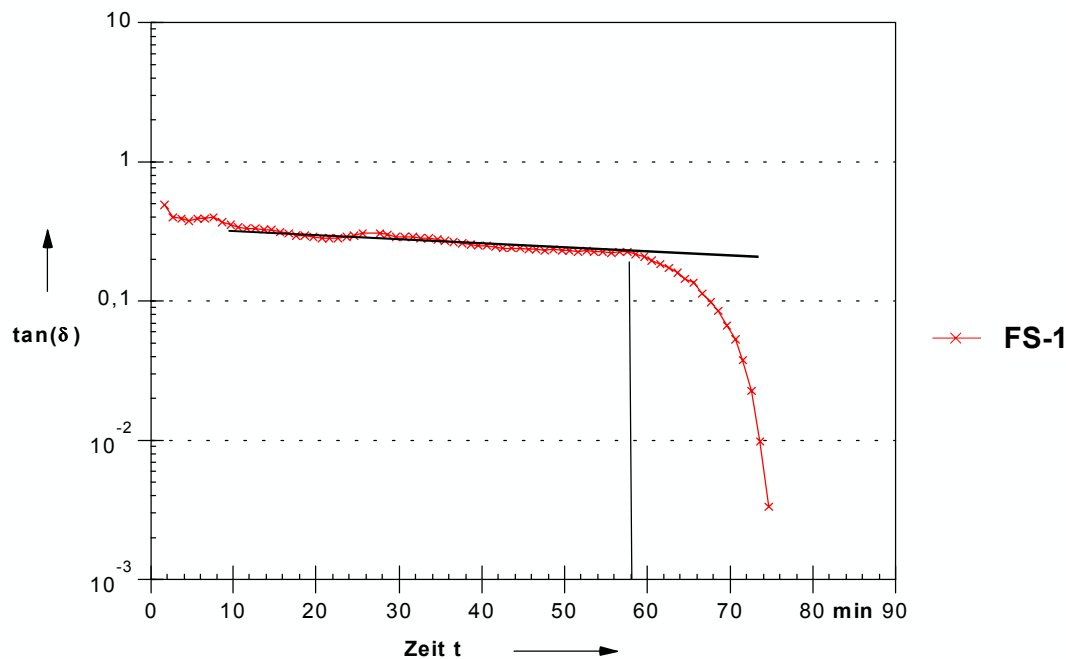


**Abbildung 140:** Entwicklung von Speichermodul  $G'$ , Verlustmodul  $G''$  und Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  für Bodenausgleichsmassen am Beispiel von FS-3.

Die allgemeinen Vorgänge beim Abbinden von zementbasierten Systemen wurden schon in Kapitel 5.7.6 besprochen. Hier soll daher nur auf die Besonderheiten von Bodenausgleichsmassen eingegangen werden. In Vergleich zum Abbindverhalten von Zementleimen fällt zunächst auf, dass die anfänglichen Speicher- und Verlustmoduln um 2-3 Größenordnungen unter dem eines Zementleims mit  $w/z=0,40$  liegt. Ursache hierfür ist nicht nur die verflüssigende Wirkung von Zusatzmitteln, sondern auch der geringere

Zementanteil der Bodenausgleichsmassen. Die Mikrostruktur des Zementleims wird scheinbar durch die Zuschlags- und Füllstoffe wie Quarzsand und Calciumcarbonat unterbrochen. Weiterhin fällt auf, dass der Übergang von einer viskoelastischen Flüssigkeit zum viskoelastischen Festkörper wesentlich früher und rascher verläuft, zudem zeigt sich bei den Bodenausgleichsmassen ein ausgeprägtes Maximum in der  $G''$ -Kurve. Ursache hierfür ist wiederum die Zusammensetzung der Bodenausgleichsmassen. Bodenausgleichsmassen sind dafür konzipiert während der Verarbeitungszeit eine niedrige Viskosität und gute Verlaufseigenschaften auszuweisen, nach Ende der Verarbeitungszeit sollen sie jedoch möglichst schnell Erstarren und bereits nach wenigen Stunden eine Frühfestigkeit aufweisen, die eine baldige Begehbarkeit gewährleistet. Zu diesem Zweck wird in Bodenausgleichsmassen oft eine Kombination von Portlandzement und Tonerdeschmelzzement mit diversen Beschleunigern und Verzögerern als Bindemittel verwendet. Durch die Kombination von Tonerdeschmelzzement mit Portlandzement kommt es zu einer gegenseitigen Beschleunigung, die das plötzliche schnelle Ansteifen erklärt. Das Calciumaluminat der Tonerdeschmelzzemente nimmt dabei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf, das bei der Hydratation des Portlandzements gebildet wird. Die Entfernung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus dem chemischen Gleichgewicht beschleunigt wiederum die Hydratation des Portlandzements.

Der Selbstverlauf von Bodenausgleichsmassen wird durch deren Viskosität und Fließgrenze bestimmt. Die „offene Zeit“ ist abhängig von dem geforderten Verlaufsmaß und damit willkürlich gewählt. Der Übergang von einer viskoelastischen Flüssigkeit zu einem viskoelastischen Festkörper beschreibt dagegen eine grundsätzliche Veränderung der Mikrostruktur. Da zum Zeitpunkt des Übergangs die Fließfähigkeit prinzipiell noch besteht, aber das Verlaufsmaß bereits unter einen in der Praxis akzeptablen Wert gesunken ist, ist der beobachtete Übergang nur bedingt anwendbar. Es ist jedoch beobachtet worden, dass mit dem Einsetzen dieses Übergangs die Fließfähigkeit drastisch abnimmt. Zur Auswertung des Oszillationsversuchs wurde daher der Beginn dieses Übergangs bestimmt. Hierzu wurde an den linearen Bereich der  $\tan(\delta)$ -Kurve eine Gerade angelegt. Der Zeitpunkt an dem die  $\tan(\delta)$ -Kurve deutlich von dieser Gerade abweicht wurde als Beginn des Übergangs definiert (vergl. Abbildung 141).



**Abbildung 141:** Bestimmung des Beginns des Übergangs von einer viskoelastischen Flüssigkeit zum viskoelastischen Festkörper am Beispiel von FS-1.

Wendet man dieses Verfahren auf die übrigen Bodenausgleichsmassen an, ergeben sich die folgenden Zeiten für den Übergang (siehe Tabelle 29). Wie bei der Messung des Verlaufsmaßes zeigt sich, dass der Selbstverlauf bei FS-1 und FS-3 zu praktisch identischen Zeiten einbricht. FS-4 zeigt wie beim Verlaufsmaß nach 20-30 min eine drastische Abnahme der Fließfähigkeit. Bei FS-2 beginnt der Übergang erst nach 105 min, eine Beobachtung, die sich ebenfalls mit dem Verlaufsmaß deckt.

**Tabelle 29:** Beginn des Übergangs von einer viskoelastischen Flüssigkeit zu einem viskoelastischen Festkörper im Vergleich zu der beim Selbstverlauf ermittelten „offenen Zeit“.

Probe	Übergang [min]	„offene Zeit“ [min]
FS-1	58	60
FS-2	105	> 90
FS-3	58	60
FS-4	24	20

Die Oszillation im LVB stellt somit eine brauchbare Methode zur Bestimmung der „offenen Zeit“ dar. Sie ermöglicht nicht nur die Bestimmung der „offenen Zeit“, sondern beschreibt zudem die Veränderungen der Mikrostruktur. Mit ihr ist es möglich echte Kenngrößen für



---

das Abbindverhalten von Bodenausgleichsmassen und anderen Systemen zu ermitteln, die nicht auf der Festlegung willkürlicher Grenzen beruht. Hier wird ein echter Übergang zwischen zwei Zuständen beobachtet.

#### Fazit

Zur Bestimmung der „offenen Zeit“ selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen ist eine kontinuierliche Messung wünschenswert, um die „offene Zeit“ exakt zu erfassen. Diskontinuierliche Methoden, wie die Bestimmung der Fließgrenze oder die Messung von Fließkurven bedeuten nicht nur einen höheren Arbeitsaufwand sondern sind auch ungenauer, da der Verlust des Selbstverlaufs immer zwischen zwei Messpunkten liegt. Zum Erreichen einer mit kontinuierlichen Methoden vergleichbaren Genauigkeit sind beim Verlaufsmaß sehr viele Messungen nötig. Von den kontinuierlichen Methoden ist die Oszillation im LVB die mit Abstand aussagekräftigste Methode, sie ermöglicht nicht nur die Bestimmung der „offenen Zeit“ sondern liefert darüber hinaus auch noch Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der Bodenausgleichsmassen. Eine direkte Errechnung des Verlaufsmaßes aus den Messungen ist jedoch mit keiner der verwendeten Methoden möglich, da das Verlaufsmaß von mehreren Einflussgrößen bestimmt wird. Die Fließgrenze korreliert dabei am besten mit dem Verlaufsmaß, allerdings entsprechen die ermittelten Fließgrenzen nicht der Abschätzung aus Kapitel 0, da hier nicht alle Einflussgrößen berücksichtigt werden konnten.

## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Einfluss verflüssigender Zusatzmittel auf die Rheologie und den Hydratationsverlauf zementgebundener pastöser Baustoffe untersucht. Die Arbeit gliederte sich dabei in vier Hauptbereiche:

- Die Entwicklung rheologischer Untersuchungsmethoden
- Die rheologische Untersuchung von Modellsystemen
- Die Untersuchung des Hydratationsverlaufs
- Die rheologische Untersuchung handelsüblicher Produkte

### *Die Entwicklung rheologischer Untersuchungsmethoden*

Zur Untersuchung der Rheologie wurden Messverfahren für Rotationsrheometer mit koaxialer Zylindergeometrie und für das relativ neue Kugelmeßsystem nach Tyrach & Müller - für Anwendung auf Baustoffe - optimiert. Um die Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der Zusammensetzung der Baustoffe zu beschreiben wurden Auswerteverfahren entwickelt, die das Fließverhalten durch wenige Parameter beschreiben. Für den praktischen Einsatz rheologischer Methoden bei der Entwicklung von Baustoffen wurden neue Messmethoden entwickelt, die mehr Informationen als herkömmliche Konsistenztests liefern und zu den genormten Prüfungen vergleichbare Ergebnisse liefern.

Folgende Mess- und Auswerteverfahren für pastöse Baustoffe wurden entwickelt:

- Messung der Belastungsabhängigkeit des Fließverhaltens ohne den Einfluss einer ständigen Scherung.
- Beobachtung des Ansteifungsverhaltens ohne den Einfluss einer ständigen Scherung.
- Beschreibung der scheinbaren Viskosität durch Viskosität und Strukturviskosität.
- Bestimmung der Fließgrenze mit einer geräteunabhängigen Methode.
- Simulation des Abrutschens von Wandfliesen anhand des Deformationsverhaltens von Fliesenklebern bzw. Dünnbettmörteln.
- Messung viskoelastischer Eigenschaften über die Zeit durch einen Oszillationsversuch und Einteilung des Ansteifungsverhaltens anhand rheologischer Größen.

### *Die rheologische Untersuchung von Modellsystemen*

Anhand von Modellsystemen wurde der Einfluss der Mörtelzusammensetzung auf die Rheologie untersucht. Als wesentliche Parameter wurden folgende betrachtet:

- Einfluss des Wasser/Zement-Werts

- Einfluss von Fließmitteln
- Einfluss des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses
- Einfluss der Rheologie des Bindemittelleims
- Einfluss des Luftporengehalts der Frischmörtel
- Zusammenhang zwischen Viskosität und Ausbreitmaß

#### *Die Untersuchung des Hydratationsverlaufs*

Zur Untersuchung des Einflusses verflüssigender Zusatzmittel auf den Hydratationsverlauf wurde die Zusammensetzung der flüssigen Phase frischer Zementleime, einschließlich pH-Wert und Leitfähigkeit, in dem für die Verarbeitbarkeit relevanten Zeitraum untersucht. Weiterhin wurde die verzögernde Wirkung verflüssigender Zusatzmittel auf die Zementhydratation mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht.

#### *Die rheologische Untersuchung handelsüblicher Produkte*

Die Untersuchung handelsüblicher Produkte diente zur Entwicklung und Verifizierung von Mess- und Auswerteverfahren um einfache Konsistenztests in der Entwicklung durch aussagekräftigere Methoden zu ersetzen. Um möglichst unterschiedliche Konsistenzbereiche zu erfassen wurden die folgenden Anwendungsgebiete gewählt.

- Das Abrutschverhalten von Wandfliesen
- Die offene Zeit selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen

Die Mess- und Auswerteverfahren sollten dabei eine höhere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit als die einfachen Konsistenztest besitzen, mehr Informationen über das Fließverhalten liefern und gleichzeitig den Vergleich zu genormten Konsistenztests erlauben.

### **8.1 Entwicklung von Mess- und Auswerteverfahren**

#### **8.1.1 Messung der Belastungsabhängigkeit des Fließverhaltens**

Die Messung von Fließkurven mit dem Kugelmesssystem erlaubt die Messung der Belastungsabhängigkeit des Scherwiderstands ohne den Effekt einer ständigen Scherung des Baustoffs. Andere Messmethoden setzen die gesamte Probe während der Messung einer Scherung aus. Besonders bei scherempfindlichen Systemen, wie den pastösen zementgebundenen Baustoffen, werden hierdurch die Messergebnisse verfälscht. Mit den

entwickelten Messprofilen für das Kugelmeßsystem ist die Messung innerhalb einer Umdrehung der Kugel möglich, so dass sich immer frische Probe vor der Kugel befindet. Die so erhaltenen Fließ- und Viskositätskurven beschreiben die Eigenschaften der Probe, unabhängig von der Dauer der Scherung. Mit den entwickelten Auswerteverfahren für die Viskositätskurven ist es - durch die Beschreibung des Fließverhaltens mit den zwei Parametern Viskosität und Strukturviskosität - möglich komplexe Zusammenhänge zwischen dem Fließverhalten und der Zusammensetzung der Baustoffe zu analysieren.

### **8.1.2 Bestimmung der Fließgrenze**

Die Definition der Fließgrenze durch den Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen ist wesentlich genauer als die Definition über die Erfassung einer ersten Bewegung. Zudem sind diese Fließgrenzen weitgehend unabhängig von der Empfindlichkeit des Messgeräts. Mit einem hinreichend empfindlichen Messgerät, wie dem UDS 200 von Paar Physica, ist es so möglich Fließgrenzen sehr exakt zu bestimmen, wie die Untersuchungen an Fliesenklebern gezeigt haben. Die Bedeutung der Fließgrenze für die Eigenschaften pastöser Baustoffe wird jedoch in vielen Fällen überschätzt, wie die Beobachtungen bei Fliesenklebern und selbstverlaufenden Bodenausgleichsmassen gezeigt haben - oft überwiegen andere Faktoren wie Viskosität und Elastizität.

### **8.1.3 Simulation des Abrutschens von Wandfliesen**

Da die gemessenen Fließgrenzen und Viskositäten von Fliesenklebern nicht ausreichten um das Abrutschverhalten von Wandfliesen zu beschreiben, wurde ein neues Verfahren entwickelt, das das Abrutschen von Wandfliesen im Rheometer simuliert. Bei diesem sehr praxisnahen Versuch wirkt eine konstante Schubspannung, die der Gewichtskraft der Wandfliese entspricht, auf den Fliesenkleber ein. Das Ergebnis ist eine Deformationskurve, die den zeitlichen Ablauf des Abrutschens beschreibt. Dieses Verfahren ist zum einen wesentlich exakter als der Abrutschversuch nach EN 1308 [34], da das fehlerträchtige Messen des Abrutschens mit der Schieblehre entfällt. Zum anderen ist es einfacher, da zur Messung nur der Fliesenkleber ins Rheometer gefüllt werden muss und die Vorbereitung der Betonplatten entfällt. Es ist zudem universell einsetzbar, da durch einfache Variation der Schubspannung das Abrutschen verschieden schwerer Fliesen simuliert werden kann. Die

gemessenen Deformationswinkel nach 20 min korrelierten dabei gut mit den ebenfalls bestimmen Abrutschmaßen der Wandfliesen nach EN1308 [34].

#### **8.1.4 Messung viskoelastischer Eigenschaften über die Zeit**

Die Oszillation im viskoelastischen Bereich mit konstanter Deformationsamplitude ermöglicht die Beobachtung der Entwicklung viskoelastischer Eigenschaften. Der hier entwickelte Versuch ermöglicht es den Strukturaufbau innerhalb eines ansteifenden Zementleims zu beobachten und strukturelle Veränderungen zu erkennen. Im Unterschied zum Vicat-Test wird hier nicht eine willkürliche Konsistenz als Maß für das Erstarren verwendet, es wird vielmehr eine grundsätzliche Veränderung der Zementleimstruktur detektiert. Die Untersuchungen an frischem Zementleim zeigten, dass dieser bereits nach wenigen Minuten eine Struktur aufbaut, die in der Lage ist einen Teil der viskoelastischen Deformationsenergie zu speichern. Nach 1-2 Stunden (bei unverflüssigten Zementleimen) kam es zu einer starken Zunahme der elastischen Anteile und einer gleichzeitigen Abnahme der viskosen Anteile. Dies beschreibt den Übergang von einer viskosen Paste zu einem viskoelastischen Festkörper. Nach 3-4 Stunden kommt es zu einer weiteren Abnahme der viskosen Anteile und zum vollständigen Verlust dieser. Mit den so gewonnen Erkenntnissen lässt sich das Ansteifen eines Zementleims bis zum Erstarren in drei Phasen einteilen:

- Phase 1 - Thixotrope Phase: Erholungsphase nach dem Mischen
- Phase 2 - Kontinuierliche Phase: Kontinuierliches Ansteifen der viskosen Paste
- Phase 3 - Übergangsphase: Übergang von einer viskosen Paste zu einem viskoelastischen Festkörper
- Phase 4 - Erstarren: Vollständiger Verlust der viskosen Eigenschaften

## **8.2 Einfluss der Mörtelzusammensetzung auf die Rheologie**

### **8.2.1 Einfluss des Wasser/Zement-Werts**

Wie die durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, hat ein höherer Wasser/Zement-Wert sowohl auf Bindemittelleime, als auch auf Mörtel erwartungsgemäß einen verdünnenden Effekt. Die Viskosität der Zementleime und –mörtel nimmt – wie bekannt – mit steigendem Wasser/Zementwert ab. Die Belastungsabhängigkeit der Viskosität bleibt jedoch weitgehend unverändert, das heißt die Strukturviskosität wird durch den Wasser/Zement-Wert nicht verändert.

### 8.2.2 Einfluss von Fließmitteln

Die Fließmittelzugabe hat bei den untersuchten Fließmitteln unterschiedliche Effekte. Während sich der mit dem Melaminharz verflüssigte Zementleim - bis auf eine geringere Viskosität - weitgehend wie die Nullprobe verhält, verändert sich das Fließverhalten des mit dem Polycarboxylat verflüssigten Zementleims mit sinkendem w/z-Wert deutlich. Im Gegensatz zur Nullprobe ist dieser Zementleim wesentlich zäher und zieht Fäden beim Umfüllen ins Messgerät. Die Ursache hierfür liegt in einer Zunahme der Strukturviskosität dieses Zementleims.

Alle Fließmittel besitzen eine optimale Zugabemenge ab der keine oder nur noch eine geringe Steigerung der verflüssigenden Wirkung möglich ist. Diese Zugabemengen liegen bei Frischmörteln durch die Adsorption der Fließmittelmoleküle an den Zuschlagskörnern um das 2 bis 2,5-fache höher als bei Zementleim. Bei Beton dürften sie noch geringfügig höher liegen, da Beton zwar üblicherweise mehr Zuschlag enthält, dieser Zuschlag jedoch gröber ist – wodurch seine spezifische Oberfläche geringer ist.

### 8.2.3 Einfluss des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses

Schon mit einer leichten Abnahme Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 1:2,7 auf 1:3,3 nimmt die Viskosität der untersuchten Frischmörtel deutlich zu. Mit abnehmendem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis verschlechtert sich die subjektive Verarbeitbarkeit der Mörtel bei vergleichbarem Zuschlag. Die Strukturviskosität der Frischmörtel ändert sich - wie bei der Variation des w/z-Werts - nicht. Dies war zu erwarten, da durch die Variation des Bindemittel/Zuschlag-Verhältnisses keine Veränderung der fluiden Phase bewirkt wird.

### 8.2.4 Einfluss der Rheologie des Bindemittelleims

Der Vergleich zwischen Bindemittel- und Mörtelrheologie erfordert das alle Parameter der Mörtelmischungen - mit Ausnahme der des Bindemittelleims - konstant gehalten werden. Im einzelnen sind dies:

- Anteil des Bindemittelleims am Mörtel
- gegebenenfalls Wasser/Zement-Wert
- Sieblinie des Zuschlags
- Art des Zuschlags
- Mischdauer

- gegebenenfalls Zugabezeitpunkt des Fließmittels
- Temperatur, Hydratationsdauer und Vorscherung/-behandlung

Im Fall des unverflüssigten Frischmörtels nimmt die Mörtelviskosität bei steigender Viskosität des Zementleims fast linear zu, die Strukturviskosität des Leims ändert sich dabei nur unwesentlich. Beim untersuchten verflüssigten Frischmörtel nimmt die Mörtelviskosität drastisch zu, obwohl die Viskosität des Bindemittelleims kaum zunimmt. Statt dessen nimmt jedoch die Strukturviskosität des Leimes deutlich zu.

Hieraus folgt, dass die Viskosität des Bindemittelleims nicht das alleinige Kriterium für eine hohe Verflüssigung der Frischmörtel ist, vielmehr spielt auch die Strukturviskosität des Bindemittelleims eine entscheidende Rolle.

### **8.2.5 Einfluss des Luftporengehalts der Frischmörtel**

Luftporen beeinflussen das Ausbreitmaß in zweierlei Hinsicht. Zum einen erzeugen sie eine, oft als „Kugellagereffekt“ bezeichnete, Verflüssigung des Mörtels, die sich auch in sinkenden Viskositäten widerspiegelt. Zum anderen senken sie die Rohdichte des Mörtels. Bei den beiden untersuchten Mörtelsystemen überwiegt der „Kugellagereffekt“ der Luftporen, der sowohl zu einer Abnahme der Viskosität, als auch zu einer Zunahme der Setzmaße führt. Erst bei hohen Luftporengehalten ab 15-20 Vol.-% und konstanter Viskosität zeigt sich der Einfluss der abnehmenden Rohdichte, die zu einem leichten Rückgang der Setzmaße führt.

Die Änderung des Fließverhaltens, die mit dem steigenden Luftporengehalt verbunden ist lässt sich nicht allein durch Ausbreitmaß und Viskosität beschreiben. In der Praxis erscheinen Mörtel mit einem gewissen Luftporengehalt häufig leichter verarbeitbar. Ursache hierfür ist die Kompressibilität der Luftporen, sie werden bei einer Scherbeanspruchung deformiert, der Mörtel gibt nach und wirkt geschmeidiger.

## **8.3 Untersuchungsergebnisse fertiger Formulierungen**

### **8.3.1 Die Fließgrenze von Fliesenklebern**

Ziel dieses Arbeitsabschnitts war die Prüfung der Relevanz rheometrisch bestimmter Fließgrenzen für das Abrutschverhalten von Fliesenklebern. Hierzu wurde die Fließgrenze verschiedener Fliesenkleber im Rheometer bestimmt und parallel hierzu das Abrutschen

gemessen. Die Fließgrenzen wurden dabei über den Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen bestimmt. Das Abrutschen der Wandfliesen wurde nach EN 1308 [34] bestimmt. Da sich herausstellte, dass die so bestimmten Fließgrenzen das Abrutschverhalten von Fliesenkleber nicht korrekt beschreiben, wurde zusätzlich eine Simulation des Abrutschens mit konstanter Schubspannung im Rheometer durchgeführt.

Die Fließgrenze spielt für das Abrutschen eine untergeordnete Rolle, da sich der Fliesenkleber ruhig bewegen darf, wenn diese Bewegung genügend langsam ist. Die Definition der Fließgrenze über den Übergang von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen ist zumindest für diese Anwendung nicht tauglich. Da die Bestimmung der Fließgrenze über die Erfassung der ersten Bewegung sehr ungenau und geräteabhängig ist, scheint sie ebenfalls nicht tauglich zu sein. Die Simulation des Abrutschens durch das Anlegen einer in der Praxis auftretenden Schubspannung und die Beobachtung der resultierenden Deformation ist sehr praxisnah und sollte auch bei anderen Proben Ergebnisse liefern, die mit dem Abrutschmaß vergleichbar sind. Zudem ist diese Methode sehr empfindlich und schließt Messfehler, die beim Abrutschmaß eher auftreten, weitgehend aus.

### **8.3.2 Die offene Zeit selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen**

Die „offene Zeit“ selbstverlaufender Bodenausgleichsmassen beschreibt die Zeitspanne nach dem Anmischen in der eine Bodenausgleichsmasse noch eine genügend hohe Fließfähigkeit zum Selbstverlauf besitzt. In diesem Arbeitsabschnitt wurden verschiedene rheometrische Verfahren entwickelt, mit denen sich das Ansteifen einer Bodenausgleichsmasse beobachten lässt um so die „offene Zeit“ zu bestimmen. Diese Verfahren wurden abschließend mit dem Verlaufsmaß verglichen um ihre Praxistauglichkeit zu testen.

Die Oszillation im linear viskoelastischen Bereich ist eine sehr aussagekräftige Methode, sie ermöglicht nicht nur die Bestimmung der „offenen Zeit“, sondern liefert darüber hinaus auch noch Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der Bodenausgleichsmassen. Im Vergleich zur Messung des Verlaufsmaßes stellt sie eine effizientere Methode dar, da mit ihr an nur einer Probe das Ansteifen über einen langen Zeitraum beobachtet werden kann. Beim Verlaufsmaß sind für jeden Zeitpunkt eigene Messungen nötig, die jedoch parallel durchgeführt werden können.



---

Die Fließgrenze korreliert am besten mit dem Verlaufsmaß, allerdings entsprechen die ermittelten Fließgrenzen nicht der Abschätzung aus Kapitel 0, da dort nicht alle Einflussgrößen, wie Oberflächenspannung, Kohäsions- und Adhäsionskräfte berücksichtigt wurden. Zudem sind für die Bestimmung der Fließgrenze ebenfalls mehrere Messungen nötig, was bei einem Rheometer einen erheblichen Mehraufwand an Zeit und Arbeit bedeutet.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Bodenausgleichsmassen konnten mit allen verwendeten Methoden gut beobachtet werden, auch die „offene Zeit“ konnte hinreichend genau bestimmt werden. Wegen der Effizienz und der Vielfalt an Informationen, die aus dem Oszillationsversuch erhalten werden, scheint er jedoch zur Zeit die beste Methode zur Bestimmung der „offenen Zeit“ zu sein. Voraussetzung ist jedoch ein Rotationsrheometer mit hoher Winkelauflösung und hoher Dynamik.

## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Das Zwei-Platten-Modell als einfachstes Modell zur Definition rheologischer Größen. ....	3
<b>Abbildung 2:</b>	Veranschaulichung der Deformation einer Substanz .....	5
<b>Abbildung 3:</b>	Veranschaulichung des Oszillationsversuchs mit dem Zwei-Platten-Modell .....	6
<b>Abbildung 4:</b>	Zusammenhang zwischen Schubspannungsfunktion und Deformationskurve .....	7
<b>Abbildung 5:</b>	Fließ- und Viskositätskurve bei newton'schem Fließverhalten. ....	9
<b>Abbildung 6:</b>	Fließ und Viskositätskurve bei pseudoplastischem Fließverhalten. ....	9
<b>Abbildung 7:</b>	Fließ und Viskositätskurve bei dilatantem Fließverhalten.....	10
<b>Abbildung 8:</b>	Fließkurve nach Bingham.....	11
<b>Abbildung 9:</b>	Fließkurve nach Casson.....	12
<b>Abbildung 10:</b>	Fließkurve nach Herschel und Bulkley.....	13
<b>Abbildung 11:</b>	Bestimmung der Fließgrenze über das Deformationsverhalten. ....	14
<b>Abbildung 12:</b>	Zeitabhängigkeit der Viskosität bei einer thixotropen Substanz, (B) Belastungsphase, (E) Entlastungsphase .....	15
<b>Abbildung 13:</b>	Zeitabhängigkeit der Viskosität bei einer rheopexen Substanz, (B) Belastungsphase, (E) Entlastungsphase .....	16
<b>Abbildung 14:</b>	Veranschaulichung des Maxwell-Modells.....	16
<b>Abbildung 15:</b>	Veranschaulichung des Kelvin-Voigt-Modells.....	17
<b>Abbildung 16:</b>	Kristallstruktur von 1,1 nm Tobermorit .....	20
<b>Abbildung 17:</b>	Wärmefluss einer Zementpaste während der Hydratation.....	25
<b>Abbildung 18:</b>	Darstellung der Bildung von Hydratphasen, aus Locher [10].....	32
<b>Abbildung 19:</b>	Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung beim Erstarren von Portlandzement in Abhängigkeit vom Sulfatangebot und der Reaktivität des C <sub>3</sub> A, aus Locher []. ....	34
<b>Abbildung 20:</b>	Erstarrungsbeginn von Portlandzementen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses der eingesetzten Sulfatträger, aus Locher [14].....	36
<b>Abbildung 21:</b>	Schematische Darstellung der Agglomeration von Zementpartikeln durch die Adsorption von Ca <sup>2+</sup> -Ionen aus der Lösung.....	38
<b>Abbildung 22:</b>	Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche eines Zementpartikels mit einer Adsorptionsschicht von Zusatzmittelmolekülen.....	40
<b>Abbildung 23:</b>	Schematische Darstellung der Überlappung zweier Adsorptionsschichten. Im Bereich der Überlappung steigt der osmotische Druck stark an.....	41
<b>Abbildung 24:</b>	Verhältnis zwischen dem Abstand und dem interpartikulären Potential von Zementpartikeln .....	42
<b>Abbildung 25:</b>	Beispiel für ein Strukturelement von Ligninsulfonaten nach [2].....	44
<b>Abbildung 26:</b>	Strukturelemente der Polynaphthalinsulfonate, aus $\alpha$ -Naphthalinsulfonat (links) und $\beta$ -Naphthalinsulfonat (rechts). ....	45

<b>Abbildung 27:</b>	Das Strukturelement von Polymelaminsulfonaten (PMS).....	<b>46</b>
<b>Abbildung 28:</b>	Schematischer Aufbau der Polycarboxylate aus einer langen Hauptkette mit teilweise unveresterten Carboxylgruppen und vielen Seitenketten.....	<b>51</b>
<b>Abbildung 29:</b>	Typische Bausteine der Polycarboxylate: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure (v. l. n. r.).....	<b>51</b>
<b>Abbildung 30:</b>	Aufbau von Polycarboxylatethern auf der Basis von Acrylsäure (rechts) bzw. Methacrylsäure (links).....	<b>52</b>
<b>Abbildung 31:</b>	Wechselwirkung zwischen inneren Kräften und einer dynamischen Belastung.....	<b>71</b>
<b>Abbildung 32:</b>	Schematische Darstellung der Messung des Ausbreitmaßes d.....	<b>73</b>
<b>Abbildung 33:</b>	Schematische Darstellung von Rotationsrheometern mit koaxialer Zylindergeometrie, Kegel/Platte-Geometrie und Paddelgeometrie (von links).....	<b>75</b>
<b>Abbildung 34:</b>	Messgeometrie des koaxialen Zylindermeßsystems (links) und Verteilung von Umfangs- und Schergeschwindigkeit im Messspalt (rechts).....	<b>77</b>
<b>Abbildung 35:</b>	Schematische Darstellung des Kugelmesssystems nach Tyrach & Müller.....	<b>80</b>
<b>Abbildung 36:</b>	Die Abbildung zeigt die Fließkurven eines Zementleims mit $w/z=0,35$ , aufgenommen mit dem Kugelmeßsystem (oben) und mit Zylindergeometrie (unten).....	<b>81</b>
<b>Abbildung 37:</b>	Fließkurven einer 2%igen Lösung von Methylcellulose (Normalviskosität 6000 mPa·s), aufgenommen mit dem Kugelmeßsystem und mit Zylindergeometrie. Bis auf geringe Abweichungen, die im Rahmen der Messgenauigkeit liegen, sind beide Kurven identisch.....	<b>82</b>
<b>Abbildung 38:</b>	Graphische Darstellung des Zwei-Platten-Modells zur Beschreibung der laminaren Schichtenströmung.....	<b>84</b>
<b>Abbildung 39:</b>	Schubspannung bei konstanter Scherrate in Abhängigkeit von der Messdauer. Das eingesetzte Kugelmeßsystem benötigt besonders bei niedrigen Scherraten eine gewisse Einregelzeit, um einen stabilen Messwert zu liefern.....	<b>86</b>
<b>Abbildung 40:</b>	Fließkurve eines Mörtels mit einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 1:3 und einem $w/z$ -Wert von 0,55.....	<b>87</b>
<b>Abbildung 41:</b>	Reproduzierbarkeit der mit dem Kugelmesssystem gemessenen Fließkurven am Beispiel eines Fliesenklebers.....	<b>88</b>
<b>Abbildung 42:</b>	Bestimmung der Fließgrenze durch Extrapolation der Fließkurve auf die $y$ -Achse ( $\dot{\gamma} = 0$ ).....	<b>89</b>
<b>Abbildung 43:</b>	Bestimmung der Fließgrenze anhand des Übergangs von einer elastischen Deformation zum viskosen Fließen.....	<b>91</b>
<b>Abbildung 44:</b>	Reproduzierbarkeit der Fließgrenzen für verschiedene Wassergehalte an jeweils zwei Proben. Der größte Fehler liegt bei nur 2%.....	<b>92</b>
<b>Abbildung 45:</b>	Beobachtung des Ansteifungsverhaltens eines Zementleims mit $w/z=0,35$ bei einer konstanter Scherrate von $0,003 \text{ s}^{-1}$ .....	<b>93</b>
<b>Abbildung 46:</b>	Abhängigkeit des Speichermoduls $G'$ von der Deformation $\gamma$ .....	<b>96</b>

<b>Abbildung 47:</b>	Typische Entwicklung von Speichermodul und Verlustmodul während der Hydratation für eine Portlandzementpaste mit $w/z=0,40$ .	97
<b>Abbildung 48:</b>	Entwicklung des Verlustfaktors während der Hydratation für eine Portlandzementpaste mit $w/z=0,40$ .	98
<b>Abbildung 49:</b>	Wesentliche Einflüsse auf die Rheologie von Mörtelsystemen.	105
<b>Abbildung 50:</b>	Vergleich der Viskositätskurven eines reinen und eines verflüssigten Zementleims mit angelegten Regressionsgeraden.	107
<b>Abbildung 51:</b>	Einfluss des Wasser/Zement-Werts auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim.	109
<b>Abbildung 52:</b>	Einfluss von PC-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim für verschiedene $w/z$ -Werte.	110
<b>Abbildung 53:</b>	Einfluss von PMS-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim für verschiedene $w/z$ -Werte.	112
<b>Abbildung 54:</b>	Abhängigkeit der Viskosität von der Zugabemenge für mit PC-1 und PMS-1 verflüssigte Zementleime.	113
<b>Abbildung 55:</b>	Einfluss der Zugabemenge von PC-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim im Vergleich zur Nullprobe.	114
<b>Abbildung 56:</b>	Einfluss der Zugabemenge von PMS-1 auf die Viskositätskurven von frischem Zementleim mit $w/z=0,40$ .	115
<b>Abbildung 57:</b>	Schematische Darstellung der Raumerfüllung eines schmalen Kornbandes und einer optimierten Sieblinie (rechts).	117
<b>Abbildung 58:</b>	Zusammenhang zwischen dem Volumen des Bindemittelleims und dem $w/z$ -Wert, bezogen auf die Bindemittelmenge.	118
<b>Abbildung 59:</b>	Zusammenhang zwischen dem Volumen des Bindemittelleims und der Zugabemenge von PC-1, bezogen auf die Bindemittelmenge.	119
<b>Abbildung 60:</b>	Einfluss des $w/z$ -Werts auf die Viskositätskurven von Frischmörteln ohne Zusatz von Fließmittel.	120
<b>Abbildung 61:</b>	Einfluss der Leimmenge auf die Viskositätskurven von Frischmörteln.	121
<b>Abbildung 62:</b>	Einfluss von PC-1 auf die Viskositätskurven von Frischmörtel bei einem $w/z$ -Wert von 0,40. Die Leimmenge betrug 70 Vol.-%, was einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 3 : 3,1 entspricht.	122
<b>Abbildung 63:</b>	Einfluss von PMS-1 auf die Viskositätskurven von Frischmörtel. bei einem $w/z$ -Wert von 0,40. Die Leimmenge betrug 70 Vol.-%, was einem Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis von 3 : 3,1 entspricht.	123
<b>Abbildung 64:</b>	Einfluss der Zugabemengen von PC-1 und PMS-1 auf die Mörtelviskosität im Vergleich zum Bindemittelleim.	124
<b>Abbildung 65:</b>	Einfluss der Bindemittelleimrheologie auf die Mörtelviskosität für unverflüssigte und mit PC-1 verflüssigte Mörtelproben.	127

<b>Abbildung 66:</b>	Einfluss der Bindemittelleimrheologie auf die Mörtelviskosität bei $1 \text{ s}^{-1}$ für unverflüssigte und mit PMS-1 verflüssigte Mörtelproben.....	<b>128</b>
<b>Abbildung 67:</b>	Abhängigkeit der Mörtelviskosität bei $1 \text{ s}^{-1}$ vom Volumenanteil und der Viskosität des Bindemittelleims bei $1 \text{ s}^{-1}$ .....	<b>130</b>
<b>Abbildung 68:</b>	Numerischer Zusammenhang zwischen Ausbreitmaß und Mörtelviskosität bei $1 \text{ s}^{-1}$ , wie er sich aus den Messdaten ergibt.....	<b>131</b>
<b>Abbildung 69:</b>	Viskositätskurven von verschiedenen Mörtelmischungen mit gleichem Ausbreitmaß von $a=17 \text{ cm}$ . Die Mischungen mit PC-1 sind jeweils mit und ohne Entschäumer hergestellt worden.....	<b>133</b>
<b>Abbildung 70:</b>	Abhängigkeit des Luftporengehalts und der Rohdichte von der zugesetzten Menge Agitan P803 für mit PC-1 verflüssigte Frischmörtel.....	<b>135</b>
<b>Abbildung 71:</b>	Abhängigkeit des Luftporengehalts und der Rohdichte von der zugesetzten Menge Agitan P803 für mit DP-1 verflüssigte Frischmörtel.....	<b>136</b>
<b>Abbildung 72:</b>	Vergleich von Ausbreitmaß, Selbstverlauf und Viskosität für verschiedene Luftporengehalte mit PC-1.....	<b>137</b>
<b>Abbildung 73:</b>	Vergleich von Ausbreitmaß, Selbstverlauf und Viskosität für verschiedene Luftporengehalte mit DP-1.....	<b>138</b>
<b>Abbildung 74:</b>	Fließkurven von Mörteln mit verschiedenen Luftporengehalten für PC-1.....	<b>139</b>
<b>Abbildung 75:</b>	Fließkurven von Mörteln mit verschiedenen Luftporengehalten für DP-1.....	<b>140</b>
<b>Abbildung 76:</b>	Abhängigkeit der Viskosität und der Strukturviskosität vom Luftporengehalt für mit PC-1 verflüssigte Mörtelsysteme.....	<b>141</b>
<b>Abbildung 77:</b>	Abhängigkeit der Viskosität und der Strukturviskosität vom Luftporengehalt für mit DP-1 verflüssigte Mörtelsysteme.....	<b>141</b>
<b>Abbildung 78:</b>	Einfluss der Probenvorbereitung auf die Fließkurven der Nullprobe.....	<b>143</b>
<b>Abbildung 79:</b>	<u>Nullprobe</u> : Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.....	<b>145</b>
<b>Abbildung 80:</b>	<u>PC-1</u> : Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.....	<b>145</b>
<b>Abbildung 81:</b>	<u>PMS-1</u> : Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.....	<b>146</b>
<b>Abbildung 82:</b>	<u>DP-1</u> : Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.....	<b>147</b>
<b>Abbildung 83:</b>	<u>Casein</u> : Verhältnis des Scherwiderstands zur Scherrate nach verschiedenen Verarbeitungszeiten.....	<b>148</b>
<b>Abbildung 84:</b>	Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Zementleime, ermittelt mit Hilfe der Regression nach Ostwald.....	<b>149</b>
<b>Abbildung 85:</b>	<u>Nullprobe</u> : Unterschiede zwischen den ruhend gelagerten und aufgerührten Proben. ....	<b>151</b>
<b>Abbildung 86:</b>	PC-1: Vergleich des Ansteifungsverhaltens für ruhend gelagerte und aufgerührte Frischmörtel.....	<b>152</b>

<b>Abbildung 87:</b>	DP-1: Vergleich des Ansteifungsverhaltens für ruhend gelagerte und aufgerührte Frischmörtel. ....	153
<b>Abbildung 88:</b>	Viskositäten (bei $1 \text{ s}^{-1}$ ) der aufgerührten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten. ....	154
<b>Abbildung 89:</b>	Viskositäten der nicht vorgescherten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten. ....	155
<b>Abbildung 90:</b>	Abnahme des Mörtelausbreitmaßes mit der Zeit nach dem Aufrühren der Mörtelproben. ....	157
<b>Abbildung 91:</b>	Abnahme des Mörtelausbreitmaßes mit der Zeit für ruhend gelagerte Mörtelproben. ....	157
<b>Abbildung 92:</b>	Entwicklung des pH-Werts frischer Zementleime für verschiedene Zusatzmittel. ....	159
<b>Abbildung 93:</b>	Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Zementleimproben. ....	159
<b>Abbildung 94:</b>	Einfluss von PC-1 auf die elektrische Leitfähigkeit frischer Zementleime. ....	160
<b>Abbildung 95:</b>	Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Sulfatgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	162
<b>Abbildung 96:</b>	Einfluss von PC-1 auf den Sulfatgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	162
<b>Abbildung 97:</b>	Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Natriumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	163
<b>Abbildung 98:</b>	Einfluss von PC-1 auf den Natriumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	164
<b>Abbildung 99:</b>	Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Kaliumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	165
<b>Abbildung 100:</b>	Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Calciumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	166
<b>Abbildung 101:</b>	Einfluss von PC-1 auf den Calciumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	167
<b>Abbildung 102:</b>	Einfluss verschiedener Zusatzmittel auf den Aluminiumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	168
<b>Abbildung 103:</b>	Einfluss von PC-1 auf den Aluminiumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ....	168
	<b>168</b>	
<b>Abbildung 104:</b>	Überblick über die Ionengehalte der flüssigen Phase erstarrender Zementleime. ....	169
<b>Abbildung 105:</b>	Entwicklung der Hydratationswärme für verflüssigte und unverflüssigte Zementleime am Beispiel eines CEM I 42,5R der Firma Buderus Zement, Wetzlar. ....	172
<b>Abbildung 106:</b>	Wärmefluss nach 68 h für verschiedene verflüssigte und unverflüssigte Zementleime. ..	173
<b>Abbildung 107:</b>	Vergleich der Minderung des Wärmeflusses mit dem Blaine-Wert der verwendeten Zementsorten. ....	174
<b>Abbildung 108:</b>	Vergleich der Minderung des Wärmeflusses mit dem $\text{SO}_3$ -Gehalt der verwendeten Zementsorten. ....	175
<b>Abbildung 109:</b>	Wärmefluss nach 1 h für verschiedene verflüssigte und unverflüssigte Zementleime. ....	176
<b>Abbildung 110:</b>	Lage des Maximums des Wärmeflusses während der Anfangshydrolyse für verschiedene Zementsorten unterschiedlicher Festigkeitsklassen. ....	176

<b>Abbildung 111:</b> Änderung der Druckfestigkeiten und des Wasserbedarfs mit zunehmendem Gehalt an PC-1 .....	<b>178</b>
<b>Abbildung 112:</b> Änderung der Druckfestigkeiten und des Wasserbedarfs mit zunehmendem Gehalt an PMS-1. ....	<b>179</b>
<b>Abbildung 113:</b> Relative Druckfestigkeiten der verflüssigten Festmörtel im Vergleich zur Nullprobe. ....	<b>180</b>
<b>Abbildung 114:</b> Biegezugfestigkeiten der verflüssigten Mörtel mit verschiedenen Fließmittelgehalten im Vergleich zur Nullprobe. ....	<b>181</b>
<b>Abbildung 115:</b> Verhältnis Biegezug-/Druckfestigkeit für verflüssigte Mörtel. ....	<b>181</b>
<b>Abbildung 116:</b> Entwicklung des dynamischen Elastizitätsmoduls für die verschiedenen Mörtelmischungen. ....	<b>182</b>
<b>Abbildung 117:</b> Gesamtporosität der Festmörtel in Abhängigkeit vom Luftporengehalt der Frischmörtel. ....	<b>184</b>
<b>Abbildung 118:</b> Abhängigkeit der Druck- und Biegezugfestigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel mit PC-1. ....	<b>185</b>
<b>Abbildung 119:</b> Abhängigkeit der Druck- und Biegezugfestigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel mit DP-1. ....	<b>186</b>
<b>Abbildung 120:</b> Verhältnis Biegezug-/Druckfestigkeit für PC-1 und DP-1 in Abhängigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel. ....	<b>187</b>
<b>Abbildung 121:</b> Elastizitätsmoduli der mit PC-1 und DP-1 verflüssigten Mörtel in Abhängigkeit von der Gesamtporosität der Festmörtel. ....	<b>188</b>
<b>Abbildung 122:</b> Korrelation zwischen dyn. E-Modul und Druckfestigkeit. ....	<b>188</b>
<b>Abbildung 123:</b> Fließgrenzen der verschiedenen Fliesenkleber, mit den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalt und 10% mehr Wasser. ....	<b>191</b>
<b>Abbildung 124:</b> Abrutschen der verschiedenen Fliesenkleber mit den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalten und 10% mehr Wasser. ....	<b>192</b>
<b>Abbildung 125:</b> Abrutschen von Wandfliesen bei normaler und erhöhter Scherbelastung. ....	<b>193</b>
<b>Abbildung 126:</b> Vergleich zwischen Abrutschmaß und Fließgrenze für zwei Fliesenkleber mit verschiedenen Wassergehalten. ....	<b>194</b>
<b>Abbildung 127:</b> Simulation des Abrutschens von Wandfliesen im Rheometer. Das Ergebnis ist eine Deformationskurve, die den zurückgelegten Weg der Wandfliesen widerspiegelt. ....	<b>195</b>
<b>Abbildung 128:</b> Deformationswinkel der verschiedenen Fliesenkleber mit den vom Hersteller empfohlenen Wassergehalten und 10% mehr Wasser. ....	<b>196</b>
<b>Abbildung 129:</b> Ergebnisse der Simulation des Abrutschens bei normaler und erhöhter Scherbelastung. ....	<b>197</b>
<b>Abbildung 130:</b> Vergleich des Abrutschmaßes nach EN 1308 [34] mit dem aus der Simulation erhaltenen Deformationswinkel. ....	<b>198</b>
<b>Abbildung 131:</b> Schematische Darstellung des tatsächlichen (links) und angenommenen (rechts) Selbstverlaufs einer Bodenausgleichsmasse. ....	<b>199</b>
<b>Abbildung 132:</b> Schematische Darstellung der Fließgeschwindigkeit und des Verlaufsmaßes mit der Zeit nach dem Ausgießen. ....	<b>200</b>

---

<b>Abbildung 133:</b> Änderung des Selbstverlaufs der verschiedenen Bodenausgleichsmassen mit der Zeit. ..	<b>203</b>
<b>Abbildung 134:</b> Abhängigkeit der Fließgrenze von Bodenausgleichsmassen von der Verarbeitungszeit. <b>204</b>	<b>204</b>
<b>Abbildung 135:</b> Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-1. ....	<b>205</b>
<b>Abbildung 136:</b> Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-2. ....	<b>206</b>
<b>Abbildung 137:</b> Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-3. ....	<b>207</b>
<b>Abbildung 138:</b> Änderung des Fließverhaltens über die Zeit für FS-4. ....	<b>207</b>
<b>Abbildung 139:</b> Zunahme des Scherwiderstands der Bodenausgleichsmassen bei einer Scherrate von 0,005 s <sup>-1</sup> .....	<b>209</b>
<b>Abbildung 140:</b> Entwicklung von Speichermodul G', Verlustmodul G'' und Verlustfaktor tan(δ) für Bodenausgleichsmassen am Beispiel von FS-3.....	<b>210</b>
<b>Abbildung 141:</b> Bestimmung des Beginns des Übergangs von einer viskoelastischen Flüssigkeit zum viskoelastischen Festkörper am Beispiel von FS-1.....	<b>212</b>



## 9.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Einteilung der Hydratation von Portlandzement in fünf verschiedene Phasen, ausgehend von dem Wärmefluss während der Hydratation nach Mindess und Young [1]. .....	26
<b>Tabelle 2:</b>	Ionenkonzentrationen der IC-Standardlösungen. ....	60
<b>Tabelle 3:</b>	Einteilung der Poren nach Powers, Smolcyk und Romberg. ....	64
<b>Tabelle 4:</b>	Chemische Zusammensetzung und Mahlfeinheit der verwendeten Zemente.....	65
<b>Tabelle 5:</b>	Korngrößenverteilung des CEN-Referenzsand nach DIN/EN 196 [30].....	66
<b>Tabelle 6:</b>	Von den Herstellern empfohlene Wassergehalte und Reifezeiten der verwendeten Fliesenkleber. ....	68
<b>Tabelle 7:</b>	Von den Herstellern empfohlene Wassergehalte und Reifezeiten der verwendeten Bodenausgleichsmassen.....	69
<b>Tabelle 8:</b>	Technische Daten des verwendeten Rheometers der Firma Paar Physica.....	76
<b>Tabelle 9:</b>	Zusammenfassung von Messmethoden zur Untersuchung verschiedener rheologischer Phänomene.....	83
<b>Tabelle 10:</b>	Belastungshöhe verschiedener, für die Verarbeitung von Baustoffen relevanter Vorgänge. ..	84
<b>Tabelle 11:</b>	Messprofil für die US200 Software, das die Aufnahme von Fließkurven mit dem Kugelmeßsystem über den mit dem Meßsystem zugänglichen Scherratenbereich ermöglicht. ....	86
<b>Tabelle 12:</b>	Messprofil zur Bestimmung der Fließgrenze.....	90
<b>Tabelle 13:</b>	Messprofil zur Beobachtung des Strukturaufbaus von Zementpasten.....	96
<b>Tabelle 14:</b>	Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für reine Zementleime mit unterschiedlichen w/z-Werten. ....	109
<b>Tabelle 15:</b>	Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für mit PC-1 verflüssigte Zementleime bei unterschiedlichen w/z-Werten. ....	111
<b>Tabelle 16:</b>	Auswertungsergebnisse der Regression nach Ostwald für mit PMS-1 verflüssigte Zementleime bei unterschiedlichen w/z-Werten. ....	112
<b>Tabelle 17:</b>	Einfluss der Zugabemenge von PC-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität von frischem Zementleim. ....	114
<b>Tabelle 18:</b>	Einfluss der Zugabemenge von PMS-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität von frischem Zementleim. ....	115
<b>Tabelle 19:</b>	Zusammenhang zwischen dem Volumen des Bindemittelleims und dem Wasser Zementwert. Der Berechnung liegt eine Zementdichte von $3,15 \text{ g/cm}^3$ zugrunde.....	118
<b>Tabelle 20:</b>	Einfluss des w/z-Werts auf die Viskosität und Strukturviskosität von Frischmörtel ohne Zusatz von Fließmittel. ....	120
<b>Tabelle 21:</b>	Einfluss der Leimmenge auf die Viskosität und Strukturviskosität von Frischmörteln ohne den Zusatz von Fließmittel. ....	121
<b>Tabelle 22:</b>	Einfluss von PC-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität von Frischmörteln. ....	123

---

<b>Tabelle 23:</b>	Einfluss von PMS-1 auf die Viskosität und Strukturviskosität eines Frischmörtels .....	<b>124</b>
<b>Tabelle 24:</b>	Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Zementleime, ermittelt mit Hilfe der Regression nach Ostwald.....	<b>149</b>
<b>Tabelle 25:</b>	Viskositäten der aufgerührten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten...	<b>154</b>
<b>Tabelle 26:</b>	Viskositäten der nicht vorgescherten Mörtelproben nach unterschiedlichen Verarbeitungszeiten .....	<b>156</b>
<b>Tabelle 27:</b>	Theoretischer und gemessener Natriumgehalt der flüssigen Phase frischer Zementleime. ...	<b>164</b>
<b>Tabelle 28:</b>	Zusammenhang zwischen Verlaufsmaß und Schichtdicke für das Prüfverfahren nach DIN/EN 12706 [37].....	<b>200</b>
<b>Tabelle 29:</b>	Beginn des Übergangs von einer viskoelastischen Flüssigkeit zu einem viskoelastischen Festkörper im Vergleich zu der beim Selbstverlauf ermittelten „offenen Zeit“.....	<b>212</b>

---

### 9.3 Literaturverzeichnis

---

- 1 F. W. Locher, Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Bau- u. Technik-Verlag, Dresden, 2000, 1. Auflage.
- 2 H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press Limited, San Diego, 1992, 2. Printing.
- 3 O. Henning, D. Knöfel, Baustoffchemie: Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 1997, 5. Auflage.
- 4 J. Stark, B. Möser, Neue Aspekte der Zementhydratation, 14. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 2000, Band 1, 1093-1109.
- 5 A. Eckart, H.-M. Ludwig, J. Stark, Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements, Zement-Kalk-Gips, 48, 1995, 443-452.
- 6 R. Trettin, G. Oliev, Modellvorstellungen zur Reaktivität und zum Reaktionsverlauf von Klinkerphasen, 11. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 1994, 119-128.
- 7 S. Mindess, J. F. Young, Concrete, Prentice Hall, 1981.
- 8 G. Spanka, H. Grube, G. Thielen, Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel, Beton, 1995, 802-808.
- 9 G. Spanka, H. Grube, G. Thielen, Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel, Beton, 1995, 876-881.
- 10 F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement – Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung, Zement-Kalk-Gips, 29, 1976, 435-442.
- 11 B. Möser, Betrachtung der frühen Hydratation von Klinkerphasen im ESEM-FEG, 13. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 1997, Band 1, 791-811.
- 12 DIN/ENV 197: Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien.
- 13 DIN/EN 196 Prüfverfahren für Zemente, Teil 3 - Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit, Mai 1995.
- 14 F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement – Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes, Zement-Kalk-Gips, 33, 1980, 271-277.
- 15 H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, Effect of electrostatic and steric repulsive Force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste, Proc. 10<sup>TH</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Göteborg, 1997.

- 
- 16 S. Hanehara, K. Yamada, Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture, and paste rheology, *Cement and concrete research*, 29, 1999, 1159-1165.
  - 17 G. Chiocchio, A. E. Paolini, Optimum time for adding superplasticizers to portland cement pastes, *Cement and concrete research*, 15, 1985, 901-908.
  - 18 H. Uchikawa, S. Hanehara, Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cement and concrete research*, 22, 1992, 1115-1129.
  - 19 J. B. Kazirukanyo, N. Tenoutasse, Investigation of the interactions between superplasticizers and  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , and Calcium sulfo-aluminates through the adsorption mechanism, , 14. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 2000, Band 1, 357-369.
  - 20 U. Costa, F. Corazza, P. Colombet, Mechanisms of cement – admixture interaction, *Proc. 10<sup>TH</sup> Int. Congr. Chem. Cem.*, Göteborg, 1997.
  - 21 H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, *Cement and concrete research*, 25, 1995, 353-364.
  - 22 K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, Role of steric hinderance in the performance of superplasticizers for concrete, *American Ceramic Society*, 80, 1997, 2667-2671.
  - 23 K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa, Effects of the chemical structure on properties of polycarboxylate-type superplasticizers, *Cement and concrete research*, 30, 2000, 197-207.
  - 24 H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, S. Hanahara, Influence of  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$  and  $CaSO_4$  on the initial hydration of clinker having different burning degree, *Cement and concrete research*, 14, 1984, 645-656.
  - 25 C. Jolicoeur, M. A. Simard, Chemical admixture cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement and concrete composites*, 20, 1998, 87-101.
  - 26 A. Ohta, T. Uomonoto, Study on the dispersing mechanism of polycarboxylate-based dispersant, *JCA Proceedings of Cement and Concrete*, 52, 1998, 72-76.

- 
- 27 K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cement and concrete research*, 31, 2001, 375-383.
  - 28 DIN/EN 196 Prüfverfahren für Zemente, Teil 6 - Bestimmung der Mahlfeinheit, März 1990.
  - 29 DIN 38409 Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
  - 30 DIN/EN 196 Prüfverfahren für Zemente, Teil 1 - Bestimmung der Festigkeit, Mai 1995.
  - 31 DIN/EN 1015 Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk, Teil 3 – Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch), April 1999.
  - 32 DIN/EN 413 Putz und Mauerbinder, Teil 2 – Prüfverfahren, März 1995.
  - 33 H. Kottas, Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften, *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 72; 1964, 199-204.
  - 34 EN 1308 Mörtel und Klebstoffe für Fliesen und Platten – Bestimmung des Abrutschens, März 1996.
  - 35 DIN/EN 1937 Prüfverfahren für hydraulisch erhärtende Boden-Spachtelmassen – Standardmischverfahren, Oktober 1999.
  - 36 H.-J. Wierig, Verfahren zur Prüfung der Konsistenz von Frischmörtel und Frischbeton, Schriftenreihe des Bundesverbands der deutschen Transportbetonindustrie, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1984.
  - 37 DINEN 12706 Prüfverfahren für hydraulisch erhärtende Boden-Spachtelmassen – Bestimmung des Fließverhaltens, Dezember 1999.
  - 38 DIN 53019 Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern mit Standardgeometrie, Teil 1 – Normalausführung, Mai 1980.
  - 39 B. Caufin, A. Papo, Rheological behaviour of cement pastes, *Zement-Kalk-Gips*, 37, 1984, 656-661.
  - 40 P. F. G. Banfill, Experimental investigations of the rheology of fresh mortar
  - 41 H.-J. Keck, M. J. Setzer, Modellverhalten vom Verhalten der Zementleimstruktur unter Scherbeanspruchung, *Int. Baustofftagung ibausil*, Weimar, 1997, Band 1, 187-197.

- 
- 42 R. Shaughnessy, P. Clark, The rheological behavior of fresh cement pastes, *Cement and concrete research*, 18, 1988, 327-341.
  - 43 I. Massood, S. K. Agarwal, Effect of various superplasticizers on rheological properties of cement paste and mortars, *Cement and concrete research*, 24, 1993, 291-301.
  - 44 R. Umlauf, Rheologische Eigenschaften von Zementleim und deren Beeinflussung, *Bauchemie Kongress, Nürnberg*, 1997.
  - 45 L. Struble, M. Schultz, Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste, *Cement and concrete research*, 23, 1993, 273-282.
  - 46 P. F. G. Banfill, Simultaneous rheological and kinetic measurements on cement pastes, *Cement and concrete research*, 21, 1991, 1148-1154.
  - 47 A. Sassen, C. Marken, Oscillation rheometer measurements on oilfield cement slurries, *Cement and concrete research*, 21, 1991, 109-119.
  - 48 N. L. Thomas, D. D. Double, Calcium and silicon concentrations in solution during the early hydration of portland cement and tricalcium silicate, *Cement and concrete research*, 11, 1981, 675-687.
  - 49 I. Odler, E. N. Stassinopoulos, Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierender Zementpasten, *Tonindustrie-Zeitschrift*, 106, 1982, 394-401.
  - 50 P. Gunkel, Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente, *Beton Information*, 1983, 3-8.
  - 51 W. Rechenberg, S. Sprung, Composition of the solution in the hydration of cement, *Cement and concrete research*, 13, 1983, 119-126.