

Schmidt, W.; Brouwers, H. J. H.; Kühne, H.-C.; Meng, B.

Zum Einfluss der Menge und Modifikation des Fließmittels auf das Erstarren, die Wärmeentwicklung und die frühen Verformungen von Bindemittelleimen

Kurzfassung

Es wurden Bindemittelleime aus Zement, Kalksteinmehl, Stabilisierer und Wasser mit Polycarboxylatether-Fließmitteln (PCE) unterschiedlicher Ladungsdichte modifiziert. Die Mischungen wurden in einem automatischen Vicat-Gerät, einem isothermen Wärmeflusskalorimeter sowie mit zwei Schwindkegeln bei Temperaturen von 5, 20 und 30 °C analysiert. Begleitend wurden XRD Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Verwendung von PCE das Erstarrungsende unabhängig von der Temperatur oder der PCE-Modifikation sehr gut mit dem Wendepunkt der Wärmeflusskurve korreliert. Eine derartige Korrelation kann nicht für den Erstarrungsbeginn beobachtet werden. Im Wesentlichen bestimmt die Menge an Polymeren im Gesamtsystem unabhängig von der Struktur eines PCEs den zeitlichen Verlauf des Erstarrens. Der zeitliche Verlauf der frühen Verformungen wird weder von der Menge noch von der Art des Fließmittels signifikant beeinflusst. Aufgrund des starken Einflusses der PCE-Menge auf das Erstarren, kann folglich durch geeignete Fließmittelauswahl das Erstarren gezielt an die Verformungen angepasst werden, so dass signifikante Verformungen überwiegend in einem noch plastischen Zustand stattfinden können.

Einleitung

Für selbstverdichtende Betone kommen heutzutage üblicherweise Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatethern (PCE) zum Einsatz. PCE-Moleküle bestehen aus einer negativ geladenen Polycarboxylat-Hauptkette und einer Vielzahl von Ethylenoxid-Seitenketten. Aufgrund der anionischen Ladungen in der Hauptkette, werden die Polymere auf positiv geladenen Oberflächen adsorbiert. Diese entstehen hauptsächlich auf den aluminatischen und ferritischen Klinkerphasen sowie den Hydratationsphasen Monosulfat und Ettringit [1, 2]. Die eigentliche Verflüssigung erfolgt allerdings infolge der sterischen Abstoßung der Partikel durch die Seitenketten [3].

Die Zugabe von Fließmitteln wirkt sich im Wesentlichen auf die Fließgrenze eines Systems aus. Die Menge an adsorbierten Molekülen korreliert linear mit dem resultierenden Setzfließmaß [4, 5]. Dieser Zusammenhang ist unabhängig von der Polymergeometrie und folglich der Ladungsdichte gültig [6]. Im Wettbewerb um Adsorptionsflächen konkurrieren PCEs mit Anionen in der Porenlösung. Insbesondere Sulfationen aus dem Erstarrungsregler und Alkalisulfate aus dem Klinker sind ebenfalls bestrebt an positiv geladenen Grenzflächen zu adsorbieren [7, 8]. Bei hoher PCE-Dosierung adsorbieren häufig signifikante PCE-Mengen nicht sofort, da nicht ausreichend Adsorptionsflächen verfügbar sind. Für das Adsorptionsverhalten ist demnach also die Ladungsdichte eines PCEs die entscheidende Kenngröße für die Verflüssigungswirkung zu einem bestimm-

ten Zeitpunkt, da sie unmittelbar beeinflusst, ob bevorzugt Sulfationen oder Fließmittelmoleküle adsorbieren können. Hierdurch ergibt sich auch der zeitliche Effekt von PCEs. Moleküle mit hoher Ladungsdichte können zu einem frühen Zeitpunkt in großer Menge adsorbieren, während niedrig geladene PCEs zum Teil durch in der Porenlösung befindliche Anionen verdrängt werden. Die verdrängten PCEs verbleiben wirkungslos und können zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Verflüssigung beitragen. Allerdings findet auch während der Induktionsperiode ein stetiger Zuwachs der spezifischen Oberfläche von Zementpartikeln statt [9]. Im Verlauf der Zeit finden morphologische Veränderungen auf den Partikeloberflächen statt, wodurch adsorbierte PCEs ihre Wirksamkeit verlieren aber auch zusätzliche Adsorptionsflächen zur Verfügung gestellt werden. Entsprechend verlieren hoch geladene PCEs, die früh und in großen Mengen adsorbieren, schnell ihre Wirksamkeit, während PCEs mit niedriger Ladungsdichte über die Zeit versetzt auf den neu entstehenden Hydratationsprodukten adsorbieren können, was zu einem langen Erhalt der Verflüssigungswirkung beiträgt.

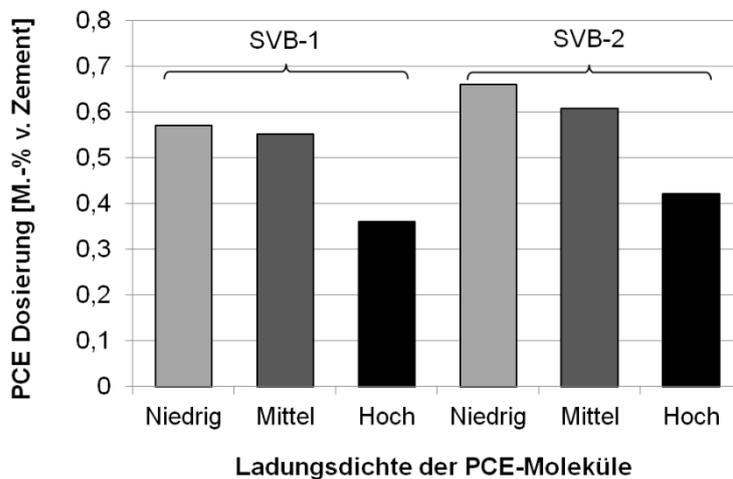


Abb. 1: Wirkstoffkonsum für SVB in Abhängigkeit der Ladungsdichte

Wird eine bestimmte Fließeigenschaft zu einem definierten Zeitpunkt festgelegt, so erreichen PCEs mit hoher Ladungsdichte diese bei niedrigeren Feststoffgehalten als PCEs mit niedriger Ladungsdichte. Es sei an dieser Stelle betont, dass dies für den effektiven Wirkstoff gilt und nicht für Gebinde, die üblicherweise zwischen 60% und 80% Wasser enthalten.

Abb. 1 zeigt diesen Zusammenhang anhand der erforderlichen Zugabemengen dreier PCEs mit identischer Hauptkette aber unterschiedlicher Seitenkettenmodifikation für zwei verschiedene SVBs. Jeder SVB wurde anhand der PCEs auf gleiche Setzfließmaße zu einem Zeitpunkt von 30 Minuten nach Mischende abgestimmt. Aufgrund dieser Zusammenhänge, beeinflusst also die Ladungsdichte eines PCEs den notwendigen Gehalt an Wirkstoff für eine spezifizierete Abstimmung der rheologischen Eigenschaften zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Üblicherweise wird PCE so dosiert, dass die erforderlichen Verarbeitungseigenschaften sicher erzielt werden können. Einflüsse auf den weiteren Verlauf werden zwangsläufig in Kauf genommen. So ist beispielsweise allgemein bekannt, dass die Verwendung von hohen Gehalten an PCE die Hydratation deutlich verzögert. Es liegen jedoch nur wenige

Kenntnisse darüber vor, wie stark sich die Ladungsdichte eines PCEs auf das Ausmaß der Hydratationsverzögerung auswirken kann. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden Versuche zum frühen Hydratationsverlauf an Bindemitteln mit unterschiedlich geladenen PCEs durchgeführt.

Versuchsaufbau

Für alle Versuche wurde ein Bindemittelleim entsprechend Tabelle 1 eingesetzt. Diese wurde im Rahmen der Versuche nicht variiert, aber es wurden unterschiedliche Zusatzmittelabstimmungen eingestellt. Diese sind Tabelle 2 zu entnehmen. Die dargestellten Fließmittel PCE 1 und PCE 2 bestehen aus einem identischen Rückgrat. Durch unterschiedliche Seitenkettenlängen und -dichten ergeben sich unterschiedliche Ladungsdichten. PCE 1 weist im Vergleich zu PCE 2 eine deutlich niedrigere Ladungsdichte auf und wurde zum einen so dosiert, dass PCE 1 und PCE 2 nach 30 Minuten gleiche Setzfließmaße generieren (s. auch [10, 11]), zum anderen so, dass sich ungeachtet der rheologischen Eigenschaften jeweils identische Wirkstoffmengen an PCE 1 und PCE 2 im System befinden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Komponenten des verwendeten Bindemittels

CEM I 42,5 R	1044 kg/m ³
Kalksteinmehl	389 kg/m ³
Wasser	523 kg/m ³

Tabelle 2: Abstimmung der chemischen Zusatzmittel

Abkürzung	M1	M2	M3
PCE Modifikation	PCE 1	PCE 2	PCE 1
Ladungsdichte	niedrig	hoch	niedrig
Vergleichsparameter	Gleiche Rheologie		
		Gleicher Feststoffgehalt	
PCE [M.-% von Zement]	2,25	1,90	1,38
PCE-Feststoff [M.-% v. Zement]	0,62	0,38	0,38
Stabilisierer [M.-% von Wasser]	0,04	0,04	0,04

Erstarrungsversuche wurden mit einem automatischen Vicat-Gerät (Toni Technik) durchgeführt. Das Erstarrungsende wurde bei 2,5 mm Nadeleindringtiefe festgelegt. Die Hydratationsmenge wurde mit Hilfe eines isothermen Wärmeflusskalorimeters (TAM Air) bestimmt. Die frühen Verformungen wurden mit einem Schwindkegel (Schleibinger) gemessen. Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit einem Rigaku Ultima IV anhand von Frischleimproben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 2 mm durchgeführt bei Beugungswinkeln (2θ) zwischen 5 ° und 45 °. Die Proben wurden mit Kaptonfolie abgedeckt.

Vor Versuchsbeginn wurden alle Rohstoffe bei Untersuchungstemperatur gelagert. Alle durchgeführten Versuche erfolgten parallel aus jeweils einer identischen Mischung di-

rekt im Anschluss an das Mischen. Die Umgebungstemperaturen wurden zwischen 5, 20 und 30 °C variiert und während der Versuche konstant gehalten.

Ergebnisse und Diskussion

Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende treten bei gleicher Abstimmung der Rheologie mit dem hoch geladenen PCE deutlich früher auf als mit dem niedrig geladenen Polymer (Abb. 2). Vergleicht man allerdings beide PCEs bei gleicher Dosierung, so fällt auf, dass das Erstarren mit PCE 1 früher auftritt. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Winnefeld et al. [12], die zeigen, dass bei gleicher PCE-Dosierung mit abnehmender Seitenkettenlänge, zunehmende Induktionsperioden beobachtet wurden. Das Ende der Induktionsperiode liegt zeitlich deutlich näher am Erstarrungsbeginn als am Erstarrungsende. Betrachtet man ein Bindemittelsystem mit Fließmitteln zum Zeitpunkt des Erstarrungsbeginns, so ist dieses noch deutlich plastisch verformbar. Das Nadeleindringverhalten ist somit im Wesentlichen von den rheologischen Eigenschaften des Systems bestimmt. Das Erstarrungsende stellt einen deutlich signifikanteren Zeitpunkt während der frühen Hydratation dar, da es den Übergang vom plastischen in den elastischen Zustand definiert. Mit Bezug auf das Erstarrungsende, ist bei gleicher Wirkstoffdosierung der Unterschied, der sich aufgrund der Ladungsdichte ergibt, vernachlässigbar. Der Übergang zum Feststoffsystem hängt also im Wesentlichen von der Menge an PCE-Polymeren und nicht von der Ladungsdichte ab. Die Menge wiederum ergibt sich aus der rheologischen Abstimmung, welche i.d.R. bei niedriger Ladungsdichte höhere Dosierungen erfordert. Folglich führt die Verwendung von niedrig geladenen Polymeren zu Erstarrungsverzögerung.

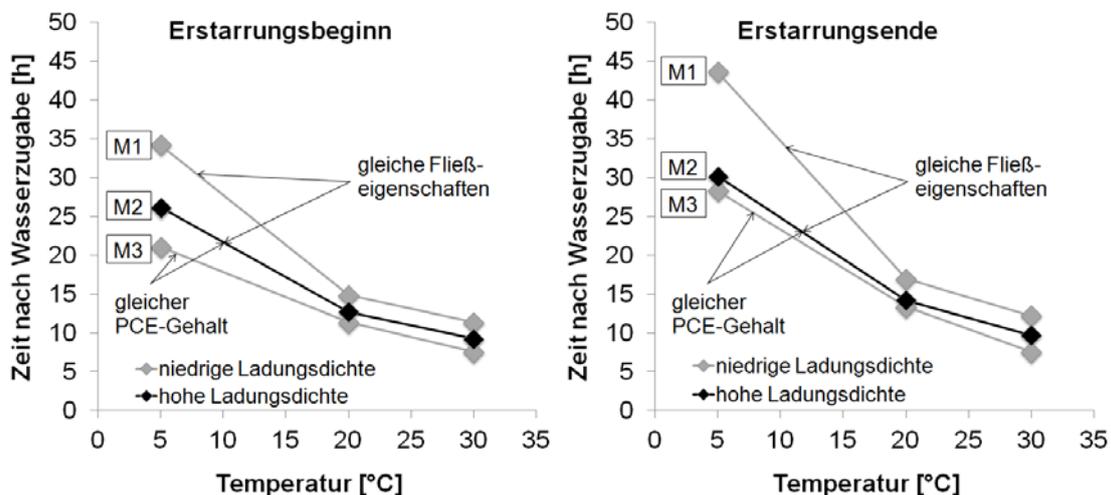


Abb. 2: Erstarrungsbeginn und –ende in Abhängigkeit von Ladungsdichte und Dosierung bei unterschiedlichen Temperaturen

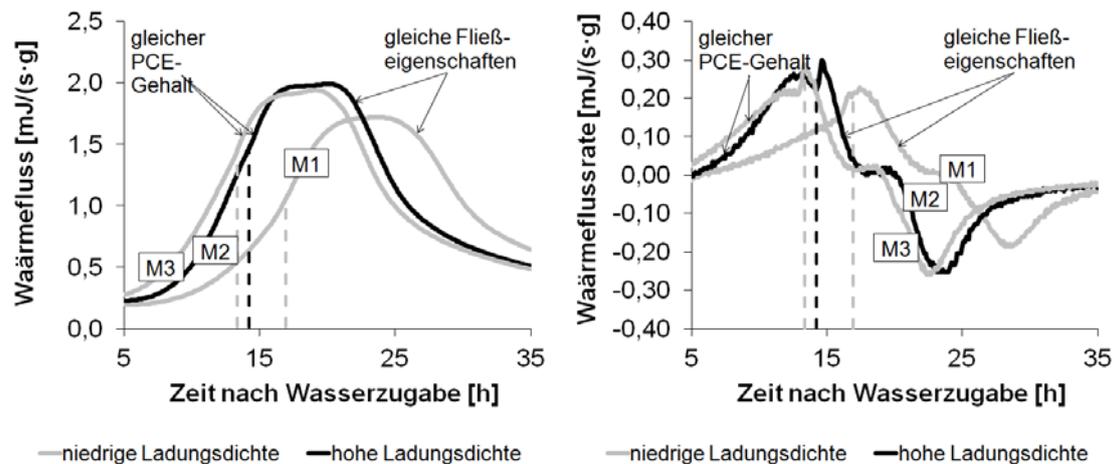


Abb. 3: Wärmeflusskurven, Ableitungen und Erstarrungsenden bei 20 °C

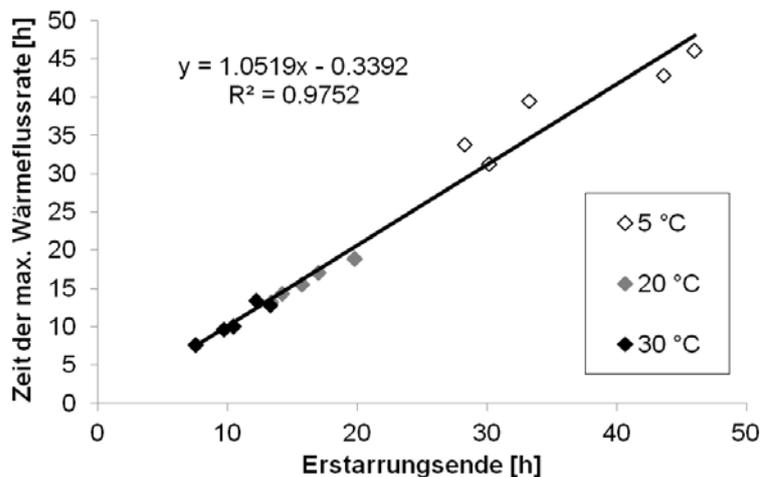


Abb. 4: Korrelation zwischen Erstarrungsende und maximaler Wärmeflussrate

Die Ergebnisse aus den Erstarrungsversuchen werden von den kalorimetrischen Untersuchungen bestätigt. Verzögertes Erstarren geht mit einer verlängerten Induktionsperiode und einem zeitlichen Versatz des Maximums der Wärmeflusskurve einher (Abb. 3). Auch hierbei bestätigt sich der vernachlässigbare Einfluss der Ladungsdichte bei gleicher Dosierung, während ein deutlicher Einfluss der Polymermenge erkannt werden kann. Um das Auftreten des Erstarrungsendes zeitlich besser in den Hydratationsprozess einordnen zu können, wurde die erste Ableitung des Wärmeflusses gebildet. Hierbei kann erkannt werden, dass das Erstarrungsende zeitlich sehr nahe am Maximum der 1. Ableitung liegt. Dieser Zeitpunkt ist gleichbedeutend mit dem höchsten Anstieg der Wärmeflusskurve. Abb. 4 verdeutlicht, dass dieser Zusammenhang bei allen untersuchten Temperaturen gültig ist. Da die Wärmeflusskurve zu diesem Zeitpunkt weitgehend durch die Alitreaktion geprägt ist, wird deutlich, dass auch das Erstarrungsende im Wesentlichen auf die Hydratation von C-S-H zurückzuführen ist.

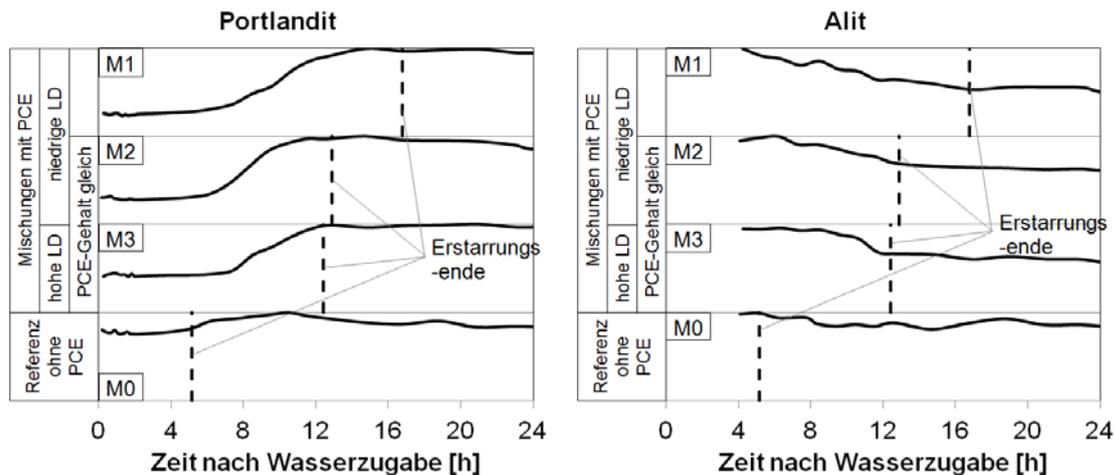


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf des Portlandit- und Alit-Peaks der XRD-Profile in Abhängigkeit der PCE-Ladungsdichte und Dosierung

Abb. 5 zeigt die qualitativen Verläufe der Peaks, die sich in den zeitlich aufgelösten XRD-Profilen bei $2\theta \approx 18^\circ$ (Portlandit) und $2\theta \approx 32.5^\circ$ (Alit) ergaben. Unabhängig von der Ladungsdichte verlaufen die Peak-Charakteristika bei gleicher PCE-Dosierung gleichartig, während sich bei höherer Dosierung von PCE 1 ein zeitlich nach hinten verschobener Versatz zeigt. Dies unterstreicht die zuvor geschilderte Beobachtung, dass die Ladungsdichte des PCEs nur eine untergeordnete Rolle für den Einfluss eines PCEs auf die Hydratation spielt, während wesentliche zeitliche Effekte aufgrund der Dosierung beobachtet werden können.

Unabhängig von der Ladungsdichte oder der Zugabemenge kann bei allen Mischungen mit PCE beobachtet werden, dass das Erstarrungsende in etwa zu einem Zeitpunkt auftritt, an dem der Portlandit-Peak nach einem deutlichen Anstieg nicht signifikant weiter zunimmt und der Alit-Peak nach einem deutlichen Abfall nicht weiter signifikant abnimmt. Es ist auffällig, dass sich dieses Charakteristikum bei einer Vergleichsmischung ohne PCE (M0) deutlich unterschiedlich darstellt. In diesem Fall kann beobachtet werden, dass der Portlandit-Peak erst nach dem Erstarrungsende beginnt anzusteigen und der Alit-Peak ebenfalls erst nach dem Erstarrungsende eine Abnahme verzeichnet. Dies lässt darauf schließen, dass allein die Präsenz von Fließmitteln auf Basis von PCE zu einer Modifikation der frühen Hydratationsprozesse führen kann, wobei sich die Prozesse mit und ohne PCE deutlich in ihrer Charakteristik voneinander unterscheiden.

Neben Untersuchungen zu frühen Hydratationsprozessen wurden auch die frühen Verformungen gemessen. Hierbei stellte sich heraus, dass sich unabhängig von der Art und Dosierung des verwendeten PCEs für jede Temperatur charakteristische zeitliche Verläufe einstellen. Abb. 6 zeigt dies beispielhaft für eine Temperatur von 5°C . Der Übergang zu einem weitgehend horizontalen Verlauf - also dem Übergang zu lediglich langsam voranschreitenden Verformungen - trat dabei unabhängig von Art und Dosierung in jedem Temperaturbereich zeitlich sehr nahe beieinander liegend auf.

Während der Einfluss der PCE-Dosierung auf den zeitlichen Verlauf der frühen Schwindverformungen gering ist, ist der Einfluss auf das zeitliche Auftreten des Erstarrungsendes - wie zuvor gezeigt - signifikant. Hierdurch führt die Verwendung von niedrig geladenem PCE aufgrund der stärkeren Erstarrungsverzögerung dazu, dass ein

wesentlicher Anteil der großen frühen Verformungen noch im plastischen Zustand vor dem Erstarrungsende stattfindet, während der gleiche Verformungsanteil mit dem hochgeladenen PCE bereits im erstarrten Zustand auftritt. Im Falle von behinderten Verformungen, kann davon ausgegangen werden, dass große Schwindspannungen direkt nach dem Erstarren mit einem erheblichen Rissrisiko einhergehen.

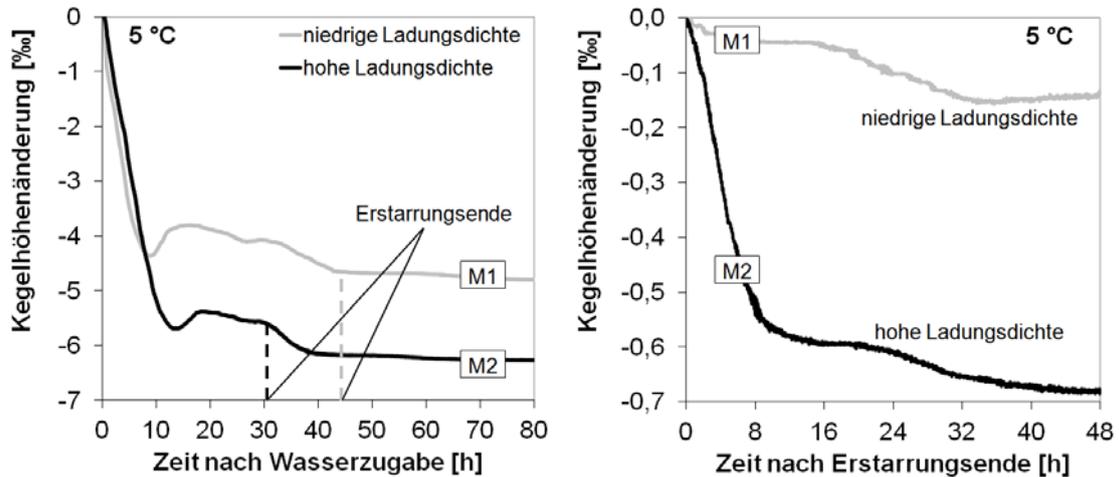


Abb. 6: Zeitl. Verlauf der Kegelhöhen nach Wasserzugabe und Erstarrungsende

Zusammenfassung

Die anionische Ladungsdichte eines PCEs bestimmt dessen Adsorptionsverhalten an Klinkerphasen und Hydratationsprodukten maßgeblich. Die Menge an erforderlichen Polymeren für ein bestimmtes Fließverhalten hängt von der molekularen Struktur des PCEs ab. Art und Menge an PCE beeinflussen die gesamte frühe Hydratation.

Es wurden Bindemittelleime mit PCEs unterschiedlicher Ladungsdichte modifiziert und das Erstarrungsverhalten, die Hydratationswärme sowie die frühen Verformungen bei 5, 20 und 30 °C untersucht. Begleitend wurden XRD Messungen durchgeführt.

Die Resultate zeigen für Mischungen mit PCE eine gute Korrelation zwischen dem Erstarrungsende und dem zeitlichen Auftreten des Wendepunktes der Wärmeflusskurve unabhängig von der Temperatur oder der Polymermodifikation. Dies deutet darauf hin, dass das Erstarrungsende wesentlich durch die C-S-H-Hydratation bestimmt wird.

Eine derartige Korrelation kann nicht für den Erstarrungsbeginn beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass der Erstarrungsbeginn eher ein rheologisches Phänomen darstellt, das nicht unmittelbar auf den Aufbau einer soliden Mikrostruktur hindeutet.

Es wurde gezeigt, dass die Menge an Polymeren im Gesamtsystem unabhängig von der Polymerstruktur den zeitlichen Verlauf der frühen Hydratation maßgeblich beeinflusst. Da aber niedrig geladene Polymere für gleichartige Fließeigenschaften in höheren Mengen dosiert werden müssen führt die Verwendung dieser zu stärkerer Hydratationsverzögerung als die Verwendung hoch geladener PCEs.

Darüber hinaus konnten XRD-Messungen hervorbringen, dass Systeme mit und ohne PCE sich grundlegend in ihrem Hydratationsverlauf unterscheiden.

Der zeitliche Verlauf der frühen Verformungen wird von PCEs nicht signifikant beeinflusst. Infolge des starken Einflusses der PCE-Menge auf das Erstarren, kann also durch niedrig geladene PCEs das Risiko früher Schwindrisse reduziert werden, da aufgrund der Erstarrungsverzögerung ein wesentlicher Anteil der frühen Verformungen in einem immer noch plastischen Zustand stattfindet.

Literatur

- [1] K. Yoshioka, E.-i. Tazawa, K. Kawai, and T. Enohata, "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals," *Cem. Conc. Res.*, vol. 32, pp. 1507-1513, 2002.
- [2] J. Plank and C. Hirsch, "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption," *Cem. Conc. Res.*, vol. 37, pp. 537-542, 2007.
- [3] H. Uchikawa, S. Hanehara, and D. Sawaki, "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture," *Cement and Concrete Research*, vol. 27, pp. 37-50, 1997.
- [4] Y. F. Houst, R. J. Flatt, P. Bowen, and H. Hofmann, "Influence of Superplasticizer Adsorption on the Rheology of Cement Paste," in *International Symposium on: The Role of Admixtures in High Performance Concrete*, Monterrey, Mexico, 1999, pp. 387-402.
- [5] S. Hanehara and K. Yamada, "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology," *Cem. Conc. Res.*, vol. 29, pp. 1159-1165, 1999.
- [6] I. Schober and R. J. Flatt, "Optimizing Polycarboxylate Polymers," in *8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical Admixtures in Concrete*, Sorrento, Italy, 2006, pp. 169-184.
- [7] J. Plank, G. Bassioni, Z. Dai, H. Keller, B. Sachsenhauser, and N. Zouaoui, "Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln," in *16th Int. Conference on Building Materials - ibausil*, Weimar, Germany, 2006, pp. 579-598.
- [8] K. Yamada, S. Ogawa, and S. Hanehara, "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase," *Cem. Conc. Res.*, vol. 31, pp. 375-383, 2001.
- [9] K. Yamada, T. Yanagisawa, and S. Hanehara, "Influence of temperature on the dispersibility of polycarboxylate type superplasticizer for highly fluid concrete," in *1st Int. RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Stockholm, Sweden, 1999, pp. 437-448.
- [10] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H.-C. Kuehne, and B. Meng, "Correlation between setting, heat evolution, and deformations of cementitious binder systems depending on type and amount of superplasticizer," in *13th International Congress on the Chemistry of Cement*, Madrid, Spain, 2011.
- [11] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H.-C. Kühne, and B. Meng, "Effects of Superplasticizer and Viscosity-Modifying Agent on Fresh Concrete Performance of SCC at Varied Ambient Temperatures," in *Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete - Proceedings of SCC2010, Montreal, Canada, September 26-29, 2010*, K. H. Khayat and D. Feys, Eds.: Springer, 2010, pp. 65-77.
- [12] F. Winnefeld, A. Zingg, L. Holzer, R. Figi, J. Pakusch, and S. Becker, "Interaction of Polycarboxylate-based Superplasticizers and Cements: Influence of Polymer Structure and C3A-content of Cement," in *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, Canada, 2007.