

Charakterisierung der Mischzeit und des rheologischen Verhaltens ultrahochfester Betone unter Einbeziehung interpartikulärer Wechselwirkungen

Oliver Jürgen Mazanec

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Peter Schießl, i.R.
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Johann Peter Plank
3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan
Technische Universität Berlin

Die Dissertation wurde am 12.09.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen am 07.03.2013 angenommen.

Vorwort

Ultrahochfester Beton (UHPC) ist ein high-tech Werkstoff, der mich seit über zehn Jahren fasziniert. So beschäftigte ich mich bereits während meiner Diplom- und Masterarbeit mit der Erforschung wesentlicher Aspekte des UHPC. Ich freue mich daher umso mehr, dass ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität München von September 2005 bis Oktober 2011 drei Forschungsprojekte rund um die Thematik meiner Dissertation bearbeiten konnte. Die Forschungsprojekte wurden im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Nachhaltiges Bauen mit Ultra-Hochfestem Beton“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziell unterstützt. Dafür bedanke ich mich sehr.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Dirk Lowke für die Ausarbeitung des ersten Forschungsantrags, der Voraussetzung zur Bewilligung der finanziellen Mittel war. Auch möchte ich Herrn Lowke für die fachliche Begleitung und die vielen wertvollen Hinweise danken, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit, die Überlassung des Themas und die Betreuung eines wesentlichen Teils der Dissertation gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Peter Schießl. Herr Professor Schießl gab mir das Vertrauen und den nötigen Freiraum um die Forschungsprojekte selbstständig zu bearbeiten. Für wesentliche Entscheidungen hat er stets die richtigen Hinweise und die nötige Unterstützung gegeben.

Herrn Professor Johann Plank danke ich für die Übernahme des Korreferates und für die enge und unbürokratische Zusammenarbeit im Rahmen des DFG Schwerpunktprogrammes.

Für die Übernahme des Korreferates und die kollegiale Zusammenarbeit im Rahmen des DFG Schwerpunktprogrammes danke ich Herrn Professor Dietmar Stephan. Die Übernahme stellt eine schöne Abrundung der bisherigen Zusammenarbeit dar.

Besonderen Dank möchte ich auch Herrn Professor Christoph Gehlen für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und die Unterstützung in den letzten Jahren aussprechen. Die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre habe ich immer sehr geschätzt.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Mirko Gruber, mit dem sich neben der fachlichen Zusammenarbeit auch eine enge Freundschaft entwickelt hat, Herrn Dr. Christof Schröfl und Herrn Alex Lange die mir durch unsere enge Zusammenarbeit den Einstieg in die Bauchemie erleichterten. Ganz besonders danke ich ihnen für die Analyse der zahlreichen TOC-Proben. Ohne Eure Unterstützung wäre die Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen.

Frau Charlotte Milachowski und Herrn Dr. Robin Beddoe danke ich für die ausgesprochen angenehme Zusammenarbeit, die vielen Gespräche, den fachlichen Erfahrungsaustausch und die kritische Durchsicht der Arbeit.

Rheologische Untersuchungen sind immer mit einem sehr hohen Versuchsaufwand verbunden. Bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen hat mich das Laborteam der Arbeitsgruppe Betontechnologie mit hohem persönlichem Einsatz unterstützt. Besonders möchte ich mich hier bei Herrn Barnabas Omozokpia, Herrn Thomas Höhn, Herrn Klaus Linz und Frau Ivonne Köppe-Krießig bedanken. Sie wurden von meinen wissenschaftlichen Hilfskräften: Birgitt Braun, Xiaoxia Gao, Simina Rosa, Andrea Henninger, Kai Zhang, Nicolas Klein und André Baum zu jeder Zeit wesentlich unterstützt. Hierfür sage ich meinen aufrichtigen Dank.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Centrum Baustoffe und Materialprüfung für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in den vergangenen Jahren bedanken.

Schließlich danke ich ganz herzlich meiner Frau Franziska, meinen Eltern Brigitte und Joachim Mazanec und meinen Schwiegereltern Marika und Volker Probst für ihre volle Unterstützung, ihre Geduld und ihr Vertrauen.

München, 2012

Oliver Mazanec

Kurzfassung

Ultrahochfester Beton (UHPC) stellt einen innovativen Fortschritt in der modernen Betontechnologie dar. Extrem lange Mischzeiten und erschwerte Verarbeitungseigenschaften begrenzen allerdings bisher seinen praktischen Einsatz auf nur wenige Bauwerke.

In der Arbeit werden die Einflüsse auf die erforderliche Mischzeit von UHPC untersucht, die maßgebenden Mechanismen charakterisiert und in ein Arbeitsmodell integriert. Durch Variation der Parameter ermöglicht das Modell die Zusammensetzung ultrahochfester Betone hinsichtlich ihrer Mischzeit zu optimieren.

Zum Verständnis der speziellen Verarbeitungseigenschaften wurden die rheologischen Eigenschaften und deren zeitliche Entwicklung ermittelt und mit den maßgebenden interpartikulären Wechselwirkungen, deren wesentliche Steuergröße die Packungsdichte des Partikelgemisches und die auf den Partikeloberflächen adsorbierte Menge an Fließmittelpolymer ist, verknüpft. Durch das Verständnis der zugrunde liegenden Wechselwirkungen lässt sich die Betonrezeptur nun gezielt für die jeweilige Anwendung abstimmen.

Abstract

Without doubt, ultra high performance concrete (UHPC) represents an innovative progress in modern concrete technology. However up to now, extremely long mixing times and workability problems restrict the use of UHPC to just a few construction applications.

In this thesis, the factors affecting the necessary mixing time of UHPC are investigated and the decisive mechanisms characterized. The results are integrated in a working model which enables the prediction of the mixing time of UHPC based on parameters for mixing technology and concrete composition. By adjusting the parameters appropriately, it is thus possible to shorten the mixing time of UHPC already at the concrete design stage.

To understand the special workability properties of UHPC, the rheological properties and their evolution at low shear are systematically investigated and linked to the decisive interactions between the particles. These interactions are primarily controlled by packing density and the amount of adsorbed superplasticizer polymer on the particle surfaces. By understanding the fundamental interactions it is possible to optimize concrete composition for a particular application.

Keywords

Ultrahochfester Beton, Mischen, Rheologie, Fließmittel, Packungsdichte, Adsorption, Fließgrenze, plastische Viskosität, Thixotropie

Inhaltverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	EINFÜHRUNG UND MOTIVATION	1
1.2	OFFENE FRAGEN UND ZIELSETZUNG	2
1.3	GLIEDERUNG DER ARBEIT.....	4
2	ULTRAHOCHFESTER BETON.....	5
3	GRUNDLAGEN ZUM MISCHEN	9
3.1	ALLGEMEINES.....	9
3.2	KAPILLARKRÄFTE ZWISCHEN FESTSTOFFPARTIKELN IN FEUCHTEN PARTIKELGEMISCHEN ...	9
3.2.1	Allgemeines zur Theorie der Haftkräfte.....	9
3.2.2	Berechnungsgrundlage zur Kapillarkraft zwischen Partikeln.....	10
3.3	PARTIKELBEWEGUNG, DESAGGLOMERATION UND BENETZUNG VON PARTIKELGEMISCHEN ..	12
3.3.1	Definition und Einteilung in Mischaufgaben	12
3.3.2	Konvektives und dispersives Mischen reiner Feststoffgemische.....	13
3.3.3	Physikalische Stadien feuchter Partikelgemische	13
3.3.4	Kinetik der Flüssigkeitsverteilung in Partikelgemischen während des Mischens	15
3.4	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DES MISCHERGEBNISSES	16
3.4.1	Einführung.....	16
3.4.2	Statistische Beurteilung der Mischgüte als Indikator des Mischergebnisses	16
3.4.3	Frisch- und Festbetoneigenschaften	17
3.4.4	Messung der Feuchteverteilung	17
3.4.5	Messung der elektrischen Antriebsleistung des Mischwerkzeugs	18
3.5	EINFLÜSSE AUF DIE MISCHZEIT UND AUSWIRKUNGEN AUF DIE BETONEIGENSCHAFTEN ...	22
3.5.1	Mischzeit und -intensität	22
3.5.2	Mischen mit Fließmitteln	27
3.5.3	Mischtechnik und -ablauf für Hochleistungsbetone.....	28
3.5.4	Einmischen von Fasern	30
3.5.5	Mischen unter Vakuum	31
3.6	ZUSAMMENFASSUNG	32
4	RHEOLOGIE UND WECHSELWIRKUNGEN IN FEINSTSTOFFSUSPENSIONEN	35
4.1	HINTERGRUND	35
4.2	RHEOLOGISCHE GRUNDLAGEN UND FLIEßVERHALTEN VON ZEMENTLEIMEN	35
4.3	INTERPARTIKULÄRE WECHSELWIRKUNGEN UND STRUKTURAUFBAU	37
4.3.1	Chemische Reaktion der Zementpartikel und Wasser	37
4.3.2	Wechselwirkungsenergie zwischen Partikeln in flüssiger Umgebung.....	39
4.4	FLIEßEN VON ZEMENTSUSPENSIONEN UND BETON	50
4.4.1	Fließgrenze und interpartikuläre Wechselwirkungen.....	50
4.4.2	Partikelpackung.....	51
4.4.3	Ausgewählte Modelle zur Beschreibung von Fließgrenze und Thixotropie	53

4.4.4	Plastische Viskosität.....	55
4.5	FLIEßMITTEL FÜR UHPC.....	57
4.5.1	Molekül- und Lösungsstrukturen von Polycarboxylat-Fließmitteln.....	57
4.5.2	Adsorption von Polymeren auf geladenen Partikeloberflächen.....	59
4.5.3	Zeitlicher Verlauf der Polymeradsorption.....	61
4.5.4	Wirkungsdauer adsorbierter Fließmittelpolymere.....	62
4.6	ZUSAMMENFASSUNG.....	64
5	AUSGANGSSTOFFE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....	67
5.1	EINFÜHRUNG.....	67
5.2	CHEMISCHE, MINERALOGISCHE UND PHYSIKALISCHE CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE.....	67
5.2.1	Zement.....	67
5.2.2	Zusatzstoffe.....	69
5.2.3	Fließmittelpolymere.....	71
5.2.4	Gesteinskörnung.....	73
5.3	MODELL ZUR BEURTEILUNG DES EINFLUSSES VON FEINSTOFFEN AUF DIE PACKUNGSDICHTE VON UHPC.....	74
5.4	UNTERSUCHTE ZUSAMMENSETZUNGEN.....	75
5.4.1	Variation des Feststoffgehalts.....	76
5.4.2	Variation der Zementart.....	77
5.4.3	Variation von Zusatzstoffart und Partikelgrößenverteilung.....	78
5.4.4	Variation von Fließmittelart und -gehalt.....	78
5.4.5	Variation des Grobkorngehalts.....	78
5.5	MISCH- UND VERSUCHSTECHNIK.....	78
5.5.1	Bestimmung der erforderlichen Mischzeit.....	78
5.5.2	Rheologische Messungen.....	82
5.5.3	Adsorptionsuntersuchungen und Porenlösungscharakterisierung.....	88
5.5.4	Hydratationsverlauf mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie.....	90
5.5.5	Elektroakustische Messung des Zeta-Potentials suspendierter Partikel.....	90
6	HERSTELLTECHNISCHE UND BETONTECHNOLOGISCHE EINFLÜSSE AUF DIE MISCHZEIT VON UHPC.....	93
6.1	EINLEITUNG UND KONZEPTION DES ARBEITSPROGRAMMS.....	93
6.2	EINFLUSS DES MISCHENS AUF DIE BETONEIGENSCHAFTEN.....	94
6.2.1	Einfluss der Mischzeit.....	94
6.2.2	Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs.....	96
6.3	PHASEN BEIM MISCHEN VON UHPC.....	98
6.4	BEURTEILUNG DER MISCHZEIT VON UHPC ANHAND DER STABILISATIONSZEIT.....	102
6.4.1	Kriterium zur Berechnung der erforderlichen Mischzeit.....	102
6.4.2	Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf die Stabilisationszeit t_S	102
6.4.3	Betontechnologische Einflüsse auf die Stabilisationszeit t_S	103
6.4.4	Chemische Einflüsse auf die Stabilisationszeit t_S	111
6.5	MODELL ZUR BERECHNUNG DER STABILISATIONSZEIT.....	118

6.5.1	Prognose der Stabilisationszeit anhand herstell- und betontechnologischer Parameter	118
6.5.2	Berücksichtigung der Molekülstruktur des Fließmittels	119
6.6	ZUSAMMENFASSUNG	121
7	RHEOLOGISCHES VERHALTEN VON UHPC.....	123
7.1	EINLEITUNG UND ALLGEMEINE HINWEISE ZUM VERSUCHSABLAUF	123
7.2	ZEMENTHYDRATATION UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER PORENLÖSUNG	124
7.2.1	Hydratation der Zemente innerhalb der ersten Stunden	124
7.2.2	Entwicklung der Ionenkonzentration und des pH-Werts innerhalb der ersten Stunden	125
7.3	BEDEUTUNG DER HYDRATATION FÜR DIE ZEITLICHE ENTWICKLUNG VON FLIEßMAß UND FLIEßMITTELADSORPTION	127
7.4	FLIEßMITTELADSORPTION UND DISPERGIERWIRKUNG	131
7.4.1	Adsorptionsisotherme und Adsorptionskonformation	131
7.4.2	Polymerbedarf und Dispergierung der Silicastaubpartikel	138
7.5	RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN VON UHPC	143
7.5.2	Einfluss von Fließmittelpolymer und Feststoffgehalt	144
7.5.3	Einfluss von Zementart und Feststoffgehalt	151
7.5.4	Einfluss von Silicastaub (Polymerbedarf und Partikelgrößenverteilung)	155
7.5.5	Einfluss inerter Gesteinsmehle und deren Partikelgrößenverteilung	157
7.6	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON UHPC.....	162
7.7	ZUSAMMENFASSUNG	164
8	SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ANWENDUNG VON UHPC IN DER PRAXIS.	167
8.1	ALLGEMEINES.....	167
8.2	HINWEISE FÜR DEN ENTWURF VON UHPC	168
8.2.1	Verkürzung der erforderlichen Mischzeit (Stabilisationszeit)	168
8.2.2	Verlängerung der Verarbeitungszeit	169
8.2.3	Verringerung der plastischen Viskosität	169
8.2.4	Verringerung der Fließgrenze und Thixotropie.....	169
9	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	171
9.1	ZUSAMMENFASSUNG	171
9.2	AUSBLICK	175
	LITERATURVERZEICHNIS	177
A1	CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE.....	192
A2	ZUSAMMENSETZUNGEN VON UHPC MIT ZUSATZSTOFFEN.....	194
A3	IONENKONZENTRATION IN DER PORENLÖSUNG.....	196
A4	FLIEßMITTELANSPRUCH VON UHPC.....	198

A5	ERGEBNISSE DER RHEOLOGISCHEN UNTERSUCHUNGEN	199
-----------	--	------------

Bezeichnungen

Lateinische Großbuchstaben

A_H	[J]	<i>HAMAKER</i> -Konstante
A	[-]	Allylether
A_{thix}	[Pa/s]	Thixotropie
C_{eq}	[-]	Gleichgewichtskonzentration
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D_A	[m]	äußerer Durchmesser des Mischwerkzeugs
D_F	[m ² /s]	<i>Fick'scher</i> Diffusionskoeffizient
F_d	[C/mol]	<i>Faraday</i> -Konstante (96.485,3365)
F_{Kap}	[N]	Kapillarkraft
G	[Pa]	elastischer Schubmodul
H	[nm]	minimaler interpartikulärer Abstand
I_C	[mol/l]	Ionenstärke
M	[-]	Methacrylat
M	[-]	Hauptkettenlänge (Anzahl der Segmente pro Hauptkette)
M_n	[g/mol]	zahlenmittlere Molmasse
M_W	[g/mol]	gewichtsmittlere Molmasse
N	[-]	Seitenkettendichte oder Anzahl der Monomere pro Segment
N_A	[mol ⁻¹]	<i>Avogadro</i> -Konstante (6,02214179·10 ²³)
P	[kW]	elektrische Antriebsleistung des Mischwerkzeugs
P_{max}	[kW]	maximale elektrische Antriebsleistung des Mischwerkzeugs
P_{∞}	[kW]	aufgewedete Mischleistung bis zur Stabilisation
P_1, P_2	[kW]	Leistungsparameter
R_C	[nm]	Gyrationsradius
R_h	[nm]	hydrodynamischer Radius
S	[-]	Flüssigkeitssättigungsgrad
T	[K]	Temperatur
V_I	[Vol.-%]	volumetrischer Feuchtigkeitsgehalt
V_A	[J]	anziehende Anteile der Wechselwirkungsenergie aus der van der Waals Anziehung
V_P	[Vol.-%]	volumetrischer Anteil der Feinststoffe (Zement, Silicastaub und Gesteinsmehl) in einer Suspension
V_R	[J]	abstoßende Wechselwirkungsenergie aus Interaktion der elektrochemischen Doppelschichten
V_S	[J]	abstoßende Wechselwirkungsenergie aus sterischer Wirkung der Polymere
V_{Sand}	[Vol.-%]	volumetrischer Anteil des Sandes in einer Suspension
V_T	[J]	gesamte Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln
V_W	[Vol.-%]	volumetrischer Anteil des Wassers in einer Suspension

Lateinische Kleinbuchstaben

a	[cm]	<i>Haegermann</i> -Fließmaß
a	[µm]	Partikelradius

c_i	[mol/l]	Ionenkonzentration einer gelösten Ionenart i
d	[μm]	Partikeldurchmesser
d_{50}	[μm]	Partikeldurchmesser bei einem Volumendurchgang von 50 %
d_{84}	[μm]	Partikeldurchmesser bei einem Volumendurchgang von 84 %
d_S	[mm]	Setzfließmaß
d_{SJ}	[mm]	Setzfließmaß mit Blockierring
(f)	[-]	Feinheit der mehlfeinen Stoffe: fein
$f_c, ^\circ\text{C}$	[N/mm ²]	Druckfestigkeit in Abhängigkeit der Nachbehandlungstemperatur
(g)	[-]	Feinheit der mehlfeinen Stoffe: grob
$h_{s,max}$	[-]	Partikelklasse mit dem größten Anteil des Hohlraumanteil des Grundkorns
k	[J·K ⁻¹]	<i>Boltzmann</i> -Konstante ($1,3806504 \cdot 10^{-23}$)
k_0	[-]	Hohlraumanteil einer Partikelklasse
(m)	[-]	Feinheit der mehlfeinen Stoffe: mittelfein
n	[-]	<i>RRSB</i> -Steigungsmaß
n_c	[-]	Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementleimen ab der Koagulation auftritt
n_{EO}	[-]	Anzahl der sich wiederholenden Ethylenoxid-Einheiten pro Seitenkette
p_{Kap}	[-]	Kapillardruck
r_1, r_2	[°]	Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche
t_1, t_2	[-]	Zeitparameter
t_S	[s]	Stabilisationszeit (erforderliche Mischzeit)
t_m	[s]	Mischzeit
t_{max}	[s]	Mischzeit bis zum Erreichen der maximalen elektrischen Antriebsleistung des Mischwerkzeugs P_{max}
t_p	[s]	Zeit nach Strukturbruch (Ruhezeit)
t_V	[s]	Trichterauslaufzeit
v	[-]	Maß für die Dichte der adsorbierten Polymerschicht
v_u	[m/s]	Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs
x'	[μm]	<i>RRSB</i> -Lageparameter
w_0	[-]	Reichweite der Teilchenbehinderung

Griechische Buchstaben

α	[-]	Expansionskoeffizient für PEO-Seitenketten in wässriger Lösung
β_i	[-]	virtuelle spezifische maximal mögliche Feststoffkonzentration
χ	[-]	Polymerinteraktionsparameter
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Schergeschwindigkeit, Scherrate
γ_i	[-]	rechnerisch maximal mögliche Feststoffkonzentration
γ_L	[mNm]	Oberflächenspannung
\bar{v}_3	[mol/l]	molares Volumen der Lösung
$\langle r^2 \rangle$	[PEO-E.]	effektive Länge der Polyethylenoxid-Seitenketten
Γ	[M.-%]	Adsorptionsgrad oder Masse an adsorbierten Polymeren pro Flächeneinheit [mg/m ²]
Γ_{max}	[M.-%]	maximaler möglicher Adsorptionsgrad
δ	[nm]	Dicke der adsorbierten Polymerschicht

$\varepsilon(t_s)$	[s ⁻¹]	Kurvensteigung: $\varepsilon(t_s) = \partial P / \partial t$
ε	[Vol.-%]	Hohlraumgehalt
ε	[Fm]	Permittivität: $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$
ε_0	[(A·s)/(V·m)]	Permittivitätszahl
ε_r	[C/(V·m)]	allgemeine Dielektrizitätskonstante (8,854·10 ⁻¹²)
ϕ	[-]	aktuelle Feststoffkonzentration (volumetrischer Anteil von Feststoffpartikeln an der Suspension)
ϕ_{div}	[-]	kritische Feststoffkonzentration
ϕ_{max}	[-]	maximal mögliche Feststoffkonzentration (maximal mögliche Packung von Partikeln in einer Suspension)
ϕ_{perc}	[-]	Perkolationskonzentration
$\bar{\phi}_a^2$	[-]	mittlerer Volumenanteil der Seitenketten in der adsorbierten Polymerschicht
(ϕ)	[-]	Dichte der adsorbierten Polymerschicht
ζ	[mV]	Zeta-Potential
η	[Pa·s]	plastische Viskosität
η_0	[Pa·s]	Viskosität des Lösungsmittels
$[\eta]$	[Pa·s]	intrinsische Viskosität
$1/\kappa$	[nm]	<i>Debye-Hückel</i> Länge
θ	[°]	Kontaktwinkel
ρ	[g/dm ³]	Dichte
τ	[Pa]	Schubspannung
τ_0	[Pa]	Fließgrenze
τ_{0D}	[Pa]	dynamische Fließgrenze
τ_{0S}	[Pa]	statische Fließgrenze
ψ_δ	[mV]	Stern- oder Oberflächenpotential

Zementchemische Abkürzungen

A	[-]	Al ₂ O ₃
C	[-]	CaO
F	[-]	Fe ₂ O ₃
H	[-]	H ₂ O
K	[-]	K ₂ O
\bar{S}	[-]	SO ₄
<i>AFt</i>	[-]	Aluminat-Ferrit-tri-Phasen: 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O
<i>AFm</i>	[-]	Monosulfat: 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O
C ₂ S	[-]	Dicalciumsilikat (Belit): 2CaO·SiO ₂
C ₃ S	[-]	Tricalciumsilikat (Alit): 3CaO·SiO ₂
C ₃ A	[-]	Tricalciumaluminat (Aluminat): 3CaO·Al ₂ O ₃
C ₄ AF	[-]	Tetracalciumaluminatferrit (Ferrit): 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
C-S-H	[-]	Calciumsilikathydrat: x·CaO·y SiO ₂ ·z H ₂ O
CH	[-]	Calciumhydroxid (Portlandit): Ca(OH) ₂

Sonstige Abkürzungen

AFM	[-]	Atomic Force Microscopy
-----	-----	-------------------------

BET	[m ² /g]	spezifische Oberfläche nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode
BPR	[-]	Béton de Poudres Réactives
C	[-]	Zement
CVI		Colloidal Vibration Current
DC	[-]	„decorated chain“ - Lösungsstruktur eines Polymers
DFG	[-]	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIN	[-]	Deutsches Institut für Normung e.V.
FBS	[-]	„Flexible backbone star“ - Lösungsstruktur eines Polymers
FBW	[-]	„Flexible backbone worm“ - Lösungsstruktur eines Polymers
GPC	[-]	Gelpermationschromatographie
<i>HKL</i>	[nm]	Hauptkettenlänge eines Copolymers
HPC	[-]	High Performance Concrete
HS	[-]	Hüttensandmehl
<i>IEP</i>	[-]	isoelektrischer Punkt
IVI	[-]	Ion Vibration Current
KS	[-]	Kalksteinmehl
<i>MFS</i>	[-]	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz
<i>NFS</i>	[-]	β-Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
PCE	[-]	Polycarboxylatether Fließmittel
<i>PDI</i>	[-]	Polydispersitätsindex M_w/M_n
<i>PEO</i>	[-]	Anzahl der Polyethylenoxid-Einheiten in der Seitenkette
QM	[-]	Quarzmehl
RFA	[-]	Röntgenfluoreszenzanalyse
RPC	[-]	Reactive Powder Concrete
SBS	[-]	„stretched backbone star“ - Lösungsstruktur eines Polymers
SBW	[-]	„stretched backbone worm“ - Lösungsstruktur eines Polymers
<i>SKL</i>	[nm]	Seitenkettenlänge eines Copolymers
SF	[-]	Silica Fume
SVB	[-]	Selbstverdichtender Beton
TOC	[-]	Total Organic Carbon
TVI	[-]	Total Vibration Current
UHPC	[-]	Ultra-High Performance Concrete
<i>XRD</i>	[-]	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
w/z-Wert	[-]	Wassermenge
w/b-Wert	[-]	Wasserbindemittelwert

Indizes

cal		berechnete Größe
i	[-]	Laufindex
max	[-]	maximal mögliche Größe
mea		Messgröße
thix	[-]	thixotrop
∞	[-]	unendlich

1 Einleitung

1.1 Einführung und Motivation

Ultrahochfester Beton (UHPC) mit einer Druckfestigkeit von über 150 N/mm^2 und hervorragenden Dauerhaftigkeitseigenschaften stellt einen innovativen Fortschritt in der Betontechnologie dar. Er eröffnet neue Möglichkeiten für nachhaltige und ökonomische Bauweisen mit außergewöhnlich filigranen Abmessungen, die bisher nur dem Stahlbau vorbehalten waren (Abbildung 1.1). Um die ausgezeichneten Eigenschaften vollständig nutzen zu können, sind spezielle Kenntnisse zur Herstellung, Verarbeitung und Konstruktion notwendig.



Abbildung 1.1: Sherbrooke Bridge in Sherbrooke, Kanada 1998 (links) und MuCEM: Museum of Civilisations from Europe and the Mediterranean in Marseille, Frankreich 2013, Foto: Lisa Ricciotti (rechts)

Die Verarbeitungseigenschaften ultrahochfester Betone, wie das Fließ- und Entlüftungsverhalten, der Sedimentationswiderstand sowie der Schalungsdruck werden durch die plastische Viskosität, Fließgrenze und Thixotropie bestimmt. Die zielsichere Einstellung dieser Eigenschaften ist daher eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung von UHPC. Während die rheologischen Eigenschaften von Normalbeton in erster Linie durch den Wassergehalt und die Zementmenge gesteuert werden, ist dies bei UHPC nicht mehr möglich. Bei ihm nimmt die mittlere Partikelgröße immer weiter ab, da vorrangig sehr feine Zemente und Quarzmehle zum Einsatz kommen und auch ihr Anteil im Beton weiter zunimmt. Da Partikel dieser Größenordnung in einer Suspension über ihre Oberflächen wechselwirken, steigt auch die Bedeutung interpartikulärer Wechselwirkungen [Eva99, Glo09, Low10a]. Ohne moderne Polycarboxylatether Fließmittel (PCE), mit denen auch die Wechselwirkung sehr feiner Stoffe gezielt beeinflusst werden kann, wäre eine Verarbeitung dieser Betone nicht möglich.

Zur Herstellung von Beton müssen die einzelnen Stoffe vollständig miteinander vermischt werden. Dabei muss die Mischenergie so groß sein, dass Oberflächenkräfte zwischen den Partikeln überwunden und Agglomerate aufgelöst werden können. Bei Normalbetonen, die im Wesentlichen aus Gesteinskörnung, Zement und Wasser bestehen, ist die zielsichere Herstellung mit herkömmlichen Mischern (z. B. Tellermischer) in kurzen Mischzeiten zumeist unter einer Minute möglich. Bei Hochleistungsbetonen mit gesteigerten Anforderungen an die Verarbeitbarkeit, Festigkeit und Dauerhaftigkeit, z. B. selbstverdichtende Betone (SVB), hochfeste Betone (HPC) oder UHPC, hat sich gezeigt, dass für die weitgehende Desagglomeration und Dispergierung von Zement und feinen Zusatzstoffen der Eintrag hoher Mischenergie erforderlich ist [Low05]. Bei der Herstellung mit herkömmlichen Mischanlagen äußert sich dies gegenüber Normalbetonen in deut-

lich längeren Mischzeiten. So sind bei den bisher realisierten Bauwerken Mischzeiten von über 4 min für SVB und über 12 min für UHPC keine Seltenheit [Bon97, Tan02, Bor06].

Die weitgehende Dispersion der feinen Partikeln ist eine wesentliche Voraussetzung um die angestrebten rheologischen Eigenschaften von Hochleistungsbetonen zu erreichen. Die Partikeldispersion wird dabei von vielen Faktoren beeinflusst. Dazu zählen die Mischerart, die Mischgeschwindigkeit, die Mischzeit und der Mischablauf [Fer01]. Wird zu wenig Mischenergie eingebracht, dann können Agglomerate nicht vollständig aufgelöst werden. Das in Partikelnetzwerken eingeschlossene Wasser steht nicht zur Bildung eines Wasserfilms um die Partikel zu Verfügung, wodurch sich die rheologischen Eigenschaften des Betons verschlechtern. Auch kann eingeschlossenes Wasser die Hydratation des Zements beeinträchtigen, was sich negativ auf die Festbeton- und Dauerhaftigkeitseigenschaften von Hochleistungsbetonen auswirken kann [Wil99]. Auf der anderen Seite darf nicht zu viel Mischenergie eingebracht werden, da sich hierdurch die Verarbeitungseigenschaften wieder verschlechtern können [Low05].

Nach DIN EN 206 [N1] sollen die Ausgangsstoffe beim Mischen so miteinander vermengt werden, dass die Mischung gleichmäßig erscheint. Die Mischzeit ist grundsätzlich so zu wählen, dass im entsprechenden Mischer eine ausreichende Durchmischung der Ausgangsstoffe stattfindet. Systematische Untersuchungen zum Einfluss des Mischens auf die Eigenschaften von UHPC wurden bisher nicht durchgeführt. Ebenso fehlen gesicherte Erkenntnisse zur Festlegung der Mischzeit oder sogar ein Modell, mit dem sich die Mischzeit in Abhängigkeit von Mischerparametern und der Betonzusammensetzung prognostizieren lässt. Unbekannt sind darüber hinaus die Partikelwechselwirkungen beim Mischen und die Mechanismen, die zu einer Auflösung von Partikelagglomeraten und zu einer Verflüssigung des UHPC führen. Besonders bei wasserarmen Hochleistungsbetonen ist dieses Kenntnis wichtig, um optimale Materialeigenschaften zu erreichen. Dieses Defizit kann zu einer deutlichen Minderung der designierten Eigenschaften von UHPC führen. Wird zu wenig Mischenergie eingetragen, können die Eigenschaften, die aufgrund der Zusammensetzung des Betons möglich wären, nicht erreicht werden.

Gerade bei filigranen Bauteilen soll UHPC nahezu selbstnivellierend in die Schalung fließen. Bei einer ausreichend niedrigen Fließgrenze ist dies der Fall. Die Viskosität bestimmt hierbei die Zeit bis zum Einstellen der horizontalen Oberfläche. Wenn der Gravitationsdruck geringer als der Fließwiderstand des Betons ist, dann hört dieser auf zu fließen, bevor er sich selbst ausnivellieren konnte. Bei Normalbeton wird der Fließvorgang durch Energieeintrag z. B. durch Rütteln begünstigt. Bei UHPC ist dies weniger wirksam. Daher müssen die Fließgrenze und die plastische Viskosität beim Betonentwurf an die jeweilige Bauteilanforderung besonders exakt angepasst werden. Da das Zusammenspiel der Einflussgrößen auf die rheologischen Eigenschaften derzeit noch nicht hinreichend bekannt ist, müssen dazu bisher in jedem Einzelfall umfangreiche Laborversuche durchgeführt werden. Dies ist sehr zeitintensiv, teuer und nicht immer erfolgreich. Die bislang publizierten Untersuchungen an inerten Zusatzstoffsuspensionen, Zementleimen und -mörteln sind nicht ohne weiteres auf den UHPC übertragbar, da hier der hohe Anteil dicht gepackter Feinststoffe, der besonders niedrige Wassergehalt und der hohe Fließmittelgehalt die Rheologie noch deutlich stärker beeinflussen als beim SVB. Um dieses äußerst komplexe System zu beherrschen, sind eingehende Kenntnisse des Materialverhaltens ultrahochfester Frischbetone erforderlich.

1.2 Offene Fragen und Zielsetzung

Ultrahochfester Beton ist ein neuartiger Werkstoff, dessen aufwendige Herstellung, die langen Mischzeiten und die bisher nicht beherrschbare Verarbeitung Hindernisse für den sicheren bau-

praktischen Einsatz darstellen. Die Gründe für die aufwendige Herstellung und Verarbeitung sind wissenschaftlich nicht ausreichend untersucht und quantifiziert. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag leisten, um dieses Defizit zu beseitigen. Die drei wesentlichen Ziele der Arbeit sind daher, die maßgeblichen Mechanismen im Hinblick auf die Mischzeit, die rheologischen Eigenschaften und die Verarbeitungszeit von UHPC zu klären.

Ziel des ersten Teils der Arbeit ist, die Mechanismen beim Mischen von UHPC zu identifizieren, diese qualitativ und quantitativ zu beschreiben und schließlich in einem Modell zu erfassen, um Mischzeit und Mischgüte anhand von Mischerparametern und Betonzusammensetzung prognostizieren zu können. Hierzu muss zunächst ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, um die zur Herstellung der unterschiedlichen Betone aufzuwendende Mischzeit bzw. die Eigenschaften der Betone während des Mischprozesses erfassen und miteinander objektiv vergleichen zu können. Die experimentellen Untersuchungen konzentrieren sich auf den Einfluss von Mischintensität, Zusammensetzung des Betons und Fließmitteladsorption auf die erforderliche Mischzeit von UHPC. Dazu werden die Mischgeschwindigkeit, das volumetrische Wasser-Feinststoffverhältnis V_W/V_P , der Zement, die Zusatzstoffe sowie Fließmittelgehalt und -art systematisch variiert. Als Fließmittel werden kommerzielle und am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München [Gru10, Schr10] synthetisierte Polycarboxylate verwendet. Die Polymere unterscheiden sich bezüglich Haupt- und Seitenkettenlänge und zeigen somit unterschiedliche Molekülstrukturen. Hier soll u. a. die Frage geklärt werden, inwieweit die zeitliche Entwicklung der Adsorption und damit verbunden, die Zeit bis zur Verflüssigung von den Molekülstrukturen der Polymere beeinflusst wird.

Ein weiteres Ziel ist, die Einflussgrößen hinsichtlich der Verarbeitungszeit zu charakterisieren. Da es sich bei UHPC um hochkonzentrierte Suspensionen handelt, der Partikelabstand sehr gering und die Fließfähigkeit maßgeblich von der auf den Partikeln adsorbierten Polymerschichtdicke abhängig ist, wurde der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Entwicklung des Fließmaßes und der Fließmitteladsorption untersucht. Von besonderem Interesse war dabei, inwieweit die Adsorptionsgeschwindigkeit der Polymere und die chemische Anfangshydratation der Zementpartikel die Wirkungsdauer der Polymere beeinflusst.

Der dritte Teil der Arbeit hat zum Ziel, die Einflussgrößen auf die rheologischen Eigenschaften von UHPC experimentell zu untersuchen und diese qualitativ sowie quantitativ mit Hilfe bestehender Modelle [Fla06, Low10, Low10a] zu beschreiben. Auf dieser Basis soll es möglich sein, die Betonzusammensetzung von UHPC gezielt für den jeweiligen Anwendungsfall zu optimieren. UHPC kann nach dem Mischen als hochkonzentrierte Suspension von mikro- und nanofinen Partikeln in einem flüssigen Medium betrachtet werden. Durch die Wechselwirkungen der Partikel untereinander sowie mit dem flüssigen Medium bestimmen sich die rheologischen Eigenschaften der Suspension (Fließgrenze τ_0 , plastische Viskosität η und Thixotropie A_{thix}) sowie deren zeitliche Entwicklung und damit die Verarbeitungseigenschaften. Die bekannten Modelle zur Beschreibung von Fließgrenze [Fla06] und Thixotropie [Low10, Low10a] berücksichtigen sowohl die interpartikulären Kräfte als auch Kontaktwechselwirkungen zwischen den Partikeln. Neben den rheologischen Untersuchungen müssen daher im Rahmen der Arbeit die maßgebenden interpartikulären Wechselwirkungen erfasst und mit den rheologischen Eigenschaften verknüpft werden. In den experimentellen Untersuchungen wird der Einfluss der Zusammensetzung des UHPC auf die dynamische und statische Fließgrenze, die plastische Viskosität und deren zeitliche Entwicklungen untersucht. Dazu werden das volumetrische Wasser-Feinststoffverhältnis V_W/V_P , der Zement, die Zusatzstoffe und die Art des Fließmittelpolymers systematisch variiert. Zur Charakte-

risierung der interpartikulären Wechselwirkungskräfte werden parallel zu den rheologischen Untersuchungen die Fließmitteladsorption und das Zeta-Potential suspensierter Partikel bestimmt.

1.3 Gliederung der Arbeit

Um das Ziel einer umfassenden Beschreibung der betontechnologischen Einflüsse auf die Mischzeit und das rheologische Verhalten von UHPC zu erreichen, werden zunächst in Kapitel 2 die grundlegende Zusammensetzung von UHPC beschrieben und die besonderen Eigenschaften dieses Betons herausgestellt.

In Kapitel 3 werden aufbauend Grundlagen zum Mischen von wasserarmem Partikelgemischen und die dabei auftretenden Bindemechanismen und Partikelbewegungen erläutert. Schwerpunkt dieser Betrachtung ist die Darstellung und Diskussion der Methoden, die bisher in der Literatur zur Charakterisierung von Mischergebnissen eingesetzt werden. Zudem werden die Einflüsse des Mischprozesses auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften von Hochleistungsbetonen erläutert und gängige Mischabläufe zur Herstellung von ultrahochfesten Betonen vorgestellt.

In Kapitel 4 wird der Stand der Technik zur Rheologie von Zementleimen und Mörteln ausführlich dargestellt. Neben der chemischen Reaktion von Zementpartikeln in Wasser sind die Schwerpunkte dieser Darstellung die interpartikulären Wechselwirkungskräfte zwischen Partikeln in einer Suspension, die das rheologische Verhalten maßgeblich beeinflussen. Weiterhin werden wichtige rheologische Kenngrößen erläutert und ausgewählte Modelle zur Beschreibung dieser Kenngrößen vorgestellt. Ebenso sind Erläuterungen zur Wirkung und zum Adsorptionsverhalten von Fließmittelpolymeren in Zementleimen ein Teil des Kapitels. Auf Grundlage des Überblicks zum Stand der Kenntnisse werden die wichtigsten Einflussgrößen eingegrenzt und jeweils zu Beginn des Kapitels 6 und Kapitels 7 ein Versuchsprogramm entwickelt.

Die Charakterisierung der Ausgangsstoffe wird zusammen mit den untersuchten Betonzusammensetzungen sowie den Versuchsdurchführungen in Kapitel 5 thematisiert. Ein Teil der Darstellung ist die Entwicklung eines Prüfverfahrens, das eine objektive Bestimmung der erforderlichen Mischzeit von UHPC ermöglicht. Auch macht die Beschreibung der Prüfgeräte und Versuchsabläufe zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften und der Adsorption von Fließmittelpolymeren einen wesentlichen Teil des Kapitels aus.

In Kapitel 6 werden die Versuchsergebnisse zum Mischen von UHPC ausführlich, getrennt nach Einflüssen des Mischprozesses auf die Betoneigenschaften und betontechnologischen Einflüssen auf die erforderliche Mischzeit dargestellt sowie qualitativ und quantitativ erläutert. Am Ende des Kapitels werden die maßgeblichen Einflussgrößen in einem semiempirischen Modell zur Berechnung der erforderlichen Mischzeit von UHPC zusammengefasst.

Eine detaillierte Darstellung der Versuchsergebnisse zu betontechnologischen Einflüssen auf das rheologische Verhalten von UHPC zeigt Kapitel 7. Darüber hinaus wird der Einfluss der Betonzusammensetzung auf die Adsorption von Fließmittelpolymeren und deren Auswirkung auf die rheologischen Eigenschaften im Kontext mit interpartikulären Wechselwirkungskräften diskutiert. Zusammenfassend werden die plastische Viskosität, das thixotrope Verhalten und deren maßgebliche Einflussgrößen in einem Schema dargestellt.

Im folgenden Kapitel 8 werden auf Basis der zuvor gezeigten Untersuchungsergebnisse Hinweise für die aus rheologischer Sicht zielgerichtete Zusammensetzung von UHPC gegeben, bevor eine Zusammenfassung und ein Ausblick die Arbeit abschließen.

2 Ultrahochfester Beton

Bereits in den 60er-Jahren erreichten Roy und Gouda [Roy83] an Betonproben, die bei hohen Temperaturen und erhöhtem Druck nachbehandelt wurden, Druckfestigkeiten bis zu 650 N/mm². Ende der 80er-Jahre begannen Richard und Cheyrezy [Ric95] in Frankreich und Kanada umfangreiche Forschungsaktivitäten zur Entwicklung von Hochleistungsbetonen mit extrem hohen Festigkeiten und deutlich verbesserten Dauerhaftigkeitseigenschaften. Durch die Reduzierung des Wassergehaltes bei gleichzeitiger Verwendung von Fließmitteln auf Basis von Polycarboxylaten, der Zugabe von reaktiven und inerten Zusatzstoffen, fein abgestuften Sandsieblinien, Faserzusatz und Wärmebehandlung konnte die Festigkeit gegenüber normalen Betonen auf über 200 N/mm² vervierfacht werden. Aufgrund der Zusammensetzung dieser neu entstandenen Betone, insbesondere wegen der Beschränkung des Größtkorndurchmessers auf Werte $\leq 600 \mu\text{m}$, wurden diese Betone als Béton de Poudres Réactives (BPR) oder Reactive Powder Concrete (RPC) bezeichnet. In Deutschland heißen derartige Betone auch Feinkorn - Reaktionspulver Betone, üblicherweise jedoch ultrahochfeste Betone oder **Ultra High Performance Concrete (UHPC)**. Diese Betone erreichen Druckfestigkeiten bis 250 N/mm², Biegezugfestigkeiten zwischen 25 und 40 N/mm² und Bruchenergien bis zu 40 N/mm [Ric95, Schm03a].

Eine erste technische Anwendung fand ultrahochfester Beton 1998 beim Bau der 60 m langen Fuß- und Radwegbrücke in Sherbrooke, Kanada (Abbildung 1.1 (links)) [Ait96, Ait98, Ade98]. In Frankreich folgten weitere Anwendungen wie z. B. für Unterbauten und Rieseleinbauten für den Kühlturm des Kraftwerks Cattenom und eine 2001 in Sermaises errichtete 19 m lange Brücke [Cas02]. In Korea wurde 2002 die Seonyu Fußgängerbrücke mit einer Spannweite von 120 m fertig gestellt [Beh02]. 2002 entstand die Sakata-Mirai Fußgängerbrücke in Sakata, Japan [Tai02]. Der Bau der ersten europäischen Fußgängerbrücke, der Gärtnerplatzbrücke in Kassel, wurde im Jahre 2007 abgeschlossen [Pel03, Feh08]. Die erste Straßenbrücke („Wildbrücke“) mit einer Haupttragkonstruktion aus UHPC (Bogen mit achteckigem Kastenquerschnitt) wurde 2010 bei Völkermarkt in Österreich errichtet. Bei einer Gesamtlänge der Brücke von 157 m überspannt ein Bogenpaar rd. 70 m [Rei08]. Eines der derzeit eindruckvollsten Bauwerke aus UHPC ist das Museum of Civilisations from Europe and the Mediterranean (MuCEM), das 2013 in Marseille eröffnet wird (Abbildung 1.1 (rechts)).

Das mechanisch begründete Prinzip zur Herstellung von UHPC ist die Minimierung von Gefügestörungen. Poren und Mikrorisse werden durch die Wahl der Ausgangsstoffe sowie eine entsprechende Verarbeitung und Nachbehandlung reduziert. Normalbeton ist ein heterogener Baustoff, bestehend aus Gesteinskörnungen, Zementstein und Luftporen. Die Steifigkeit der Gesteinskörnung ist wesentlich größer als die des erhärtenden Zementsteins (E-Modul = 70.000 gegenüber 18.000 - 20.000 N/mm²). Durch das unterschiedliche Verformungsverhalten treten bei Belastung im Verbundbereich zwischen Gesteinskörnung und Zementmatrix festigkeitsreduzierende Spannungsspitzen auf, die wiederum eine Rissbildung und das Versagen des Materials auslösen. Um diese bei UHPC zu vermeiden, werden die maximale Partikelgröße ($\leq 1 \text{ mm}$) und der Anteil der groben Gesteinskörnung verringert.

Zur Verringerung der Porosität und somit des Anteils von Kapillarporen in der Zementsteinmatrix wird der Wasserzementwert (w/z -Wert) deutlich gegenüber dem von Normalbeton reduziert. Zumeist werden Zemente mit hohem Sulfatwiderstand und niedrigem C₃A-Gehalt eingesetzt [Bor02]. Diese haben durch den geringen Gehalt an Gips- oder Anhydritzusätzen zur Erstarrungsregelung einen deutlich geringeren Wasseranspruch als normale Portlandzemente. Bei vollständi-

ger Hydratation des Zements ($w/z = 0,38$) besitzt der Zementstein eine Porosität von rd. 28 Vol.-%. Durch Reduzierung des Wassergehaltes auf w/z -Werte unter 0,25, hydratisieren die großen Zementpartikel nur oberflächlich. Gerlicher et al. [Ger09] konnten mit NMR-Spektroskopie zeigen, dass der Zement im UHPC nach der Wärmebehandlung (im Alter von 3 Tagen) keine Reaktion mehr aufweist und selbst im Alter von 2 Jahren mit bis zu 80 % in großem Maße noch unreaktiert vorliegt (Abbildung 2.1). Die nicht hydratisierten Kerne sind als feste und dichte Partikel im Gefüge des Calciumsilikathydrat (CSH) - Gels eingebettet. Die geringere Porosität des Zementsteins bewirkt deutlich höhere Festigkeiten des Betons.

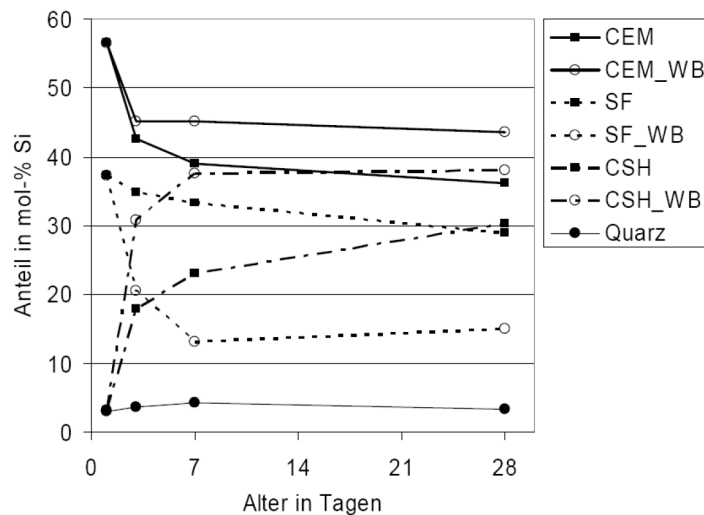


Abbildung 2.1: Bestand silikatischer Phasen eines UHPC bei 20°C Wasserlagerung sowie vor und nach einer 2tägigen Wärmebehandlung (WB) bei 90 °C (bestimmt mit NMR-Spektroskopie) [Ger09] (Abkürzungen: CEM = Zement und SF = Silicastaub).

Eine weitere Verbesserung des Verbundbereiches zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung erfolgt durch die Zugabe von Silicastäuben. Silicastäube gehören neben Flugaschen zu den puzzolanischen Betonzusatzstoffen. Reaktive Silicastäube mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 - 0,3 μm und spezifischen Oberflächen zwischen 15 und 25 m^2/g (N_2 Adsorption, BET Methode) erfüllen gleich mehrere Aufgaben im UHPC. Die amorphen SiO_2 -Partikel bilden durch puzzolanische Reaktion zusammen mit dem bei der Zementhydratation entstehenden Calciumhydroxid festigkeitssteigernde Calciumsilikathydratphasen [Lar92]. Durch die Bildung weiterer Hydratationsprodukte werden Fehlstellen verschlossen und somit die Porosität der Matrix verringert. Dank ihrer Gestalt und geringen Größe im Submikrometerbereich füllen sie außerdem den Porenraum zwischen den größeren Zement- und Zusatzstoffpartikeln aus. Dadurch sinkt bis zu einer optimalen Zugabemenge der Wasseranspruch des Systems und das Gefüge wird dichter. Die Grenze ist dann erreicht, wenn im Partikelsystem volumetrisch mehr Silicastaub als füllbarer Porenraum vorhanden ist. Nun können Wasserbedarf und plastische Viskosität deutlich ansteigen (Abbildung 2.2). Die spezifische Oberfläche von Silicastäuben ist um eine Größenordnung größer als die des Zements. Somit hat Silicastaub bereits bei einem Anteil von 10 M.-% im Bindemittel einen höheren Oberflächenanteil als der Zement [Schm07]. Durch die hohe Feinheit können interpartikuläre Wechselwirkungen mit Fließmittelmolekülen entstehen, die sich ungünstig auf die rheologischen Eigenschaften auswirken [Glo09].

Eine Grundforderung zum Erreichen hoher Festigkeiten sowie einer verarbeitbaren Konsistenz trotz extrem niedriger w/z -Werte ist das Erzielen einer hohen Packungsdichte der trockenen Parti-

kelmischung durch Optimierung der Partikelzusammensetzung. Dafür werden neben dem Zement und Silicastaub weitere inerte und reaktive Zusatzstoffe zugegeben, wie z. B. Quarzmehl, Steinkohlenflugasche oder fein gemahlener Hüttensand. Gerlicher et al. [Ger08] tauschten bis zu 75 Vol.-% des Portlandzements gegen Hüttensandmehl aus, wodurch sich die Festigkeit des UHPC zunächst verschlechterte. Mit zunehmendem Anteil an Hüttensandmehl reduziert sich aber auch der Wasser- und Fließmittelbedarf der Mischung. Grund hierfür ist die Packungsdichte des Partikelgemisches, die mit zunehmendem Hüttensandgehalt ansteigt. Dieser Zusammenhang wurde genutzt, um den Wassergehalt der hüttensandhaltigen Mischungen bei gleichbleibender Verarbeitbarkeit zu reduzieren, wodurch es möglich war, den auftretenden Festigkeitsverlust zu kompensieren. Das Vorgehen zeigt gut, wie eng die rheologischen Eigenschaften mit den Festbetoneigenschaften von UHPC verknüpft sind.

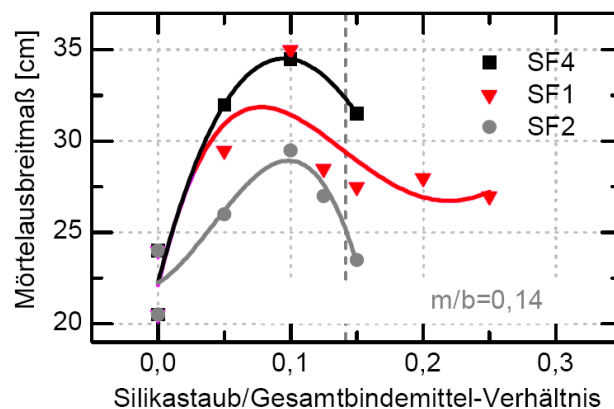


Abbildung 2.2: Mörtelausbreitmaß von Silicastaub/Zementsuspensionen bei konstantem Wasser- und Fließmittelgehalt ($w/b = 0,20$) [Glo09]

Nach einer Hydratationszeit von zwei Tagen (Lagerung $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) sinkt die Kapillarporosität von UHPC auf rund 7 % ab. Durch die fortschreitende Hydratation wird bereits nach vier Tagen (bei einem Hydrationsgrad von 0,20 bis 0,26) ein in sich geschlossenes Porensystem gebildet. Wird UHPC nicht wärmebehandelt, dann erreicht er im Alter von rund einem Jahr Festigkeiten von über 200 N/mm^2 [Scha08]. Eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ über zwei Tage beschleunigt die Hydratation des Zements und die puzzolanische Reaktion des Silicastaubs (Abbildung 2.1), wodurch die Porosität weiter reduziert wird [Ver98]. Nach der Wärmebehandlung ist die Hydratation des Zements weitgehend abgeschlossen und die Festigkeit steigt auf über 200 N/mm^2 [Scha08, Ger09].

Bekannterweise nimmt die bei Betonen ohnehin schon geringe Duktilität mit steigender Betondruckfestigkeit ab. Um diesem spröden Verhalten positiv entgegenzuwirken, werden UHPC oft kleine, sich in der Matrix fein und homogen verteilende, Mikrostauffasern zugegeben. Aber auch die Zugabe von Stauffasern größeren Durchmessers ist ohne eine Verschlechterung des Verbundverhaltens möglich, wenn die Faseroberfläche aufgeraut wird [Ste10]. Zusätzlich führt die Zugabe von Stauffasern zu einer deutlichen Steigerung der Zug-, Biegezug- und Ermüdungsfestigkeit [Maz05, Fit08, Wef10]. Die Festigkeitssteigerungen begründen sich hauptsächlich durch die Behinderung der inneren Rissausbreitung. Die Fasern werden aufgrund ihrer geringen Länge und feinen homogenen Verteilung in der Matrix früh wirksam. Sie verhindern durch Verteilung der im Beton entstehenden Zwang- und Eigenspannungen auf sehr viele kleine Rissprozesszonen eine zu große Rissöffnung. Nach Überschreiten der Zugfestigkeit f_{ct} und Ausbildung

eines Risses wird dieser durch kreuzende Stahlfasern vernäht. Es kommt zu einer Einleitung von Zugkräften in die Faser, die den Spannungsabfall und die Rissentwicklung abbremsen [Küt02]. Die Gesamtzahl der Risse nimmt deutlich zu, es kommt aber erst sehr spät zur Ausbildung durchlaufender Trennrisse [Hol02].

3 Grundlagen zum Mischen

3.1 Allgemeines

Das Mischen von Beton besteht im Wesentlichen darin, die zunächst trockenen Partikel unterschiedlicher Größe mit Wasser zu einem möglichst homogenen Gemisch zu vereinigen. Dafür müssen die Partikel nach der Wasserzugabe durch erzwungene Platzwechselfvorgänge von einem Partikelgemisch in eine Suspension überführt werden. Bei fließfähigem Normalbeton ist der Wassergehalt der Mischung im Allgemeinen so groß, dass kurz nach der Zugabe des Wassers zu den trockenen Partikeln eine Verflüssigung erfolgt. Anders verhält es sich bei UHPC. Hier ist der Wassergehalt der Mischung zu gering, um die Partikel im Wasser zu dispergieren. Aufgrund der geringen Flüssigkeitsmenge können sich die Partikel durch Flüssigkeitsbrücken zu Agglomeraten verbinden.

Gerade bei feineren Partikeln mit Partikeldurchmessern unter $30\ \mu\text{m}$ bewirken van der Waals Kräfte wechselseitig induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkungen, wodurch die Partikel aneinander haften. Den anziehenden Kräften stehen elektrostatische Wechselwirkungskräfte und die Wirkung von Polymeren gegenüber. Polymere, die auf anorganischen Partikeloberflächen adsorbieren, bewirken entweder eine elektrostatische Abstoßung der Partikel oder einen durch das adsorbierte Polymer induzierten sterischen Effekt [Nap70a, Nap70b, Nap77]. Ohne diese Wirkung wäre UHPC während des Mischens nicht zu verflüssigen.

3.2 Kapillarkräfte zwischen Feststoffpartikeln in feuchten Partikelgemischen

3.2.1 Allgemeines zur Theorie der Haftkräfte

Haftkräfte, die zu den interatomaren und intermolekularen Kräften gehören, haben bei verschiedenen Prozessen, wie Agglomeration, Mischen und Feststofftransport eine maßgebende Bedeutung. So sind Haftkräfte oftmals die Ursache für den Zusammenschluss von benachbarten Partikeln zu Agglomeraten. Bei Partikeln mit einem Durchmesser größer als $100\ \mu\text{m}$ dominiert bei einer großen Dichtedifferenz zwischen Partikel und umgebenden Fluid die Gewichtskraft [Ree88]. Verringert sich der Durchmesser, nimmt der Einfluss der Gewichtskraft in der dritten Potenz des Partikeldurchmessers ab. Gleichzeitig nehmen die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln bei geringen Partikelabständen in der ersten bis zweiten Potenz des Partikeldurchmessers zu. So hat beispielsweise ein Partikel mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ eine gegenüber der Gewichtskraft des Partikels um 10^6 höhere Anziehungskraft [Rim94]. Die Haftkräfte zwischen Feststoffen in gasförmiger Umgebung können nach Schubert [Schu72] in Bindemechanismen mit und ohne Materialbrücke eingeteilt werden (Abbildung 3.1). Zu den Bindemechanismen mit Materialbrücke zählen Sintervorgänge, die Kristallisation gelöster Stoffe im Kontaktbereich, Flüssigkeitsbrücken und Kapillarflüssigkeit. Ohne Materialbrücke kommen van der Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte und formschlüssige Verbindungen in Betracht. Nach Krupp [Kru67] lassen sich die Haftkräfte auch in Bezug auf ihre Reichweite in drei Klassen einteilen. Zur Klasse I gehören die sogenannten „Long Range Forces“ wie die van der Waals und die elektrostatischen Kräfte. Diese wirken nicht nur im Kontaktbereich zweier Partikel sondern haben durch ihre Stärke und Reichweite auch wesentlichen Einfluss auf die Gesamthaftkraft außerhalb des wirklichen Kontaktbereichs. Zur Klasse II gehören die „Short Range Forces“. Diese sind verschiedene chemische Bindungskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen. Die Klasse III beinhaltet Kräfte, die durch Reaktionen zwischen den Grenzflächen entstehen. Hierzu zählen Sintervorgänge, Kondensation und Diffusi-

on. Die Haftung zwischen Partikeln lässt sich mit den Klassen I und III beschreiben. Die Klasse II kann erst zum Tragen kommen, wenn sich bereits eine Adhäsionsfläche aufgrund der Kräfte aus Klasse I und III ausgebildet hat.

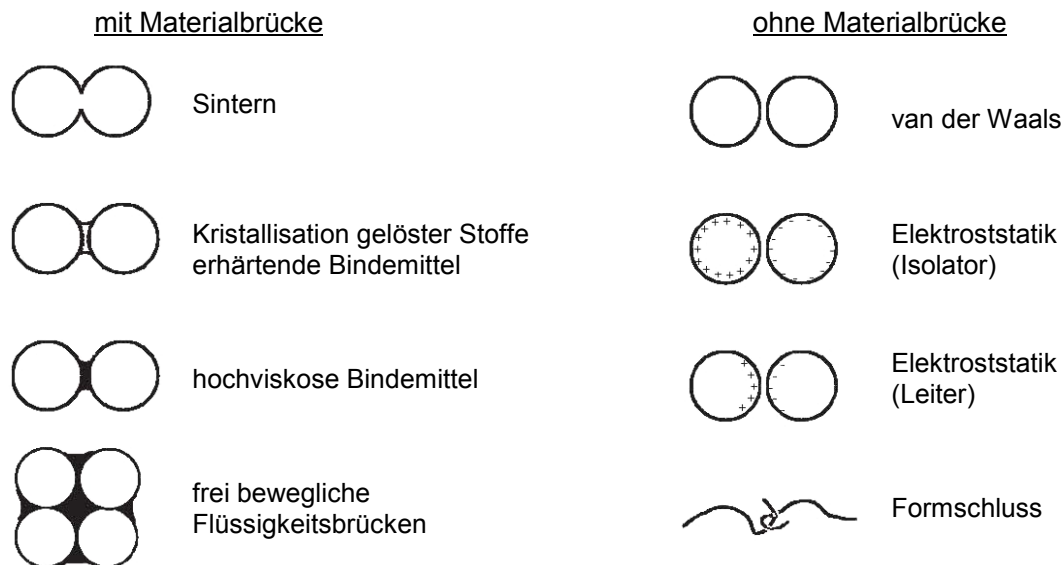


Abbildung 3.1: Bindemechanismen zwischen Stoffen mit und ohne Materialbrücke in gasförmiger Umgebung [Schu72]

Beim Mischen von UHPC müssen zwischen den Partikeln verschiedene interpartikuläre Haftkräfte überwunden werden, bis sich eine Dispersion einstellt. Ein Vergleich der verschiedenen interpartikulären Haftkräfte in Abhängigkeit vom Partikelabstand H zeigt, dass neben der Art der Haftkraft vor allem der Abstand zwischen den Kontaktpartnern für deren Stärke verantwortlich ist. In feuchten Partikelgemischen überwiegen die Kapillarkräfte [Yu03, Fuj99]. Sie sind bei Vorhandensein der anderen Haftkräfte um etwa den Faktor 10 größer [Wei04]. Beim Mischen sind sie damit die dominierende Kraft und werden im Folgenden dargestellt. Die Beschreibung der in der Dispersion maßgebenden Oberflächenwechselwirkungen bzw. kolloidalen Wechselwirkungen zwischen Partikeln erfolgt in Kapitel 4.3.

3.2.2 Berechnungsgrundlage zur Kapillarkraft zwischen Partikeln

Kapillarkräfte werden größtenteils bei Partikelgrößen $> 0,1$ mm wirksam. Sie treten bei Suspensionen ab Wasser/Feststoffverhältnissen auf, bei denen die Partikeloberflächen nicht mehr vollständig mit Wasser benetzt werden können. Wasser ist hier lediglich in sogenannten Zwickeln der Partikelberührungspunkte vorhanden. Das Phänomen von Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln wurde zuerst von Fisher [Fih26] wissenschaftlich quantifiziert und in jüngerer Zeit von Schubert [Schu82] und Lian et al. [Lia93] behandelt. Befindet sich eine Flüssigkeitsmenge zwischen zwei eng benachbarten Partikeln (Dreiphasenkontakt), dann bildet sich eine Flüssigkeitsbrücke aus, die abhängig von der geometrischen Anordnung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Feststoffs und der Flüssigkeit, anziehende Kräfte auf die Partikel ausübt (Abbildung 3.2). Die zwischen zwei gleich großen Kugeln wirkende Haftkraft setzt sich aus dem Anteil des Laplace Druckunterschieds (kapillarer Unterdruck) zwischen dem Flüssigkeitsinneren und dem umgebenden Fluid sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit zusammen. Zur Vereinfachung wird für die Grenze der Flüssigkeitsbrücke ein kreisförmiger Bogen angenommen [Rab02, Schu82]. Kommt es mit zunehmendem Wassergehalt zu einer vollständigen Benetzung der Parti-

keloberflächen, dann ist kein Dreiphasenkontakt mehr vorhanden. Die Kapillarkräfte nehmen schnell ab und verschwinden bei wassergesättigtem Hohlraum zwischen den Partikeln ganz.

Der Kapillardruck p_{Kap} in der Flüssigkeit mit gekrümmter Oberfläche lässt sich nach der Laplace-Gleichung (3-1) berechnen,

$$p_{Kap} = \gamma_L \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3-1)$$

wobei γ_L die Oberflächenspannung der Flüssigkeit sowie r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche sind. In der sattelförmig gekrümmten Flüssigkeitsbrücke wirkt der Kapillardruck auf die Fläche $A_u = \pi \cdot x_u^2 / 4$. Wird vereinfachend eine vollkommen benetzende Flüssigkeit angenommen (Kontaktwinkel $\theta = 0$), dann berechnet sich die Kapillarkraft infolge des kapillaren Unterdrucks zu [McC03]

$$F_p = \pi R^2 \Delta P \sin^2 \beta \quad (3-2)$$

Hierin beschreibt R den Partikelradius, ΔP den Druckunterschied zwischen der Luft-Flüssigkeitsschicht und β den halben Zentriwinkel. Aufgrund der Oberflächenspannung resultiert an der Flüssigkeitsoberfläche senkrecht eine Zugkraft. Der Kraftanteil durch die Oberflächenspannung ergibt sich nach Gl. 3-3.

$$F_{l,v} = 2\pi R \gamma_L \sin^2 \beta \quad (3-3)$$

Durch Addition der zueinander parallel wirkenden Haftkraftanteile kann die effektive Haftkraft zwischen zwei gleich großen Kugeln wie folgt berechnet werden.

$$F_{Kap} = F_p + F_{l,v} = \pi R^2 \Delta P \sin^2 \beta + 2\pi R \gamma_L \sin^2 \beta \quad (3-4)$$

Mit steigendem Abstand H wird die Flüssigkeitsbrücke zwischen den Partikeln gedehnt. Bei Erreichen eines kritischen Abstands wird die Brücke instabil und platzt. Der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Kapillarkräfte wurde von Rabinovich [Rab02] untersucht. Schubert zeigte, dass der Abstand H auch durch die Oberflächenrauheit bestimmt wird und für Partikel verschiedener Größe aber des gleichen Stoffes annähernd gleich ist [Schu82]. Eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers hätte eine Verringerung des Abstandsverhältnis H/d zur Folge, wodurch die Kapillarkraft mit zunehmendem Partikelradius ansteigen würde.

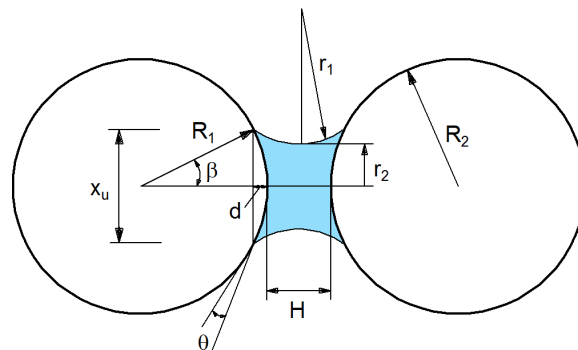


Abbildung 3.2: Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei kugelförmigen Partikeln [Zim04]

Beim praktischen Umgang mit Beton beeinflusst die durch Kapillarkräfte hervorgerufene Kohäsion z. B. entscheidend die Verdichtungswilligkeit. Mit zunehmenden Kapillarkräften ist zur vollständigen Verdichtung des Frischbetons mehr Verdichtungsenergie erforderlich. Zudem wirkt sich die Kohäsion auf die Höhe der Fließgrenze und auf die Anzahl sowie den Verlauf der Scherflächen im Fließzustand aus. Da im Frischbeton nach Überschreiten der Fließgrenze nicht überall gleichzeitig die kohäsiven Bindungen zerstört werden, ist das Entstehen der Scherflächen unter anderem von der Höhe der kapillaren Kräfte abhängig.

Abschließend wird darauf hingewiesen, dass Kapillarkräfte für das rheologische Verhalten nur dann von Bedeutung sind, wenn nicht wassergesättigte plastische, steife oder erdfeuchte Mischungen vorliegen. Sobald aber bei wassergesättigten Mischungen die durchgehende Wasserphase z. B. durch Lufteintrag beim Mischen unterbrochen wird, können auch hier Kapillarkräfte zwischen den Partikeln wirksam werden.

3.3 Partikelbewegung, Desagglomeration und Benetzung von Partikelgemischen

3.3.1 Definition und Einteilung in Mischaufgaben

Beim Mischen sollen getrennt vorliegende Stoffe zu einem homogenen Gemisch vereinigt werden. Der eigentliche Mischvorgang wird dabei stark von dem vorherrschenden Aggregatzustand und den zu vermischenden Stoffen bestimmt (Tabelle 3.1). Die Einteilung der verschiedenen Mischvorgänge reicht vom einphasigen Fluidmischen (Fluid: Gas, Flüssigkeit), über das Mischen von Gasen mit Flüssigkeiten (Zerstäuben, Homogenisieren) sowie Feststoffpartikeln und Flüssigkeiten (Befeuchten, Suspendieren) bis hin zum reinen Feststoff-/Feststoffmischen. Dabei werden die Mischvorgänge nach dem überwiegenden (kontinuierliche Phase) und dem darin verteilten Aggregatzustand (disperse Phase) unterschieden.

Tabelle 3.1 Bezeichnung der Mischaufgaben bei unterschiedlichem Aggregatzustand [Kra03]

Disperse Phase		Gas	Flüssigkeit	Feststoffpartikel
Kontinuierliche Phase				
Gas		Homogenisieren	Zerstäuben	Verwirbeln
Flüssigkeit	löslich	Begasen	Homogenisieren	Suspendieren, Aufwirbeln
	nicht löslich		Emulgieren	
Feststoffpartikel		Fluidisieren	Befeuchten, Coaten	Feststoffmischen

Die kleinsten Einheiten, die beim Mischen von Beton bewegt werden, stellen die Wassermoleküle dar. Die größten Einheiten, sind die einzelnen Feststoffpartikel. Um die unterschiedlichen Stoffe miteinander zu vermischen, muss eine Relativbewegung zwischen ihnen erfolgen. Diese kann durch freie bzw. erzwungene Konvektion oder durch reine Molekularbewegung (Diffusion) der Stoffe geschehen. Bei der Konvektion erfolgt die gemeinsame Bewegung von relativ großen Stoffgruppen. Sie wird hauptsächlich durch rotierende Mischwerkzeuge erzeugt und trägt beim Mischen von Feststoffen wesentlich zur Vermischung der einzelnen Stoffe bei. Unter Diffusion wird die individuelle, stochastische Bewegung von einzelnen Elementen verstanden. Sie ist vorwiegend bei reinen Fluidmischungen von Bedeutung.

Das Ergebnis eines Mischvorgangs ist in der Regel nicht die regelmäßige Verteilung der einzelnen Stoffe. Aufgrund des stochastischen Charakters der Bewegung von Molekülen oder Partikeln ergibt sich im besten Fall lediglich eine Zufallsverteilung der einzelnen Stoffe zueinander. Beson-

ders deutlich zeigt sich dieser stochastische Charakter beim Feststoffmischen. Da sich hier die Abmessungen der entnommenen Probe und der Partikel nicht um Größenordnungen unterscheiden, wird selbst bei einer unendlich langen Mischzeit die Konzentration z. B. von einer Tracerkomponente in einem Probensatz stochastisch um den Mittelwert verteilt sein. Demgegenüber enthält beim Fluidmischen eine Probe derart viele Moleküle, dass der stochastische Charakter nicht mehr auflösbar und deshalb die Probenkonzentration gleich der mittleren Konzentration ist [Wei95].

3.3.2 Konvektives und dispersives Mischen reiner Feststoffgemische

Die Bewegung der Partikel beim Feststoffmischen, wie es beim Homogenisieren der trockenen Ausgangsstoffe geschieht, kann nach Weinekötter [Wei95] grundsätzlich in einen konvektiven und einen dispersiven Transport unterteilt werden. Beim konvektiven Transport handelt es sich um eine erzwungene gerichtete Bewegung größerer Bereiche des Mischguts, z. B. durch das Mischwerkzeug (Grobverteilung). Die gesamte Materialmenge wird fortlaufend geteilt und nach einem Platzwechselfvorgang wieder vermengt. Hierdurch wird die Größe der Gruppen, die nur aus einer Komponente bestehen und daher vollständig ungemischt sind, fortlaufend vermindert. Dem konvektiven Transport, ist der dispersive Transport überlagert. Der dispersive Transport bezeichnet die Zufallsbewegungen einzelner Partikel infolge von Kollisionen zwischen den Teilchen (Abbildung 3.3). Der dispersive Transport ist also ein lokaler Effekt, der bei bereits vorgemischten Systemen zu einer Vermischung in kleinen Bereichen (Feinverteilung) sowie zur Vereinzelung von Agglomeraten führt. Dem dispersiven Transport entspricht die Diffusion bei Fluidmischungen. Im Gegensatz zur Diffusion ist bei dem dispersiven Transport aber kein Konzentrationsunterschied die Ursache der Vermischung, sondern eine erzwungene Bewegung führt zu den zufällig dispersiven Mischvorgängen.

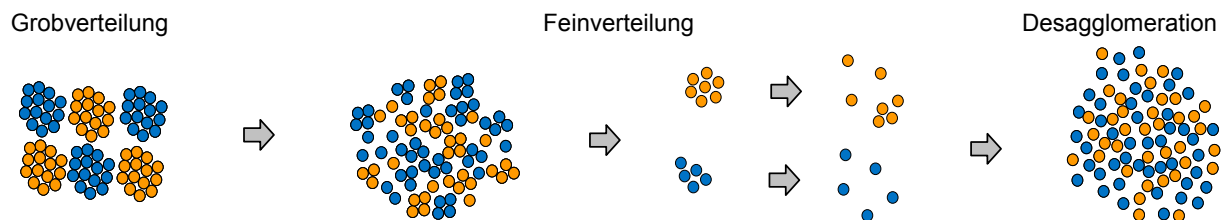


Abbildung 3.3: Makroskopische Vorgänge beim Feststoffmischen [Low05a]

3.3.3 Physikalische Stadien feuchter Partikelgemische

Aufbauend auf den Arbeiten von Schubert [Schu72] und Rumpf [Rum74] lassen sich nach Goldzal und Bousquet [Gol01] die physikalischen Stadien feuchter Partikelgemische als Funktion des Mengenanteils der fluiden Phase, welcher sich mit dem Flüssigkeitssättigungsgrad S ausdrücken lässt, in vier charakteristische Stadien einteilen. Der Flüssigkeitssättigungsgrad ist definiert als das Verhältnis zwischen flüssigkeitserfülltem Porenvolumen zum gesamten Porenvolumen in einem Partikelgemisch.

$$S = \frac{V_1}{\varepsilon} \quad (3-5)$$

Hierin beschreibt V_1 den volumetrischen Feuchtigkeitsgehalt und ε die Porosität des Partikelgemisches. Bei $S = 1$ ist das gesamte Porenvolumen mit Flüssigkeit gefüllt und bei $S = 0$ ist keine Flüssigkeit

sigkeit vorhanden. Bei üblichen Betonen mit w/z -Werten zwischen 0,35 und 0,50 liegt der Flüssigkeitssättigungsgrad nach dem Mischen im flüssigen Zementleim in der Regel über 1,0 [Bor05] während er bei UHPC auch unter 1,0 betragen kann.

Bei Zugabe von Wasser zu Partikelgemischen wird die erste Phase, bei der der Flüssigkeitssättigungsgrad bis zu 0,25 beträgt, als Brückenphase („Pendular State“) bezeichnet. Die Flüssigkeit befindet sich als dünner Film auf den Partikeln und in Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln (Abbildung 3.4).

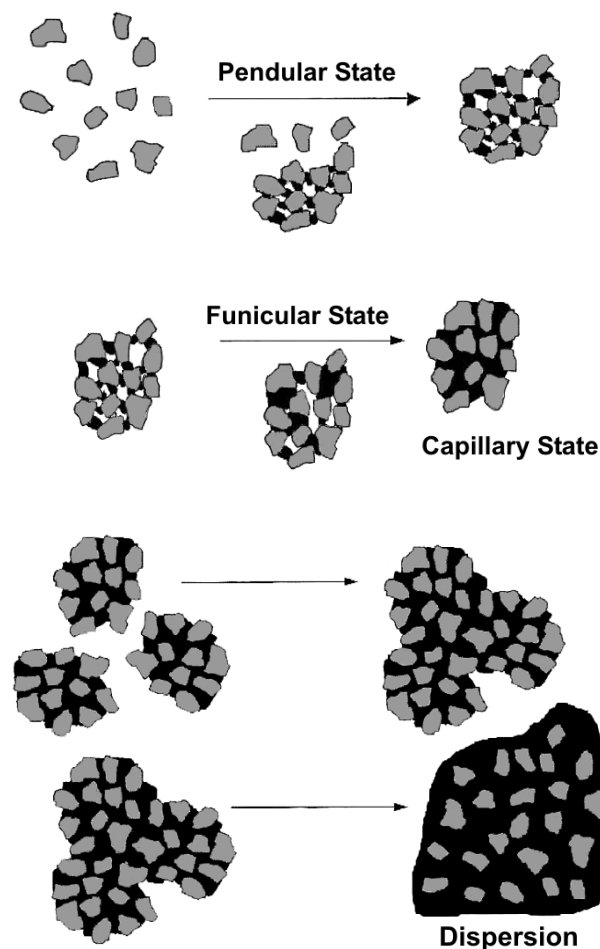


Abbildung 3.4: Stadien der Feuchteverteilung in Partikelgemischen [Gol01]

Bei höherem Flüssigkeitsgehalt können im sogenannten Übergangsbereich („Funicular State“) sowohl diskrete Flüssigkeitsbrücken als auch mit Flüssigkeit ausgefüllte Porenräume nebeneinander bestehen. Der flüssigkeitserfüllte Zustand („Capillary State“) tritt ab einem Flüssigkeitsgrad von über 0,80 ein. Hier ist der gesamte Hohlraum zwischen den Partikeln mit Flüssigkeit ausgefüllt. Bei der weiteren Zugabe von Flüssigkeit wird die Dispersionsphase („Dispersion State“) erreicht. Nun ist mehr Flüssigkeit als Hohlraum zwischen den Partikeln vorhanden, wodurch die Flüssigkeitsbrücken vollständig entfallen [Gol01].

Welches Zusammenhaltevermögen Partikelgemische in Abhängigkeit des Flüssigkeitssättigungsgrad besitzen, zeigen Schubert [Schu72] und Rumpf [Rum74]. Sie bestimmten experimentell und rechnerisch die Zugfestigkeit (Kohäsion) feuchter Partikelgemische. In Abbildung 3.5 ist die Zugfestigkeit über den Flüssigkeitssättigungsgrad S beim Be- und Entfeuchten von Kalksteinmehlpartikeln aufgetragen. Demnach wirkt in feuchten Partikelgemischen der reine Flüssigkeitsbrücken-

mechanismus bis zu einem Flüssigkeitssättigungsgrad von etwa 0,25. Im anschließenden Übergangsbereich $0,25 < S < 0,80$ nimmt beim Befeuchten die Zugfestigkeit kontinuierlich zu. Der Hohlraum ist hier teilweise mit Flüssigkeit gefüllt. In den mit Flüssigkeit gefüllten Bereichen stellt sich ein Kapillardruck (Unterdruck) ein, so dass sich im Übergangsbereich der Brücken- und der Kapillarmechanismus überlagern. Bei etwa gleichem Dehnungsverhalten sind beide Mechanismen an der Festigkeitsübertragung beteiligt. Zu Beginn des Kapillarbereichs erreicht das Partikelgemisch seine maximale Kohäsion. Steigt der Flüssigkeitssättigungsgrad beim Befeuchten weiter an, dann sind weitgehende Bereiche mit Flüssigkeit gefüllt, wodurch die Zugfestigkeit wieder abfällt.

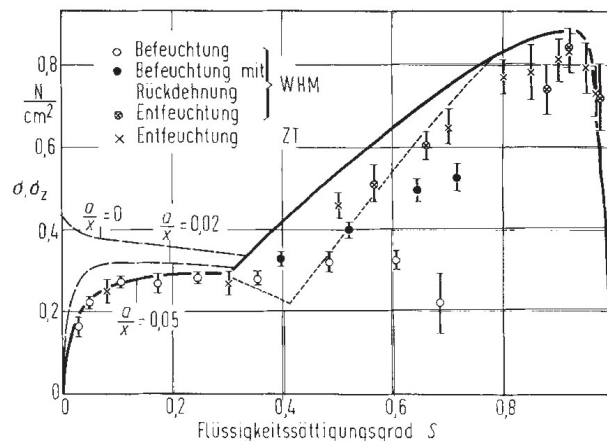


Abbildung 3.5: Maximal übertragbare Zugspannung σ (Kurvenzüge) und Zugfestigkeit σ_z (Messpunkte) in Abhängigkeit vom Flüssigkeitssättigungsgrad S für Kalksteinmehl mit $d_{50} = 71 \mu\text{m}$ bei einer Porosität von $\varepsilon = 0,415$ [Schu72]

3.3.4 Kinetik der Flüssigkeitsverteilung in Partikelgemischen während des Mischens

Die Kinetik der Flüssigkeitsverteilung in Partikelgemischen wurde intensiv für den Prozess der Feuchtegranulation untersucht. Sie lässt sich aber auch auf das Mischen von Beton übertragen. Beim Feuchtegranulieren wird dem Partikelgemisch eine Granulierflüssigkeit wie Wasser und Ethanol oder Bindemittellösung mit dem Ziel der Agglomeratbildung von Partikeln zugegeben. Die gleichmäßige Verteilung der Granulierflüssigkeit erfolgt üblicherweise in Mischern, Extrudern oder in Wirbelschichtgeräten. Der Agglomerationsprozess ist durch verschiedene, parallel ablaufende auf- und abbauende Prozesse charakterisiert. Unmittelbar nach dem ersten Kontakt zwischen Wasser und Feststoffen, lagern sich Feinststoffe an einzelnen Flüssigkeitstropfen an [Car76]. Durch weiteres kontinuierliches Mischen wird die Flüssigkeit fein verteilt und es bilden sich schnell Flüssigkeitsbrücken zwischen den Feinststoffen, die zur Entstehung kleiner Agglomerate führt [Kni98] (Abbildung 3.6). Dieser Vorgang wird als Keimbildung oder Nukleation bezeichnet. Die Größe der anfänglichen Agglomerate ist nach der Theorie von Butensky und Hyman [Bun71] sowie Sherrington und Oliver [She81] von dem Flüssigkeitsgehalt abhängig. Bei weiterem Mischen bilden sich größere Agglomerate, deren Zwischenräume teilweise mit Luft gefüllt sind. Die Flüssigkeit ist zu diesem Zeitpunkt noch ungleichmäßig in den Agglomeraten verteilt. Es sind noch viele poröse Bereiche vorhanden, die nur unzureichend mit Flüssigkeit gefüllt sind.

Mit zunehmender Mischzeit findet eine Umverteilung der größeren Partikel statt, wodurch die Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln zunehmend mit kleineren Partikeln ausgefüllt werden. Bei diesem Vorgang entweicht Luft aus den Zwischenräumen wodurch diese mit Flüssigkeit

sigkeit gefüllt werden und die Porosität abnimmt. Bei weiterer Verdichtung durch Mischen wird der interpartikuläre Zwischenraum der Agglomerate vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Dies ist dann erfolgt, wenn sich Flüssigkeit auf der Agglomeratoberfläche absetzt. Ein weiteres Anwachsen der Agglomerate erfolgt durch Koaleszenz und Anlagerung von Feinanteilen. Bei der Koaleszenz findet durch Kollision der Agglomerate untereinander oder mit dem Mischwerkzeug ein Zusammenlagern vieler kleiner Agglomerate zu einem größeren statt oder es kommt zum Bruch der Agglomerate. Zusammenfassend ist die Feuchtegranulation oder der Mischprozess eine Verbindung von drei kombinierten Schritten: i) Befeuchtung und Nucleation, ii) Verdichtung und Koaleszenz, sowie iii) Abrieb und Bruch der Agglomerate [Ive01].

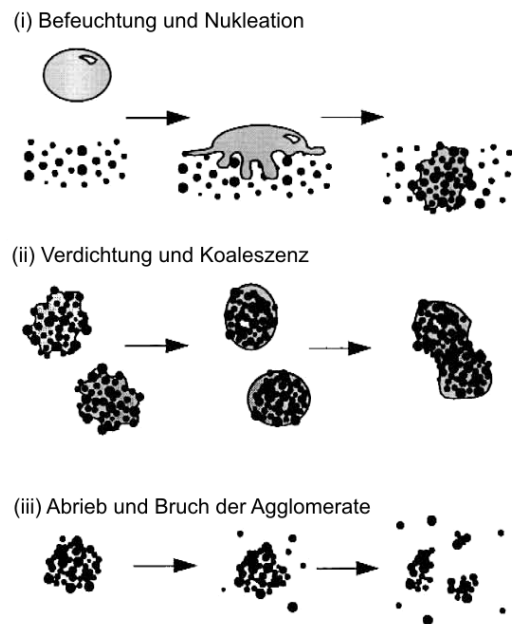


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Phasen bei der Feuchtegranulation [Enn97]

3.4 Methoden zur Charakterisierung des Mischergebnisses

3.4.1 Einführung

Das Ziel des Mischens ist, alle Ausgangsstoffe gleichmäßig zu verteilen und dadurch optimale Frischbetoneigenschaften sowie eine homogene Mikrostruktur des Festbetons zu erreichen. Einerseits wird eine bestimmte Mischzeit oder Mischenergie benötigt um Partikelagglomerate zu zerstören, andererseits sollte die Mischzeit nicht zu lang sein, da sich sonst die Betoneigenschaften wieder verschlechtern können [Tak04, Low05a]. Die messtechnische Erfassung der beim Mischen von Beton ablaufenden Mechanismen ist nicht möglich. Es haben sich jedoch verschiedene Methoden etabliert, um den Verlauf des Mischprozesses und sein Ergebnis zu beurteilen. Die verschiedenen Methoden sowie deren Vor- und Nachteile werden im Folgenden erläutert.

3.4.2 Statistische Beurteilung der Mischgüte als Indikator des Mischergebnisses

Eine direkte Methode um das Mischergebnis zu beurteilen, ist die Messung der Verteilung der einzelnen Ausgangsstoffe im Beton. Unmittelbare Aussagen über die makroskopischen Betoneigenschaften sind allerdings nicht möglich. Die Beurteilung der Mischgüte, die ein Maß für den Verteilungszustand der Ausgangsstoffe in einer Mischung darstellt, ist in DIN 459, Teil 2 [N3] und im RILEM Final Report TC-150 [Bei03] geregelt. Darin wird für definierte Prüfbetone der

Prüfumfang zur Ermittlung der Betonmischgüte eines Mischers beschrieben. Das Einzelproben-gewicht sollte so groß gewählt werden, dass die Ausgangsstoffe der Mischung, die nur in gerin-gen Anteilen vorhanden sind, durch die jeweiligen Einzelproben mit erfasst werden können. Die Analyse der aus verschiedenen Bereichen des Mischers entnommenen Proben, erfolgt durch Aus-waschen des Zementleims und anschließendem Absieben der groben Gesteinskörnungen. Nach dem Absieben werden die Gesteinskörnungen getrocknet, die einzelnen Proben in Kornfraktionen unterteilt und diese gewogen. Die Homogenität der Mischung wird über die Verteilung der Ge-steinskörnung bzw. der Prüfmerkmale der Grundgesamtheit mit Hilfe der Standardabweichung und des Variationskoeffizienten bestimmt. Dabei werden der Probengesamtanteil und das Proben-einzelgewicht mit einer stochastischen Sicherheit von 95 % nach der Theorie der Teilchengrößen-analyse festgelegt. Bei dieser Art der Beurteilung ist die bestmögliche Mischung die gleichmäßige Zufallsmischung. Dabei ist der stochastische Erwartungswert der Konzentration der jeweiligen Ausgangsstoffe der Proben aus der Grundgesamtheit der gleiche. Die Mischgüte wird durch die Abweichung der Konzentrationsmesswerte vom Erwartungswert gekennzeichnet [Bei07].

Für ultrahochfeste Betone mit geringem Größtkorndurchmesser und sehr hohem Feinststoffanteil ist die Methode nicht geeignet, da die für die makroskopischen Betoneigenschaften interessante Verteilung von Zement und Zusatzstoffen im Feinststoffleim nach dem Mischen versuchstech-nisch nicht mehr erfasst werden kann.

3.4.3 Frisch- und Festbetoneigenschaften

Neben der statistischen Verteilung der Partikel, stellt die Prüfung der Frisch- und Festbetoneigen-schaften eine einfache Methode dar, um das Mischergebnis zu beurteilen. Da die makroskopi-schen Eigenschaften von Beton durch seine Zusammensetzung bestimmt werden, ist anzunehmen, dass sich die Homogenität von Beton an Probekörpern, die nach unterschiedlichen Mischzeiten und -abläufen hergestellt werden, beurteilen lässt. Unter der Voraussetzung, dass bei optimalen Frisch- und Festbetoneigenschaften auch ein optimales Mischergebnis vorliegt, ist somit anhand der Frisch- und Festbetoneigenschaften eine punktuelle Begutachtung des Mischprozesses mög-lich. Häufig werden hierbei die Verarbeitung des Betons mit dem Ausbreit- oder Setzfließmaß, die Dichte des Frisch- und Festbetons, der Luftporengehalt und die Druckfestigkeit geprüft. Ein Nachteil der Methode ist, dass sie keine direkten Schlüsse zulässt, ob der Beton homogen ge-mischt wurde. Lediglich lässt sie vermuten, dass mögliche Inhomogenitäten die Betoneigenschaf-ten negativ beeinflussen. Zudem ist die Methode oftmals nicht sensibel genug, um lokale Ände-rungen des Gefüges zu detektieren. Zum einen können die Probekörperabmessungen zu groß sein. Zum anderen ist es möglich, dass die gewünschten Eigenschaften nicht wesentlich von der Ho-mogenität beeinflusst werden. Somit sind Frisch- und Festbetoneigenschaften ein hilfreicher Richtwert. Sie sind aber kein definierter Indikator um die Homogenität von Beton während und nach dem Mischprozess zu beurteilen [Fer01].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Absicherung der eingesetzten Untersuchungsme-thode und zur Ankopplung an die in der Praxis gebräuchlichen Methoden die Frisch- und Festbe-toneigenschaften bestimmt.

3.4.4 Messung der Feuchteverteilung

Die Messung der Feuchteverteilung während des Mischens stellt eine weitere Methode dar, um den Mischprozess von Beton zu charakterisieren. Gegenüber den vorher gezeigten Methoden ist hier die Beurteilung des Betons bereits während des Mischens möglich. So installierten Wang et

al. [Wan05] in einem herkömmlichen Zwangsmischer einen Feuchtesensor um die Feuchteverteilung während des Mischens von Normalbeton zu bestimmen. Drei verschiedene Mischabläufe, die sich in der Reihenfolge der Dosierung der Ausgangsstoffe und der Mischzeit unterschieden, wurden untersucht. In den ersten 32 bis 35 Sekunden nach der Wasserzugabe variierte der Feuchtegehalt der Mischung signifikant. Grund hierfür ist, dass zu Beginn des Mischens das Wasser noch ungleichmäßig verteilt ist. Einige Partikel in der Mischung sind bereits feucht, während andere noch trocken sind. Mit zunehmender Mischzeit verteilen sich Wasser und Feststoffe gleichmäßiger. Der Feuchtesensor zeigt nun einen stabilen Feuchtegehalt an. Demnach war für den untersuchten Normalbeton bereits eine Mischzeit von rd. 35 s ausreichend, um die Ausgangsstoffe gleichmäßig zu verteilen. Parallel durchgeführte Frisch- und Festbetonuntersuchungen an unterschiedlich lang gemischten Betonen bestätigten das Ergebnis. Durch die starken Schwankungen des Feuchtegehalts in der Anfangsmischphase, erscheint die Feuchtemessung jedoch keine geeignete Methode zu sein, um den Mischprozess oder gar einzelne Mischphasen von UHPC im Detail zu beurteilen.

3.4.5 Messung der elektrischen Antriebsleistung des Mischwerkzeugs

Die Aufzeichnung der elektrischen Antriebsleistung des Mischwerkzeugs, hier im Weiteren als Mischleistung bezeichnet, ist die effektivste Methode, um die Mechanismen und die Entwicklung der Materialeigenschaften während des Mischprozesses zu beurteilen. Die Methode wird vorwiegend beim Feuchtegranulieren eingesetzt. Durch die Aufzeichnung der Mischleistung oder des Drehmoments des Mischwerkzeugs können die verschiedenen Stadien der Flüssigkeitsverteilung im Partikelgemisch während des Mischvorgangs charakterisiert werden [Leu79, Leu94, Gol01]. Die Beurteilung anhand des Drehmoments ist möglich, da das Drehmoment, die Scherfestigkeit und die Kohäsionsfestigkeit des Partikelgemisches proportional zueinander sind [Leu94]. Die verschiedenen Stadien des Drehmoments von der Brückenphase („Pendular State“) zu Beginn des Mischvorgangs, bis zur Dispersionsphase („Dispersion State“) werden dabei in Abhängigkeit von der Flüssigkeitszugabe (Feuchtegehalt) oder der Mischzeit als Kohäsionsfunktion bezeichnet. Das typische Verhalten einer Kohäsionsfunktion ist am Beispiel der Feuchtegranulation in Abbildung 3.7 dargestellt.

Zu Beginn des Mischvorgangs besitzen die trockenen Partikel nur eine geringe Kohäsion. Das Drehmoment ist nahezu Null. Die Bildung erster Flüssigkeitsbrücken, lässt das Drehmoment signifikant ansteigen. Beim Erreichen des Plateaus („Funicular State“) sind die anziehenden Brücken- und Kapillarkräfte mit den durch das Mischen erzeugten Scherkräften im Gleichgewicht, wodurch die Agglomeratbildung zunächst aufhört. Durch weiteres Mischen werden die Agglomerate verdichtet und der noch vorhandene Hohlraum mit Flüssigkeit gefüllt. Im nun folgenden Kapillarbereich („Capillary State“) lässt die Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Agglomeraten das Drehmoment erneut bis zum Erreichen eines Maximums ansteigen (Flüssigkeitssättigungsgrad über 0,80). Der folgende exponentielle Abfall des Drehmoments signalisiert den Beginn der Dispersionsphase. Der Flüssigkeitssättigungsgehalt beträgt über 1,0, so dass die Kapillarkräfte vollkommen entfallen. Diese typische Kohäsionsfunktion tritt nicht bei allen Mischungen auf. In einigen Fällen stellt sich kein Plateau im Funicular State ein, sondern das Drehmoment steigt exponentiell bis zum Erreichen des Maximums an [Gol01].

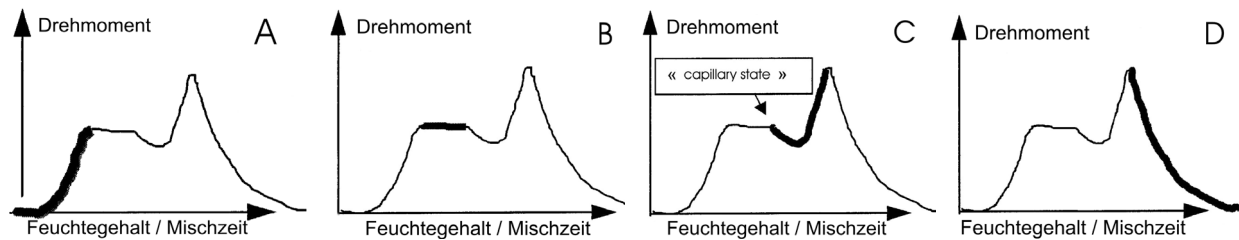


Abbildung 3.7: Beschreibung der Agglomeratbildung mit Hilfe der Mischleistung: A) Pendular State, B) Funicular State, C) Formation of Liquid Bridges between Agglomerates und D) Solid/Liquid Dispersion State [Gol01]

Garbotz et al. [Gar31] zeigten als Erste, dass die elektrische Antriebsleistung des Mixers eine sinnvolle Hilfestellung zur in situ Kontrolle des Mischprozesses von Beton ist. Dabei verlief die Mischleistung ähnlich wie bei dem oben dargestellten Feuchtegranulieren. Teillet et al. [Tei91] übertrugen die Erkenntnisse auf kommerzielle Mischanlagen und zeigten, dass sich der Mischvorgang von Beton anhand der Mischleistung steuern lässt. Chopin et al. [Cho07] untersuchten den Zusammenhang zwischen der elektrischen Antriebsleistung und den Frisch- und Festbetoneigenschaften von hochfesten und selbstverdichtenden Betonen. Sie konnten nachweisen, dass optimale Betoneigenschaften vorliegen, sobald die Mischleistung nach dem Erreichen des Maximums nicht mehr signifikant sinkt. Gleiches wurde von Lowke [Low05a] und Orgass [Org06] festgestellt, die ebenfalls die Mischleistung nutzten um den Mischprozess von SVB zu quantifizieren. Lowke [Low05a] verglich den zeitlichen Verlauf der Mischleistung mit der Entwicklung der Frischbetoneigenschaften von SVB und teilte den Mischprozess in die drei Phasen Dispergierung, Optimum und Übermischung ein (Abbildung 3.8). Die Dispersionsphase ist nach der Wasser- und Fließmittelzugabe zunächst von einem signifikanten quasi linearen Leistungsanstieg am Mischwerkzeug gekennzeichnet. Mit zunehmendem Aufschluss von Wasser und Fließmittel findet ein Übergang von einem Partikelhaufwerk zur Suspension statt. Sobald sich die Partikel in flüssiger Umgebung befinden, entfallen die Kapillarkräfte. Dies spiegelt sich in dem nun folgenden Leistungsabfall wider. Während dieser ersten Phase steigt die Fließfähigkeit mit zunehmender Verteilung der Ausgangsstoffe deutlich an. Im weiteren Mischverlauf wird das Optimum erreicht. Die Leistung am Mischwerkzeug sinkt asymptotisch. Sobald das Plateau erreicht ist, kann von einer weitgehenden Homogenisierung der Ausgangsstoffe ausgegangen werden. Zu diesem Zeitpunkt erreicht die Fließfähigkeit ihr Maximum, was gut mit den Untersuchungen von Chopin et al. [Cho07] übereinstimmt.

Die weitere Zufuhr von Mischenergie führt zu einem Abfall der Fließfähigkeit des Betons (Übermischung). Durch weiteres Mischen finden Kollisionen zwischen den Partikeln sowie zwischen Partikeln und Mischwerkzeug statt, so dass Agglomerate weiterhin aufgelöst werden können. Zu einer weiteren Anreicherung von Feinstteilchen kann es außerdem infolge des Abriebs der Gesteinskörnung selbst kommen [Dia05]. Zudem ist ein Abreiben der ersten Hydratphasen im Beton vorstellbar, wodurch neue Reaktionsflächen entstehen, vgl. auch [Tak04, Wis63]. Diese Vorgänge haben nach Lowke [Low05a] eine fortschreitende Vergrößerung der Partikeloberflächen und somit eine Erhöhung des Wasser- und Fließmittelanspruchs zur Folge und führen schließlich zu einem Abfall der Fließfähigkeit.

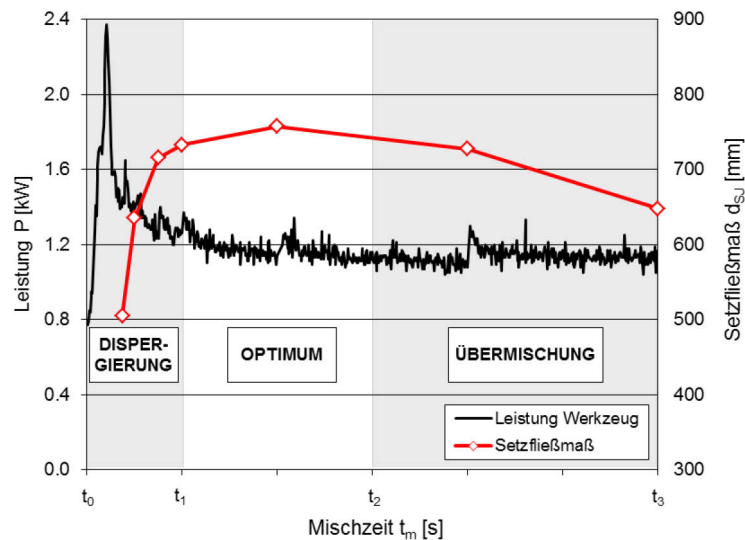


Abbildung 3.8: Definition von Mischphasen für selbstverdichtenden Beton anhand der während des Mischprozesses aufgezeichneten Mischleistung P und des Setzfließmaßes d_{SJ} [Low05a]

Cazacliu et al. [Caz09] nutzten die Mischleistung um den Mischprozess u. a. von ultrahochfestem Beton mit einem Wasserbindemittelwert (w/b -Wert) von 0,15 zu untersuchen. Es zeigt sich, dass die Mischleistung eine geeignete Methode ist, um die verschiedenen Übergangsphasen von UHPC während des Mischens zu quantifizieren. So konnte anhand des Verlaufs der Mischleistung der Mischprozess nach der Wasser- und Fließmittelzugabe in die vier Phasen: 1) Granulat Wachstum, 2) Granulat Koaleszenz, 3) Granulat Auflösung und 4) Agglomerat Dispersion eingeteilt werden (Abbildung 3.9). Wobei unter Granulat ein Zusammenschluss von mehreren Agglomeraten, die durch Flüssigkeitsbrücken verbunden sind, verstanden wird. Die ersten drei Mischphasen von UHPC beruhen wie bei der Feuchtegranulation (vgl. Kapitel 3.3.4) auf der Verdichtung von Granulaten unter Scherbelastung. Durch die Verdichtung werden die Zwischenräume der größeren Partikel zunehmend mit kleineren Partikeln gefüllt, wodurch die Porosität der Granulate abnimmt. Bei weiterem Mischen wird der interpartikuläre Zwischenraum mit Wasser gefüllt. Ist dies erfolgt, findet ein Übergang von der Granulat Auflösung zur Agglomerat Dispersion statt, was sich an dem Umschlag der Mischung von einer kohäsiven Paste zur Suspension äußert.

Die Bedeutung von Fließmittelpolymeren auf den Umschlagszeitpunkt wurde in diesem Zusammenhang nicht betrachtet. Zwei Übergangszeiten, die zum einen die maximale Kohäsion der Mischung (Punkt der maximalen Mischleistung bzw. maximum cohesion time) und zum anderen den Beginn der Fließfähigkeit der Mischung („fluidity time“) beschreiben, wurden zur Auswertung definiert. Auf die Mischphasen übertragen, beschreibt die maximale Kohäsionszeit den Übergang von der Granulat Koaleszenz zur Granulat Auflösung und die Zeit der Fließfähigkeit den Übergang von der Granulat Auflösung zur Agglomerat Dispersion. Die Zeit der Fließfähigkeit ist der Moment, in dem der UHPC von einer kohäsiven Paste zu einer fließfähigen Suspension übergeht. Die Mischzeit bis zum Erreichen der Fließfähigkeit ist maßgeblich von der plastischen Viskosität der untersuchten Betone abhängig und verkürzt sich mit abnehmender plastischer Viskosität. Zudem wurde festgestellt, dass die Dauer der Wasserzugabe keinen signifikanten Einfluss auf die Mischzeit bis zum Erreichen der maximalen Kohäsion („maximum cohesion time“) und der Fließfähigkeit („fluidity time“) ausübt.

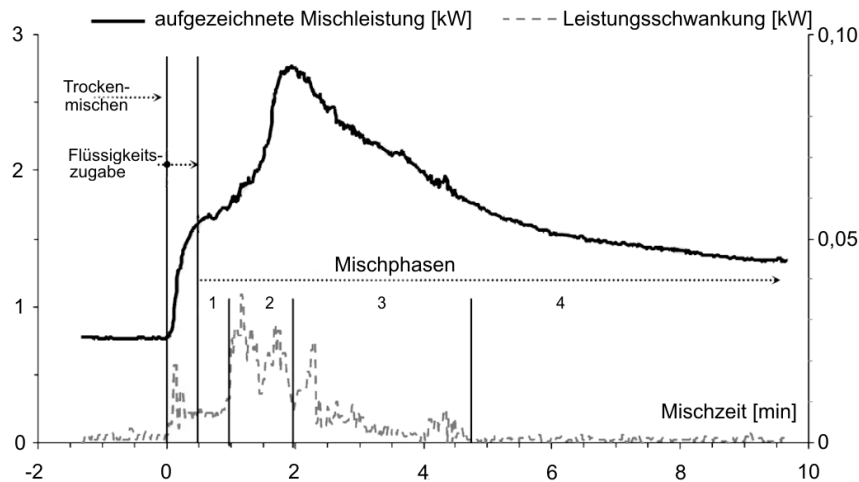


Abbildung 3.9: Aufgezeichnete Mischleistung und ihre Schwankung während des Mischens eines selbstverdichtenden ultrahochfesten Betons in einem Labor-Doppelwellenmischer [Caz09] (vgl. Abbildung 3.7)

Lombois-Burger et al. [Lom06] nutzten die Mischleistung um den Mischprozess von Zementleimen bestehend aus Zement, Wasser und Polymer zu untersuchen. In Abhängigkeit des Wasser- und Polymergehalts teilten sie die Zementleime in Mischungen mit geringer Kohäsion (w/z -Werten $\leq 0,20$ und geringer Polymergehalt), plastischer Konsistenz ($w/z \leq 0,32$) und cremiger Konsistenz ($w/z \geq 0,32$) ein. Bei der cremigen Konsistenz war mehr Wasser vorhanden, als zur Sättigung des Hohlraums notwendig war. In Abbildung 3.10 ist die Mischleistung in Abhängigkeit der Mischzeit für einen Zementleim mit plastischer Konsistenz dargestellt. Anhand der Mischleistungskurve lässt sich der Mischvorgang in vier Mischphasen einteilen.

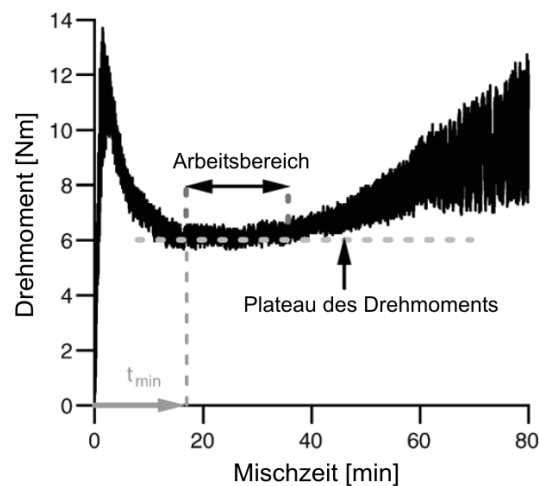


Abbildung 3.10: Mischleistungskurve beim Mischen eines Zementleims mit plastischer Konsistenz ($w/z = 0,14$ und 3 M.-% Polymer bez. a. Zement). t_{\min} charakterisiert die minimal mögliche Mischzeit [Lom06].

Zunächst steigt das Drehmoment quasi-linear bis zum Erreichen des Maximums an. Diese Phase wurde distributives Mischen genannt. Anschließend fällt das Drehmoment exponentiell bis zum Erreichen eines Plateaus ab (dispergierende Phase). In dieser Phase werden Agglomerate zerstört, wodurch sich das effektive Feststoffvolumen verringert. Beim Erreichen des Plateaus liegt eine optimale Dispergierung der Partikel vor. Bei weiterem Mischen steigt das Drehmoment erneut an, was auf das beschleunigte Abbinden der polymerhaltigen Zementleime zurückgeführt wurde.

Auf Basis des Zusammenhangs zwischen der Mischleistung und den Betoneigenschaften entwickelten Chopin et al. [Cho04, Cho07] eine Methode, mit der die notwendige Mischzeit (Stabilisationszeit t_s) anhand der elektrischen Antriebsleistung berechnet werden kann. Im ersten Schritt wurde mit Gleichung 3-6 der Verlauf der Mischleistung nach dem Erreichen der maximalen Leistung approximiert (Abbildung 3.11 (links)).

$$P(t) = P_\infty + P_d e^{\left(\frac{-t}{t_d}\right)} + \frac{2P_m}{\pi} \left(\text{Arc tan} \left(\frac{t_a - t}{t_m} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \quad (3-6)$$

Hierin sind $P(t)$ die Mischleistung in Abhängigkeit der Zeit, P_∞ die verbrauchte Mischleistung nach der Stabilisation der Kurve, P_d und P_m Variable und t_d , t_a und t_m Zeitkoeffizienten. Durch Ableitung der Funktion über die Zeit lässt sich die Kurvensteigung berechnen. Die Stabilisationszeit t_s wurde als die Zeit definiert, bei der die Kurvensteigung $\varepsilon = d(P/P_\infty)/dt$ einen Wert von $4 \cdot 10^{-4}$ erreicht (Abbildung 3.11 (rechts)). Bei diesem Wert wiesen die untersuchten Betone optimale Werkstoffeigenschaften auf, was ein Anzeichen für eine weitgehende Dispergierung der Ausgangsstoffe ist. Anhand der Stabilisationszeit ist es somit möglich, die Mischzeit für unterschiedliche Betone objektiv zu vergleichen. Chopin et al. [Cho04] und de Larrad et al. [deL03] nutzen die Stabilisationszeit um den Einfluss der Betonzusammensetzung auf die Mischzeit von hochfesten und selbstverdichtenden Betonen zu untersuchen (vgl. Kapitel 3.5.1). Die Berechnung der Stabilisationszeit ist besonders geeignet um die Mischzeit von UHPC objektiv zu vergleichen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Methode zur Ermittlung der Stabilisationszeit weiterentwickelt und zum Vergleich der untersuchten Betone herangezogen.

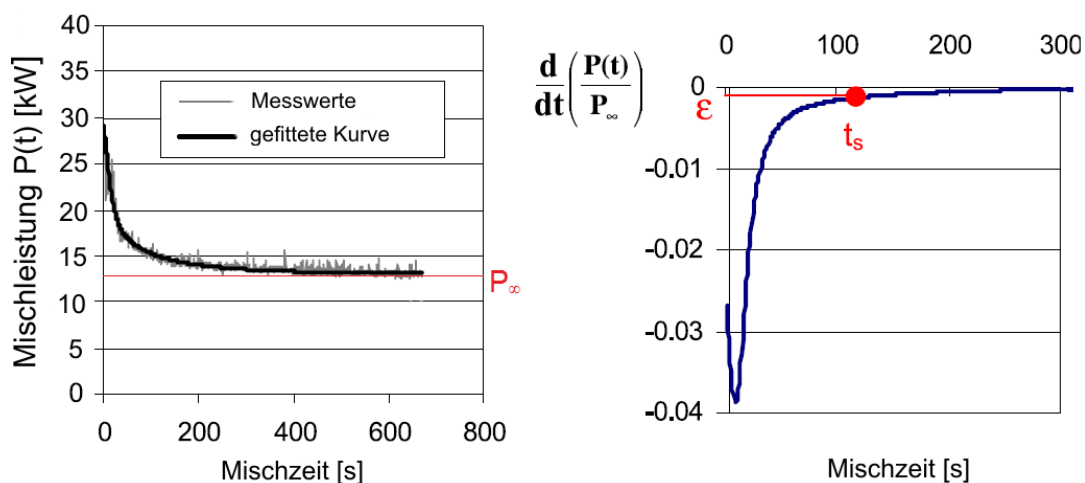


Abbildung 3.11: Approximation der aufgezeichneten Mischleistung nach Gl. 3-9 und Berechnung der Stabilisationszeit t_s [Cho04]

3.5 Einflüsse auf die Mischzeit und Auswirkungen auf die Betoneigenschaften

3.5.1 Mischzeit und -intensität

3.5.1.1 Zement- und Zusatzstoffleime

In der Literatur wird häufig von einem Einfluss des Mischprozesses auf die Frischbetoneigenschaften berichtet [Tat83, Bre96, Bau10]. Entsprechend untersuchten Roy et al. [Roy79] den Ein-

fluss des Mischablaufs auf die rheologischen Eigenschaften von Zementleimen mit und ohne Fließmittelzusatz. Die unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften, die sich aus den verschiedenen Mischabläufen ergeben, resultieren maßgeblich aus der Dispersion bzw. dem Strukturabbau zwischen den Zementpartikeln. So führt eine Steigerung der Mischintensität bei Zementleimen ohne Fließmittel zu einer kontinuierlichen Abnahme von Fließgrenze und plastischer Viskosität. Eine alleinige Erhöhung der Mischintensität ist jedoch nicht ausreichend, um die Agglomeratstruktur der Zementpartikel vollständig aufzulösen [Wil99]. Anders verhält es sich bei der Zugabe von Fließmitteln. Fließmittelpolymere adsorbieren an der Partikel-Flüssigkeitsgrenzfläche und bewirken eine elektrostatische oder sterisch abstoßende Kraft [Nap77], die in der Suspension den anziehenden Kräften entgegenwirkt. Durch Zugabe von Fließmittel auf Basis von Naphthalinsulfonat konnte bei fast allen Mischabläufen eine nahezu vollständige Dispersion der Zementpartikel erreicht werden, was sich in einer weiteren Abnahme von Fließgrenze und plastischer Viskosität äußert. Die Bedeutung des eigentlichen Mischablaufs war hier eher hintergründig [Roy79].

Yang et al. [Yan95] beschreiben, dass das rheologische Verhalten von Zementleim in den ersten zwei Stunden nach dem Mischen stark von der Mischintensität beeinflusst wird. Sie stellten einen Portlandzement mit einem w/z -Wert von 0,37 von Hand, in einem üblichen Labormischer und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer her. Anschließend bestimmten sie die Fließgrenze und deren zeitliche Entwicklung. Wie erwartet stieg die Fließgrenze mit abnehmender Mischintensität an. Verantwortlich für die höhere Fließgrenze der von Hand und im Labormischer hergestellten Zementleime sind 0,3 mm große Agglomerate, die in der Mikrostruktur nachgewiesen wurden. Die Agglomerate setzen sich aus Zementpartikeln zusammen, die auch im Alter von 5 h in der Agglomeratmitte trocken und unhydratisiert waren. Die Auswirkung der Agglomerate auf die Festigkeit wurde nicht untersucht.

Marchuk [Mar00] beschäftigte sich mit der Dispergierbarkeit von Silicastaub-Suspension im Zementleim und Mörtel. Die Dispergierbarkeit wird danach vor allem durch die Zugabereihenfolge der Mischungskomponenten, dem äquivalenten w/z -Wert, dem Einsatz von Fließmitteln sowie der Mischintensität beeinflusst. Er weist darauf hin, dass selbst gut dispergierte Silicastaub-Suspensionen beim Mischen mit Zement und Wasser zur Agglomeration neigen und während des Mischens eine erneute Desagglomeration benötigen. Die Desagglomeration des Silicastaubs wird durch die Anwesenheit von Sand deutlich verbessert. Als optimale Zugabereihenfolge stellte sich Zement, Wasser, Silicastaub-Suspension und Sand heraus.

3.5.1.2 Frischbeton

Gegenüber Zementleim, bei dem die Scherkraft während des Mischens ausschließlich von dem Mischwerkzeug erzeugt wird, entstehen beim Mischen von Beton durch Zusammenstöße von Gesteinskörnungen zusätzliche Interaktionen [Tak04, Low05a]. Farrington [Far07] stellte mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie fest, dass die Geschwindigkeit und Intensität der Zementreaktion von Zementleim, der im Beton gemischt wurde, deutlich höher war, als von reinem Zementleim der mit hoher Scherrate hergestellt wurde. Im reinen Zementleim verhindern Agglomerate, dass alle Zementpartikeloberflächen für Wasser zugänglich sind, wodurch weniger Zement reagiert und die Reaktion langsamer und mit geringerer Intensität abläuft. Demnach werden beim Mischen von Beton Agglomerate von Zementpartikeln besser aufgelöst als beim Mischen von reinen Zementleimen.

Wischers [Wis63] untersuchte in welchem Maße die Frischbetoneigenschaften von Normalbeton mit w/z -Werten zwischen 0,57 und 0,74 durch langes Mischen (bis 4 Stunden) verändert werden.

Er stellte fest, dass der Zementleim durch langes Mischen sämiger und klebriger wird und führt dies auf eine Verfeinerung des Zements und auf einen Abrieb der Gesteinskörnung zurück. Bereits nach 2 min intensiven Mischens im Zwangsmischer waren durch Abrieb und Zerkleinerung der Feinstsandanteil bis 0,2 mm um rd. 1 %, der Sandanteil bis 1 mm um rd. 2 % und der Anteil des Sandes bis 7 mm um rd. 4 % gestiegen. Zudem zeigt sich, dass das Ansteifverhalten der Betone bei stetigem Mischen stark von der Frischbetontemperatur und der Mischintensität beeinflusst wird [Wis63, Dia05]. Es ist umso größer, je intensiver das Mischen ist. Das Ansteifverhalten bei langem Mischen war unabhängig von Zementart, -gehalt und w/z -Wert.

Beitzel [Bei81] untersuchte Mahlwirkung und Abriebserscheinungen an der Gesteinskörnung von Normalbetonen für verschiedene Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs. Als Prüfbeton kam ein Beton mit einem Zementgehalt von 350 kg/m^3 und einem Mehlkorngesamtgehalt von 420 kg/m^3 zum Einsatz. Der w/z -Wert betrug 0,42. Die Mischgüte wurde über die Messung der Verteilung der einzelnen Partikelfractionen im Beton beurteilt (vgl. Kapitel 3.4.2). Bei Mischgeschwindigkeiten von 0,5 - 2,5 m/s konnte kein Massenverlust an der jeweiligen Partikelfraktion der Gesteinskörnung festgestellt werden. Jedoch wurde ab einer Geschwindigkeit von 2,0 m/s ein Anstieg des Mehlkorngesamts beobachtet. Einen Beweis für den Abrieb von grober Gesteinskörnung während des Mischens liefert Diamond [Dia05]. Er untersuchte die Mikrostruktur von erhärtetem Normalbeton ($w/z = 0,50$), der zwischen 1 und 45 min in einem Zwangsmischer gemischt wurde. Nach Mischzeiten von bis zu 30 min waren im Gefüge poröse und unmittelbar daneben sehr dichte Bereiche erkennbar. Die dichten Bereiche wiesen gegenüber den porösen Bereichen einen wesentlich höheren Gehalt an unreaktierten Zementpartikeln auf, die wiederum von C-S-H-Produkten umgeben waren. Durch 45-minütiges fortwährendes Mischen wurden Teile der dolomitischen Gesteinskörnung feingemahlen (Partikeldurchmesser zwischen 40 und 60 μm) und in die erhärtete Zementmatrix eingebaut. Diese Beobachtungen korrelieren mit der Verringerung des Fließmaßes nach einer Mischzeit von 45 min. Die feingemahlene dolomitische Gesteinskörnung führt zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, wodurch das Fließmaß signifikant abnimmt.

Takada [Tak98] stellt bei SVB fest, dass mit zunehmender Mischzeit und -intensität die plastische Viskosität des Betons abnimmt, gleichzeitig aber auch die Fließfähigkeit reduziert wird, was einen erhöhten Fließmittelanspruch zur Folge hat. In weiterführenden Versuchen an Mörteln konnte Takada [Tak01, Tak04] wiederum die Verringerung der plastischen Viskosität feststellen. Einen erhöhten Fließmittelanspruch konnte er aufgrund des fehlenden Grobkorns jedoch nicht mehr nachweisen. Weiterhin zeigte sich, dass mit zunehmender Mischzeit und -intensität der Luftgehalt der Mörtel linear ansteigt. Für diese Entwicklungen der Frischbeton- und Frischmörtel Eigenschaften stellte Takada folgende Hypothesen auf:

Hypothese 1:

Intensives Mischen von SVB führt zu einem besseren Aufschluss der mehlfeinen Stoffe im Frischbeton. Bei Mischabläufen mit geringen Mischintensitäten verbleiben die mehlfeinen Stoffe trotz des Einsatzes von Fließmitteln als Agglomerate im Zementleim [Gei07]. Die Agglomeration führt zu einer höheren plastischen Viskosität im Frischbeton (Abbildung 3.12). Dies stimmt gut mit den bereits beschriebenen Ergebnissen von Yang et al. [Yan95] überein, die ähnliches an Zementleimen beobachten.

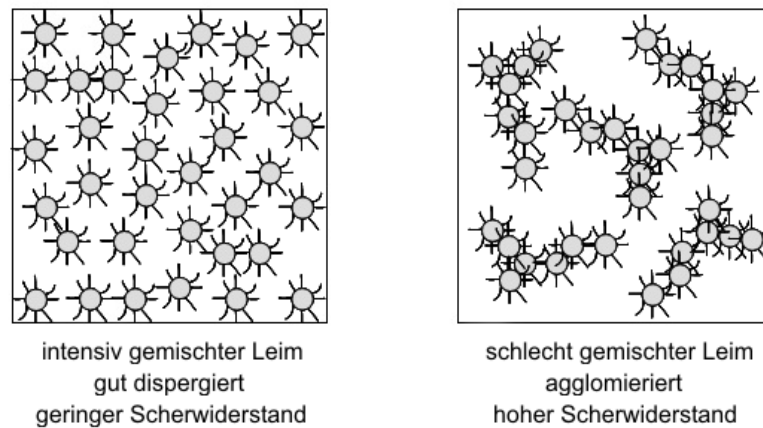


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Einflusses der Mischintensität auf die Dispergierung der Feinststoffe im SVB Frischbeton [Tak04]

Hypothese 2:

Werden Zementpartikel mit Wasser und Fließmittel vermischt, dann entstehen durch die Anfangsreaktion des Zements erste Hydratationsprodukte, auf denen Fließmittelpolymere adsorbieren. Ein intensiveres Mischen hat zur Folge, dass gebildete Hydratationsprodukte auf der Zementpartikeloberfläche samt den adsorbierten Fließmittelpolymeren abgeschert werden (Abbildung 3.13). Durch die Vergrößerung der Oberfläche und den nun fehlenden Fließmittelpolymeren erfolgt ein Rückgang des Setzfließmaßes. Diese Annahme deckt sich mit Ergebnissen von Sugamata [Sug02, Sug03], der die Dispergierwirkung von Polycarboxylatether-Fließmitteln in Abhängigkeit der Mischzeit von selbstverdichtenden Mörteln untersuchte.

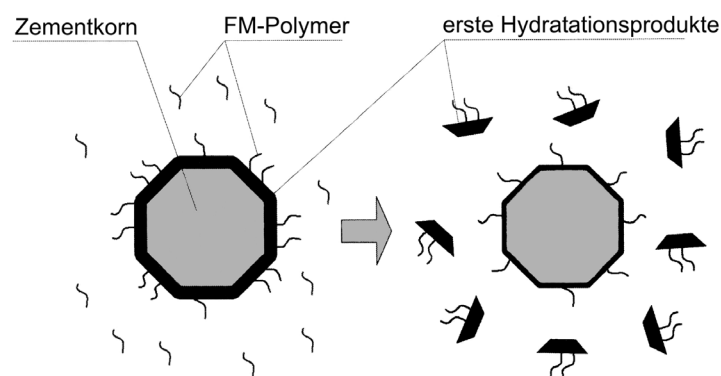


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Einflusses der Mischintensität auf die Oberflächenveränderung von Zementpartikeln in SVB [Tak04]

Hypothese 3:

Durch intensives Mischen werden verstärkt Luftporen in den Frischbeton eingetragen. Die Luftporen bilden einen „Schmierfilm“ zwischen den Gesteinkörnern und Mehlkornpartikeln und verringern dadurch die plastische Viskosität.

Lowke [Low05a] beurteilte die notwendige Mischzeit von SVB anhand der Entwicklung des Setzfließmaßes. Mit zunehmender Mischintensität fiel die maximale Fließfähigkeit leicht ab, was an Zusammenstößen zwischen den Partikeln und dem damit verbundenen auflösen von Agglomeraten liegt. Der damit einhergehende Anstieg der Oberfläche und somit des Wasseranspruchs der Feststoffe hat eine geringere Fließfähigkeit zur Folge. Wie weit sich die Mischzeit durch eine Steigerung der Mischintensität verkürzen lässt und inwiefern damit eine Verringerung der Fließ-

fähigkeit verbunden ist, hängt wiederum von der Zusammensetzung des Betons ab. So war der Abfall der Fließfähigkeit bei Betonen mit höherem Gehalt an grober Gesteinskörnung deutlich ausgeprägter, als bei Betonen mit weniger grober Gesteinskörnung. Andererseits benötigten Betone mit hohem Grobkorngehalt im Vergleich zu Betonen mit weniger Grobkorn geringere Mischintensitäten. Die Mischzeit des grobkörnigen SVB zum Erreichen der maximalen Fließfähigkeit betrug bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 2,6 m/s lediglich 60 s, während der SVB mit weniger Grobkorn eine Mischzeit von 240 s benötigte. Um den SVB mit weniger Grobkorn in einer Mischzeit von 60 s herzustellen, musste die Werkzeuggeschwindigkeit auf 8,7 m/s erhöht werden. De Larrad et al. [deL03] und Chopin et al. [Cho04] gingen der Frage nach, warum selbstverdichtende und hochfeste Betone eine längere Mischzeit als Normalbetone benötigen. Die notwendige Mischzeit wurde dabei mit Hilfe der Leistungsaufnahme des Mischwerkzeugs charakterisiert (vgl. Kapitel 3.4.5). Die sogenannte Stabilisationszeit t_s ist erreicht, wenn sich die Leistungskurve der Asymptote annähert. Die Untersuchungen zeigen, dass die Stabilisationszeit im Wesentlichen von der Packungsdichte und dem Fließmittelgehalt abhängen. Der Einfluss dieser Parameter lässt sich nach Copin et al. gemäß Gl. 3-7 darstellen.

$$t_s = t_m + A \frac{\phi}{\left(\phi_{\max} - B_i \frac{Sp}{Sp^*} \right)} \quad (3-7)$$

Darin sind ϕ die tatsächliche volumetrische Feststoffkonzentration, ϕ_{\max} die Packungsdichte der Feststoffe bei dichtester Packung der Partikel, hier im Weiteren als maximal mögliche Feststoffkonzentration bezeichnet, Sp/Sp^* der relative Fließmittelgehalt (Sp ist der tatsächliche Gehalt und Sp^* der Sättigungsgehalt), B_i ein Koeffizient zur Berücksichtigung der Fließmittelart, t_m und A sind Konstanten. Eine Variation der Mischungszusammensetzung führt somit zu einer Beeinflussung der Mischzeit. Die Mischzeit verkürzt sich dementsprechend durch eine Erhöhung des Wassergehalts (Verringerung von ϕ), Erhöhung des Gehalts an Feinststoffen (Steigerung von ϕ_{\max}), Optimierung der Partikelzusammensetzung bei gleich bleibendem Gehalt der Gesteinskörnung (Steigerung von ϕ_{\max}), Ersetzen von Zement durch Silicastaub (Steigerung von ϕ_{\max}). Das semiempirische Modell ermöglicht, die Mischzeit von UHPC abzuschätzen.

3.5.1.3 Festbeton

Untersuchungen zum Einfluss des Mischens auf die Festbetoneigenschaften von Normalbeton wurden bereits 1928 an der Technischen Hochschule Stuttgart durchgeführt. Dabei zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Mischzeit auf die Festigkeit [Wee28]. Aufgrund der besseren Homogenisierung stiegen die Druckfestigkeiten zunehmend bis zu einer Mischzeit von 3,5 min an. Ab einer Mischzeit von 5 min war dann ein geringer Abfall zu verzeichnen. Eine Erhöhung der Druckfestigkeit mit zunehmender Mischzeit stellten auch Garbotz [Gar31] an Normalbeton (Mischzeit bis 3 min) und Chopin et al. [Cho07] an selbstverdichtendem und hochfestem Beton (Mischzeit bis 10 min) fest. Bei Wischers [Wis63] stieg die Druckfestigkeit von Normalbeton durch fortwährendes langsames Mischen so lange an, wie das dabei auftretende Ansteifen eine vollständige Verdichtung der Probekörper ermöglichte. Bei einem Beton mit Hochofenzement, der auch nach vierstündigem Mischen noch vollständig verdichtet werden konnte, stieg die Druckfestigkeit sogar um bis zu 65 %.

3.5.2 Mischen mit Fließmitteln

Wie beschrieben, sind die Dispersion der Feinststoffpartikel und damit die notwendige Mischzeit von der Mischintensität und dem Fließmittel abhängig. Für die Dispergierwirkung von Fließmittelpolymeren in Zementsuspensionen kommen vier Wirkmechanismen in Frage [Oht97], denen allen ein adsorptiver Mechanismus zu Grunde liegt (vgl. Kapitel 4.3.2.4). Fließmittelpolymere müssen also während des Mischprozesses auf den Partikeloberflächen adsorbieren, um eine Verflüssigung und Stabilisierung der Zementsuspension zu bewirken. Das Adsorptionsverhalten wie auch deren Wirkmechanismus wird maßgeblich durch ihre chemische Struktur bestimmt. Wesentliche Faktoren sind die anionische Ladungsmenge, die Art der anionischen Gruppen, die Molmasse des Polymers, die Zusammensetzung des Zements und der Feststoffgehalt der Suspension [Fle93, Uch95, Uch97, Yam03, Cor06]. Bei der Adsorption ist außerdem der zeitliche Verlauf des Transports der Polymere von der Porenlösung zur Partikeloberfläche, die Anlagerung der Polymere an den Partikeloberflächen und der Reorganisationsprozess der Polymere auf den Partikeloberflächen von wesentlicher Bedeutung [Nyl06] (vgl. Kapitel 4.5.3).

Das Wissen über den Einfluss des Mischvorgangs auf die Fließmitteladsorption und der damit verbundenen Dispergierwirkung ist vergleichsweise gering und beschränkt sich auf wenige Untersuchungen [Naw90, Sug02]. Dabei spielt die Mischintensität und -zeit bei der Fließmitteladsorption eine entscheidende Rolle. So führt eine Steigerung der Mischintensität bei Zementmörtel mit geringem w/z -Wert zu einer Zunahme der Adsorption von Naphthalinsulfonat Fließmitteln [Naw90]. Trotz höherer Adsorption verringert sich jedoch das Fließmaß nach dem Mischen. Als Grund geben Nawa et al. an, dass mit zunehmender Mischintensität die Adsorption schneller abläuft wodurch mehr Fließmittelpolymere auf dem während der Induktionsperiode entstehenden hochreaktiven Tricalciumaluminat (C_3A) adsorbieren, das zusammen mit dem gelösten Sulfat zu Ettringit reagiert (vgl. Kapitel 4.3.1).

Auch die Mischzeit beeinflusst die Adsorption der Fließmittelpolymere. Mit zunehmender Mischzeit steigt diese kontinuierlich an. Zeitgleich nehmen die Reaktion des Zements und die Bildung von Ettringit zu (vgl. Kapitel 4.3.1). Fortwährendes Mischen resultiert demnach in einer Zunahme der Adsorption auf Ettringit. Nach Eguchi et al. [Egu91] ist dies der Grund, warum das maximale Fließmaß bereits nach kurzer Mischzeit erreicht und anschließend wieder abnimmt. Demgegenüber macht Sugamata [Sug02, Sug03] eine mit fortschreitender Mischzeit einsetzende Vergrößerung der spezifischen Zementoberfläche infolge Hydratation für den Rückgang des Fließmaßes verantwortlich (Abbildung 3.14 (rechts)). Er untersuchte an selbstverdichtenden Mörteln die Abhängigkeit zwischen Mischzeit, Adsorption und Partikel-Dispersionseffekt (ausgedrückt durch das Verhältnis von Setzfließmaß und Auslaufzeit [Ouc98]) von Polykondensat-Fließmittelpolymeren. Dabei wurden zunächst 2/3 des Anmachwassers (primary mixing) und nach einer bestimmten Mischzeit das restliche Anmachwasser mit dem Fließmittel (secondary mixing) zugegeben und eingemischt. Bei den Versuchen wurde die Mischzeit von einer der Mischphasen für jeweils 2 min konstant gehalten, die Mischzeit der anderen Mischphase wurde variiert. Mit zunehmender Mischzeit stellte er einen Anstieg der Adsorption von Fließmittelpolymeren fest. Dabei stieg die Adsorption besonders mit zunehmender Länge der primary mixing Phase an (Abbildung 3.14 (links)). Entgegengesetzt verhält sich der Partikel-Dispersionseffekt. Dieser nahm nach einem anfänglichen Maximum mit zunehmender Mischzeit ab. Nach Sugamata schreitet während des Mischens die Hydratation des Zements voran, woraus ein Anstieg der spezifischen Oberfläche resultiert (Abbildung 3.14 (rechts)). Mit dem Anstieg nimmt im Verhältnis die Anzahl der adsor-

bierten Polymere pro Flächeneinheit ab. Folglich verringern sich die Dicke der adsorbierten Polymerschicht und damit der Partikel-Dispersionseffekt.

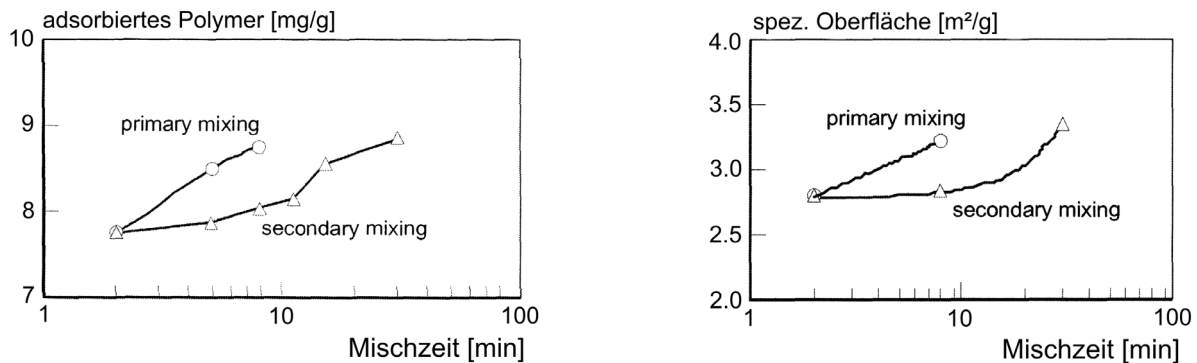


Abbildung 3.14: Auf den Zementpartikeln adsorbierte Polymermenge (links) und Entwicklung der BET-Oberfläche (rechts) als Funktion der Mischzeit [Sug02]

3.5.3 Mischtechnik und -ablauf für Hochleistungsbetone

Hochleistungsbeton wie UHPC kann mit herkömmlichen Betonmischanlagen hergestellt werden. Aufgrund der im Gegensatz zu Normalbeton besonderen betontechnologischen Merkmale zur Erzielung der gewünschten Frisch- und Festbetoneigenschaften wie:

- einer fließfähigen, größtenteils selbstentlüftenden Konsistenz ohne Entmischungen,
- einer großen reaktiven Oberfläche, aufgrund der großen Mengen an Zement und Silica-staub,
- einem geringen Wasserbindemittelwert,
- des geringen Größtkorndurchmessers von $< 1,0$ mm und
- der Zugabe von Fasern

ist es jedoch sinnvoll bei der Herstellung des Frischbetons erhöhte Anforderungen an die Mischtechnik zu stellen und die Mischreihenfolge und -zeiten darauf abzustimmen. Aus diesem Grund werden häufig Intensivmischer verwendet. Die Gesamtmischzeit und das Mischregime müssen außerdem auf den zum Einsatz kommenden Beton angepasst bzw. optimiert werden. Bei der Optimierung ist neben dem ausreichenden Homogenisieren des Trockengemischs (Fasern, Zusatzstoff) auch auf die Erwärmung des frischen Betons, auf den Lufteintrag durch die Mischintensität und auf das Aufschließen des Fließmittels zu achten [Scha03, Schm03a, Bau10]. Die Gesamtmischzeiten (inkl. Pausen) für die Herstellung von UHPC variieren stark und können zwischen 2 und 15 min betragen.

Generell lassen sich UHPC mit groben Gesteinskörnungen bis 8 mm leichter verflüssigen, da die groben Gesteinskörnungen gebildete Agglomerate auflösen können und somit eine zusätzliche Unterstützung während des Mischvorganges darstellen [Cam98, Mar00, Scha03, Schm03a, Dia05, Far07]. Perry [Per00] weist darauf hin, dass es in üblichen Betonwerken mit den vorhandenen Rührwerkzeugen und Mischzeiten von 5 bis 15 min möglich ist, den Beton herzustellen. Durch einen zusätzlichen Wirbler, der hohe Scherkräfte bewirkt, können die Betoneigenschaften verbessert und die Mischzeiten deutlich verkürzt werden. In Tabelle 3.2 sind beispielhaft drei Mischreihenfolgen für UHPC mit einem Größtkorn von $< 1,0$ mm dargestellt.

Tabelle 3.2 Literaturangaben zu Mischtechnik und -ablauf zur Herstellung von UHPC

	de Larrad und Sedan [deL94]	Bonnueau et al. [Bon97]	Schachinger et al. [Scha04]
Mischer	üblicher Mischer mit drei Geschwindigkeitsstufen	Ringtrommischer 1,35 m ³ im Fertigteilwerk	Intensivmischer (5 l)
Mischphase 1	Mischen von Wasser, Silicastaub und 33 % des Fließmittels (FM), bis die Mischung homogen ist	Homogenisieren der trockenen Stoffe für 3 min	Homogenisieren der trockenen Stoffe für 1,5 min
Mischphase 2	Stetiges Einmischen des Zements und 50 % des Fließmittels	Zugabe 50 % des Wassers und Fließmittels	Zugabe Wasser und 40 % des Fließmittels in 1,5 min
Mischphase 3	Einmischen des Sandes	2 min Mischen	2 min Pause
Mischphase 4	1 min Mischen bei höchster Geschwindigkeit	Zugabe restliches Wasser und Fließmittel	Zugabe der Stahlfasern in 1,5 min
Mischphase 5	Zugabe des restlichen FM	Mischen 4 min	Zugabe des restlichen FM
Mischphase 6	Mischen für 1 min bei höchster Geschwindigkeit	Zugabe der Stahlfasern und Einmischen 9 min	Mischen und erzeugen eines Unterdrucks von 50 mbar für 1,5 min

Interessant ist, dass es sich bei dem von Bonneau et al. [Bon97] verwendeten Mischer um einen gängigen Praxismischer handelte. Außerdem fällt auf, dass unabhängig vom eingesetzten Mischer immer eine aufgeteilte Zugabe des Fließmittels erfolgt. Anhand der in Tabelle 3.2 dargestellten Mischreihenfolgen ist zu erkennen, dass es wichtig ist, eine Agglomeration der Partikel durch die Zugabe von Fließmittel zu Beginn des Mischens zu vermeiden. Chang und Peng [Cha01] bestätigen diese Aussage. Nach ihnen lässt sich die Mischzeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Druckfestigkeit von 20 auf 7 min reduzieren, wenn zunächst ein Teil des Wassers und Fließmittels mit den trockenen Feinststoffen vermischt und dann die Gesteinskörnung mit dem restlichen Wasser und Fließmittel zugeben wird. Shihada [Shi10] fand heraus, dass die Druckfestigkeit von UHPC um bis zu 45 % gesteigert werden kann, wenn der Silicastaub bereits zu den trockenen Ausgangsstoffen und das Fließmittel, wie von Schachinger et al. [Scha04] vorgeschlagen, getrennt zugegeben wird.

Die Mischzeit von SVB und UHPC lässt sich durch den Einsatz hybrider Mischabläufe signifikant reduzieren [Low05a, Maz08]. Unter hybriden Mischabläufen wird das Mischen in mehreren Teilabläufen bei variierender Mischintensität verstanden (Abbildung 3.15). Dabei wird die Mischintensität entsprechend den jeweiligen Anforderungen angepasst. Hohe Werkzeuggeschwindigkeiten beschleunigen dabei insbesondere die Verteilung von Wasser und Fließmittel. Nach dem Übergang von einer kohäsiven Paste zur Suspension ist eine hohe Mischintensität nicht mehr erforderlich. Um den Energieeintrag zu minimieren und den Abrieb von Gesteinskörnungen durch Zusammenstöße zu vermindern [Dia05], wird die abschließende Homogenisierung des Mischguts bei geringeren Werkzeuggeschwindigkeiten realisiert.

Mit einem derartigen hybriden Mischablauf ist es möglich, SVB in einer Mischzeit von 60 s herzustellen. Dabei erweist sich ein Zeitraum von 20 s mit hoher Werkzeuggeschwindigkeit ($v_u = 4,5$ m/s) als optimal. Anschließend wird die Werkzeuggeschwindigkeit auf 1,3 m/s gesenkt. Aufbauend auf den Arbeiten von Lowke et al. [Low05a], optimierte der Autor [Maz08] den Mischablauf von UHPC. Für die erste intensive Wasser- und Fließmittelverteilung wird mit hoher Werkzeuggeschwindigkeit ($v_u = 2,9$ m/s) gemischt. Die abschließende Homogenisierung erfolgte dann mit geringer Werkzeuggeschwindigkeit ($v_u = 1,4$ m/s). Optimale Fließeigenschaften werden erreicht, wenn bis zum Punkt der maximalen Mischleistung des Mischwerkzeugs (vgl. Kapitel

3.4.5) mit hoher Werkzeuggeschwindigkeit gemischt und die Werkzeuggeschwindigkeit anschließend verringert wird. Eine kürzere Intensivmischphase führt bei UHPC zu geringeren Setzfließmaßen, da zum Zeitpunkt der Verringerung der Werkzeuggeschwindigkeit noch nicht alle Ausgangsstoffe vollständig dispergiert sind. So ist es möglich UHPC in einer Mischzeit von 120 s herzustellen.

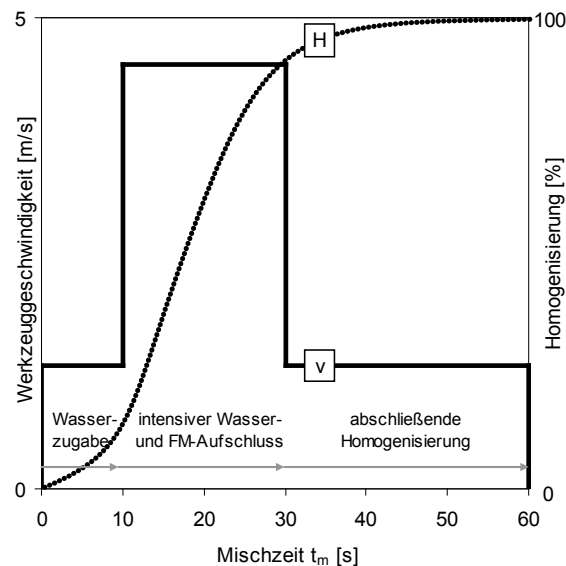


Abbildung 3.15: Schema eines hybriden Mischablaufs [Low05a]

3.5.4 Einmischen von Fasern

In einigen Veröffentlichungen [Str78, Str79, Mor79, Lin02, Kim08] wird darauf hingewiesen, dass die Fasern im Beton nach Beendigung des Mischens ungleichmäßig verteilt und nach dem Einbauen und Verdichten des Betons vorwiegend in einer Ebene allseits orientiert sein können. Durch die ungleichmäßige Verteilung der Fasern werden sowohl die sachgerechte Verarbeitung des Frischbetons als auch die Festbetoneigenschaften beeinträchtigt.

Bonzel et. al [Bon85] untersuchten den Einfluss von fünf verschiedenen Mischverfahren auf die Verteilung und Orientierung von Fasern im Beton. Die fünf Verfahren unterschieden sich im Wesentlichen durch den Beginn der Faserzugabe, durch Art und Dauer der Faserzugabe sowie durch Zwischenmischen und der Dauer des Nachmischens. Als Prüfbetone wurden Normalbetone mit Fasergehalten zwischen 2 und 3 Vol.-% eingesetzt. Die Mischzeit nach Wasserzugabe betrug bei allen Betonen ohne Faserzusatz 90 s. Die augenscheinliche Beurteilung der Faserverteilung ergab bei dem ersten Mischverfahren, bei dem die Fasern ohne vorherige Vereinzelung direkt in den drehenden Mischer eingeschüttet wurden, eine sehr ungleichmäßige Faserverteilung mit festen, teilweise mit Mörtel durchzogenen Faserkonzentrationen (Igel). Beim zweiten Mischverfahren wurden die Fasern über ein von Hand bewegtes Sieb vereinzelt eingerieselt. Es bildeten sich ebenfalls Faserkonzentrationen, deren Zahl zwar geringer als bei dem direkten Einstreuen war, aber mit zunehmendem Fasergehalt stark anstieg. Eine gleichmäßige Faserverteilung, unabhängig von der Betonzusammensetzung, konnte nur durch eine kontinuierliche Zugabe der Fasern über ein eigens für diese Untersuchungen entwickeltes Rüttelsieb erreicht werden.

Bisher wurden mit UHPC nur wenig gezielte Untersuchungen zur Beeinflussung der Faserverteilung durch den Mischprozess durchgeführt. Üblicherweise werden die Fasern nach vorheriger Homogenisierung aller Ausgangsstoffe in den Mischer eingestreut. Bei Untersuchungen von

Schmidt et al. [Schm03a] wurden die Stahlfasern von Hand in den bis dahin rd. 4 min vorgemischten Beton eingestreut. Die Gesamtmischzeit betrug bei den faserbewehrten Betonen rd. 8 Minuten, die der unbewehrten Betone hingegen nur 4 Minuten.

Schachinger et al. [Scha04] gaben bei ihren Versuchen in einem Intensivmischer die Fasern nach einer Mischzeit von rd. 3,5 min innerhalb von 1,5 min der Mischung zu. Die Restmischzeit mit Fasern betrug rd. 3 min. Zur Verkürzung der Mischzeit empfehlen sie die Fasern direkt mit den trockenen Ausgangsstoffen einzumischen. In eigenen Untersuchungen [Maz10] konnte gezeigt werden, dass bei UHPC die gleichmäßigste Faserverteilung erreicht wird, wenn die Fasern bereits mit den trockenen Ausgangsstoffen zugegeben und mindestens 120 s eingemischt werden (Abbildung 3.16). Zudem lässt sich durch die sofortige Zugabe die Mischzeit von UHPC verkürzen, da keine Zeit für das Einstreuen der Fasern benötigt wird.

Bonneau et al. [Bon97] (vgl. Tabelle 3.2) führten Versuche mit unbewehrten und faserbewehrten feinkörnigen ultrahochfesten Betonen in einem gängigen 1,35 m³ Praxismischer durch. Die 13 mm langen Stahlfasern wurden nach einer Nassmischzeit von 4 min dem Mischer zugegeben und weitere 9 min eingemischt. Die Zugabe der Stahlfasern hatte einen drastischen Rückgang der Fließfähigkeit zur Folge. Dies wurde damit begründet, dass in feinkörnigen UHPC die Fasern rd. 20mal länger als der Größtkorndurchmesser (0,6 mm) sind. Hierdurch werden die Fasern während des Mischprozesses ohne Behinderung durch die Gesteinskörnung bewegt, was beim Aufeinandertreffen von Fasern zur Faserkonzentrationen führen kann.

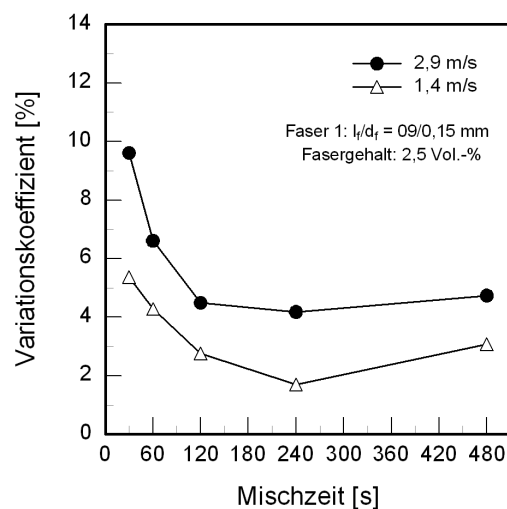


Abbildung 3.16: Einfluss von Mischzeit und -geschwindigkeit auf die Faserverteilung [Maz10]

Kützing [Küt00] mischte normal-, hochfesten- und ultrahochfesten Betonen einzelne und gebündelte Fasern bei. Bei normalfesten Betonen gelang dies in beiden Fällen gut, wobei dennoch Unterschiede in Abhängigkeit der Fasergeometrie beobachtet wurden. Die aus technologischen Gründen reduzierten Wassermengen bei hochfesten und ultrahochfesten Betonen reichten nicht aus, um die Verklebung der Faserbündel befriedigend zu lösen.

3.5.5 Mischen unter Vakuum

Für eine gute Homogenisierung von feinstoffreichen UHPC ist intensives Mischen erforderlich, was zu einem Einschlagen von Luftporen mit Durchmessern von 0,1 - 1 mm in den hoch viskosen Frischbeton führt. Dadurch steigen die Frischbetonluftporengehalte bis über 6 Vol.-% an. Selbst durch längere Vibration bei der Probekörperherstellung können die Luftporengehalte nur sehr

begrenzt reduziert werden [Fit08]. Aus diesem Grund ist es sinnvoll den homogenen, fließfähigen Frischbeton in der letzten Mischphase durch das Anlegen eines Unterdrucks von 50 bis 100 mbar für 30 bis 60 s nahezu vollständig zu entlüften [Scha04, Maz08a]. Die Höhe des Unterdrucks ist so zu wählen, dass dem Frischbeton kein Wasser entzogen wird.

Um den Effekt des Unterdrucks nicht durch ein erneutes Einschlagen von Luftporen zu schmälern, wird gleichzeitig die Mischgeschwindigkeit reduziert (vgl. Abbildung 3.15). Mit Hilfe der Vakuumtechnik ist es möglich, selbst bei hohen Fasergehalten den Frischbeton in einer technisch sinnvollen Größenordnung zu entlüften, so dass die Probekörper nur noch einen Luftporengehalt von 0,3 bis 0,8 Vol.-% aufweisen [Scha05, Maz08a]. Dies führt zu einer beträchtlichen Steigerung der Druckfestigkeit von rd. 40 %.

3.6 Zusammenfassung

Die vorstehende Literaturzusammenstellung zeigt den Stand der Kenntnis zum Mischen von Hochleistungsbetonen. Bei Hochleistungsbetonen, wie UHPC ist aus betontechnologischen Gründen der Wassergehalt der Mischung zu gering (vgl. Kapitel 2), um die Partikel im Wasser zu dispergieren. Aufgrund der geringen Flüssigkeitsmenge verbinden sich nach der Wasserzugabe die feinen Feststoffpartikel durch Flüssigkeitsbrücken zu kleinen Agglomeraten, die während des Mischens kontinuierlich anwachsen. Mit zunehmender Mischzeit findet eine Umverteilung der größeren Partikel statt. Hierbei werden interpartikuläre Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln mit kleineren Partikeln ausgefüllt, wodurch Luft aus den Zwischenräumen entweicht. Die noch vorhandenen Zwischenräume werden zunehmend mit Wasser gefüllt und die Porosität der Agglomerate nimmt ab. Damit UHPC verflüssigt werden kann, müssen Fließmittelpolymere zugegeben werden. Fließmittelpolymere, die während des Mischens auf anorganischen Partikeloberflächen adsorbieren, bewirken entweder eine elektrostatische Abstoßung der Partikel oder einen durch das adsorbierte Polymer induzierten sterischen Effekt wodurch Partikel getrennt und Agglomerate weiter aufgelöst werden bis eine Suspension entsteht.

Die Beurteilung des Mischergebnisses ist mit verschiedenen Methoden möglich. Vorwiegend werden die Frisch- und Festbetoneigenschaften am Ende des Mischprozesses geprüft. Diese lassen aber keine direkten Schlüsse zu, ob der Beton homogen gemischt wurde. Zudem sind nur punktuelle Aussagen möglich. Daher nutzen viele Autoren die Aufzeichnung der elektrischen Antriebsleistung des Mischwerkzeugs, hier im Weiteren als Mischleistung bezeichnet, um die verschiedenen Stadien der Flüssigkeitsverteilung und Desagglomeration während des Mischprozesses von Hochleistungsbetonen zu beurteilen. Dies ist möglich, da das Drehmoment des Mischwerkzeugs, die Scherfestigkeit und die Kohäsionsfestigkeit des Partikelgemisches proportional zueinander sind. Einige Autoren zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen den Betoneigenschaften und der Mischleistung besteht. In der Regel liegen optimale Betoneigenschaften vor, wenn die Mischleistungskurve nach dem Erreichen der maximalen Leistung exponentiell abnimmt und sich der Asymptote annähert (vgl. Abbildung 3.11).

Die unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften, die sich aus verschiedenen Mischabläufen ergeben, resultieren maßgeblich aus der Dispersion bzw. dem Strukturabbau zwischen Zement- und weiteren Feinststoffpartikeln. In Feinststoffsuspensionen herrschen aufgrund von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln hohe Anziehungskräfte, die zu Agglomeraten führen, welche durch den Mischprozess zerstört werden müssen. So führt eine Steigerung der Mischintensität bei Zementleimen ohne Fließmittel zu einer kontinuierlichen Abnahme von Fließgrenze und plastischer Viskosität. Eine alleinige Erhöhung der Mischintensität ist jedoch nicht ausreichend, um die

Agglomeratstruktur der Zementpartikel in reinen Zementleimen vollständig aufzulösen. Anders verhält es sich bei Beton. Durch Interaktionen zwischen den Gesteinskörnungen werden Agglomerate der Zementpartikel beim Mischen besser aufgelöst. Allerdings kann es bei hohen Mischintensitäten oder langen Mischzeiten durch Interaktionen zu einem Abrieb der Gesteinskörnung kommen. Die damit einhergehende Zunahme der Partikelanzahl kann zu einer Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften führen. Bei der Zugabe von Fließmitteln herrscht Uneinigkeit. Einige Autoren berichten davon, dass durch die Zugabe Agglomerate vollständig aufgelöst werden. Andere Autoren konnten trotz Fließmittelzugabe Agglomerate in der Mikrostruktur nachweisen.

Die notwendige Mischzeit ist von der Mischintensität und der Betonzusammensetzung abhängig. Die Mischzeit von normal- und hochfesten Betonen verkürzt sich durch eine Erhöhung der Mischintensität, des Wassergehalts und Optimierung der Packungsdichte der Partikelzusammensetzung. Die Untersuchungen lassen aber keine allgemeingültige Schlussfolgerung zu, die eine Korrelation zwischen der Mischtechnik und der Betonzusammensetzung auf die notwendige Mischzeit von UHPC zulässt. Der Einfluss verschiedener Fließmittelpolymere auf die Mischzeit ist bisher weitgehend ungeklärt. Bekannt ist, dass die Adsorption von Polykondensat-Fließmitteln mit zunehmender Mischintensität und Mischzeit ansteigt. Die Mischzeit von SVB und UHPC kann mit sogenannten hybriden Mischabläufen reduziert werden. Unter hybriden Mischabläufen wird das Mischen in mehreren Teilabläufen bei variierender Mischintensität verstanden. Hohe Mischgeschwindigkeiten beschleunigen dabei insbesondere die Verteilung von Wasser und Fließmittel. Nach dem Übergang von einer kohäsiven Paste zur Suspension wird die Mischgeschwindigkeit reduziert.

UHPC lässt sich mit herkömmlichen Betonmischanlagen mit ausreichender Mischleistung herstellen. Jedoch ist es sinnvoll erhöhte Anforderungen an die Mischtechnik und -reihenfolge zu stellen. Aus diesem Grund werden häufig Intensivmischer verwendet. Alle Feinststoffe einschließlich des Silicastaubs werden zu Beginn des Mischens zugegeben. Um Agglomerationen der Silicastaubpartikeln zu vermeiden, wird oftmals ein Teil des Fließmittels zu Beginn des Mischens zugegeben. Die restliche Zugabe erfolgt meist im letzten Drittel des Mischprozesses. Uneinigkeit herrscht in der gesichteten Literatur hinsichtlich des Faserzugabezeitpunkts. Die Mehrzahl der Autoren streuen die Fasern gegen Ende des Mischprozesses in die Suspension ein, was die Mischzeit deutlich erhöht. Aus diesem Grund wird auch empfohlen, die Fasern bereits mit den trockenen Ausgangsstoffen zuzugeben.

Durch intensives Mischen können Luftporen in den hoch viskosen ultrahochfesten Frischbeton eingeschlagenen werden. Diese lassen sich am Ende des Mischprozesses durch Erzeugen eines Unterdrucks in Höhe von 50 bis 100 mbar für eine Dauer von 30 bis 60 s wieder nahezu vollständig entziehen.

4 Rheologie und Wechselwirkungen in Feinststoffsuspensionen

4.1 Hintergrund

Nach dem Mischen sind die einzelnen Feststoffpartikel idealerweise gleichmäßig dispergiert und bilden eine hochkonzentrierte Suspension. Die rheologischen Eigenschaften wie das Fließverhalten und die Verarbeitungseigenschaften solcher Suspensionen werden hauptsächlich durch interpartikuläre Wechselwirkungen und die Mikrostruktur bestimmt [Fla06, Rou10]. In Zementsuspensionen mit Partikeln unterschiedlicher Größe (von wenigen μm bis $100 \mu\text{m}$) wirken zwischen den Partikeln diverse Kräfte, die zum Aufbau eines Partikelnetzwerks führen. Im Wesentlichen können vier Hauptinteraktionen unterschieden werden: (a) *kolloidale* Wechselwirkungen, (b) *Brown'sche* Wechselwirkungen, (c) *hydrodynamische* Wechselwirkungen und (d) *Kontaktwechselwirkungen*. Besonders kolloidale Wechselwirkungen und Kontaktwechselwirkungen zwischen den Partikeln sind für die rheologischen Eigenschaften hochkonzentrierter Suspensionen bei geringen Scherraten von Bedeutung [Fla06, Low10a, Rou10]. Diese können in Abhängigkeit des Partikelabstands eine Anziehung oder Abstoßung bewirken. Bei den kolloidalen Wechselwirkungen handelt es sich hierbei im Wesentlichen um eine Überlagerung der anziehenden van der Waals Kräfte, elektrostatischer Wechselwirkungen sowie abstoßender sterischer Effekte, resultierend aus den an der Partikel-Flüssigkeitsgrenzfläche adsorbierten Polymeren. Bei den Kontaktwechselwirkungen sind die Anzahl der interpartikulären Kontaktpunkte und deren Geometrie von Bedeutung [Fla06]. Die Eigenschaften der elektrostatischen Wechselwirkungen, die Oberflächen-gestalt der Partikel-Partikel-Kontaktpunkte, das Adsorptionsverhalten und die Wirkungs-dauer von Fließmittelpolymeren werden dabei durch die Phasenzusammensetzungen und das Lösungsverhalten von Zementpartikeln sowie deren chemischer Reaktion mit Wasser bestimmt.

4.2 Rheologische Grundlagen und Fließverhalten von Zementleimen

Hochkonzentrierte Suspensionen wie Zementleim vereinen sowohl Festkörper- als auch Flüssigkeitseigenschaften. Unterhalb einer bestimmten Grenzschubspannung τ_0 , der sogenannten Fließgrenze, verhalten sie sich wie Festkörper und oberhalb wie eine Flüssigkeit. Ist die Fließkurve linear, liegt ein sogenanntes *Bingham'sches Fluid* vor, für das die Scherspannungsfunktion $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$ gilt (τ = Schubspannung, η = plastische Viskosität, $\dot{\gamma}$ = Scherrate). Bei idealviskosen Flüssigkeiten wie Wasser ist die Fließgrenze $\tau_0 = 0$ (Abbildung 4.1 (links)). Die Rheologie von *Bingham-Fluiden* lässt sich durch Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η vollständig beschreiben. Viele Stoffe weisen allerdings ein nicht-lineares Verhalten auf, das geschwindigkeits- und/oder zeitabhängig ist. In Abbildung 4.1 (rechts) sind die geschwindigkeitsabhängigen Fließkurven von strukturviskosen und dilatanten Flüssigkeiten aufgetragen. Bei der Strukturviskosität nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab, während Dilatanz die Zunahme der Viskosität bei steigender Scherrate beschreibt. Zu den für Zement wichtigen zeitabhängigen rheologischen Phänomenen gehört auch die Thixotropie A_{thix} , bei der die Schubspannung infolge einer gleichbleibenden Scherbeanspruchung gegen einen Grenzwert abnimmt und nach der Entlastung zeitlich verzögert wieder ihren Ausgangswert erreicht (Abbildung 4.2). Grund für das thixotrope Verhalten sind Strukturen, die sich aufgrund anziehender Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bilden. Sie werden bei Belastung zerstört oder verändert und bilden sich nicht sofort, sondern erst nach einer Ruhezeit zurück. Die Reversibilität lässt sich bei „echter“ Thixotropie beliebig oft wiederholen. Bei Zementleimen ist dies aufgrund der später einsetzenden Hydratation nur direkt

nach dem Anmischen der Fall. Es wird häufig der Begriff Strukturbruch verwendet, um den Abfall des Scherwiderstands zu beschreiben.

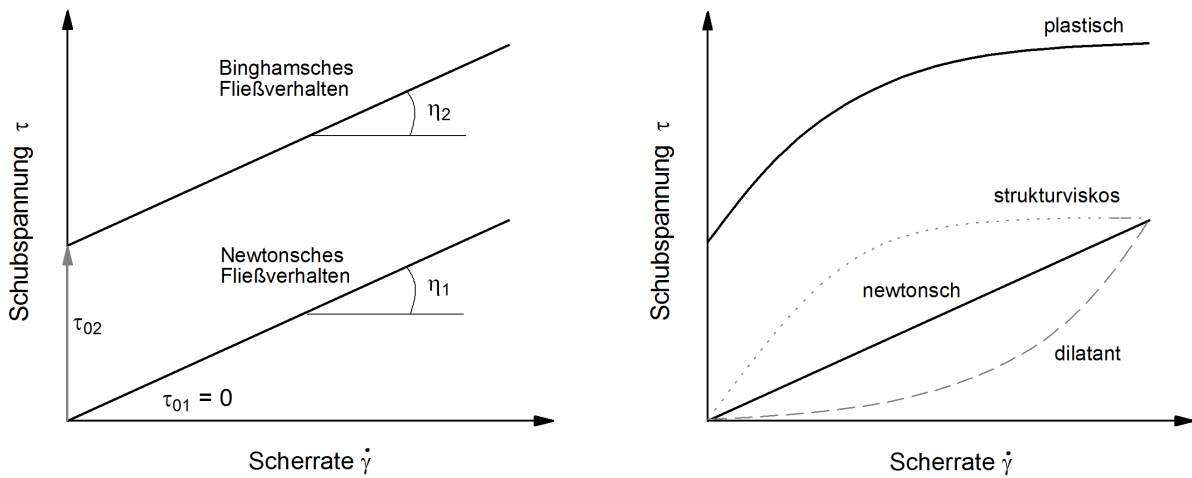


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von Fließkurven für Newton- und Bingham-Körper (links) und geschwindigkeitsabhängige Fließkurven von strukturviskosen und dilatanten Flüssigkeiten (rechts)

Das Fließverhalten von Zementleimen wird sowohl durch die disperse (dispergierte Feststoffe) als auch die dispergierende Phase (in diesem Fall Wasser) beeinflusst. Einflüsse der Feststoffe sind die zu benetzende spezifische Oberfläche, die Partikelgrößenverteilung [Skv81], die Form der Partikel [Wit80, Gei09] und die Oberflächenladung bzw. osmotische Oberflächeneffekte („sterische“ Wechselwirkung). Diese bestimmen die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln, die spezifisch interagierenden Oberflächen sowie die Intensität der Wechselwirkungskräfte, die wiederum die rheologischen Eigenschaften beeinflussen. Dazu kommen noch mineralogische Eigenschaften wie die Phasenzusammensetzungen und deren Strukturänderungen während der Hydratation. Des Weiteren führen lösliche Bestandteile zu einer Veränderung des pH-Wertes und der Ionenzusammensetzung in der Lösung, die sich auf die Ladung der elektrochemischen Doppelschicht und die Adsorption von Fließmittelpolymeren auswirken.

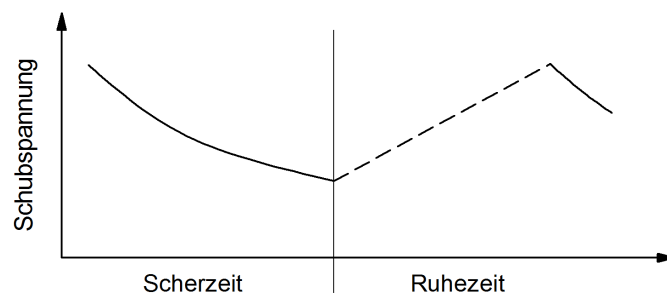


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des zeitabhängigen thixotropen Fließverhaltens in der Phase der Scherzeit und der Ruhezeit nach [Dör02]

Cheng [Che80] hat das rheologische Verhalten von Suspensionen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration (vert. Achse) und den Anziehungskräften (hor. Achse) in einem Schema dargestellt (Abbildung 4.3). Durch Kombination dieser Einflussgrößen lassen sich die verschiedenen rheologischen Modelle einordnen. Wegen des hohen volumetrischen Feststoffgehalts und des niedrigen w/z -Wertes wird danach die Rheologie von UHPC vorwiegend durch interpartikuläre Kontakte und Reibung und kaum durch die Eigenschaften des Dispersionsmediums (Wasser) be-

einflusst. Dies zeigt auch das rheo-physikalische Modell von Roussel et al. [Rou10]. Die tatsächlichen Zusammenhänge sind allerdings für UHPC bisher unbekannt.

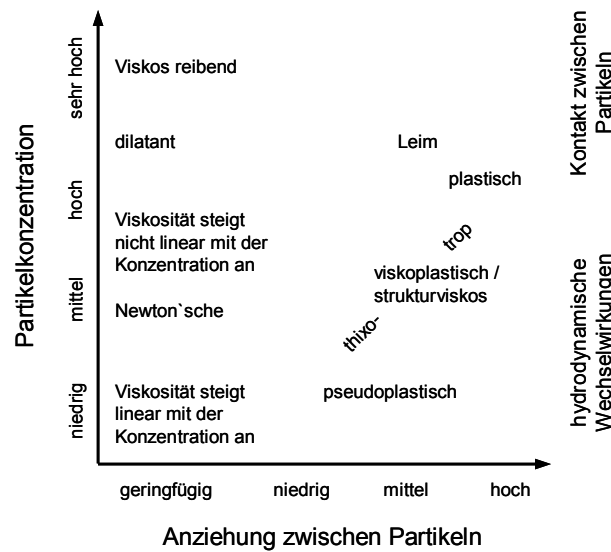


Abbildung 4.3: Abhängigkeit des rheologischen Verhaltens von der Partikelkonzentration und den Anziehungskräften zwischen den Partikeln [Che80]

4.3 Interpartikuläre Wechselwirkungen und Strukturaufbau

4.3.1 Chemische Reaktion der Zementpartikel und Wasser

Zementklinker ist ein mineralogisch sehr kompliziert aufgebautes System, dessen Zusammensetzung abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und den Bedingungen des Herstellungsprozesses. Portlandzementklinker wird durch Brennen einer Mischung aus Kalkstein (CaO), Quarzmehl (SiO_2) und Tonmehl (Al_2O_3) im Drehofen hergestellt. Während des Brennprozesses bei Temperaturen von ca. $1450\text{ }^\circ\text{C}$ reagieren die Ausgangsstoffe zu den Hauptklinkerphasen Tricalciumsilicat (C_3S), Dicalciumsilicat (C_2S), Tricalciumaluminat (C_3A) und Ferrat ($\text{C}_4(\text{AF})$). Da diese Stoffe oftmals nicht in ihrer Reinform vorliegen, werden sie auch als Alit, Belit, Aluminat und Ferrat bezeichnet [Tay97]. Nach dem Brennen wird der Klinker schnell abgekühlt, fein gemahlen und zwischen 2,5 und 5 M.-% bezogen auf die Zementmasse Gips (CSH_2) als Erstarrungsregler zur Steuerung der Hydratation des C_3A zugegeben. Nach dem ersten Kontakt mit Wasser löst sich der Gips in Ca^{2+} , SO_4^{2-} und Wasser. Dabei verzögern die Sulfationen SO_4^{2-} die Hydratation des C_3A [You85]. Zudem sind im Zement K_2O , Na_2O (Alkalien) und MgO vorhanden. Freikalk (CaO) kann ebenfalls im Zement aufgrund einer unzureichenden Reaktion im Brennofen vorkommen. Zementpartikeln sind polydispers verteilt. Ihre Partikelgröße liegt zwischen 1 und $100\text{ }\mu\text{m}$ [Tay97]. Üblicherweise sind 7-9 M.-% kleiner als $2\text{ }\mu\text{m}$ und 0-4 M.-% größer als $90\text{ }\mu\text{m}$ [Tay97]. Die mittlere Partikelgröße d_{50} beträgt im Mittel rd. $22\text{ }\mu\text{m}$ [Sum86].

Die chemische Reaktion, die beim Mischen von Zement und Wasser entsteht, die sogenannte Hydratation, lässt sich in die Induktionsperiode, Ruheperiode, Akzelerationsperiode, Retardationsperiode und Finalperiode gliedern [Hen97, Bul11]. Die Zementhydratation ist eine exotherme Reaktion und kann mit der isothermen Wärmeflusskalorimetrie als Funktion der Zeit beschrieben werden. Eine schematische Funktion einer solchen Kurve ist in Abbildung 4.4 illustriert. Im Rahmen der Arbeit sind dabei die ersten zwei Phasen von Bedeutung. Einen umfassenden Über-

blick zum Thema der Zementchemie ist bei [Tay97], [Hen97], [Hew98], [Sta98] und [Bul11] zu finden.

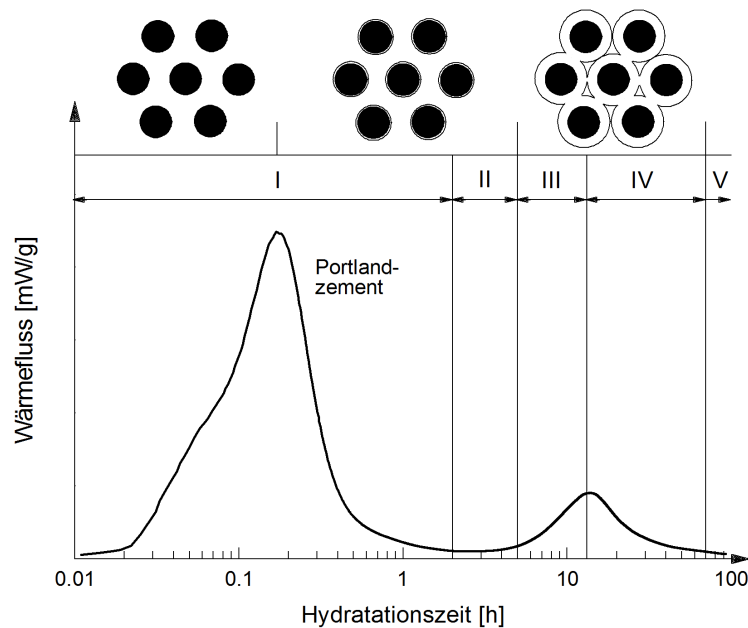


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Hydratationsphasen von Portlandzement. Phase I: Induktionsperiode, Phase II: Ruheperiode, Phase III: Akzelerationsperiode, Phase IV: Retardationsperiode und Phase V: Finalperiode

Direkt nach dem ersten Kontakt mit Wasser steigt der Wärmefluss in der nur wenige Minuten andauernden Induktionsperiode (Phase I) signifikant an (Abbildung 4.4). Eine Ursache für den Anstieg sind Lösungsvorgänge von Alkalisulfaten aus dem Zementklinker. K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} und CaO gehen in Lösung [Tho81]. Durch Hydrolyse der Klinkerphasen C_3S und C_2S gehen zudem Ca^{2+} - und OH^- -Ionen in Lösung, wodurch der pH-Wert der Porenlösung innerhalb weniger Minuten auf über 12 ansteigt [Hew98]. Die zu diesem Zeitpunkt gelösten Ionen bestimmen die spezifische Ionenstärke der Porenlösung während des Mischens und der rheologischen Messung (vgl. Kapitel 4.3.2). Die rapide Änderung der Ionenkonzentrationen während den ersten Phasen der Hydratation ist für UHPC in Abbildung 7.2 veranschaulicht.

Weiterhin reagiert das hochreaktive C_3A zusammen mit dem gelösten SO_4^{2-} zu Aluminat-Ferritri-Phasen (AFt), deren maßgebender Vertreter Ettringit ist. Auf der Oberfläche des C_3A entsteht eine für SO_4^{2-} , OH^- und Ca^{2+} nahezu undurchlässige Schicht aus Ettringit, was zu einer Verlangsamung der Reaktion und zu einer Ruheperiode (Phase II) führt. Die Ettringitbildung äußert sich in einem feinen kristallinen Belag (Ettringitkristalle rd. 300 bis 500 nm lang und 50 bis 250 nm dick [Sta01]) an der Oberfläche der Zementpartikel [Tay97, Hen97], der eine Diffusionsbarriere darstellt und den Zutritt von Wasser zeitweise behindert. Hierdurch wird auch die weitere Reaktion von C_3A und C_4AF verlangsamt, die wiederum die Matrix bilden in der die Tricalciumsilikat-Kristalle eingebettet sind. Vor diesem Hintergrund reagiert während der Induktionsperiode nur ein sehr geringer Teil an C_3S mit Wasser unter Bildung von Calciumsilikathydrat (C-S-H) [Bla02]. Dies gilt auch für die Reaktion von C_2S , was aber aufgrund seiner höheren Alkalität eine geringere Wasserlöslichkeit als C_3S besitzt [Tay97, Bla02]. Weiterhin kann in Abhängigkeit vom Sulfatangebot der Porenlösung bei der Reaktion von C_3A oder C_4AF mit Sulfat neben Ettringit auch Monosulfat (AFm) entstehen [Tay97].

Durch die während der Ruhephase weiter fortschreitende Bildung von Ettringit wird aus der Porenlösung Calciumsulfat verbraucht. Nachdem das gesamte verfügbare Calciumsulfat verbraucht ist, reagiert der Ettringit mit dem überschüssigem C_3A und Wasser zu Monosulfat. Dies ist durchlässiger für Wasser, wodurch die Reaktion von C_3A , C_4AF sowie C_3S und C_2S beschleunigt wird. Der Wärmefluss steigt erneut an (Abbildung 4.4). Dieser Vorgang ist durch ein Aufwachsen von C-S-H-Phasen auf der äußeren Seite der Ettringit- und Monosulfathülle gekennzeichnet [Tay97]. Makroskopisch äußert sich die Phase III durch ein Ansteifen des Zementleims, gefolgt von Phase IV in der sich durch weiteres Wachstum der Hydratationsprodukte eine Mikrostruktur ausbildet und die Entwicklung der Festigkeit einsetzt.

Die Zugabe von PCE-Fließmitteln kann die Zementhydratation verzögern. Die verzögernde Wirkung beruht zum einen auf der Komplexierung von Ca^{2+} -Ionen. Diese werden von den Carboxylgruppen der Hauptkette des Polymers komplex gebunden und stehen nicht für eine Bildung der C-S-H-Phasen zur Verfügung [Ric89, Dhu06, Sac09]. Zum anderen wird der Zutritt von Wasser in Bereichen, in denen Polymere auf der Zementpartikeloberfläche adsorbiert sind, erschwert, wodurch sich die Reaktion von C_3A und C_4AF verlangsamt [Hir05]. Besonders bei hohen Fließmitteldosierungen, wie sie beim UHPC zum Einsatz kommen, kann dies zu einer langen und meist unerwünschten Verzögerung der Hydratation führen [Gru10].

4.3.2 Wechselwirkungsenergie zwischen Partikeln in flüssiger Umgebung

4.3.2.1 Elektrostatische Wechselwirkungsenergie V_R

Partikel in wässrigen Systemen besitzen fast immer eine Oberflächenladung, die sich aus Adsorptions- oder Desorptionsvorgängen von Ionen zur Herstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts mit der umgebenden Lösung ergibt. Jedes Partikel ist dadurch von einer Wolke aus entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben. Das System aus geladener Partikeloberfläche und Gegenionen in Oberflächennähe wird als elektrische oder elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Die elektrochemische Doppelschicht bestimmt die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie V_R zwischen Partikeln. Zudem ist sie Voraussetzung dafür, dass Polymere auf Partikeloberflächen adsorbieren und eine Verflüssigung bewirken [Was97, Schr08]. Daher wird in dem Kapitel das elektrokinetische Verhalten von Zementsuspensionen anhand kolloidchemischer Grundlagen näher erläutert.

Elektrochemische Doppelschicht

Die Oberfläche eines Partikels in wässrigen Systemen stellt eine Grenzphase dar, die in Wechselwirkung mit der umgebenden Flüssigkeit steht. Unterschiedliche Energiezustände im Inneren eines Partikels und in dessen Grenzphase führen zur Ausbildung einer Grenzflächenspannung und zur Adsorption von Ionen in der oberflächennahen Grenzphase. Zudem weisen die Phasengrenzfläche und das Innere eines Partikels unterschiedliche elektrische Potentiale auf, was sich in einer als Galvani-Spannung bezeichneten elektrischen Spannung, die eine Ladungstrennung im Bereich der Grenzphase zur Folge hat, äußert.

Die elektrochemische Doppelschicht von Partikeln in elektrolythaltigem Wasser lässt sich mit Modellen von Helmholtz [Hel97], Gouy [Gou10], Chapman [Chal3] und Stern [Ste24] beschreiben. Das aktuellste ist das Modell von *Bockris* [Boc84]. Im Gegensatz zu den anderen Modellen berücksichtigte es, dass Ionen im Wasser gelöst vorliegen und dass das Wasser naturgemäß die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht beeinflussen muss. Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht eines negativ geladenen Partikels in Wasser. Der

dazu korrespondieren Potentialverlauf in der Grenzphase ist in Abbildung 4.6 ersichtlich. Die Partikeloberfläche (Oberflächenladung Ψ_0) ist mit einer Schicht aus weitgehend unbeweglichen dehydratisierten Anionen bedeckt, die direkt an dem Partikel adsorbiert sind. Zwischen den Anionen befinden sich noch ladungsmäßig stark orientierte Wasserdipole. Diese Schicht wird als innere *Helmholtz*-Schicht bezeichnet. Sie besitzt das Potential Ψ_i . Das Anionen auf einer negativ geladenen Oberfläche adsorbieren können, lässt sich mit Hilfe von van der Waals Kräften erklären. Diese sind bei geringen Partikelabständen größer als die elektrostatischen Abstoßungskräfte.

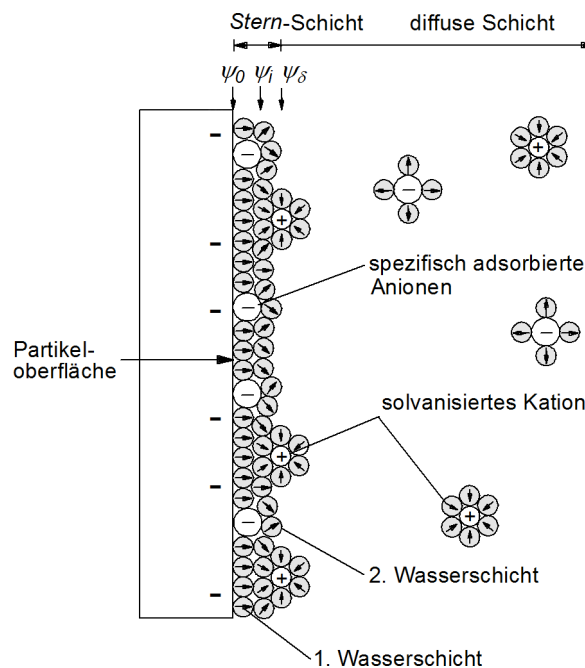


Abbildung 4.5: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nach *Bockris* in Anlehnung an [Dör02].

Die nächste Schicht wird als äußere *Helmholtz*-Schicht bezeichnet. Der Betrag des Potentials fällt auf Ψ_δ ab. In ihr befinden sich hydratisierte Kationen (in diesem Fall Ca^{2+} -Ionen) und weniger stark orientierte Wasserdipole. Aufgrund ihres Durchmessers können Kationen nicht mehr über van der Waals Kräfte wechselwirken. Ihre Bindung zur inneren *Helmholtz*-Schicht erfolgt über elektrostatische Anziehung. Die innere und äußere *Helmholtz*-Schicht werden zusammen als sogenannte *Stern*'sche Grenzschicht oder *Stern*-Schicht bezeichnet. Da Kationen aufgrund ihrer großen Hydrathülle einen größeren Platzbedarf als unhydratisierte Anionen haben, befinden sich in der äußeren *Helmholtz*-Schicht zahlenmäßig weniger Kationen als sich Anionen in der inneren *Helmholtz*-Schicht befinden. Demzufolge wird die negative Ladung in der äußeren *Helmholtz*-Schicht nicht vollständig ausgeglichen, wodurch das Potential nicht bis auf Null abnimmt (Abbildung 4.6). Erst eine *diffuse* Schicht aus Gegenionen erzeugt eine Ladungskompensation. In der *diffusen* Schicht nimmt mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche die Konzentration der Kationen exponentiell ab, da deren elektrostatische Anziehung zur Oberfläche schwächer wird. Gleichzeitig steigt mit zunehmender Entfernung zur *Stern*-Schicht die Konzentration der Anionen (in diesem Fall SO_4^{2-} und OH^- -Ionen), folglich findet ab einer bestimmten Entfernung zur *Stern*-Schicht ein vollständiger Ladungsausgleich gegenüber der Partikeloberfläche statt. Dieser Punkt kennzeichnet das Ende der *diffusen* Schicht. Wie beschrieben, wird die *Stern*- und die *diffuse* Schicht als elektrochemische Doppelschicht zusammengefasst. Während die *Stern*-Schicht

fest mit dem Partikel verbunden ist, besteht die *diffuse* Schicht aus beweglichen und nur schwach gebundenen Ionen, die z. B. durch Bewegung des Partikels in einer Flüssigkeit abgeschert werden können.

Zeta-Potential

Eine genaue messtechnische Erfassung des elektrischen Potentials eines Partikels in Abhängigkeit des Abstands von der Partikeloberfläche ist nur sehr eingeschränkt möglich. Unter Annahme des oben dargestellten Doppelschichtmodells wird deutlich, dass sich bei Annäherung von zwei Partikeln zunächst eine Überlappung der *diffusen* Schichten erfolgt, die eine gegenseitige Abstoßung der Partikel bewirkt. Eine weitere Annäherung von zwei Partikeln bis zum Kontakt der beiden Oberflächen ist aufgrund der in der *Stern*-Schicht adsorbierten Ionen nicht möglich. Eine gegenseitige Verschiebung zweier Partikel muss daher in einer Gleitschicht erfolgen, die in der *diffusen* Schicht angeordnet ist [Hai09]. Diese Gleitschicht wird als Zeta-Grenzschicht und das entsprechende elektrische Potential als Zeta-Potential ζ bezeichnet.

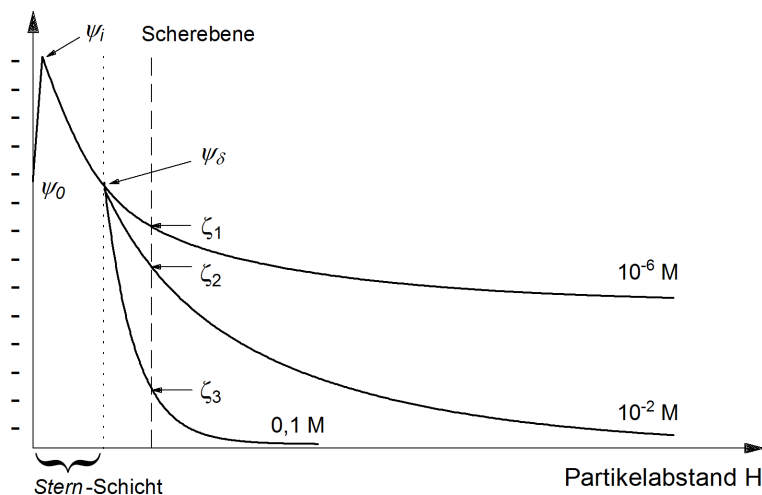


Abbildung 4.6: Schematischer Zusammenhang zwischen Ionenstärke und Zeta-Potential nach [Mül96]

Die experimentelle Bestimmung des Zeta-Potentials kann entweder mit elektrophoretischen oder elektroakustischen Messmethoden erfolgen. Bei beiden Verfahren wird in der Suspension ein elektrisches Feld erzeugt, in dem sich die Partikel in Abhängigkeit ihrer Ladung bewegen. Bei elektrophoretischen Messverfahren muss die Suspension aus messtechnischen Gründen stark verdünnt werden (volumetrische Feststoffkonzentration $\phi < 0,1$). Durch die Verdünnung wird die Doppelschicht der Partikel und damit das Zeta-Potential verändert, wodurch dieses Verfahren für die Untersuchung hochkonzentrierter Suspensionen ungeeignet ist [Lew00, Hai09]. Bei elektroakustischen Verfahren, was in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde (vgl. Kapitel 5.5.5), wird dieses Problem umgangen, in dem anstatt eines statischen, ein oszillierendes elektrisches Feld angelegt wird. Die Partikel werden zum Schwingen angeregt und erzeugen dabei ein Ultraschallsignal. Das Schwingen der Partikel bewirkt ein teilweises Abstreifen der locker gebundenen Ionen an der Scherebene zur *diffusen* Schicht. Dem Partikel fehlen nun die entsprechenden Gegenionen zum Ladungsausgleich, woraus eine Potentialdifferenz zwischen der Scherebene und der *diffusen* Schicht resultiert. Diese Potentialdifferenz wird als Zeta-Potential bezeichnet. Das Zeta-Potential gibt somit nicht die Oberflächenladung ψ_0 eines Partikels wieder, sondern wird an der Scherebene in der *diffusen* Schicht mit geringem Abstand zur *Stern*-Schicht gemessen (Abbildung 4.6).

Das Zeta-Potential ist stark von der Elektrolytkonzentration und der Wertigkeit der Ionen abhängig, welche die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht beeinflussen. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration sammeln sich immer mehr Ionen in der Nähe der Partikeloberfläche an, wodurch die elektrochemische Doppelschicht zunehmend komprimiert wird. Bei Anwesenheit von höher valenten Ionen genügen schon wenige Ionen, um einen Ladungsausgleich innerhalb der *diffusen* Schicht zu erreichen. Mit zunehmender Ionenstärke ist demzufolge ein steilerer Potentialabfall innerhalb der *diffusen* Schicht zu verzeichnen, wodurch ein geringeres Zeta-Potential in der Scherebene gemessen wird. Auch die Größe der Partikel beeinflusst das Zeta-Potential. Grundsätzlich nimmt es mit abnehmendem Partikeldurchmesser zu [Duk00]. Kleinere Partikel sind im elektrischen Feld besser beweglich, wodurch die *diffuse* Schicht zu einem größeren Anteil abgeschert wird. Folglich liegt die Scherebene in der *diffusen* Schicht näher an der Partikeloberfläche, was zu höheren Zeta-Potentialen führt.

Elektrochemische Doppelschicht und Zeta-Potential von Zement und Zusatzstoffen

Nach Nägele [Näg85, Näg86] besitzt auch Portlandzement eine elektrochemische Doppelschicht, welche sich gut mit dem oben gezeigten Modell beschreiben lässt. Allerdings unterscheidet sich der Bildungsmechanismus deutlich von dem inerten Feststoffe. Während inerte Feststoffe Ionen zur Bildung der Doppelschicht aus der umgebenden Flüssigkeit adsorbieren, werden diese bei der Reaktion von Zement und Wasser freigesetzt. Weiterhin stellt die Zementoberfläche während der Ruhephase eine für Ionentransporte offene Membran dar, wodurch fortwährend Ionen an die *Stern*-Schicht und weiter an die *diffuse* Schicht abgegeben werden [Hai09]. Demnach sind die an die *Stern*-Schicht abgegebenen Ionen dort nicht dauerhaft gebunden, wodurch sich die elektrochemische Doppelschicht von Zement nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet [Näg85, Näg86, Näg89].

Das Zeta-Potential von Portlandzement beträgt zwischen rd. -20 und +20 mV und verändert sich mit der Hydratationszeit [Näg89, Zin08, Hai09]. Maßgeblich wird es von der Ionenkonzentration und Ionenstärke der Porenlösung beeinflusst. Hierzu tragen vor allem Na^+ -, K^+ -, OH^- - [Näg86, Näg89] und Ca^{2+} -Ionen [Fla02] bei. Einen umfassenden Überblick zum Einfluss der Zementeigenschaften auf das Zeta-Potential kann [Hai09] entnommen werden. Neben Zement werden in UHPC auch Zusatzstoffe wie Quarzmehle und Silicastaube eingesetzt. Silicastauboberflächen besitzen bei einem pH-Wert von > 2 durch Deprotonierung von Silanolgruppen ein negatives Zeta-Potential, das nahe am isoelektrischen Punkt (IEP) ist [Foi98]. Mit steigendem pH-Wert findet eine verstärkte Deprotonierung statt und der Betrag des Zeta-Potentials steigt an. Das Zeta-Potential von reinen Silicastaubsuspensionen ist aber hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften von Zement-Zusatzstoffsuspensionen nicht aussagekräftig. Um das Verhalten von Zusatzstoffen in Zementsuspensionen nachzustellen, geben Goltzbach et al. [Glo09] CaCl_2 -Lösung zur Silicastaubsuspension (pH 12,2), wodurch der Betrag des Zeta-Potential durch die Adsorption von Ca^{2+} -Ionen abnimmt und sogar positiv wird (Abbildung 4.7). Diese Befunde stimmen mit Arbeiten von [Zou07, Schr08, Pla09, , Les10] überein. Generell nimmt demnach die Stärke aller elektrostatischen Wechselwirkungen, auch die anderer Zusatzstoffe, mit steigender Elektrolytkonzentration der Lösung ab [Pla09a, Hai09].

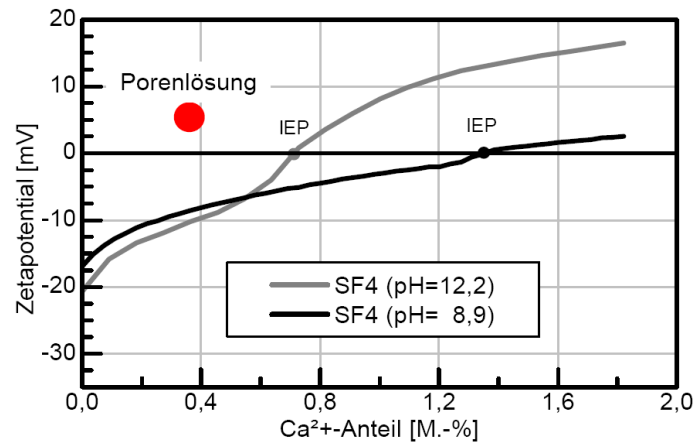


Abbildung 4.7: Zeta-Potential von Silicastaub bei Titration mit CaCl_2 -Lösung und Zeta-Potential in Porenlösung von UHPC (roter Punkt) [Glo09]

Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie V_R

Die Wechselwirkung von zwei Partikeln in einer Suspension wird wesentlich durch Wechselwirkungen ihrer elektrochemischen Doppelschichten geprägt. Auf Basis der Theorie von Gouy-Chapmann kann die Wechselwirkungsenergie numerisch mit der nichtlinearen *Poisson-Boltzmann* Gleichung für zwei parallele Platten und „ideale“ Lösungen (Ionenstärke $I_C < 10^{-3}$ mol/l) berechnet werden [Hor90, Rus91, Fla03]. Eine detaillierte Beschreibung der *Poisson-Boltzmann* Gleichung geben Flatt und Bowen [Fla03]. Für zwei kugelförmige Zementpartikel in „nicht-idealen“ Lösungen (I_C bis zu 1 mol/l) ist dieser Ansatz jedoch sehr komplex. Bei Annahme, dass das Verhältnis von Doppelschichtdicke $1/\kappa$ zu Partikelradius a bei Zementpartikeln klein ist ($\kappa a \gg 1$), lässt sich die abstoßende Wechselwirkungsenergie V_R zwischen zwei kugelförmigen Partikeln mit gleichem Radius nach dem vereinfachten *Debye-Hückel* Ansatz (Gl. 4-1) berechnen [Yan97, Yos97, Lew00]. Dieser weicht bei negativ geladenen Oberflächen ($\zeta \geq -20$ mV) geringfügig gegenüber der Berechnung nach *Poisson-Boltzmann* ab, wobei die Abweichung aufgrund der ohnehin hohen Divergenz von Zementporenlösungen vernachlässigbar ist [Fla03].

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a \psi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \quad (\kappa a \gg 1) \quad (4-1)$$

Hierin beschreibt ψ_δ das *Stern-* oder Oberflächenpotential. Einige Autoren [Lew00, Hai09] setzen das Oberflächen- mit dem Zeta-Potential gleich um V_R zu berechnen ($\psi_\delta \approx \zeta$). Das Zeta-Potential ist aber etwas weiter als das Oberflächenpotential von der Oberfläche entfernt, wodurch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie bei dieser Annahme unterschätzt wird. Bei geringem Betrag des Zeta-Potentials ist diese Näherung aber gültig [Fla99]. Weiterhin sind H der interpartikuläre Abstand zwischen den Partikeloberflächen und $1/\kappa$ die *Debye-Hückel* Länge, welche sich mit Gleichung 4-2 berechnen lässt. Die *Debye-Hückel* Länge ist ein Maß für die Doppelschichtdicke $1/\kappa$, die demnach ausschließlich von der Elektrolytkonzentration der Lösung und der Temperatur bestimmt wird.

$$\kappa = \left(\frac{F_d^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-2)$$

Darin sind F_d die *Faraday*-Konstante, ϵ_r die relative Permittivität der Lösung, ϵ_0 die Permittivität im Vakuum, k die *Boltzmann*-Konstante, T die absolute Temperatur, c_i die Ionenkonzentration einer gelösten Ionenart i in mol/l und z_i deren jeweilige Valenz. Die Summation erfolgt für alle in der Porenlösung der Zementsuspension vorkommenden Arten von Ionen. In der Regel werden die Kationen Ca^{2+} , K^+ und Na^+ sowie die Anionen SO_4^{2-} und OH^- berücksichtigt [Yan97, Yos97, Hai09]. Die diffuse Doppelschichtdicke kolloidaler Dispersionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 100 nm [Yan97]. In Zementsuspensionen, mit hoher Elektrolytkonzentration ist sie stark komprimiert und beträgt zwischen rd. 0,6 nm [Yan97, Fla03] und rd. 1 nm (bei $I_C \approx 0,1$ mol/l) [Tat83, Uch97].

4.3.2.2 Anziehende van der Waals Wechselwirkungsenergie V_A

Neben abstoßenden elektrostatischen Doppelschichtkräften wirken zwischen Partikeln in Suspensionen auch anziehende Kräfte. Dies sind Dipolkräfte, die bei einer ausreichend starken Annäherung zweier Partikel zu einer Verringerung der freien Energie des Systems und damit zu einer Anziehung zwischen den Partikeln führen. Die anziehende Kraft setzt sich aus drei Komponenten von intermolekularen Anziehungskräften zusammen: der *Keesom*, *Debye* und *London* Dispersionskraft [Hor90, Isr91]. Gewöhnlich werden sie als *van der Waals Kraft* bezeichnet [Hor90, Isr91]. Im Folgenden werden die drei Kräfte kurz beschrieben:

Keesom Kraft: Ein permanenter molekularer Dipol erzeugt ein elektrisches Feld, wodurch andere permanente Dipole so ausgerichtet werden, dass sie zu ihm angezogen werden.

Debye Kraft: Ein permanenter Dipol wechselwirkt mit einem induzierten Dipol. Der induzierte Dipol wird dabei so ausgerichtet, dass er anziehend wirkt.

London Dispersionskraft: Die London Dispersionskraft ist ein quantenmechanischer Effekt, bei dem zwei unpolare Moleküle miteinander wechselwirken, indem die Elektronendichte räumlich und zeitlich um den Kern fluktuiert. Durch eine ständige Verschiebung der Elektronendichte bzw. des Ladungsschwerpunkts ist zwar das mittlere Dipolmoment Null, wird das Molekül aber zu einem bestimmten Zeitpunkt betrachtet, kann es durchaus ein momentanes Dipolmoment besitzen. Dieses zeitlich veränderliche Dipolmoment induziert in dem zweiten unpolaren Molekül ein Dipolmoment und es kommt zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Oftmals wird bei der Betrachtung von van der Waals Kräften nur die London Dispersionskraft berücksichtigt [Hor90]. Für diesen Fall entwickelte H. C. Hamaker (1937) für Partikel kolloidaler Größe einen Ansatz zur Berechnung der anziehenden interpartikulären Wechselwirkungsenergie V_A [Ham37, Isr91]. Für zwei kugelförmige Partikel mit gleichem Radius und gleichen Oberflächeneigenschaften gilt (Gl. 4-3):

$$V_A = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right] \quad (4-3)$$

Darin ist A_H die stoffspezifische *Hamaker*-Konstante für ein in einem Fluid suspendiertes Partikel. Weiterhin gilt $s = (H/a) + 2$, dabei ist H der minimale interpartikuläre Abstand zwischen den Partikeloberflächen und a der Partikelradius (Abbildung 4.8). Für in Wasser hydratisierten Portlandzement werden in Literatur für A_H unterschiedliche Werte angegeben. Nach [Ham37] liegt A_H üblicherweise zwischen $0,7 \cdot 10^{-21}$ und $3 \cdot 10^{-19}$ J. In der vorliegenden Arbeit wird für alle Zemente der von Hattori [Hat70] vorgeschlagene Wert von $1,68 \cdot 10^{-21}$ J verwendet. Dieser wurde auch in

Untersuchungen von Yoshioka et al. [Yos97], Lewis et al. [Lew00] und Sachsenhauser [Sac09] angenommen.

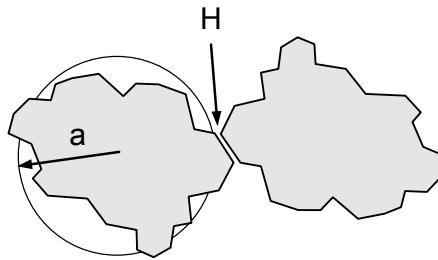


Abbildung 4.8: Mittlerer Partikelradius a und interpartikulärer Abstand H zwischen den Partikeloberflächen

Nähert sich der interpartikuläre Abstand H zwischen zwei Partikeln dem Wert Null, dann wird nach Gleichung 4-3 die Wechselwirkungsenergie V_A theoretisch unendlich ($V_A \rightarrow -\infty$). Jedoch macht sich bei einem Abstand von wenigen 100 pm die sogenannte *Born'sche* Abstoßung bemerkbar, die mit geringer werdendem Abstand anwächst und dominiert. Sie ist auf einen Widerstand bei der Durchdringung der Elektronenhüllen der Ionen zurückzuführen [Isr91]. Daher kann die Gesamt-Wechselwirkungsenergie niemals so extremen klein werden, wie es theoretisch nach Gleichung 4-3 möglich wäre.

4.3.2.3 DVLO-Theorie und Stabilität von Zementsuspensionen $V_T = V_R + V_A$

Durch Superposition der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungsenergie V_R und der anziehenden van der Waals Wechselwirkungsenergie V_A lässt sich die Gesamt-Wechselwirkungsenergie $V_T = V_R + V_A$ nach der bekannten DVLO-Theorie berechnen. Die Reichweite von V_A ist dabei deutlich größer als die von V_R , deren Reichweite sich auf die Dicke der *diffusen* Doppelschicht $1/\kappa$ beschränkt [Yan97]. Wird der Partikelradius und das Zeta-Potential ($\zeta = 20$ mV) konstant gehalten und nur die Ionenstärke variiert, dann ergeben sich drei typische Gesamt-Wechselwirkungsenergieverläufe (Abbildung 4.9).

Zur Beurteilung der Stabilität von Suspensionen sind das erste Minimum (V_{\min}), das zweite Minimum (V_{sec}) und das erste Maximum (V_{\max}) von Bedeutung. Die Kurve A repräsentiert eine stabile Suspension. Bei geringer Ionenstärke und hohem Oberflächenpotential überwiegt bei allen Partikelabständen die abstoßende elektrostatische Wechselwirkungsenergie V_R über die anziehende van der Waals Wechselwirkungsenergie V_A . In diesem Fall stoßen sich die Partikel voneinander ab und die Suspension ist stabil. Die Stabilität nimmt mit der Größe des Maximums zu. Im Fall einer mittleren Ionenkonzentration (Kurve B) tritt sowohl das erste Maximum (V_{\max}) als auch das zweite Minimum (V_{sec}) auf. Befinden sich zwei Partikel in dem Abstand zueinander, an dem das zweite Minimum auftritt, dann ziehen sie sich an und verflocken. Die Stärke der Bindung ist dabei abhängig von der Gesamt-Wechselwirkungsenergie. Bei $-V_{\text{sec}}/k_B T > 15$ tritt Koagulation, bei $-V_{\text{sec}}/k_B T > 5$ Flockulation, bei $-V_{\text{sec}}/k_B T < 5$ geringe Flockulation und bei $-V_{\text{sec}}/k_B T \approx 1$ minimale Flockulation, die sich leicht zerstören lässt auf [Hes71]. Beim Überschreiten eines kritischen Werts der Ionenstärke (Kurve C), verschwindet das erste Maximum (V_{\max}) und es setzt am ersten Minimum (V_{\min}) eine Koagulation der Partikel ein. Die hierzu notwendige kritische Ionenkonzentration n_c lässt sich nach Gleichung 4-4 berechnen [Yan97]. Hierin bezeichnen ν die Valenz der hydratisierten Ionen und ζ das Zeta-Potential.

$$n_c = 3,648 \cdot 10^{-35} \frac{\zeta^4}{v^2 A_H^2} \quad (4-4)$$

Yang et al. [Yan97] weisen darauf hin, dass bei normalen Zementsuspensionen die kritische Ionenstärke deutlich überschritten wird, wodurch die Partikel immer koagulieren (vgl. Kapitel 3.5.1). Dabei nimmt die Ionenstärke und folglich der Grad der Koagulation mit abnehmendem w/z -Wert zu. Dies bestätigen Yoshioka et al. [Yos97] und Lewis et al. [Lew00]. Ihre Berechnungen zeigen, dass bei Zementsuspensionen mit Zeta-Potentialen bis -10 mV, die abstoßende elektrostatische Wechselwirkungsenergie V_R im Verhältnis zur anziehenden van der Waals Wechselwirkungsenergie V_A vernachlässigbar gering ist. Grundsätzlich steigt die Stabilisierung von Suspensionen mit zunehmendem Betrag des Zeta-Potentials (vgl. Gl. 4-1). Für eine mäßige elektrostatische Stabilisierung müsste der Betrag des Zeta-Potentials jedoch zwischen 30 und 60 mV liegen, was bei reinen Zementsuspensionen eigentlich nicht vorkommt [Sac09].

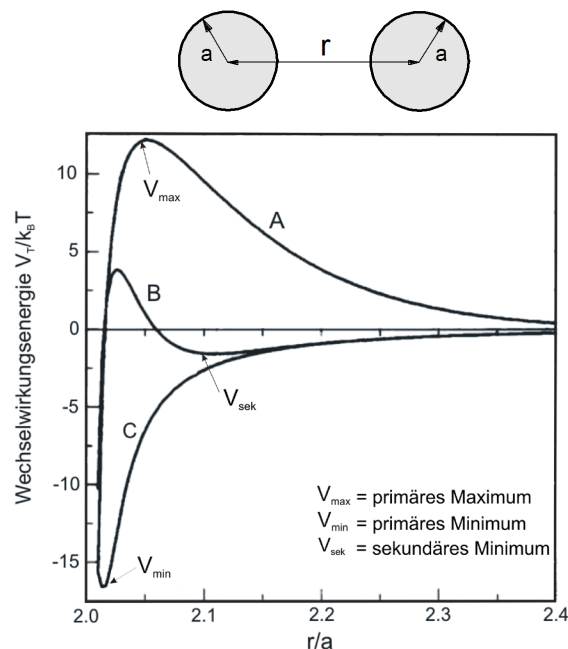


Abbildung 4.9: Interpartikuläre Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Zementpartikeln in Abhängigkeit vom Partikelabstand $H = (r - 2a)$ und Partikelradius a für unterschiedliche Ionenkonzentration. Kurve A: stabile Suspension, Kurve B: flockulierte Suspension und Kurve C: koagulierte Suspension nach [Yan97].

4.3.2.4 Sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie V_S

Durch Anwesenheit von Polymeren können Suspensionen elektrostatisch, elektrosterisch, sterisch und durch Verarmung stabilisiert werden [Hor90]. Die in dieser Arbeit betrachteten PCE stabilisieren sterisch [Gru10, Schr10]. Das Zeta-Potential liegt in diesem Fall in der Nähe des isoelektrischen Punkts (IEP). Die PCE bestehen aus einer Hauptkette, an die Seitenketten gebunden sind (Abbildung 4.15). Vier Bindungsarten werden unterschieden: Ester-, Ether-, Imid- und Amidbindung [Gru10]. Die Art der Hauptkette ist bei allen PCE identisch. Sie besteht aus Carboxylgruppen, die bei alkalischen pH-Werten deprotoniert sind, woraus sich die anionische Ladung ergibt. Die Polymere adsorbieren mit den Carboxylgruppen auf Partikeloberflächen und umgeben diese mit einer Polymerhülle. Osmotische und entropische Effekte der ungeladenen Seitenketten sorgen dafür, dass die Partikel weit genug auf Abstand gehalten werden (Abbildung 4.10). Die

dabei auftretende abstoßende Wechselwirkung wird als sterische Wechselwirkungsenergie V_S bezeichnet. Die Adsorption von PCE hängt u. a. von dem chemischen Aufbau und Molekulargewicht des Polymers, der Ionenkonzentration der Porenlösung, der Oberflächenladung und der Partikelkonzentration ab. Im Detail wird die Adsorption von Polymeren und deren Einflussgrößen in Kapitel 4.5 beschrieben.

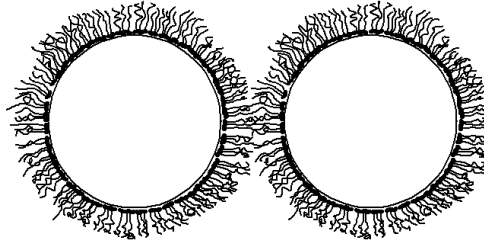


Abbildung 4.10: Annäherung zweier durch Polymeradsorption sterisch stabilisierter Partikel. Der Ursprung des Abstoßungspotentials liegt im sterischen Effekt der PEO-Seitenketten des Polymers. Die Partikeloberflächen können sich nur dann einander nähern, wenn Kettenpenetration und/oder eine Kompression der stabilisierenden Ketten stattfindet [Dör02].

Bei der Adsorption interagieren die Carboxylgruppen der Hauptkette stark mit der Oberfläche, während die ungeladenen Seitenketten in die Porenlösung ragen. Entscheidende Faktoren für die Größe der sterischen Wechselwirkung von PCE sind daher die Dichte der adsorbierten Seitenketten sowie deren Ausdehnung in die Porenlösung [Nap83, Lew00]. Mit zunehmender Adsorption wird immer mehr Partikeloberfläche mit Polymer belegt, wodurch die Polymerschicht dichter wird und die Stärke der sterischen Abstoßung zunimmt.

Die Dichte als auch die Polymerschichtdicke δ werden maßgeblich durch die Adsorptionskonformation des Polymers beeinflusst. PCE können grundsätzlich im „train“, „loop“ und „tail“ Adsorptionsmodi adsorbieren (Abbildung 4.11). Die Adsorptionskonformationen wurden erstmals von Jenckel und Rumbach [Jen51] beschrieben. Je stärker dabei die elektrostatische Anziehung des Polymers zur Oberfläche ist, desto wahrscheinlicher ist die Adsorption im „train“-Modus. Bei diesem Adsorptionsmodus belegt fast die gesamte Hauptkette die Oberfläche, während die ungeladenen Seitenketten in die Porenlösung ragen. Die Polymerschicht auf der Oberfläche ist somit dicht gepackt. Im Fall einer schwachen elektrostatischen Anziehung des Polymers zur Oberfläche tritt demgegenüber häufig die „loop“- oder „tail“-Adsorptionskonformation mit einer lockeren und weiter in die Porenlösung hineinreichenden adsorbierten Polymerschicht auf [DeGe87].

Je nach Lösungsstruktur und Oberflächenbelegung, sind für PCE unterschiedliche Adsorptionskonfigurationen wahrscheinlich. Bei Polymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge und mittlerer Hauptkettenlänge ist in Zementsuspensionen vorwiegend von einer Adsorption im „train“-Modus auszugehen [Fla99, Lew00, Sac09]. „Loop“-Adsorptionen können Polymere mit sehr langer Hauptkette und kurzer Seitenkette aufweisen. Demgegenüber adsorbieren Polymere mit sehr kurzer Hauptkette und sehr langer Seitenkette vorrangig in der „tail“-Adsorptionskonfiguration [Sac09]. Nach de Gennes [DeGe87] ist die Konfiguration auch eine Funktion der Oberflächenbelegung. Ist weniger Polymer vorhanden, als für eine konstante Bedeckung der Oberfläche erforderlich ist, dann wird das Polymer gestreckt auf der Oberfläche adsorbieren („train“-Modus). Ist hingegen mehr Polymer vorhanden, dann erfolgt die Adsorption enger gepackt also eher im „loop“- oder „tail“-Modus.

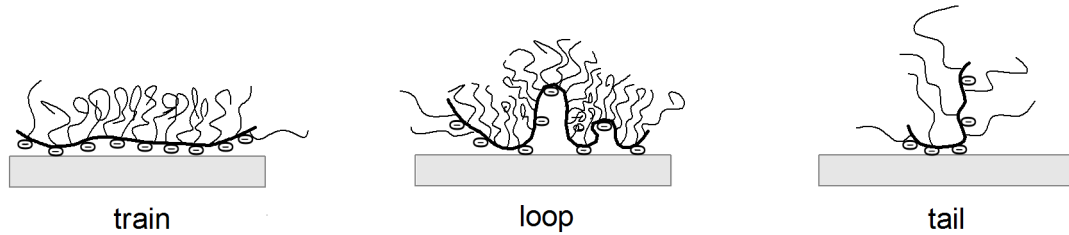


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung möglicher Adsorptionskonformation „train“ (links), „loop“ (Mitte) und „tail“ (rechts) von Polymeren nach [Jen51]

Die Theorie zum Einfluss von Polymeren auf Oberflächenkräfte ist umfangreich und von zahlreichen Faktoren abhängig. Sie kann daher in der vorliegenden Arbeit nicht in vollem Ausmaß behandelt werden. Der interessierte Leser wird an dieser Stelle auf das Buch von Napper [Nap83] verwiesen. Fischer [Fis58] veröffentlichte 1958 eine erste Theorie zur Berechnung der bei der Überlappung von adsorbierten Polymerschichten entstehenden sterischen Wechselwirkungsenergie V_S . Diese kann für kugelförmige Partikel des gleichen Durchmessers berechnet werden zu

$$V_S = \frac{\pi a k T N_A}{\bar{v}_3} (\bar{\phi}_a^2)^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) (2\delta - H) \quad \text{für } \delta < H < 2\delta \quad (4-5)$$

Hierin beschreiben a den Partikelradius, $\bar{\phi}_a^2$ den mittleren Volumenanteil der Seitenketten in der adsorbierten Polymerschicht (Maß für die Dichte der Polymerschicht), \bar{v}_3 das molare Volumen der Lösung, N_A die Avogadro-Konstante, χ den Polymerinteraktionsparameter, δ die Dicke der adsorbierten Polymerschicht und H den interpartikulären Abstand zwischen den Partikeloberflächen von zwei Partikeln. Der mittlere Volumenanteil der Seitenketten in der adsorbierten Polymerschicht lässt sich berechnen zu $\bar{\phi}_a^2 = \Gamma / (\delta \rho_2)$, worin Γ die Masse der adsorbierten Polymere pro Oberflächeneinheit und ρ_2 die Dichte der adsorbierten Seitenketten ist [Fla99]. Bergström et al. [Ber92] nutzten Gl. 4-4, um das Flockungsverhalten von Aluminium-Suspensionen zu charakterisieren. Nach ihnen hat χ nur eine untergeordnete Bedeutung, da die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie signifikant ansteigt, wenn der interpartikuläre Abstand kleiner als 2δ wird. Für die adsorbierte Polymerschichtdicke δ nahmen sie die Länge der Seitenketten an.

Evans und Napper [Eva73, Eva73a] entwickelten einen Ansatz, mit dem sich die Dichte der Polymerschicht und deren Dicke besser beschreiben lässt. Dieser wurde von Yoshioka et al. [Yos97] und Eremenko et al. [Ere97] genutzt, um die Stabilität von polymermodifizierten Zement- bzw. Silikonitrid-Suspensionen mit Hilfe der sterisch abstoßenden Wechselwirkungsenergie V_S zu quantifizieren (Gl. 4-6). Für kugelförmige Partikel des gleichen Durchmessers berechnet sich V_S zu:

$$V_S = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} \nu^2 (\alpha^2 - 1) a \rho k T \quad (4-6)$$

Hierin ist $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ die effektive Länge der Polyethylenoxid-Seitenketten (PEO-Einheiten) in Lösung (Abbildung 4.12), ν die Anzahl adsorbierter Seitenketten pro Oberflächeneinheit, α der Expansionskoeffizienten für PEO-Seitenketten in wässriger Lösung (1,3 nach Napper [Nap70a]) und ρ die Dichte der Polymerschicht als Funktion des interpartikulären Abstands zur Partikel-

oberfläche H . Unter Annahme einer Adsorption im „train“-Modus lässt sich die effektive Länge der PEO-Seitenketten in Lösung berechnen zu [Nap70a, Yos97, Lew00]:

$$\langle r^2 \rangle = [0,06 \cdot M_w^{1/2}]^2 \alpha^2 = [0,06 \cdot (44n)^{1/2}]^2 \alpha^2 \quad (4-7)$$

Worin M_w die gewichtsmittlere Molmasse einer Seitenkette und n die Anzahl der PEO-Seitenkettensegmente in der Hauptkette sind. ν ist wie gesagt ein Maß für die Anzahl adsorbierter Seitenketten pro Flächeneinheit und wird nach Gl. 4-8

$$\nu = n_A \cdot M \quad (4-8)$$

bestimmt. n_A ist die Anzahl adsorbierter Polymere pro Flächeneinheit und M die Anzahl der Hauptkettensegmente im Polymerrückgrat (vgl. Kapitel 4.5.1). Anhand der Masse an adsorbierten Polymeren pro Flächeneinheit Γ und der zahlenmittleren Molmasse M_n wird die Anzahl adsorbierter Polymere pro Flächeneinheit gemäß Gl. 4-9 berechnet ($N_A = \text{Avogadro-Konstante}$).

$$n_A = (\Gamma \cdot N_A) / M_n \quad (4-9)$$

Die Dichte der Polymerschicht ρ als Funktion des Abstands H zur Partikeloberfläche ist nach Eremenko [Ere97] durch Gl. 4-10 gegeben.

$$\rho = (1,2\pi H^2 / \langle r^2 \rangle)^{1/2} \exp(-1,2H^2 / \langle r^2 \rangle) \quad (4-10)$$

Nach Gl. 4-6 wird die sterische abstoßende Wechselwirkungsenergie V_S vorrangig von der effektiven Länge der PEO-Seitenketten und der Anzahl adsorbierter Seitenketten pro Flächeneinheit bestimmt. V_S steigt demnach maßgeblich mit zunehmender effektiver Länge der PEO-Seitenketten n und Masse an adsorbierten Polymeren Γ an.

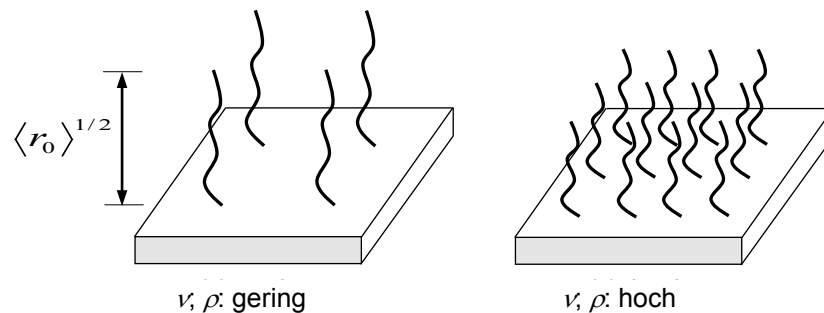


Abbildung 4.12: Modell von adsorbierten Seitenketten auf einer Partikeloberfläche nach [Yos97]

4.3.2.5 Gesamt-Wechselwirkungsenergie: $V_T = V_R + V_A + V_S$

Bei Anwesenheit von Polymer in der Suspension sind bezüglich der Lage der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungsenergie V_R einige Besonderheiten zu berücksichtigen. Wird angenommen, dass die elektrochemische Doppelschicht direkt auf der Partikeloberfläche platziert ist, dann würde diese aufgrund ihrer geringen Reichweite bei der Adsorption von Polymer auf der Partikeloberfläche vollständig überdeckt werden [Yos97, Lew00, Sac09]. Hinsichtlich der Gesamt-Wechselwirkungsenergie V_T wären V_A und V_S die beiden dominierenden Kräfte. Allerdings wäre

in diesem Fall die Polymerschicht auf ihrer Oberfläche (im Bereich zur Porenlösung) Ladungsneutral. Das bei der Anwesenheit von Polymer gemessene Zeta-Potential, würde danach ausschließlich durch die Oberflächenladung der Partikel entstehen [Fla99]. Dafür müsste jedoch die Polymerschicht während der Zeta-Potentialmessung durch hydrodynamische Kräfte signifikant komprimiert werden, was nach de Gennes [DeGe87] nicht realistisch ist. Aus diesem Grund nimmt Flatt [Fla99] an, dass der Ursprung der elektrostatisch abstoßenden Wechselwirkungsenergie auf der Oberfläche der adsorbierten Polymerschicht liegt. Folglich verschiebt sich bei der Adsorption von Polymer die elektrochemische Doppelschicht um den Betrag $\delta + 1/\kappa \approx 1/\kappa$ von der Partikeloberfläche [Wal03].

Nähern sich zwei Partikel auf denen Polymere adsorbiert sind und deren mittlere Polymerschichtdicke L beträgt, einander an, dann wird ab einem Abstand H von kleiner $2L$ die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie V_S eine weitere Annäherung verhindern. Die Reichweite von V_S beträgt demzufolge gleich $2L$. Bei der Polymeradsorption verschiebt sich wie beschrieben die elektrostatisch abstoßende Wechselwirkungsenergie $V_R(H)$ auf den Abstand von $2L$. Rechnerisch erfolgt dies, indem $V_R(H)$ durch $V_R(H-2L)$ ersetzt wird. Infolge dessen lässt sich bei Anwesenheit von Polymer in der Suspension die Gesamt-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln mit $V_T(H) = V_R(H-2L) + V_A(H) + V_S(H)$ ausdrücken. Bei Polymerschichtdicken ≥ 3 nm dominiert auch bei diesem Ansatz die sterisch abstoßende Kraft $V_S(H)$. Hingegen leistet bei geringen Polymerschichtdicken die elektrostatische Kraft $V_R(H-2L)$ z. B. bei MgO-Suspension (nicht Zementsuspensionen) einen wesentlichen Beitrag zur Gesamt-Wechselwirkungsenergie und darf somit nicht vernachlässigt werden [Fla99].

4.4 Fließen von Zementsuspensionen und Beton

4.4.1 Fließgrenze und interpartikuläre Wechselwirkungen

Damit sich beim Aufbringen einer bestimmten Scherspannung eine Fließgrenze ausbilden kann, muss die Suspension mikroskopisch gesehen ein internes Partikelnetzwerk enthalten, das durch anziehende kolloidale Kräfte und Kontaktwechselwirkungen zusammengehalten wird. Demnach basiert die Fließgrenze von konzentrierten kolloidalen Suspensionen maßgeblich auf zwei Faktoren: Den interpartikulären Kräften (Kapitel 4.3.2) und der Partikelpackung. In Bezug auf die Partikelpackung sind die wesentlichen Parameter die Anzahl der interpartikulären Kontaktpunkte und die Geometrie der Kontakte (Partikelform und spezifische Oberfläche). Bei der Annahme von kugelförmigen Partikeln, kann die Anzahl der Kontaktpunkte indirekt über das Verhältnis von aktueller Feststoffkonzentration ϕ zur maximal möglichen Packungsdichte der Feststoffe, hier im Weiteren als maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bezeichnet, berücksichtigt werden. Diesbezüglich stellen sehr verdünnte Zementsuspensionen einen Extremfall dar, da bei ihnen kein direkter Kontakt zwischen den Partikeln entsteht und die kolloidalen Wechselwirkungen aufgrund des großen interpartikulären Abstands nicht zum Tragen kommen. Diese Suspensionen verhalten sich wie ein Newton-Fluid und damit ähnlich wie das Wasser in dem sie dispergiert sind. Die kritische volumetrische Feststoffkonzentration, ab der sich aufgrund von kolloidalen Interaktionen eine Fließgrenze in Suspensionen ausbildet, variiert in Abhängigkeit der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Zements und der Art und des Gehalts von Zusatzmitteln. Sie ist als Perkulationskonzentration ϕ_{perc} definiert und liegt je nach Empfindlichkeit der rheologischen Messung zwischen 20 und 40 Vol.-%, was w/z -Werten zwischen 0,6 und 1,2 entspricht [Fla06, Tou06].

Viele Untersuchungen [Zho99, Fla04, Kje06, Fla06, Tou06] zeigen, dass die Fließgrenze mit steigender aktueller Feststoffkonzentration ϕ zunimmt und dass die Fließgrenze divergiert (Suspensionen baupraktisch nicht mehr fließfähig sind), wenn die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ eine kritische Feststoffkonzentration ϕ_{div} erreicht. So steigen mit zunehmender aktueller Feststoffkonzentration die Normalkräfte und direkten Kontaktkräfte zwischen den steifen Zement- und Zusatzstoffpartikeln stark an, wodurch die im Verhältnis schwachen abstoßenden kolloidalen Interaktionskräfte (z. B. infolge Polymeradsorption) progressiv abnehmen [Rou10]. Da die Zement- und Zusatzstoffe sehr steif sind, werden bei höheren aktuellen Feststoffkonzentrationen ϕ hohe Scherkräfte erforderlich, um ein Netzwerk mit direktem Partikel-Partikel-Kontakt zu komprimieren, was erklärt, warum die Fließgrenze beim Erreichen von ϕ_{div} divergiert.

Makroskopisch beginnt eine Suspension zu fließen, wenn die aufgebrachte Scherbelastung die anziehenden Partikelinteraktionskräfte übersteigt. Viele experimentelle und numerische Untersuchungen zeigen, dass es zum Bruch des interpartikulären Netzwerks kommt, wenn sich die anfängliche Form des Netzwerks durch eine kritische Deformation γ_c hinreichend verändert. Die kritische Deformation und die Fließgrenze ergeben sich aus $\tau_0 = G\gamma_c$, worin G der elastische Schubmodul ist, so lange ein lineares elastisches Verhalten unterhalb der Fließgrenze vorliegt. Allerdings herrscht in der gesichteten Literatur hinsichtlich der Größe der kritischen Deformation bis heute Uneinigkeit. Einige Autoren geben die kritische Deformation mit wenigen Prozent an [Pap04, Schm02], während andere die Oszillationsrheometrie nutzen, sie in der Größenordnung von ein paar hundert Prozent einordnen [Schu93].

4.4.2 Partikelpackung

Bei Einkornpartikelpackungen wird zwischen Packungen mit und ohne Überbrückung unterschieden [Nol92]. Eine Überbrückung ist dann vorhanden, wenn zunächst nicht stabile Partikel in Kontakt mit anderen Partikeln eine stabile Lage einnehmen. Dabei können Hohlräume zwischen den Partikeln verbleiben. Eine absolut dichte Packung wird somit nicht möglich, da die kugelförmigen Partikel durch den Kontakt mit anderen stabil gelagert sind. Für lose Zufallspackungen lässt sich bei steifen Partikeln die stabile Lage nur oberhalb einer bestimmten Feststoffkonzentration ϕ_c erreichen. Experimentelle und numerische Untersuchungen zeigen, dass ϕ_c für kugelförmige Partikel ungefähr zwischen 0,5 [Ono90] und 0,6 [Sco60] liegt. Wird die Packung weiter verdichtet, dann wird durch Energieeintrag die stabile Überbrückung aufgelöst und der Hohlraum verringert. In der Betontechnologie erfolgt dieser Vorgang während des Mischens oder energieintensiven Verdichtens von frischem Beton. Hierdurch lässt sich die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{max} annähernd erzielen. Sie ist eine rein geometrische Größe und beschreibt die maximale Packung von steifen nicht interagierenden Partikeln eines Partikelgemisches. Rechnerisch gibt sie den Anteil des Feststoffvolumens am Gesamtvolumen eines Partikelgemisches an $\phi_{max} = 1 - (\varepsilon / 100)$. Das Gesamtvolumen ergibt sich aus dem aktuellem Feststoffvolumen und dem zwischen den Partikeln verbleibenden Hohlraumgehalt ε . ϕ_c und ϕ_{max} hängen von der Breite der Partikelgrößenverteilung und Partikelform ab [deL99, Gei09]. Für identische kugelförmige Partikel beträgt die maximal erreichbare Feststoffkonzentration bei dichter Zufallspackung 0,637 [Sco60]. Höhere maximal mögliche Feststoffkonzentration lassen sich nur durch Füllereffekte bei polydispersen Partikelgemischen erreichen. Eine möglichst hohe maximal mögliche Feststoffkonzentration wird erzielt, wenn die zwischen den größeren Partikeln verbleibenden Hohlräume jeweils mit gerade hineinpassenden kleineren Partikeln aufgefüllt werden. Allerdings muss hier

berücksichtigt werden, ob die Partikelpackungen von z. B. zwei Fraktionen mit den Partikeldurchmessern d_1 und d_2 keine Wechselwirkung $d_1 \gg d_2$, eine partiale Wechselwirkung $d_1 > d_2$ oder eine vollständige Wechselwirkung $d_1 = d_2$ aufweisen [deL99] (Abbildung 4.13).

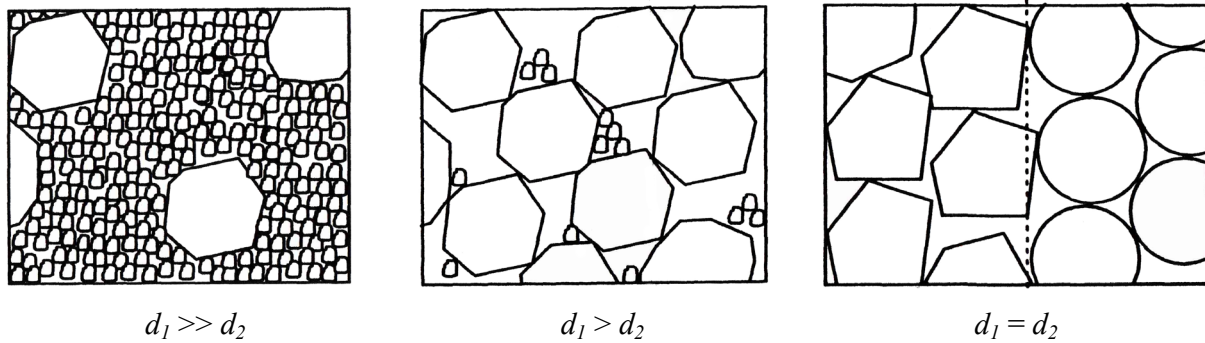


Abbildung 4.13: Binäre Partikelpackung ohne Wechselwirkung bei dominanter Feinfraktion (links), bei dominanter Grobfraktion (Mitte) und bei vollständiger Wechselwirkung zwischen den beiden Partikelfraktionen (rechts) [deL99]

Bei polydispersen Partikelgemischen, wie Zementen oder Zement/Zusatzstoff-Gemischen ist das Verhältnis bei der Partikelgröße zwischen den größten und kleinsten Partikeln sehr groß, wodurch die feineren Partikel die Hohlräume zwischen den größeren Partikeln ausfüllen können [deL99]. McGeary [McG61] konnte für Partikelgemische bestehend aus vier verschiedenen kugelförmigen Komponenten eine maximal mögliche Feststoffkonzentration von bis zu 0,951 erreichen, wenn die Verhältnisse der Kugeldurchmesser wie folgt zusammengesetzt waren: 1 / 7 / 38 / 316. Die Volumenanteile betragen dabei: 6,1 / 10,2 / 23,0 / 60,7 %. Für polydisperse Partikelgemische entwickelten Hu und de Larrad [Hu96] ein semiempirisches Modell $\phi_{\max} = 1 - 0,45(d_{\min} / d_{\max})^{0,19}$, das den Zusammenhang zwischen der maximal möglichen Feststoffkonzentration und der Breite der Partikelgrößenverteilung beschreibt. Das Verhältnis zwischen dem kleinsten (d_{\min}) und größten (d_{\max}) Partikeldurchmesser beträgt bei UHPC Feinststoffgemischen rd. $5 \cdot 10^4$. In Anlehnung an das zuvor beschriebene Modell, liegt ϕ_{\max} bei UHPC in der Größenordnung von rd. 90 Vol.-%.

Weitere mathematische Modelle zur Beschreibung der maximal möglichen Feststoffkonzentration von zementgebundenen Partikelgemischen wurden von Schwanda [Schw59, Schw60] sowie de Larrad und Sedran [deL99] entwickelt. Das Modell von Schwanda wurde in Anlehnung an [Res00, Gei09] für die Berechnung der maximal möglichen Feststoffkonzentration für Partikelgemische der eigenen Untersuchungen ausgewählt und wird im Kapitel 5.3 kurz erläutert. De Larrad und Sedran entwickelten aus dem bereits in den 50er Jahren vorgestellten „linearen Packungsdichte Modell für Gesteinsmischungen“ das „Solid Suspension Modell“ (SSM), mit dem sich die rechnerische maximal mögliche Feststoffkonzentration γ_i in Abhängigkeit der dominanten Partikelklasse i für Mischungen unterschiedlicher Partikelgruppen berechnen lässt (Gl. 4-11).

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} \left[1 - \beta_i + b_{ij} \beta_i \left(1 - \frac{1}{\beta_j} \right) \right] y_j - \sum_{j=i+1}^n \left[1 - \frac{a_{ij} \beta_i}{\beta_j} \right] y_j} \quad (4-11)$$

Hierin ist β_i die spezifische maximal mögliche Feststoffkonzentration eines Partikelgemisches, die für jeden Ausgangsstoff versuchstechnisch bestimmt werden muss. Eine Kalibrierung des Modells

erfolgt über die Festlegung der Koeffizienten a_{ij} und b_{ij} . Während sich die spezifische maximal mögliche Feststoffkonzentration von kugelförmigen grobkörnigen Partikeln versuchsstechnisch gut bestimmen lässt, gestaltet sich dies bei feinen Zementen oder Zement-Zusatzstoff-Gemischen als äußerst schwierig. Zur Anwendung kommen oftmals ein Rüttelproctor-Versuch, bei dem das Partikelgemisch in einem Stahlhohlzylinder mit 20 kg Auflast auf einem Rütteltisch so lange verdichtet wird, bis es nicht mehr einsinkt [deL99] sowie der Versuch nach Puntke [Pun02]. Darüber hinaus ist es möglich, die maximal mögliche Feststoffkonzentration von feinen Zementen mit einer Fliterpresse zu bestimmen [Kje06, Low12]. Bei dieser Technik wird das Wasser aus einer Suspension bei hohem Druck ausgepresst und die Verdichtung in Abhängigkeit des aufgetragenen Drucks gemessen. Beachtet werden muss, dass alle Verfahren die gemessene maximal mögliche Feststoffkonzentration wesentlich beeinflussen, da durch unterschiedliche Messtechniken auch unterschiedliche Verdichtungsenergien in die Partikelschüttung eingebracht werden. Zur Beurteilung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ist es daher von wesentlicher Bedeutung das Verfahren und die Art der Verdichtung zu kennen [Gei09].

4.4.3 Ausgewählte Modelle zur Beschreibung von Fließgrenze und Thixotropie

De Larrad [deL99] legt zur Modellierung der Fließgrenze von Betonen ein Bingham-Fluid zugrunde. Danach wird die Fließgrenze τ_0 aufgebaut, indem sich die Feststoffpartikel beim Aufbringen einer Scherbeanspruchung durch interpartikuläre Kontakte verhaken und gegenseitig behindern. Zudem tritt Reibung zwischen den Partikeln auf (Abbildung 4.14). Diese wird hervorgerufen, wenn weniger oder gerade so viel Wasser im Partikelgemisch vorhanden ist, dass die Hohlräume zwischen den Partikeln gefüllt sind. Wird mehr Wasser zugegeben, als zur Füllung der Hohlräume notwendig ist, dann bilden sich Gleitfilme zwischen den Partikeln aus, die ein Fließen des Betons ermöglichen.

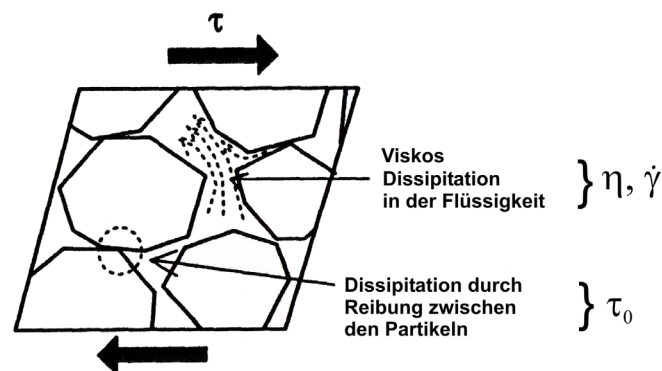


Abbildung 4.14: Beitrag der Feststoffpartikel und des Wassers zum Scherwiderstand von Beton [deL99]

Dieser Zusammenhang lässt sich mit dem Verhältnis von aktueller Feststoffkonzentration ϕ zur maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} ausdrücken. Die Fließgrenze ist somit eine Funktion von: $\tau_0 = f(\phi / \phi_{\max})$. Darauf aufbauend ergibt sich die Fließgrenze für Partikelgemische mit verschiedenen Komponenten n zu: $\tau_0 = f(\phi_1 / \phi_{\max 1}, \phi_2 / \phi_{\max 2}, \dots, \phi_n / \phi_{\max n})$ [Hu96]. Die Fließgrenze erhöht sich somit, wenn die aktuelle Feststoffkonzentration und damit die Anzahl interpartikulärer Kontakte ansteigt. Zudem wird die Fließgrenze von der Oberflächenrauheit, der Partikelform, der Fließmitteladsorption und interpartikulären Kräften gesteuert. Die Gültigkeit der Gleichungen konnten Jepsen et al. [Jes03] in guter Annäherung experimentell nachweisen.

Eines der neueren Modelle zur Berechnung der Fließgrenze kolloidaler polydisperser Partikelsuspensionen beruht auf rheologischen Messungen an Metalloxidsuspensionen mit verschiedenen Partikelgrößenverteilungen, volumetrischen Feststoffkonzentrationen und pH-Werten [Zho99, Zho01]. Das Modell bezieht die interpartikulären Kräfte zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe auf die statistische Verteilung von Partikelpaaren in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung. Detailliert ist das Modell und seine Validierung in [Fla06] beschrieben. Der grundlegende Zusammenhang wird ausgedrückt mit:

$$\tau_0 = \frac{A_H a^*}{d^2 L^2} f_\sigma \frac{\phi^2 (\phi - \phi_{perc})}{\phi_{max} (\phi_{max} - \phi)} \quad (4-12)$$

Der erste Term berücksichtigt den Einfluss anziehender kolloidaler Wechselwirkungen, wobei A_H die stoffspezifische *Hamaker*-Konstante, a^* der mittlerer Partikelradius (Abbildung 4.8), d der mittlere Partikeldurchmesser und f_σ eine eindeutige Funktion der Partikelgrößenverteilung sind. Diese Funktion erfasst die Tatsache, dass die Fließgrenze mit abnehmender adsorbierter Polymerschichtdicke L zunimmt. Der zweite Term berücksichtigt die Anzahl der Partikelkontakte. Hierin beschreibt ϕ die aktuelle Feststoffkonzentration, ϕ_{max} die maximal mögliche Feststoffkonzentration und ϕ_{perc} die Perkolationskonzentration. Diesem Modell liegt zu Grunde, dass die maximal mögliche Feststoffkonzentration als die Partikelkonzentration angenommen wird, bei dem die Fließgrenze divergiert $\phi_{div} \cong \phi_{max}$. Bei reinen Zementsuspensionen ist dieser Ansatz nicht ganz korrekt, da Zementpartikel nach dem Mischen mit Wasser koagulieren können und sich dadurch größere Partikel (Agglomerate) bilden. Das Volumen der entstandenen Agglomerate (Partikel + eingeschlossenes Wasser) ist größer als das Volumen der ursprünglichen Zementpartikel, wodurch die effektive volumetrische Feststoffkonzentration gegenüber der ursprünglichen Feststoffkonzentration steigt. Für diesen Fall wird die kritische Feststoffkonzentration ϕ_{div} bereits bei einer Feststoffkonzentration des Partikelgemisches von $\phi_{div} < \phi$ erreicht [Rou10]. Daher muss berücksichtigt werden, dass das Modell nicht für stark flockulierte Suspensionen mit $\phi_{div} \neq \phi_{max}$ (z. B. Zementsuspensionen ohne Fließmittel) gilt, da in diesem Fall die Strukturbruchwahrscheinlichkeit, auf dem das Modell basiert, nicht länger gültig ist. Der Einfluss der Perkolationskonzentration ϕ_{perc} kann für hohe aktuelle Feststoffkonzentrationen $\phi > 25$ Vol.-%, wie sie in Zementsuspensionen normalerweise vorkommen, vernachlässigt werden [Fla06].

Lowke [Low10a] nutzte Gleichung 4-12 um die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze (Thixotropie) von selbstverdichtenden Mörteln zu modellieren. Dazu wurde ein zusätzlicher Faktor $(1 + \lambda(t))$ in das Modell integriert, welcher die Entwicklung der Bindungsstärke zwischen den Partikeln mit der Zeit beschreibt, Gleichung 4-13.

$$\tau_0(t) = (1 + \lambda(t)) \frac{A_H a^*}{d^2 H^2} f_\sigma \frac{\phi^3}{\phi_{max} (\phi_{max} - \phi)} \quad (4-13)$$

Der zeitabhängige Term $(1 + \lambda(t))$ lässt sich hierbei durch Normierung der statischen Fließgrenze auf die entsprechende dynamische Fließgrenze $(1 + \lambda(t)) = \tau_{0,v} / \tau_{0D}$ direkt aus den rheologischen Messungen ermitteln.

4.4.4 Plastische Viskosität

Eine wichtige Einflussgröße auf die Beweglichkeit der Partikel und die Fließgeschwindigkeit von Suspension stellt die Viskosität dar. Um das Fließverhalten von Suspensionen zu erläutern, wird die Viskosität oftmals für unterschiedlich hohe Scherraten aufgetragen. Dabei fällt auf, dass viele Untersuchungen an Zementsuspensionen mit sehr hohen Scherraten durchgeführt werden [Str95]. Diese simulieren zwar das Fließverhalten von zementbasierten Einpressmörteln, nicht aber das von üblichen Normal- und Hochleistungsbetonen [Art08]. Für geringe Scherraten und sehr geringe aktuelle Feststoffkonzentrationen ϕ kann die Viskosität von Suspensionen mit der *Einstein*-Beziehung ausgedrückt werden (Gl. 4-14).

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (4-14)$$

Die Viskosität der Suspension wird demnach durch die Anzahl der darin enthaltenen Partikel bestimmt. Die Beziehung ist für Feststoffkonzentrationen kleiner 5 Vol.-% (entspricht w/z -Wert > 6) gültig. Ein Fall, der bei Zementsuspensionen jedoch nicht vorkommt. Untersuchungen mit höheren Feststoffkonzentrationen zeigen, dass die plastische Viskosität deutlich von der *Einstein*-Beziehung abweicht und ähnlich wie die Fließgrenze divergiert, wenn eine kritische Feststoffkonzentration ϕ_{div} erreicht wird. Um die plastische Viskosität für diesen Fall zu beschreiben, wurden viele empirische Gleichungen entwickelt. Die bekannteste ist die Gleichung von *Krieger-Dougherty* [Kri59]. Die allgemeine Form der Gleichung ergibt sich zu:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}} \quad (4-15)$$

Die *Krieger-Dougherty* Gleichung beschreibt die Auswirkungen des aktuellen volumetrischen Feststoffgehalts ϕ und der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{max} auf die plastischen Viskosität η . η_0 ist die Viskosität des Lösungsmittels. Die genauen Zusammenhänge für die Beziehung sind noch nicht vollständig aufgeklärt [Rou10]. Bekannt ist, dass mit zunehmender aktueller Feststoffkonzentration die Partikel enger gepackt werden, sich schlechter bewegen können und interpartikuläre Wechselwirkungen zunehmen. Der Abbau von Energie erfolgt zunehmend in stark gescherten Flüssigkeitsfilmen zwischen benachbarten Partikeln. Darüber hinaus trägt Reibung zwischen den Partikeln zum Fließwiderstand bei. Für kugelförmige Partikel wird die intrinsische Viskosität $[\eta]$ der dispergierenden Phase oftmals mit 2,5 angenommen. Untersuchungen zeigen, dass bei kugelförmigen Partikeln für den Ausdruck $[\eta]\phi_{max}$ der Wert 2 zugrunde gelegt werden kann [Ova06]. Die Form der Partikel hat ebenfalls einen Einfluss auf die plastische Viskosität [Gei09]. Daher wird von einigen Autoren für nicht kugelförmige Partikel ein Ausdruck von $[\eta]\phi_{max} > 2$ vorgeschlagen. Viele Untersuchungen zeigen, dass der Ausdruck $[\eta]\phi_{max}$ für Zementpartikel sogar rd. 4 beträgt, was durch die ungleichmäßige Form der Partikel hervorgerufen wird.

Eine wesentliche Veränderung im Fließverhalten tritt ein, wenn die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ die kritische Feststoffkonzentration ϕ_{div} erreicht (bei Annahme einer nicht flockulierten Suspension $\phi_{div} \cong \phi_{max}$). Für die ϕ_{div} werden in der Literatur unterschiedliche Werte angegeben. Mansoutre et al. [Man99] untersuchten die plastische Viskosität von C_3S -Leimen mit einem parallelen Plattenrheometer bei einer Scherrate von 100 s^{-1} . Unter der Anwendung von Gleichung 4-14 betrug ϕ_{div} lediglich 0,45, was verglichen mit der im Packungsdichteversuch bestimmten maximal

möglichen Feststoffkonzentrationen ϕ_{\max} sehr gering ist [Rou10]. Dies lässt vermuten, dass die Suspension während der rheologischen Messung trotz der hohen Scherrate stark flockulierte, da kein Fließmittel eingesetzt wurde [Rou10]. Ähnlich Untersuchungen führten Struble und Sun [Str95] an vollständig dispergierten Zementleimen durch. Die ϕ_{div} lag in Abhängigkeit des Zementes und der Scherrate, bei der die plastische Viskosität bestimmt wurde, zwischen 0,64 und 0,80. Hier konnte eine gute Übereinstimmung zwischen der aus Gleichung 4-14 extrapolierten kritischen Feststoffkonzentration ϕ_{div} und der im Packungsdichteversuch ermittelten maximalen möglichen Feststoffkonzentration festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die plastische Viskosität maßgeblich von der Flockulation während der Messung beeinflusst werden kann.

Besonders bei UHPC werden neben Zementpartikeln auch große Mengen an Zusatzstoffen eingesetzt. Der Austausch von Zement durch feine Zusatzstoffe (z. B. Kalksteinmehl) kann die plastische Viskosität bei konstanter Feststoffkonzentration deutlich senken, soweit sich dadurch die Partikelabstufung verbessert und die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} erhöht (und damit auch ϕ_{div}). Mit zunehmender Feinheit und Sphärizität der Zusatzstoffe nehmen der Fließwiderstand und die plastische Viskosität ab [Ste11]. Bei sehr feinen Zusatzstoffen, wie z. B. Silicastauben, können jedoch interpartikuläre Kräfte über Kontaktwechselwirkungen überwiegen [Str95, Neh98, Fer01a]. Aufgrund ihrer Feinheit (mittlere Partikeldurchmesser: 0,1 - 0,2 μm) erhöhen Silicastaube die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} , wodurch die Viskosität theoretisch abnehmen müsste. Dieser Effekt kann aber durch den Anstieg von anziehenden interpartikulären Kräften aufgehoben werden, welche zur Flockulation führen. Auch kann eine Änderung der Mikrostruktur infolge Zementhydratation die kritische Feststoffkonzentration ϕ_{div} verringern, wodurch plastische Viskosität und Fließgrenze zunehmen [Tat83].

Die plastische Viskosität von nicht flockulierten Suspensionen lässt sich wie beschrieben über das Verhältnis von aktuellen Feststoffkonzentration und maximal möglicher Feststoffkonzentration berechnen. Dieser Ansatz wird in einer Reihe empirischer Modelle aufgegriffen. Die darin enthaltenen Konstanten sind Materialparameter (z. B. für die Partikelform), die sich maßgeblich auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration auswirken. Zwei ausgewählte Modelle werden nachfolgend gezeigt. Für konzentrierte polydisperse Suspensionen entwickelten Chong et al. [Cho71] folgendes Modell:

$$\eta = \left(1 + 0,75 \frac{\phi / \phi_{\max}}{(1 - \phi / \phi_{\max})} \right)^2 \quad (4-16)$$

Eine für Flugaschesuspensionen erweiterte Form des Modells geben Bournonville und Nzihou [Bou02]. Die in dem Modell enthaltenen Konstanten (B , E und N) wurden für zwei untersuchte Flugaschesuspensionen angepasst.

$$\eta = \left(1 + \frac{B}{\gamma^E} \frac{\phi / \phi_{\max}}{(1 - \phi / \phi_{\max})} \right)^N \quad (4-17)$$

Den Einfluss von feinen Zusatzstoffen, speziell von deren Partikelform auf die plastische Viskosität von Zusatzstoffsuspensionen untersuchte Geisenhanslücke [Gei09]. Anhand der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform berechnete er die maximal mögliche Feststoffkonzentration sowie eine so genannte viskositätsrelevante Oberfläche und stellte diese der plastischen Viskosität ge-

genüber. Darauf aufbauend wurde ein mathematischer Zusammenhang entwickelt, der es erlaubt, aus den Stoffkennwerten Partikelgrößenverteilung und Partikelform eine Feinststoffoberfläche zu berechnen, aus der sich die plastische Viskosität ableiten lässt.

4.5 Fließmittel für UHPC

4.5.1 Molekül- und Lösungsstrukturen von Polycarboxylat-Fließmitteln

Zur Verflüssigung werden Hochleistungsbetonen meist Fließmittelpolymere zugegeben. Diese unterteilen sich in die Gruppen der Polykondensate und Polycarboxylate. Unter den Polykondensaten haben β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate (NFS) und Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harze (MFS) die größte industrielle Bedeutung. Diesen Fließmitteln liegt ein elektrostatischer Wirkmechanismus zugrunde. Zur Verflüssigung von UHPC ist ihre Effektivität jedoch zu gering. Hier kommen ausschließlich Polycarboxylate (PCE) zum Einsatz, die sich durch eine sehr breite Strukturvielfalt auszeichnen. Bewährt haben sich Polymere, die eine kurze Hauptkettenlänge (rd. 2 bis 10 nm) und mittlere Seitenkettenlänge (rd. 34 bis 45 Ethylenoxid-Einheiten (EO-Einheiten)) besitzen [Gru10, Schr10]. PCE werden z. B. durch radikalische Copolymerisation hergestellt [Sac09]. Sie bestehen aus einer Hauptkette, an die nicht-ionische, hydrophile Seitenketten gebunden sind (Abbildung 4.15).

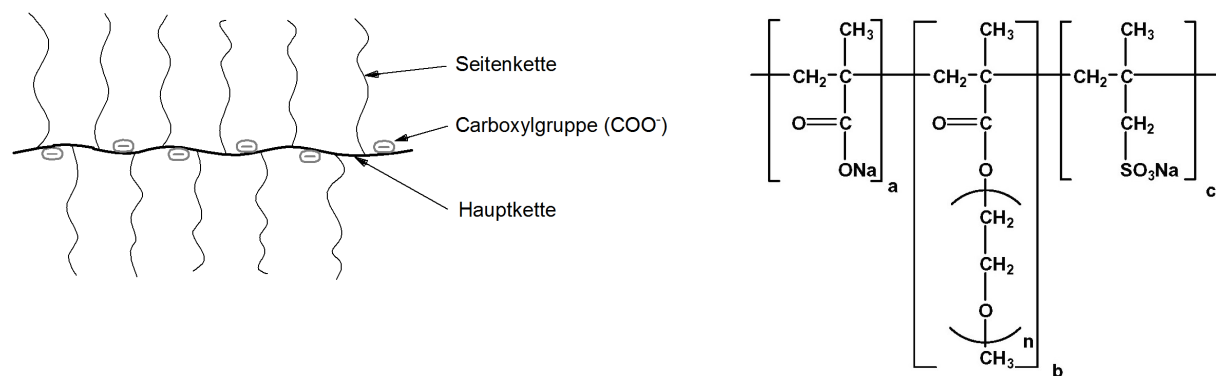


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Molekülstruktur eines Polycarboxylat Fließmittels (links) und chemische Struktur eines Polycarboxylat Fließmittels auf Basis von Methacrylsäure-MPEG-Metacrylat Ester-Copolymer, hier mit Methylsulfonsäure als Kettenregler [Sac09, Gru10] (rechts)

In der Hauptkette befinden sich zahlreiche Carboxylgruppen, die bei alkalischen pH-Werten deprotoniert sind, woraus sich die anionische Ladung ergibt. Für die radikalische Copolymerisation können verschiedene Monomere eingesetzt werden, wobei ein Monomer die Carboxylankergruppe und das zweite Monomer die Seitenkette trägt. Als Monomere mit Carboxylgruppen (COO⁻-Gruppen) werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäure verwendet. Die Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette erfolgt je nach Fließmittelgeneration mit Ester-, Ether-, Imid- und Amidbindung. Die Molekülstruktur bestimmt die Effektivität des PCE. Zu den für die Dispergierwirkung wichtigen strukturellen Einflussgrößen zählen die anionische Ladungsmenge, die Seitenkettenlänge, die Hauptkettenlänge und die Seitenkettendichte des PCE.

Allen Polymeren für Zementsuspensionen liegt ein adsorptiver Wirkmechanismus zugrunde. Damit Polymere auf Partikeloberflächen adsorbieren können, müssen sie sich zunächst in der Porenlösung des Bindemittels lösen. Die Lösungsstruktur der schwach anionischen Polyelektrolyte ist vom pH-Wert und der Ionenstärke der Porenlösung abhängig. Zusätzlich sind spezifische Wech-

selwirkungen von Calcium- (Calciumkomplexierung [Ric89]) und Sulfationen (sog. Aussalzen, in der Betontechnologie jedoch nicht von Bedeutung [Gru10]) mit den funktionellen Gruppen des Polymers möglich. Mit zunehmendem pH-Wert steigt die Anzahl der deprotonierten COO^- -Gruppen in der Hauptkette, wodurch die anionische Ladungsmenge des Polymers zunächst steigt. Allerdings wechselwirken bei hohen pH-Werten die COO^- -Gruppen der Hauptkette mit Gegenionen, insbesondere Ca^{2+} -Ionen, wodurch die anionische Ladungsmenge im stark alkalischen Milieu ($\text{pH} > 10$) wieder abnimmt [Hol02]. Auch tritt mit zunehmendem pH-Wert eine Veränderung der Lösungsstruktur auf, deren Größe sich mit dem hydrodynamischen Radius R_h abbilden lässt. Bei pH-Werten $< 4,5$ wechselwirken die Carboxylgruppen der Hauptkette von Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymeren mit den Ethersauerstoffatomen in den Seitenketten, wodurch sich das Polymer stark verknäult [Hol02]. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes werden die Carboxylgruppen in der Hauptkette zunehmend deprotoniert, was einen Anstieg des hydrodynamischen Radius zur Folge hat. Durch die elektrostatische Abstoßung der Carboxylgruppen liegt das Polymer jetzt gestreckt in der Porenlösung vor. Bei einer Steigerung des pH-Wertes auf über 10 führt die bereits beschriebene Wechselwirkung der COO^- -Gruppen mit Gegenionen zu einer erneuten Verknäulung des Polymers und einer damit verbundenen Abnahme des hydrodynamischen Radius.

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Lösungsstruktur resultiert aus der *Coulomb*-Wechselwirkung von Kationen (z. B. Na^+ oder K^+) mit anionischen COO^- -Gruppen des Polymers. Das anionische Polymer ist hierdurch von einer Gruppe von Gegenionen umgeben. Mit zunehmender Ionenstärke der Porenlösung steigt die Anzahl der Gegenionen um das Polymer, wodurch die Ladung der anionischen COO^- -Gruppen verstärkt durch Kationen elektrostatisch abgeschirmt wird. Folglich sinkt die anionische Ladungsmenge, was eine Verknäulung des Polymers zur Folge hat. In hochkonzentrierten UHPC-Suspensionen ist sowohl der pH-Wert als auch die Ionenstärke sehr hoch (vgl. Abbildung 7.2). Mit einer Verknäulung der Polymere in der Porenlösung ist somit zu rechnen.

Der Zusammenhang zwischen Molekül- und Lösungsstruktur lässt sich mit dem Modell von Gay [Gay01] beschreiben. Das Modell wurde eigentlich für nichtionische Kammpolymere entwickelt. Da jedoch die anionische Ladung von Polycarboxylaten in der Zementporenlösung aufgrund von Gegenionen stark abgeschwächt ist, können Polycarboxylate in der Porenlösung als nahezu nichtionische Kammpolymere betrachtet werden. Aus diesem Grund darf das Modell näherungsweise auf sie übertragen werden [Man93]. Die Polymere lassen sich anhand ihrer Hauptkettenlänge M , Seitenkettenlänge S und Seitenkettendichte N fünf unterschiedlichen Lösungsregimen zuordnen (Abbildung 4.16):

- *DC*: „decorated chain“, Bürstenpolymer mit langer Hauptkette und geringer Seitenkettendichte
- *FBW*: „flexible backbone worm“, wurmförmiges Polymer mit flexibler Hauptkette
- *SBW*: „stretched backbone worm“, wurmförmiges Polymer mit gestreckter Hauptkette
- *SBS*: „stretched backbone star“, sternförmiges Polymer mit gestreckter Hauptkette
- *FBS*: „flexible backbone star“, sternförmiges Polymer mit flexibler Hauptkette

M beschreibt dabei die Anzahl der Segmente pro Hauptkette und entspricht in der Regel der Anzahl der Seitenketten pro Polymer. S steht für die Anzahl der sich wiederholenden Ethylenoxid-Einheiten pro Seitenketten n_{EO} und N ist die Anzahl der Monomere pro Segment. In Abbildung 4.16 sind entlang der Hauptkette der Polymere kugelförmige Segmente (sog. „blobs“) angeordnet,

in denen sich Seitenketten befinden. Mit zunehmender Seitenkettenlänge und -dichte vergrößert sich der Radius eines „blobs“, wodurch sich diese annähern. Sternpolymere bestehen aus nur einem „blob“. Dieser unterteilt sich in einen inneren Bereich mit dem Radius R_c , in dem sich die Hauptkette und dicht gepackte Seitenketten befinden sowie einen äußeren Bereich mit weniger dicht gepackten Seitenketten. Der Übergang von einem Stern- zu einem Wurmpolymer erfolgt, wenn die Seitenkettenlänge geringer als der Radius R_c wird.

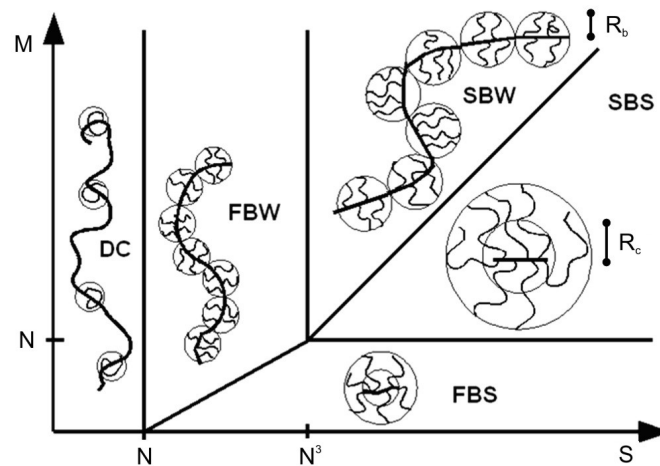


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Molekülstruktur und Lösungsstruktur von Kammpolymeren nach Gay [Gay01]

4.5.2 Adsorption von Polymeren auf geladenen Partikeloberflächen

Das Adsorptionsverhalten eines Polymers wird maßgeblich durch seine Lösungsstruktur bestimmt. Entscheidende Faktoren für die Adsorption in Zementsuspensionen sind die anionische Ladungsmenge, die durch die Art und Anzahl der anionischen Gruppen entlang der Hauptkette bestimmt wird, die molare Masse des Polymers, die Ionenstärke und die Feststoffkonzentration der Suspension. PCE adsorbieren mit ihren anionisch geladenen Carboxylgruppen auf entgegengesetzt geladenen Partikeloberflächen und umgeben diese mit einer Polymerhülle. Die Ladung der Partikeloberfläche wird dabei kaum verändert, da PCE im Vergleich zu Polykondensaten nur eine geringe Ladungsmenge besitzen und diese zusätzlich durch die hohe Ionenstärke der Zementleimporenlösung abgeschwächt wird [Sac09]. So liegt das Zeta-Potential von Zementsuspensionen bei der Zugabe von PCE nahe dem isoelektrischen Punkt [Sac09]. Grundsätzlich gilt, je höher die anionische Ladungsmenge eines Polymers ist, desto schneller und stabiler ist seine Adsorption.

Neben der anionischen Ladungsmenge ist der Einfluss der Lösungsstruktur auf die adsorbierte Menge von Bedeutung. Mit zunehmender Seitenkettenlänge und -dichte des Polymers nehmen die adsorbierte Menge und die Dicke der adsorbierten Polymerschicht zu. Grund ist, dass mit zunehmender Hauptkettenlänge der Anteil an inter- und intramolekularer elektrostatischer Abstoßung der Polymere auf der Partikeloberfläche steigt. Hierdurch vergrößert sich der Anteil an „loop“- und „tail“-Adsorptionsmodi (vgl. Kapitel 4.3.2.4). Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht nimmt zu, während ihre Dichte geringer wird [Hoo96]. Auch die Oberflächenladung der Partikel beeinflusst die Adsorption. Üblicherweise nimmt mit zunehmender Oberflächenladung die elektrostatische Anziehung zwischen dem Polymer und der Oberfläche zu [Cla05]. Hierdurch steigt der Anteil an „train“-Adsorptionen. Die Dicke der Polymerschicht nimmt ab.

Die adsorbierte Menge an Polymer als Funktion der Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet (Abbildung 4.17 (links)). Bei der Adsorption von Polymeren an Partikel-Flüssigkeitsgrenzflächen tritt häufig eine Adsorptionsisotherme nach *Langmuir* auf [Kje06, Hou08, Sac09]. Danach verläuft bei geringer Menge an zugegebenem Polymer, die adsorbierte Menge (Γ) proportional zur Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung (C_{eq}). Bei höherer zugegebener Polymermenge nähert sich die Kurve asymptotisch einem Grenzwert an. Beim Erreichen des Grenzwertes, wird von einer vollständigen Bedeckung der Partikeloberflächen mit Polymer ausgegangen (Sättigungsadsorption Γ_{max}) [Hou08].

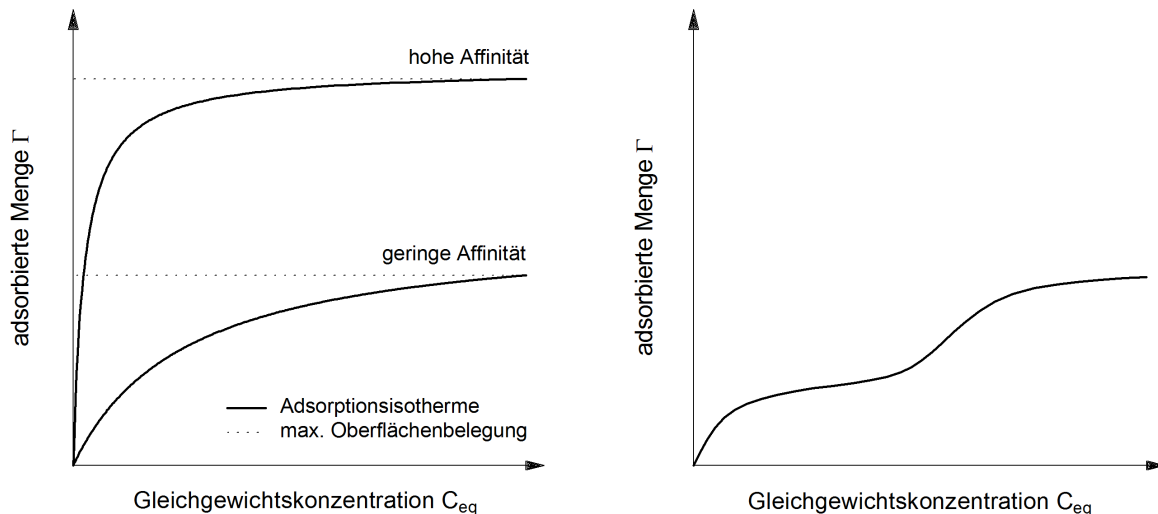


Abbildung 4.17: Prinzipieller Verlauf der Adsorptionsisotherme von Polymeren an Festkörperoberflächen und Bildung des Sättigungsbereichs nach *Langmuir* im Fall einer hohen und geringen Affinität des Polymers (links). Plateaubildung (rechts)

Je nach Affinität des Polymers zur Partikeloberfläche, kann die anfängliche Steigung der Kurve mehr oder weniger ausgeprägt sein. Generell nimmt die Steigung mit zunehmender Affinität des Polymers zur Partikeloberfläche zu. Besonders kleine und stark negativ geladene Polymere (vorwiegend Polykondensate) adsorbieren nach der Zugabe innerhalb kurzer Zeit in hoher Menge auf den positiv geladenen Partikeloberflächen. Dabei nimmt die Adsorption mit steigender anionischer Ladungsmenge und abnehmender Polymergröße zu. Die mathematische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts ist in folgender Weise möglich:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} \cdot C_{eq}}{\frac{K_A}{K_D} + C_{eq}} \quad (4-18)$$

Hierin beschreiben Γ die adsorbierte Menge, C_{eq} die Gleichgewichtskonzentration, Γ_{max} die maximale Oberflächenbelegung, K_A die Gleichgewichtskonstante der Adsorption und K_D die Gleichgewichtskonstante der Desorption.

Wie Abbildung 4.17 (rechts) zeigt, können unter Umständen im Isothermenverlauf auch ein oder zwei Plateaus beobachtet werden. Das Auftreten verschiedener Plateaugebiete ist ein Hinweis auf einen differenzierten, stufenweisen Adsorptionsmechanismus. In dem ersten Plateaugebiet liegen die Polymere in der Adsorptionsschicht flach auf der Festkörperoberfläche. Die Adsorption wird von elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungskräften zwischen dem Polymer und der

Festkörperoberfläche bestimmt. Nach Dörfler [Dör02] wird der nachfolgende Anstieg mit einer Aufrichtung der Seitenketten des Polymers erklärt. Der Platzbedarf des einzelnen Polymers nimmt hierdurch ab. Weitere Polymere sind nun in der Lage zu adsorbieren. Die Kurve strebt dann einem Sättigungswert zu. Hirsch [Hir05] stellte eine Plateaubildung bei der Adsorption von PCE auf Zementoberflächen fest. Desweiteren fand er, dass bei sehr hoher Dosierung bei einigen PCE eine Mehrschichtenadsorption möglich ist.

4.5.3 Zeitlicher Verlauf der Polymeradsorption

Bei bestimmten Prozessen, wie z. B. dem Mischen ist auch der zeitliche Verlauf der Polymeradsorption von Bedeutung. Die bei der Adsorption von Polymeren an Partikel-Flüssigkeitsgrenzflächen ablaufenden Schritte sind in Abbildung 4.18 illustriert. Zunächst erfolgt der Transport des Polymers durch Diffusion und Konvektion von der Porenlösung zur Partikeloberfläche, an der sich das Polymer anlagert. Dem folgt ein Reorganisationsprozess, bei dem sich das Polymer auf der Oberfläche ausrichtet. Während des Ablaufs der einzelnen Teilprozesse wird die Adsorption kinetisch kontrolliert. Maßgebend für die kinetische Kontrolle ist jeweils der am langsamsten ablaufende Prozess. Ist der Transport der Polymere zur Oberfläche langsamer als die Anlagerung auf der Oberfläche, dann ist die Adsorption transportlimitiert. Ist sie hingegen schneller, dann wird die Adsorption durch die Kinetik des Anlagerungsprozesses gesteuert. Welcher der beiden Prozesse langsamer abläuft hängt von der Größe des Polymers, der Oberflächenbelegung der Partikel sowie der Ionenstärke und Viskosität der Porenlösung ab. Nach Abschluss von jedem Teilprozess stellt sich ein thermodynamisches Adsorptionsgleichgewicht ein [Nyl06].

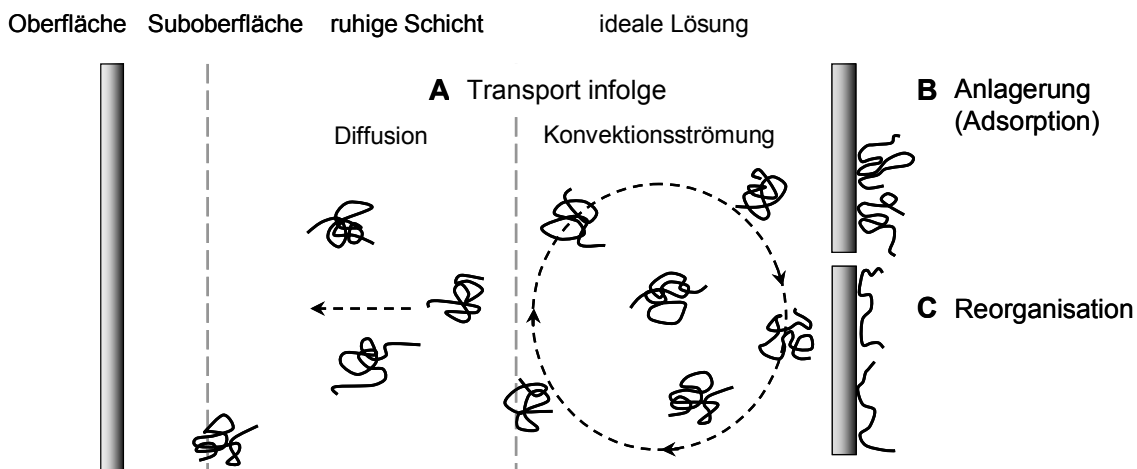


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Vorgänge während des Adsorptionsprozesses von Polyelektrolyten auf einer Oberfläche: (A) Transport zur Oberfläche, (B) Anlagerung an die Oberfläche und (C) Reorganisation nach [Nyl06]

Der Zusammenhang zwischen der Größe eines Polymers und seinem Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten D , der die Adsorption des Polymers zur Partikeloberfläche kontrolliert, lässt sich durch die bekannte *Stokes-Einstein*-Gleichung ausdrücken:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (4-19)$$

Hierin beschreibt η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und R_h den hydrodynamischen Radius des Polymers (Abbildung 4.19). Mit zunehmendem hydrodynamischen Radius, nimmt der Diffusionskoeffizient ab. Folglich verringert sich die Diffusionsrate des Polymers zur Partikeloberfläche. Dies bedeutet, dass mit steigendem hydrodynamischen Radius des Polymers die Adsorption in zunehmendem Maße transportlimitiert wird [Fli98]. Beim Mischen ist davon auszugehen, dass die Diffusion aufgrund von Bewegungs- und Verwirbelungsprozessen in den Hintergrund tritt. Hinzu kommt der Einfluss der Oberflächenbelegung. Bei geringer Oberflächenbelegung adsorbieren die ankommenden Polymere unmittelbar auf den zahlreich zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätzen. Steigt die Oberflächenbelegung, dann nehmen die sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den ankommenden und bereits adsorbierten Polymeren zu. Die Adsorption wird folglich verlangsamt. Die Adsorption wird folglich verlangsamt. Die Adsorption wird nun von dem Anlagerungsprozess auf der Oberfläche bestimmt [Hoo96]. Bei hoher Ionenstärke der Porenlösung, wie sie in Zementsuspensionen vorliegt, ist die Affinität des Polymers zur Oberfläche aufgrund der abgeschwächten elektrostatischen Wechselwirkung eher gering. Daher ist davon auszugehen, dass die Adsorption von Polymeren durch eine kompetitive Adsorption von gleichgeladenen Ionen (z. B. SO_4^{2-} -Ionen) verlangsamt werden [Hoo96].

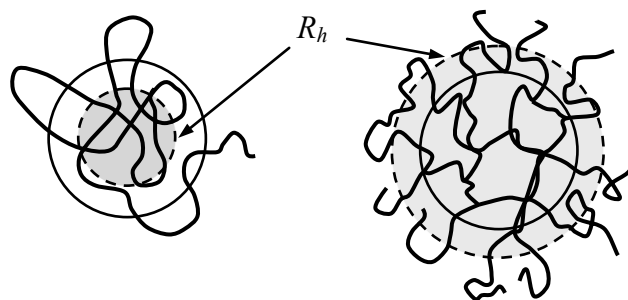


Abbildung 4.19: Hydrodynamischer Radius R_h eines lockeren (links) und kompakten (rechts) Polymerknäuels [Arn96]

Der Reorganisationsprozess von adsorbierten Polymeren ist der Regel der am langsamsten ablaufende Prozess. Die Geschwindigkeit hängt maßgeblich von der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der Partikeloberfläche ab. Je stärker die Wechselwirkung ist, desto stabiler sind die beim Anlagerungsprozess entstandenen Bindungen und umso langsamer verläuft der Reorganisationsprozess bis zum Gleichgewichtszustand [Hoo96, Stu97]. Gleichzeitig wird durch eine starke Wechselwirkung ein Hindernis für weitere ankommende Polymere aufgebaut. Erst durch den langsam fortschreitenden Reorganisationsprozess werden freie Adsorptionsplätze geschaffen, auf denen weitere Polymere adsorbieren können [Nyl06].

4.5.4 Wirkungsdauer adsorbierter Fließmittelpolymere

Zum grundlegenden Verständnis des Adsorptionsverhaltens von Polymeren wurde dieses häufig an Modellsuspensionen wie Magnesium [Fla99, Hou08], Kalksteinmehl [Sac09] oder Silicastaub [] bei $\text{pH} \approx 12$ untersucht. Diese Untersuchungen sind wichtig, aber noch nicht ausreichend, um das komplexe Verhalten und die Wirkungsdauer von Polymeren in Zementsuspensionen oder hochkonzentrierten UHPC-Suspensionen vollständig zu verstehen. In Zementsuspensionen verlieren Fließmittelpolymere durch die anfängliche Hydratation des Zements (vgl. Kapitel 4.3.1) ihre Wir-

kung, weil die für die Wirksamkeit entscheidenden Seitenketten durch die Hydratphasen „überwachsen“ werden [Pla07]. Dieser Verbrauch an Fließmittel wird von Flatt [Fla01] damit erklärt, dass die Fließmittel in die Hydratphasen des Zementes fest eingebaut werden (sog. Interkalation) und somit nicht weiter verflüssigend wirken. Die Wirkungsänderung hängt dabei maßgeblich von der Reaktivität des verwendeten Zementes und der Fließmittelstruktur ab. So zeigen viele Untersuchungen [Chi85, Chi86, Uch95, Aia03], dass sich bei einer verzögerten Zugabe von Polymeren (vorwiegend NFS, MFS) ein Optimum hinsichtlich der Ausgangskonsistenz einstellt und dass der optimale Zugabezeitpunkt gut mit dem Beginn der Ruhephase der Hydratation des jeweiligen Zements korreliert. Der Zusammenhang zwischen dem Zugabezeitpunkt von Polymer und der ersten Zementreaktion ist schematisch in Abbildung 4.20 abgebildet.

Jiang et al. [Jia99] zeigten, dass besonders Zemente mit geringem Alkaligehalt eine schlechtere Fließfähigkeit und einen höheren Polymerverbrauch aufweisen. Wird diesen Zementen Na_2SO_4 zugegeben, dann verbessert sich ihre Fließfähigkeit deutlich. Der notwendige Gehalt an Polymer ist somit maßgeblich von der Zementart und dessen chemischer und mineralogischer Zusammensetzung abhängig. Zemente mit hoher Reaktivität benötigen aufgrund der Überwachung mehr Fließmittelpolymer, um die Oberfläche zu belegen und um eine optimale Dispersion der Partikel zu erreichen [Fla01].

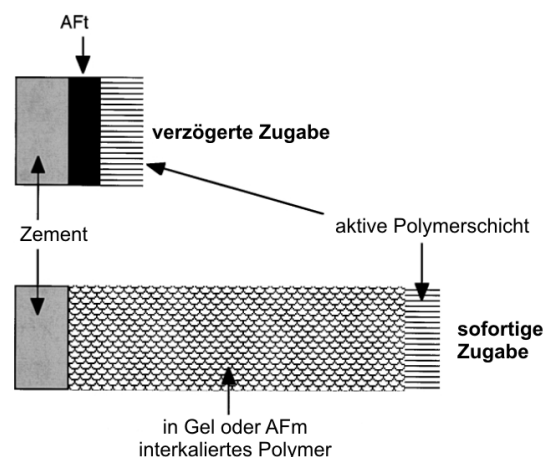


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Zugabezeitpunkt, der Zementreaktion und der Polymerinterkalation für NSF Polymere. Im Fall der sofortigen Zugabe wird ein Großteil des Polymers unwiderruflich interkaliert [Fla99, Fla01].

Wird mehr Polymer zugegeben als zur Verflüssigung erforderlich ist, dann ist trotz Überwachung theoretisch noch genügend Polymer vorhanden, um einen sterisch abstoßenden Polymerfilm auf den Partikeloberflächen zu bilden. Im Fall von Polymeren, die für eine Überwachung besonders anfällig sind wie SNF, tritt dies allerdings nur ein, wenn die Bildung erster Hydratationsphasen rechtzeitig zum Stillstand kommt (Beginn der Ruhephase). Unempfindlicher für eine Überwachung sind PCE, da ihre Seitenketten vermutlich auch während der Bildung von ersten Hydratationsphasen von der Partikeloberfläche abstehen. Jedoch kann in diesem Zustand ein Teil der Seitenketten in die frühen Calciumaluminatschichten ($[\text{Ca}_2\text{Al}[\text{OH}]_6]^+$) chemisch eingebaut werden und für die Dispergierung verloren gehen. In Abhängigkeit der Molekülgröße kann der chemische Einbau zu einer enormen Schichtaufweitung der $[\text{Ca}_2\text{Al}[\text{OH}]_6]^+$ -Hauptschicht führen [Pla07].

Anhand der beschriebenen Zusammenhänge lässt sich die einer Zementsuspension zugegebene Polymermenge in drei Anteile aufteilen. Der erste Teil des Polymers absorbiert, indem er in die anfänglichen Zementhydratphasen chemisch eingebaut wird. Der zweite Teil des Polymers adsorbiert, wird nicht interkaliert und ist hauptverantwortlich für die Dispersion der Partikel. Der dritte Teil ist nicht adsorbiert und verbleibt in der Porenlösung. Besonders sein Beitrag zur Partikeldispersion ist bisher noch nicht vollständig geklärt [Lew00, Fla01].

4.6 Zusammenfassung

Im Kapitel 4 wurde der Stand der Kenntnis zu den rheologischen Eigenschaften von Zement- und Zement-Zusatzstoffsuspensionen erläutert. Es wurde gezeigt, dass die rheologischen Eigenschaften wie das Fließverhalten und die Verarbeitungseigenschaften hochkonzentrierter Suspensionen eine Funktion interpartikulärer Wechselwirkungen und der Mikrostruktur sind. Für die Entstehung und Größe einer Fließgrenze sind die Stärke von kolloidalen Wechselwirkungen sowie die Anzahl der Partikelkontakte entscheidend. Bei den kolloidalen Wechselwirkungen handelt es sich im Wesentlichen um eine Überlagerung der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen und anziehenden van der Waals Kräfte, sowie abstoßende sterische Effekte, resultierend aus den an der Partikel-Flüssigkeitsgrenzfläche adsorbierten Polymeren.

Nähern sich zwei geladene Partikel in einer Suspension, dann überlappen sich ihre elektrochemischen Doppelschichten woraus eine **elektrostatisch abstoßende Wechselwirkungsenergie** V_R resultiert. Maßgebend für die elektrostatische Abstoßung ist das Oberflächenpotential der Partikel, das aus unterschiedlichen Energiedichten im Partikel und in der Porenlösung resultiert. Da das Oberflächenpotential nicht direkt messbar ist, setzten einige Autoren das Oberflächen- mit dem Zeta-Potential gleich. Das Zeta-Potential liegt aber etwas weiter als das Oberflächenpotential von der Oberfläche entfernt, wodurch die V_R bei dieser Annahme unterschätzt wird. Bei geringem Betrag des Zeta-Potentials ist diese Näherung aber gültig. Die Reichweite von V_R ist auf die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht $1/\kappa$ beschränkt. Die Dicke ist maßgeblich von der Ionenkonzentration in der Porenlösung abhängig. Diese wird wiederum durch die chemische Zusammensetzung und Löslichkeit des Zements beeinflusst. In normalen Zementsuspensionen mit hoher Ionenkonzentration ist die elektrochemische Doppelschicht stark komprimiert und beträgt zwischen rd. 0,6 und rd. 1 nm.

Nähern sich zwei Partikel in einer Suspension und wird dabei ein kritischer Abstand von 1 bis 10 nm unterschritten, dann werden die abstoßenden elektrostatischen Kräfte stark durch **anziehenden van der Waals Kräfte** V_A überlagert. Wird dabei ein Minimum in der Gesamt-Wechselwirkungskurve V_{min} , welches die maximale Anziehung von Partikel im direkten Kontakt beschreibt, von $-5k_B T$ unterschritten, kommt es zur Flockulation einzelner Partikel und zur Bildung von Partikelnetzwerken (Partikelnetzwerk + eingeschlossenes Wasser). Dies führt in reinen Zementsuspensionen zur Ausbildung einer Mikrostruktur und schließlich zu einer Fließgrenze.

Bei Anwesenheit von Polycarboxylat Fließmitteln (PCE) in einer Suspension, adsorbieren die Polymere mit den anionischen geladenen Carboxylgruppen in der Hauptkette auf Partikeloberflächen und umgeben sie mit einer Polymerhülle. Osmotische und entropische Effekte der ungeladenen Seitenketten sorgen dafür, dass die Partikel weit genug auf Abstand gehalten werden. Die dabei auftretende **abstoßende** Wechselwirkung wird als **sterische Wechselwirkungsenergie** V_S bezeichnet. Sie überdeckt innerhalb der Polymerschicht die abstoßende elektrostatische Wechselwirkungsenergie und die anziehende van der Waals Kraft vollkommen. Die Polymerschichtdicke stellt demnach die entscheidende Größe für die Wechselwirkung zwischen Partikeln dar.

Die Polymerschichtdicke ist maßgeblich von der Adsorptionskonfiguration der Polymere auf der Partikeloberfläche abhängig. Polymere können im „train“- , „loop“- und „tail“- Adsorptionsmodi adsorbieren. Entscheidend für die Adsorptionskonfiguration sind die anionische Ladungsmenge der Carboxylgruppen in der Hauptkette, die molare Masse des Polymers, die Ionenstärke und die Feststoffkonzentration der Suspension. Je geringer die Polymerschichtdicke ausgebildet ist, desto stärker können sich die Partikel annähern, was zu einer überproportionalen Zunahme der anziehenden Kräfte und folglich zu einem Anstieg der Fließgrenze führt.

In Suspensionen treten ab einer Perkolkationskonzentration ϕ_{perc} von rd. 20 bis 40 Vol.-% neben kolloidalen Wechselwirkungen auch direkte Kontakte zwischen Partikeln, sogenannte **Kontaktwechselwirkungen** auf, wodurch sich ein Partikelnetzwerk mit direkten Partikelkontakten bildet. Das Netzwerk ist in der Lage Normalkräfte und direkte Kontaktkräfte aufzunehmen. Für die Fließgrenze hochkonzentrierter Suspension ist somit neben der Stärke der Verbindung zwischen den Partikeln auch die Anzahl der Partikelkontakte von Bedeutung. Die Anzahl ist proportional zur Partikelkonzentration und lässt sich durch das Verhältnis von aktueller Feststoffkonzentration ϕ zur maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{max} beschreiben.

Eine wichtige Einflussgröße auf die Beweglichkeit der Partikel und die Fließgeschwindigkeit von Suspension stellt die plastische Viskosität dar. Bei hoher Scherbelastung sind die kolloidalen Wechselwirkungen meist zu gering, so dass die plastische Viskosität von Feinststoffsuspensionen maßgeblich von den Kontakten der Partikel während des Fließens abhängig ist. Die plastische Viskosität von Beton lässt sich als Funktion der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ und der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{max} darstellen. Demnach kommt es zu einem wesentlichen Anstieg der plastischen Viskosität, wenn sich ϕ und ϕ_{max} annähern. Der Einfluss von interpartikulären Wechselwirkungen auf die plastische Viskosität, hervorgerufen durch sehr feine Zusatzstoffe wie z. B. Silicastaub, ist bisher weitgehend ungeklärt. Ebenso unbekannt ist die plastische Viskosität von Betonen mit extrem hohen aktuellen Feststoffgehalten, wie sie im UHPC vorkommen. Die meisten der dargestellten Erkenntnisse wurden an inerten Zusatzstoff- oder Zementsuspensionen mit hohen volumetrischen Wasser/Feinststoff-Verhältnissen gewonnen. Diese Untersuchungen sind wichtig, aber nicht ausreichend um das komplexe Fließverhalten von hochkonzentrierten UHPC-Suspensionen vollständig zu verstehen. So fehlen bisher systematische rheologische Untersuchungen am Gesamtsystem UHPC. Diese Lücke soll die vorliegende Arbeit schließen.

5 Ausgangsstoffe und experimentelle Untersuchungen

5.1 Einführung

Die im Rahmen der Arbeit untersuchten ultrahochfesten Betone setzten sich aus den sechs Komponenten Zement, Silicastaub, Gesteinsmehl, Wasser, Fließmittel und Quarzsand zusammen. Vereinzelt wurde auch Basaltsplitt zugegeben. In diesem Kapitel werden zunächst die einzelnen Ausgangsstoffe sowie deren Charakterisierung und Eigenschaften dargestellt. Anschließend wird das verwendete Modell zur Berechnung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} von UHPC kurz erläutert. Dem folgt die Beschreibung der Betonzusammensetzungen, die sowohl zur Untersuchung der Mischzeit als auch des rheologischen Verhaltens von UHPC verwendet werden. Zum Abschluss werden die angewendeten Untersuchungsmethoden zur Klassifizierung von Mischzeit, rheologischen Eigenschaften und interpartikulären Wechselwirkungen dargestellt.

5.2 Chemische, mineralogische und physikalische Charakterisierung der Ausgangsstoffe

5.2.1 Zement

Neben der Partikelgrößenverteilung hat die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des Zements einen erheblichen Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen Zement und Fließmittelpolymer. Besonders der Sulfatgehalt in der Porenlösung und die Reaktivität des C_3A spielen in diesem Zusammenhang eine maßgebliche Rolle (Kapitel 4.5.4). Aufgrund der bekannten Zusammenhänge wurden für die Untersuchungen zwei Portlandzemente (C1 und C2) mit hohem Sulfatwiderstand sowie niedrigem Alkali- und C_3A -Gehalt gewählt. Die beiden Zemente unterschieden sich geringfügig in der Mahlfeinheit. Daneben orientierte sich die Auswahl der Zemente auch an deren Mineralogie und Praxisauglichkeit. So wurden außerdem zwei praxisübliche Portlandzemente (C3 und C4) mit mittlerem C_3A -Gehalt und nahezu gleicher Mahlfeinheit einbezogen. Beide Zemente stammten aus demselben Zementwerk.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, Siemens-Röntgen-Spektrometer SRS 303). Das Na_2O -Äquivalent wurde berechnet mit: $Na_2O + 0,658 \cdot K_2O$. Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung erfolgte mit Röntgendiffraktometrie (XRD). Dafür wurde die Phasenzusammensetzung mit Rietveld-Verfeinerung aus dem Pulver-Röntgendiffraktogramm ermittelt [Rie69]. Die Bestimmung des Freikalks wurde nasschemisch nach Franke [Fra41] durchgeführt. Die Ergebnisse der chemischen und mineralogischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Wie gezeigt, sind der Sulfat- und Alkaligehalt besonders für die Wirkungsdauer von Fließmittelpolymeren und damit für die Verarbeitungszeit von Beton von Bedeutung. Hinsichtlich des Sulfatgehalts zeigen sich zwischen den Zementen deutliche Unterschiede. Wie beabsichtigt, weist Zement C1 mit 1,93 M.-% einen niedrigen und Zement C3 mit 3,26 M.-% einen hohen Sulfatgehalt auf, so dass mit diesen Zementen die unteren und oberen Grenzen für handelsübliche Zemente in Deutschland abgedeckt werden. Alle Zemente besitzen ein geringes Na_2O -Äquivalent (Tabelle 5.1). Neben der chemischen Zusammensetzung soll auch der Einfluss der Mineralogie auf die Mischzeit und die rheologischen Eigenschaften sowie deren zeitliche Entwicklung erfasst werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Aluminatphase C_3A , da diese maßgeblich an der Reaktion in der Induktionsphase und der anschließenden Ruhephase beteiligt ist (vgl. Kapitel 4.3.1). Den geringsten C_3A -Gehalt weisen die Zemente C1 und C2 mit 1,1 und 1,7 M.-% auf.

Gleichzeitig enthalten diese Zemente einen entsprechend hohen C_3S -Anteil von 70,3 und 74,0 M.-%. Demgegenüber ist der C_3A -Gehalt der Zemente C3 und C4 mit 8,6 und 8,5 M.-% vergleichsweise hoch.

Tabelle 5.1: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Zemente

Zement	CEM I 52,5 R-HS/NA	CEM I 42,5 N-HS/NA	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 N
Kurzbezeichnung	C1	C2	C3	C4
Zementwerk	a	b	c	c
Chemische Zusammensetzung [M.-%]				
SiO ₂	21,1	22,4	16,6	19,87
Al ₂ O ₃	3,42	3,52	5,13	5,18
Fe ₂ O ₃	5,23	4,08	2,04	3,05
CaO	66,40	65,80	64,39	64,43
MgO	0,79	0,76	1,11	1,09
SO ₃	1,93	2,33	3,26	2,95
Na ₂ O	0,19	0,15	0,12	0,09
K ₂ O	0,38	0,63	0,59	0,32
Na ₂ O-Äquivalent	0,44	0,56	0,51	0,30
Mineralogische Zusammensetzung [M.-%]				
Tricalciumsilikat C ₃ S	70,3	74,0	64,2	60,4
Dicalciumsilikat C ₂ S	12,0	9,0	9,3	7,3
Tricalciumaluminat C ₃ A c, o	1,1	1,7	8,6	8,5
Tricalciumaluminatferrit C ₄ AF	12,5	13,0	7,4	7,3
Anhydrit CaSO ₄	0,3	0	3,1	4,2
Bassanit CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O	1,8	0,5	0,8	-
Dihydrat CaSO ₄ · 2 H ₂ O	0,2	1,1	1,3	-
Arcanit K ₂ SO ₄	0	0,6	0	2,9
Calcit CaCO ₃	0,6	0,5	3,8	4,3
Quarz SiO ₂	0	0,2	0,7	0,6
Freikalk nach Franke	1,1	0,1	0,4	-

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einem Laserbeugungsspektrometer (*Malvern, Mastersizer 2000*) bestimmt. Dies misst die Größen feiner Partikel in einem Messbereich von 0,02 bis 2000 μm . Die Messung der Zementpartikel erfolgt in Isopropanol, in dem sie vor der Messung in einer Nassdispergiereinheit mittels Ultraschall vollständig dispergiert werden. Während der Messung wird das von einer Laserdiode ausgestrahlte Licht über ein optisches System gebündelt. Die Zementpartikel werden bestrahlt und das Licht wird dabei gebeugt. Die entstehenden Beugungsbilder werden von Detektoren erfasst. Mit Hilfe verschiedener Berechnungsgleichungen werden daraus die Partikelgrößen in 100 Partikelklassen aufgeteilt. Die Partikelgrößenverteilung kann grafisch dargestellt (Abbildung A1.1 (links)) oder anhand einzelner Kennwerte verglichen werden. So lässt sich aus der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des Roslin-Rammler-Sperling-Bennet-Netzes (*RRSB-Netz*) [N5] der Lageparameter x' und das Steigungsmaß n berechnen. Der Lageparameter x' ist die Partikelgröße x bei einer Massenverteilungssumme $Q_3(x)$ (Durchgang) von 63,2 % und charakterisiert damit die Feinheit des Stoffes. Das Steigungsmaß n beschreibt die Breite der Partikelgrößenverteilung. Es ist umso größer, je enger die Verteilungsbreite der Parti-

kelgrößenverteilung ist. Die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Ausgangsstoffe ist ein wichtiger Eingangsparameter zur Berechnung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} von UHPC, die mit ihrer Breite korreliert (vgl. Kapitel 5.3).

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode mittels Stickstoffadsorption ermittelt. Weiterhin wurde die Oberfläche nach Blaine [N7] bestimmt. Die Bestimmung der Dichte erfolgte mit einem Heliumpyknometer [N4]. Die Untersuchung von Wasseranspruch, Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende wurde nach [N6] durchgeführt. Die physikalischen und granulometrischen Kennwerte sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Granulometrie und physikalische Kennwerte der Zemente

Zement	Einheit	C1	C2	C3	C4
<i>RRSB</i> -Lageparameter x'	[μm]	12,53	18,28	21,62	22,48
<i>RRSB</i> -Steigungsmaß n	[-]	0,958	1,089	0,966	1,003
Partikeldurchmesser d_{50}	[μm]	9,49	14,26	16,29	16,92
Blaine-Wert	[cm^2/g]	4.840	3.150	3.550	3.150
BET-Oberfläche	[m^2/g]	1,20	0,98	1,09	0,86
Dichte	[g/cm^3]	3,212	3,170	3,120	3,144
Wasseranspruch	[M.-%]	28,0	23,5	27,0	26,2
Erstarrungsbeginn	[min]	210	280	220	220
Erstarrungsende	[min]	340	410	440	410

5.2.2 Zusatzstoffe

Neben den Zementen kamen zwei Silicastaube (SF), drei Quarzmehle (QM) derselben Herkunft aber unterschiedlicher Feinheit, ein Kalksteinmehl (KS) und ein Hüttensandmehl (HS) zum Einsatz. Die chemische und physikalische Charakterisierung erfolgte analog zur Charakterisierung der Zemente. Aufgrund der hohen Feinheit wurde die Partikelgrößenverteilung der Silicastaube nicht mit einem Laserbeugungsspektrometer, sondern mit akustischer Dämpfungsspektroskopie gemessen (*Quantachrome, Electroacoustic Spectrometer, DT-1200*). Die Partikelgrößenverteilungen und die Ergebnisse der chemischen Analyse sind im Anhang A1 dargestellt. Die übrigen Kennwerte sind aus Tabelle 5.3 ersichtlich. Ausgehend von Art und Feinheit der Zusatzstoffe wurden die Bezeichnungen (*f*) = fein, (*m*) = mittel und (*g*) = grob gewählt. Während des Versuchszeitraums wurde die Produktion des Silicastaubs SF(*m*) vom Hersteller eingestellt. Als Ersatz wurde der Silicastaub SF(*f*) verwendet, der vorrangig bei den rheologischen Untersuchungen (Kapitel 7) zum Einsatz kam. Der mittlere Partikeldurchmesser und der spezifische Oberfläche zeigen, dass SF(*f*) gegenüber SF(*m*) deutlich feiner ist. Die Blaine-Werte der Silicastaube wurden nicht bestimmt, da Blaine-Werte über 10.000 cm^2/g mit einer hohen messtechnischen Unsicherheit behaftet sind.

Die inerten Zusatzstoffe unterscheiden sich im Wesentlichen in der Granulometrie und der Partikelform. Die drei Quarzmehle wurden ausgewählt, um den Einfluss der Granulometrie zu untersuchen. Sie unterscheiden sich deutlich in der Feinheit x' und der Breite der Partikelgrößenverteilung n . Der mittlere Partikeldurchmesser des Quarzmehls QM(*m*) beträgt rd. 14,7 μm und entspricht damit ungefähr dem der Zemente.

Tabelle 5.3: Granulometrie und physikalische Kennwerte der Zusatzstoffe

Zusatzstoffe	Einheit	SF(<i>m</i>)	SF(<i>f</i>)	QM(<i>g</i>)	QM(<i>m</i>)	QM(<i>f</i>)	KS(<i>f</i>)	HS(<i>m</i>)
RRSB-Lageparameter x'	[μm]	0,24	-	79,45	19,24	5,88	8,77	16,70
RRSB-Steigungsmaß n	[-]	1,558	-	0,819	0,973	1,236	0,894	1,202
Partikeldurchmesser d_{50}	[μm]	0,17	0,08	59,68	14,69	4,39	4,65	13,06
Blaine-Wert	[cm^2/g]	-	-	1.226	4.423	10.450	-	-
BET-Oberfläche	[m^2/g]	15,5	22,9	0,33	0,82	3,50	1,26	0,76
Dichte	[g/cm^3]	2,298	2,300	2,657	2,671	2,688	2,753	2,671

Den Einfluss der Partikelform soll der Vergleich des Quarzmehls QM(*f*) mit dem Kalksteinmehl KS(*f*) zeigen. Beide Gesteinsmehle haben ähnliche granulometrische Kennwerte. Allerdings besitzen die Quarzmehlpartikel im Vergleich zu den Kalksteinmehlpartikeln augenscheinlich mehr scharfkantige Bruchflächen (vgl. Abbildung 5.1). Die Partikelform der Ausgangsstoffe wurde qualitativ mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Dafür wurde jeder Ausgangsstoff auf einen Probenhalter mit Selbstklebefolie aufgestreut und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff bedampft. Die Auswahl der Aufnahmeposition erfolgte zufällig, um eine subjektive Beeinflussung der Aufnahmen auszuschließen. Die Aufnahmen fanden im Hochvakuum durch Anlegen einer Spannung von 5 kV mit 1000- und 5000-facher Vergrößerung statt.

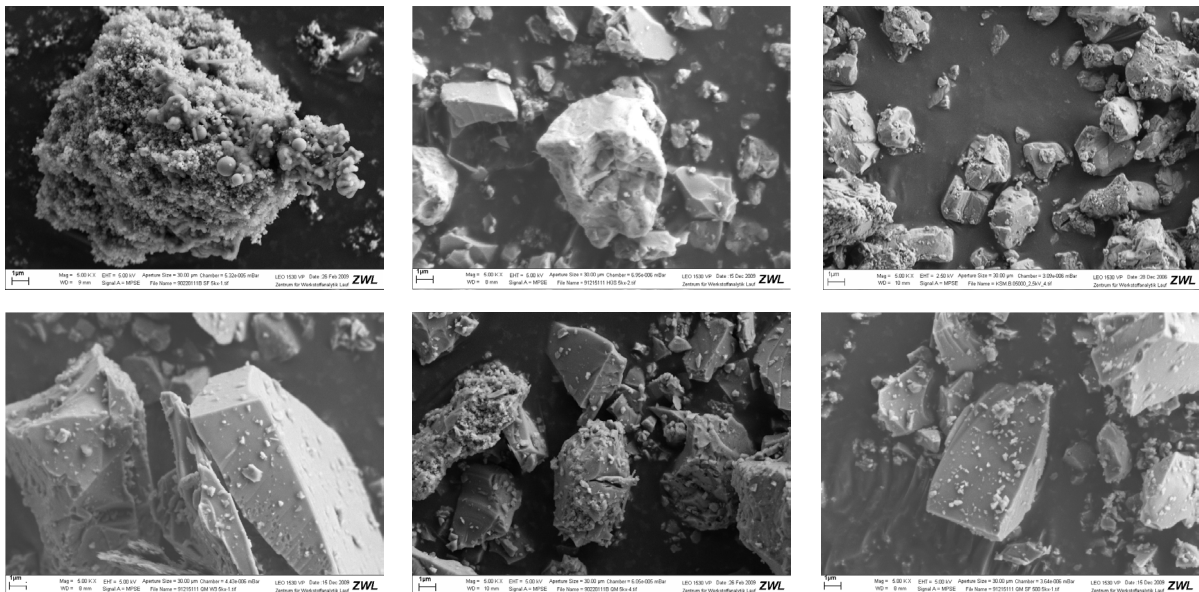


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen der Feinststoffe bei 5000-facher Vergrößerung. Oben: Silicastaubagglomerat SF(*f*) (links), Hüttensand HS(*m*) (Mitte) und Kalksteinmehl KS(*f*) [Ste11] (rechts). Unten: Quarzmehle QM(*g*) (links), QM(*m*) (Mitte) und QM(*f*) (rechts)

Zudem zeigen Untersuchungen von Geisenhanslücke [Gei09], dass die Circularität von Quarzmehlparkeln deutlich geringer ist, als die von Kalksteinmehlparkeln. Demnach weichen Quarzmehlparkel stärker als Kalksteinmehlparkel von der idealen Kugelform ab. Neben den beschriebenen Gesteinsmehlen wird auch zunehmend Hüttensandmehl zur Herstellung von UHPC eingesetzt [Ger08, Ste11]. Das Hüttensandmehl besteht augenscheinlich aus noch kantigeren Partikeln als die Gesteinsmehle, besitzt aber eine verhältnismäßig glatte Oberfläche.

5.2.3 Fließmittelpolymere

Als Fließmittel wurden vier Polycarboxylatether Fließmittel (PCE) eingesetzt, die in der Lage sind UHPC zu verflüssigen. Diese bestehen aus einer Hauptkette, an die Seitenketten gebunden sind. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Verknüpfung zwischen Haupt- und Seitenkette. Die vorliegenden Polymere weisen Ester- und Etherbindungen auf. Die Art der Hauptkette besteht bei allen PCE aus negativ geladenen Carboxylgruppen. Bei den Fließmitteln PCE-M1 und PCE-M2 handelt es sich um kommerziell erhältliche Produkte. PCE-M3 ist ein Methacrylat-basiertes Copolymer (Esterbindung) und PCE-A ein Allylether-basiertes Copolymer (Etherbindung). Beide Polymere wurden vom Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München speziell für den Einsatz in UHPC synthetisiert [Gru10, Schr10]. Ihre Herstellung erfolgt durch wässrige radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure und (ω -Methoxypolyethylenglycol)-methacrylat mit Methallylsulfonsäure bzw. von Maleinsäureanhydrid mit α -Allyl- ω -Methoxypolyethylenglycol als Kettenregler. Als Radikalstarter kamen Natrium- bzw. Ammoniumperoxodisulfat zum Einsatz. Die chemischen Strukturen der Copolymere sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Während das Allylether-Copolymer eine streng alternierende Monomerabfolge aufweist, erfolgt bei den Methacrylat-basierten Copolymeren statistische Copolymerisation.

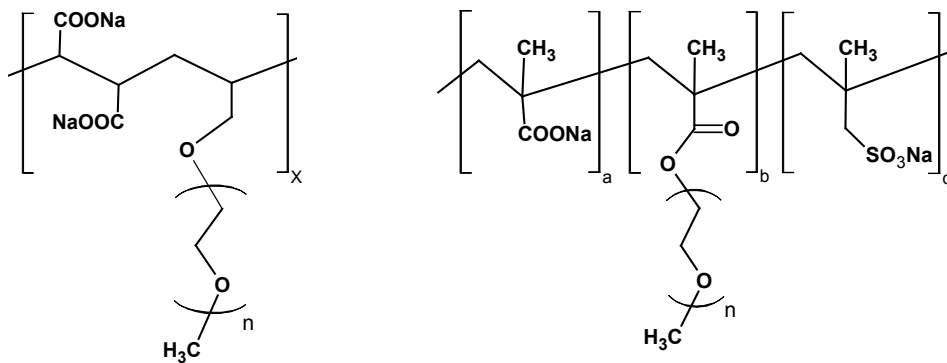


Abbildung 5.2: Chemische Strukturen des synthetisierten Allylether-basierten (PCE-A, links) und des Methacrylat-basierten (PCE-M3, rechts) Polycarboxylat-Fließmittels [Schi10]

Die Charakterisierung aller Copolymere erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Sie wurde vom Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München durchgeführt und ist detailliert in [Gru10, Schr10] beschrieben. Für die GPC-Analyse wird die Polymerlösung mit einer Konzentration von 30 mg/ml in einem Messkolben mit 50 ml eingewogen. Anschließend wird der Messkolben mit 0,1 mol/l Natriumnitratlösung mit pH 12,0 aufgefüllt. Aus dem Kolben werden 2 ml entnommen, durch einen 0,2 μ m Membranfilter filtriert und in die GPC-Anlage eingespritzt. Vom Autosampler der Anlage werden jeweils zwei Proben mit 100 μ l analysiert. Daran gekoppelte statische und dynamische Lichtstreuungsmessungen ergeben die zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen der Copolymere (M_n , M_w , vgl. Gl. 5-1) sowie die Molekulargewichtsverteilung innerhalb der Probe, den so genannten Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (5-1)$$

Hierin beschreibt N_i die Anzahl der Copolymere in der jeweiligen Fraktion mit der molaren Masse M_i . M_n und M_w werden in der Einheit g/mol angegeben. Ebenfalls lässt sich aus den GPC-Daten der hydrodynamische Radius R_h der Copolymere ableiten.

Zur Bestimmung des Feststoff- bzw. Wirkstoffgehalts wurden rd. 2 g Polymerlösung auf eine Infrarot-Trocknungswaage (*Sartorius MA-30*) geträufelt und nach dem Verdunsten des Wassers der Feststoffgehalt berechnet. In der Arbeit beziehen sich alle Angaben zum Fließmittelgehalt auf den reinen Wirkstoffgehalt.

Die molare Zusammensetzung der Copolymere ist in Tabelle 5.4 wiedergegeben. Anhand der Daten und der chemischen Strukturen können die Längen von Haupt- und Seitenkette der Copolymere berechnet werden [Gru10, Schr10]. Die maßstabsgetreue Darstellung der Molekülstruktur zeigt, dass alle Copolymere relativ kurze Hauptketten besitzen (Abbildung 5.3). Dies gilt vor allem für das Allylether-Copolymer. Die kommerziellen Copolymere besitzen die gleiche Seitenkettenlänge und Seitenkettendichte. Der einzige Unterschied besteht in der Länge der Hauptkette: Diese ist bei PCE-M2 etwa doppelt so lang wie bei PCE-M1. Die beiden Copolymere sind somit gut geeignet, um den Einfluss der Molekülgröße bzw. Hauptkettenlänge auf die Mischzeit und die rheologischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Lösungsstruktur der Copolymere wurde nach Gay und Raphael [Gay01] klassifiziert (vgl. Kapitel 4.5.1). Demnach haben die Methacrylat-basierten Copolymere (PCE-M1 bis PCE-M3) die Lösungsstruktur eines flexible backbone worm (*FBW*) und das Allylether-basierte Copolymer (PCE-A) die eines stretched backbone star (*SBS*).

Tabelle 5.4: Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften der PCE-Fließmittel: PCE-M1 und PCE-M2 kommerzielle Produkte; PCE-M3 synthetisiertes Methacrylat-PCE und PCE-A synthetisiertes Allylether-PCE

Polymere	Feststoffgehalt [M.-%]	R_h ¹⁾ [nm]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI [-]	Hauptkettenlänge		Seitenkettenlänge	
						Segmente	[nm]	PEO-Einheiten ³⁾	[nm]
PCE-M1	61,4	5,1	19.000 ²⁾	52.000	2,7	13	6,9	24	7
PCE-M2	34,8	5,6	33.000	81.000	2,5	28	15,0	24	7
PCE-M3	35,0	5,1	11.700	29.200	1,4	4	13,4	45	13
PCE-A	13,3	2,2	9.400	22.600	2,4	5	2,8	34	10

¹⁾ R_h : Hydrodynamischer Radius in 0,1 mol/l NaNO₃, pH 12,0

²⁾ M_n : Bei der ersten FM-Charge (Versuche zur Mischzeit, Kapitel 6.4.4) betrug M_n 13.000 g/mol

³⁾ PEO: Anzahl der Polyethylenoxid-Einheiten in der Seitenkette

Das Strömungspotential und die anionischen Ladungsmengen, die neben der Molekülstruktur das Adsorptionsverhalten beeinflussen (vgl. Kapitel 4.5.2), wurden mit einem Particle Charge Detector (*BTG Müttek, PCD 03 pH*) von Mitarbeitern des Lehrstuhls für Bauchemie der Technischen Universität München gemessen. Das Probenvolumen betrug 10 ml und die Polymerkonzentration 200 mg/l. Der pH-Wert wurde auf 12,5 eingestellt. Bei diesem pH-Wert sind alle Carboxylgruppen der Hauptkette deprotoniert, die Ladungsmenge der Copolymere ist maximal [Gru10]. Die anionische Ladungsmenge der Polymere ist in Abbildung 5.4 (links) ersichtlich.

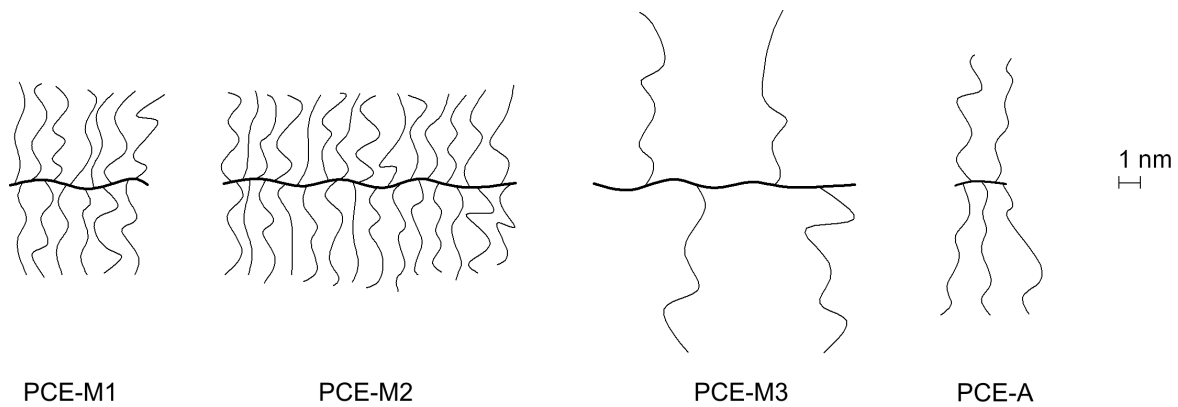


Abbildung 5.3: Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülstrukturen der Copolymere

Weiterhin wurde untersucht, inwiefern die Copolymere die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzten, da dies besonders für die Wasser- und Polymerverteilung während des Mischens von Bedeutung sein könnte. Die Untersuchung der Oberflächenspannung erfolgte mit einem automatisierten Tensiometer (*Krüss, K100 MK2*). Über eine Titrationseinheit wurde die Polymerkonzentration stetig erhöht und bei der jeweiligen Konzentration die Oberflächenspannung gemessen. Diese ist in Abbildung 5.4 (rechts) für die verschiedenen Polymerlösungen dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die Oberflächenspannung gegen die Polymerkonzentration. Die im UHPC übliche Polymerkonzentration beträgt rd. 60 g/l. Wie erwartet, verringert sich bei allen Copolymeren mit zunehmender Konzentration die Oberflächenspannung der Polymerlösung. Hierbei ist ersichtlich, dass die kommerziellen Copolymere (PCE-M1 und PCE-M2) die Oberflächenspannung stärker herabsetzen als die synthetisierten Copolymere (PCE-M3 und PCE-A).

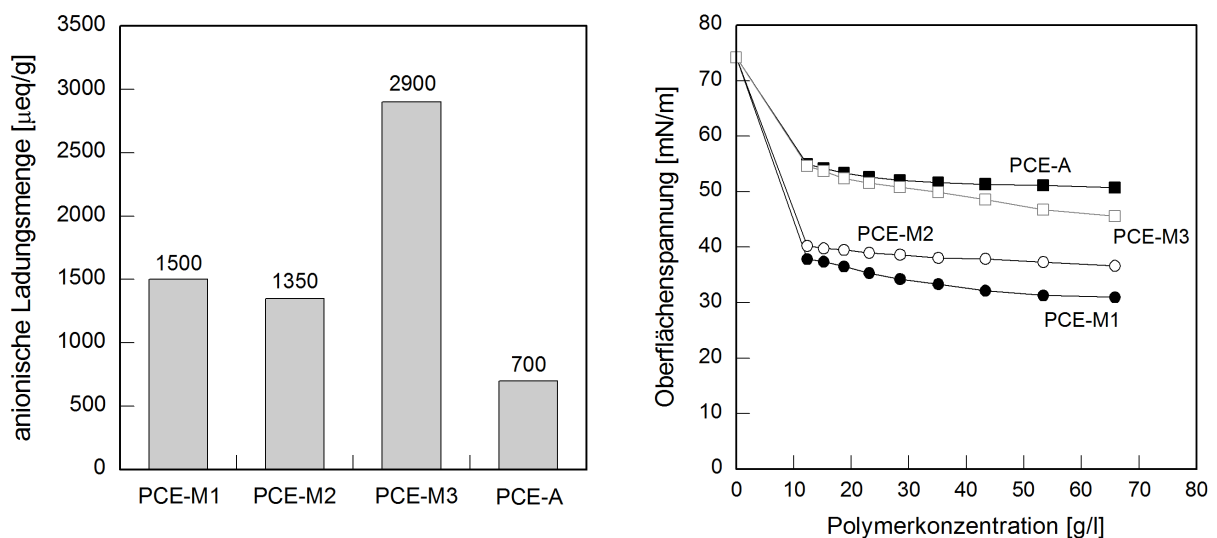


Abbildung 5.4: Anionische Ladungsmenge der Copolymere bei pH 12,5 (links) und Oberflächenspannung der Copolymere in destilliertem Wasser als Funktion der Polymerkonzentration (rechts)

5.2.4 Gesteinskörnung

Als Gesteinskörnung wurde dem UHPC feiner feuergetrockneter Quarzsand mit einer Partikelgröße von 0 bis 0,5 mm, einer Dichte von 2,657 g/cm³ und einer spezifischen BET-Oberfläche

von 0,12 m²/g zugegeben. Für die Mischungen mit grober Gesteinskörnung wurde bruchrauer Basaltspiltt mit einer Partikelgröße von 2 bis 8 mm und einer Dichte von 3,136 g/cm³ verwendet. Die Partikelgrößenverteilung der Gesteinskörnungen ist im Anhang in Abbildung A1.2 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung des Quarzsands wurde mit Lasergranulometrie und die des Basaltspilts durch Siebanalyse bestimmt. Die grobe Gesteinskörnung wurde vor der Verwendung im Ofen bei 105 °C getrocknet, so dass der Feuchtegehalt nach dem anschließenden Abkühlen rd. 0 % betrug.

5.3 Modell zur Beurteilung des Einflusses von Feinstoffen auf die Packungsdichte von UHPC

UHPC stellt eine Mehrkomponentenmischung dar, deren Partikelgrößenverteilung unstetig verläuft und deren Packungsdichte sich bisher versuchstechnisch aufgrund des hohen Feinststoffgehalts (speziell des Silicastaubs) und den damit einhergehenden zwischenpartikulären Wechselwirkungen während der Verdichtung nicht genau bestimmen lässt [Res00] (vgl. Kapitel 4.4.2). Deshalb musste ein Modell gefunden werden, mit dem sich die Packungsdichte der untersuchten Mischungen, hier im Weiteren als maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bezeichnet, hinreichend genau berechnen lässt. Von den verschiedenen Modellen [deL99, Schw59, Schw60] wurde das Modell von Schwanda [Schw60] ausgewählt, das sich bereits bei vorausgegangen Untersuchungen zur Berechnung der maximal möglichen Feststoffkonzentration von Zement- und Feinststoffgemischen [Kre85, Res00, Gei09] als geeignet erwiesen hat. Das Modell ist detailliert in [Res00] beschrieben und basiert auf der Annahme kugelförmiger Partikel. Zur Berechnung der maximalen Feststoffkonzentration werden neben der Partikelgrößenverteilung die beiden Parameter k und w benötigt. Mit ihnen werden der Einfluss von Partikelform und Oberflächenrauigkeit sowie die Reichweite der Teilchenbehinderung berücksichtigt. Zur Berücksichtigung der Teilchenbehinderung wurde für w ein Wert von 2,0 angenommen. Der Hohlraumanteil der einzelnen Partikelklassen k wurde mit einem Wert von 0,7 berücksichtigt. Diese Werte wurden anhand der granulometrischen Kennwerte der Feinststoffe und in Anlehnung an Arbeiten von Reschke [Res00] und Geisenhanslücke [Gei09] gewählt, in denen die maximal mögliche Feststoffkonzentration von Einkomponentenmischungen experimentell bestimmt wurde.

Für die Berechnung der maximal möglichen Feststoffkonzentration wurde ein Rechenprogramm erstellt [Schn06]. Im ersten Schritt werden die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Feinststoffe in Partikelklassen eingeteilt, deren Klassengrenzen beliebig eng gewählt werden können. Im vorliegenden Fall wurden 75 Partikelklassen gewählt. Die Partikelgrößenverteilung des UHPC berechnet sich aus den Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Ausgangsstoffe und ihrer volumetrischen Anteile an der Gesamt Rezeptur. Jede Partikelklasse wird im Modell vereinfachend als Einkornschüttung betrachtet.

Zum grundlegenden Verständnis der maßgebenden Einflussgrößen (Steigungsmaß n , Lageparameter x') auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration, wurde diese exemplarisch für verschiedene UHPC mit Hilfe des oben gezeigten Modells berechnet. Die Berechnung wurde für 2- und 3-Komponentenmischungen durchgeführt. Die Verhältnisse der einzelnen Komponenten in der Gesamt Mischung orientierten sich dabei an üblichen UHPC-Mischungen (vgl. Tabelle 5.5). Die 2-Komponentenmischungen waren aus 80 Vol.-% Zement (C1) und 20 Vol.-% Quarzmehl zusammengesetzt. Variiert wurde die Quarzmehlart (vgl. Kapitel 5.2.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Mit zunehmender Feinheit der Quarzmehle steigt die maximal mögliche Feststoffkonzentration an. Grund hierfür ist, dass die Breite der Partikelgrößenverteilung der ge-

samten Mischung zunimmt. Zwickelräume zwischen den Zementpartikeln können mit feineren Quarzmehlpartikeln aufgefüllt werden.

Im nächsten Schritt wurde der Silicastaub $SF(m)$ der Mischung zugefügt. Die Berechnungen zeigen, dass sich hierdurch die maximal mögliche Feststoffkonzentration deutlich erhöht. Dies war zu erwarten, da die sehr feinen Silicastaubpartikel die Zwickelräume zwischen den deutlich größeren Zement- und Quarzmehlpartikeln auffüllen. Auffällig ist, dass trotz der Silicastaubzugabe die Breite der Partikelgrößenverteilung der Quarzmehle, die nur mit 20 Vol.-% in der Mischung vertreten sind, immer noch einen signifikanten Einfluss auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration ausübt. Die maximal mögliche Feststoffkonzentration ist damit umso größer, je weiter sich die Partikelgrößen der einzelnen Komponenten unterscheiden. Auch fällt auf, dass die berechneten maximal möglichen Feststoffkonzentrationen gut mit den versuchstechnisch bestimmten Werten von Lowke et al. [Low12] übereinstimmen.

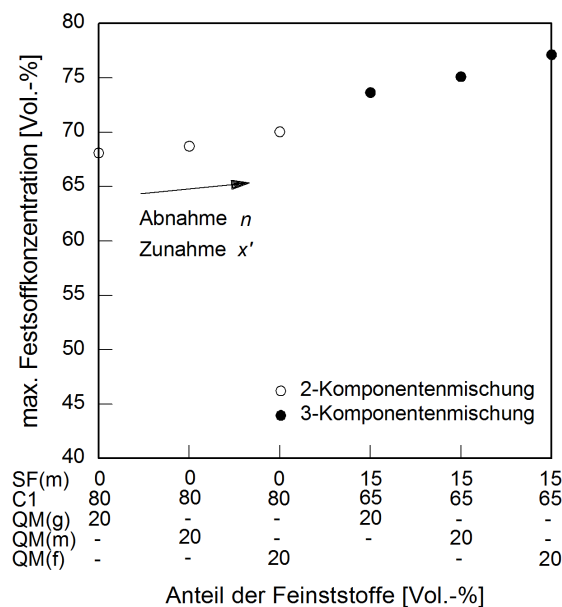


Abbildung 5.5: Berechnete maximal mögliche Feststoffkonzentration für 2-Komponentenmischungen bestehend aus 80 Vol.-% Zement und 20 Vol.-% Quarzmehl sowie 3-Komponentenmischungen bestehend aus 15 Vol.-% Silicastaub, 65 Vol.-% Zement und 20 Vol.-% Quarzmehl in Abhängigkeit vom Steigungsmaß n und Lageparameter x' der Quarzmehle ($w_0 = 2,0$; $k_0 = 0,7$)

5.4 Untersuchte Zusammensetzungen

Entsprechend dem Ziel der Arbeit wurde die Zusammensetzung von UHPC systematisch variiert, um die betontechnologischen Einflüsse auf die Mischzeit und Rheologie beurteilen zu können. Systematische rheologische Messungen an Mörteln und Betonen bedürfen immer eines sehr umfangreichen Versuchsprogramms, mit einer großen Anzahl an Mischungsvariationen und Wiederholungen. An dieser Stelle können daher nicht alle untersuchten Mischungsvariationen ausführlich dargestellt werden. Die Zusammensetzung des Referenz-UHPC, der für die Untersuchungen zur Mischzeit als auch für die rheologischen Messungen eingesetzt wurde, ist in Tabelle 5.5 ersichtlich. Bei dem Referenz-UHPC handelt es sich um den im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms 1182 „Nachhaltiges Bauen mit UHPC“ eingesetzten UHPC mit der Bezeichnung M2Q. Ausgehend von der Zusammensetzung erfolgten alle Mischungsvariationen auf volumetrischer

Basis. Der Referenz-UHPC setzt sich aus 38 Vol.-% Quarzsand und 62 Vol.-% Leim (Feinststoffe + Wasser) zusammen. Die Feinststoffzusammensetzung besteht wiederum aus 65 Vol.-% Zement, 15 Vol.-% Silicastaub und 20 Vol.-% Quarzmehl. Der Referenz-UHPC enthält den Zement C1, die Silicastaube SF(*m*) oder SF(*f*) (vgl. Kapitel 5.2.2), das mittelfeine Quarzmehl QM(*m*) und das Fließmittel PCE-M1. Der Volumenanteil von Wasser zu Feinststoffen V_w/V_p beträgt 0,47, was einem w/b -Wert von 0,16 ($w/b = \text{Wasser}/(\text{Zement} + \text{Silicastaub} + \text{Quarzmehl})$) entspricht. Der volumetrische Feststoffgehalt der Gesamtmischung ϕ beträgt 78,8 Vol.-%. Der Fließmittelgehalt wurde bei allen Versuchen so gewählt, dass die UHPC 8 min nach Wasserzugabe ein Fließmaß am Hägermann-Konus von 255 ± 10 mm erreichten (vgl. Kapitel 7.4.2) [N8].

Zudem sind die Druckfestigkeiten f_c im Alter von 28 Tagen angegeben. Die Druckfestigkeiten wurden an Zylindern mit einem Durchmesser und einer Höhe von 50 mm bestimmt. Nach Mischende wurden wasserundurchlässige, mit Trennmittel benetzte Kunststoffformen bis zur Hälfte mit UHPC befüllt und auf einem Rütteltisch bei einer Frequenz von rd. 70 Hz für 30 s vibriert. Anschließend wurden die Formen vollständig gefüllt und für weitere 30 s auf dem Rütteltisch vibriert. Eine Serie (jeweils drei Probekörper) lagerte nach dem Ausschalen bis zur Prüfung im Klima 20 °C/65 % r. F. Die andere Serie wurde nach dem Ausschalen in einem Wasserbad bei erhöhter Temperatur nachbehandelt. Die Temperatur des Wasserbads wurde dafür innerhalb von einer Stunde von 20 auf 90 °C aufgeheizt und für 24 Stunden konstant gehalten. Anschließend erfolgte die Abkühlung des Wasserbads innerhalb von 12 Stunden auf 20 °C [Ger08, Scha08]. Die Probekörper lagerten danach bis zur Prüfung im Klima 20 °C/65 % r. F.

Tabelle 5.5: Zusammensetzung und Druckfestigkeit des Referenz-UHPC¹⁾

V_w/V_p [-]	w/b ²⁾ [-]	ϕ [Vol.-%]	ϕ_{\max} ²⁾ [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]	$f_{c,20^\circ\text{C}}$ ³⁾ [N/mm ²]	$f_{c,90^\circ\text{C}}$ ³⁾ [N/mm ²]
0,47	0,16	78,8	82,6	859,3	139,4	213,8	178,9	1007,4	145,9	196,6

¹⁾ der benötigte Fließmittelgehalt ist für alle Zusammensetzungen in Kapitel 7.4.2 angegeben

²⁾ berechnet nach Kapitel 5.3 mit: C1, SF(*f*), QM(*m*) und Quarzsand

³⁾ Druckfestigkeit f_c an Zylindern mit $h/d = 50/50$ mm im Alter von 28 Tagen ohne und mit Wärmebehandlung (die Druckfestigkeit wurde an UHPC geprüft, die den Silicastaub SF(*f*) enthielten)

5.4.1 Variation des Feststoffgehalts

Zum grundlegenden Verständnis wurde in einer ersten Versuchsserie der Einfluss des volumetrischen Verhältnisses von Wasser zu Feinststoffen in für UHPC möglichen Bereichen untersucht (vgl. Tabelle 5.6). Mit abnehmendem Feststoffgehalt ϕ erhöht sich der Partikelabstand und es bestehen weniger Kontaktpunkte. Gleichzeitig könnten Partikelagglomerationen während des Scherens schneller zerstört werden, da die Struktur möglicherweise weniger stabil ist.

Ausgehend von dem Referenz-UHPC wurden die Volumenanteile von Wasser zu Feinststoffen V_w/V_p in den Schritten von 0,47; 0,55; 0,60; 0,65; 0,75 und 1,00 variiert. Die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bleibt dabei unverändert, da die Anteile der Feinststoffe und des Quarzsandes zueinander konstant bleiben. Zudem wurde die Druckfestigkeit geprüft. Mit zunehmendem Volumenanteile von Wasser zu Feinststoffen V_w/V_p nimmt die Druckfestigkeit nahezu linear ab. Bei UHPC wird davon ausgegangen, dass seine Druckfestigkeit 150 N/mm² übersteigt [N2]. Demnach ist in dieser Versuchsserie bei V_w/V_p von 0,65 ($w/b = 0,22$) die obere Grenze für einen UHPC erreicht.

Tabelle 5.6: Zusammensetzung und Druckfestigkeit von UHPC mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (Zement C1, Silicastaub SF(*m*) oder SF(*f*), Quarzmehl QM(*m*))

V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	ϕ_{\max} [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]	$f_{c,20^\circ\text{C}}$ [N/mm ²]	$f_{c,90^\circ\text{C}}$ [N/mm ²]
0,47	0,16	78,8	82,6	859,3	139,4	213,8	178,9	1007,4	145,9	196,6
0,55	0,19	77,2	82,6	840,2	136,3	209,0	213,2	985,0	140,2	176,5
0,60	0,20	76,1	82,7	825,1	133,9	205,3	229,8	967,3	141,6	167,8
0,65	0,22	75,0	82,7	809,8	131,4	201,5	245,2	949,3	120,7	160,2
0,75	0,25	72,9	82,7	780,1	126,6	194,1	273,5	914,5	108,3	144,3
1,00	0,34	68,6	82,6	714,9	116,0	177,9	236,6	838,1	73,1	114,6

5.4.2 Variation der Zementart

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Reaktivität und des Fließmittelanspruchs der Zemente untersucht. Ausgehend von dem Referenz-UHPC, wurde das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P in den Schritten von 0,47; 0,60; 0,65; 0,75 und 1,00 für die Zemente C1, C2 und C4 variiert. Die Zusammensetzungen für die UHPC mit Zement C1 kann Tabelle 5.6 entnommen werden. Für die Zemente C2 und C4 sind die Zusammensetzungen in Tabelle 5.7 und Tabelle 5.8 angegeben. Zwischen den Mischungen mit den Zementen C1 und C2 zeigen sich bei den wärmebehandelten Proben nur geringe Druckfestigkeitsunterschiede von rd. 10 %. Die Druckfestigkeiten der Mischungen mit dem Zement C4 liegen jedoch deutlich darunter. Ein möglicher Grund hierfür könnte die geringere Mahlfineinheit sein (Tabelle 5.2). Demnach ist der Zement C4, aus rein mechanischen Gesichtspunkten, für den Einsatz im UHPC eher ungeeignet.

Tabelle 5.7: Zusammensetzung und Druckfestigkeit von UHPC mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (Zement C2, Silicastaub SF(*m*) oder SF(*f*), Quarzmehl QM(*m*))

V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	ϕ_{\max} [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]	$f_{c,20^\circ\text{C}}$ [N/mm ²]	$f_{c,90^\circ\text{C}}$ [N/mm ²]
0,47	0,16	78,8	80,6	871,9	139,1	213,3	188,3	1004,5	122,6	193,7
0,55	0,19	77,2	80,6	848,3	134,8	206,8	217,5	974,3	110,1	163,7
0,60	0,20	76,1	80,6	833,1	132,2	202,7	233,8	955,1	102,9	152,8
0,65	0,22	75,0	80,6	817,7	129,7	199,0	249,1	936,9	92,4	135,8
0,75	0,25	72,9	80,6	787,8	124,9	191,5	277,9	902,5	67,3	137,2
1,00	0,34	68,6	80,5	721,3	114,4	175,4	341,1	825,6	57,0	99,4

Tabelle 5.8: Zusammensetzung und Druckfestigkeit von UHPC mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (Zement C4, Silicastaub SF(*m*) oder SF(*f*), Quarzmehl QM(*m*))

V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	ϕ_{\max} [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]	$f_{c,20^\circ\text{C}}$ [N/mm ²]	$f_{c,90^\circ\text{C}}$ [N/mm ²]
0,47	0,16	78,8	80,7	853,9	138,5	212,4	179,0	1001,0	79,5	138,2
0,55	0,19	77,2	80,7	833,2	135,2	207,3	214,7	976,7	76,4	120,1
0,60	0,20	76,1	80,7	818,9	132,9	203,7	232,2	960,0	67,4	107,5
0,65	0,22	75,0	80,7	803,4	130,3	199,9	247,6	941,8	61,4	101,6
0,75	0,25	72,9	80,7	774,0	125,6	192,6	276,3	907,4	59,2	100,6
1,00	0,34	68,6	80,7	708,9	115,0	176,4	339,3	831,0	56,9	94,7

5.4.3 Variation von Zusatzstoffart und Partikelgrößenverteilung

In einer dritten Versuchsserie wurde der Einfluss der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} untersucht. Diese ist maßgeblich von der Partikelgrößenverteilung des Partikelgemisches und der Form der Partikel abhängig (vgl. Kapitel 5.3). Die Untersuchungen wurden ausgehend von dem Referenz-UHPC durchgeführt. Zur gezielten Veränderung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} wurden die verschiedenen feinen Quarzmehle, das Kalksteimehl sowie das Hütensandmehl gegeneinander ausgetauscht. Zudem wurde der Volumenanteil der Gesteinsmehle systematisch in den Schritten 10, 20, 30 und 40 Vol.-% bezogen auf das Volumen der Feinststoffe variiert (vgl. Anhang A2, Tabelle A2.2 bis Tabelle A2.5). Dies erfolgte jeweils bei einem konstanten Volumenanteil von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 und 0,60. Bei der Variation des Zusatzstoffgehalts wurden die inerten Zusatzstoffe gegen Zement ausgetauscht. Wie Abbildung 5.5 zeigt, übt der feine Silicastaub im UHPC den größten Einfluss auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration aus. Sein Gehalt wurde zwischen 10 und 30 Vol.-% bezogen auf das Volumen der Feinststoffe variiert (vgl. Anhang A2, Tabelle A2.1). Der Austausch erfolgte zu gleichen Teilen gegen Zement und Quarzmehl. Dabei blieb das volumetrische Verhältnis der Zement- und Quarzmehlanteile zueinander konstant.

5.4.4 Variation von Fließmittelart und -gehalt

In einer vierten Versuchsreihe erfolgte eine Variation von Fließmittelart und -gehalt. Hierfür wurden lediglich die Fließmittelarten (PCE-M2, PCE-M3 und PCE-A) und -gehalte gegenüber den in Tabelle 5.6 dargestellten Zusammensetzungen verändert. Um die Dispergierwirkung der Fließmittel in Abhängigkeit des Verhältnisses von V_W/V_P beurteilen zu können, wurden die Untersuchungen bei Volumenanteilen von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47; 0,55; 0,60 und 1,00 durchgeführt.

5.4.5 Variation des Grobkorngehalts

In einer fünften Versuchsreihe (keine rheologischen Messungen) wurde dem Referenz-UHPC zwischen 10 und 30 Vol.-% Basaltsplitt mit einer Partikelgröße zwischen 2 und 8 mm bei konstanter Zusammensetzung von Leim und Sand zugegeben.

5.5 Misch- und Versuchstechnik

5.5.1 Bestimmung der erforderlichen Mischzeit

5.5.1.1 Mischtechnik

Die Auswahl des Mixers erfolgte vor dem Hintergrund, dass mit dem Mischer eine zuverlässige und reproduzierbare Herstellung von UHPC möglich ist, die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs variabel angepasst und die elektrische Antriebsleistung während des Mischprozesses erfasst werden kann. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung der UHPC ein Intensivmischer (*Eirich, Typ R08W*) mit exzentrisch angeordnetem Mischwerkzeug und geneigtem Mischbehälter gewählt (Abbildung 5.6). Bei dem Mischer wird der Mischbehälter aktiv angetrieben, wodurch das Mischgut zum Mischwerkzeug transportiert wird. Durch die exzentrische Lage des Mischwerkzeugs in Kombination mit dem schräg stehenden Mischbehälter kommt es zu einer weiträumigen Lageveränderung des Mischgutes sowohl vertikal als auch horizontal. Die Neigung des Mischbehälters wirkt außerdem der Entmischung schwerer Partikel in die Außenbereiche entgegen, da das gesamte Mischgut infolge der Schwerkraft ständig in den Mischstrom zurückge-

führt wird. Dadurch ist es möglich, hohe Mischintensitäten zu realisieren. Eine Computersteuerung in Verbindung mit einem Frequenzumrichter ermöglicht, die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs stufenlos in einem Bereich von 1 bis 20 m/s zu regeln. Die Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs lässt sich nach Gl. 5-4 berechnen. Zudem ist während des Mischprozesses die Erfassung und Aufzeichnung der elektrischen Antriebsleistung P am Mischwerkzeug und der Temperatur des Mischgutes möglich.

$$v_u = \frac{N \cdot D_A \cdot \pi}{60} \quad (5-2)$$

Hierin sind v_u die Umfangsgeschwindigkeit des Wirbeler in [m/s], N die Umdrehung des Wirbeler pro Minute in [U/min] und D_A der äußere Durchmesser des Wirblers in [m]. Der Mischbehälter hat einen Innendurchmesser von 800 mm und ein maximales Fassungsvermögen von 75 l oder 120 kg Frischbeton. Die Geschwindigkeit des Mischbehälters wurde bei allen Versuchen mit 1 m/s im Gleichstromprinzip festgelegt. Um eine Auswertung anhand der aufgezeichneten elektrischen Leistung zu ermöglichen, wurden alle Versuche mit einem konstanten Frischbetonvolumen von 25 l durchgeführt. Dies entspricht einem Füllungsgrad von 33 %. Bei diesem Füllungsgrad taucht der eingesetzte Stiftwirbler vollständig in das Mischgut ein.



Abbildung 5.6: 75 l - Intensivmischer mit Stiftwirbler und Steuereinheit (Eirich, Typ R08W)

5.5.1.2 Messung und Aufzeichnung der elektrischen Antriebsleistung

Die Leistungsaufnahme im Intensivmischer erfolgt durch Messung von Momentanwerten von Strom und Spannung für Mischwerkzeug und -behälter. Über eine Computersteuerung wird die während des Mischvorgangs eingebrachte elektrische Antriebsleistung des Mischwerkzeugs und -behälters erfasst und durch eine Prozessvisualisierung dargestellt (vgl. Abbildung 5.7). Der Abtastvorgang von Strom und Spannung erfolgt im Zeitabstand von $\frac{1}{10}$ Sekunde. Die elektrische Antriebsleistung wird in einem Abstand von einer Sekunde aufgezeichnet.

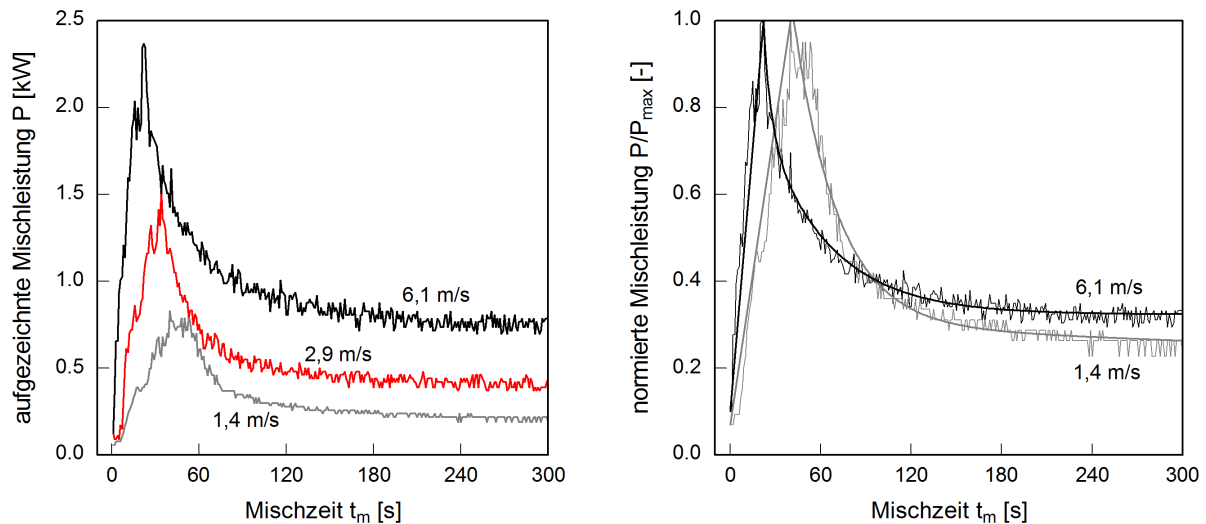


Abbildung 5.7: Exemplarische Darstellung der während des Mischprozesses aufgezeichneten Leistungskurven für Umfangsgeschwindigkeiten des Mischwerkzeugs v_u von 1,4; 2,9 und 6,1 m/s (links) sowie Normierung und Approximation der Mischleistungskurven nach Gl. 5-5 (rechts)

5.5.1.3 Misch- und Prüfablauf

Alle Versuche wurden in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von 20 ± 2 °C / 65 % r. F. durchgeführt. Die trockenen Ausgangsstoffe lagerten in einem Klimaraum bei einer Temperatur von 20 ± 2 °C unter Luftabschluss. Die Temperatur des Anmachwasser wurde so eingestellt, dass am Ende des Mischprozesses die Temperatur des Mischgutes 20 ± 2 °C betrug. Vor der Wasserzugabe wurden die trockenen Ausgangsstoffe für 30 s bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 2,9 m/s homogenisiert. Anschließend wurde das gesamte Anmachwasser mit dem Fließmittel vermischt und in einen Trichter gefüllt, der eigens dafür auf dem Mischer montiert war (vgl. Abbildung 5.6). Die Wasser- und Fließmittelzugabe erfolgte durch Öffnen des Absperrhahns am Trichter. Hierdurch konnte eine konstante Zugabezeit von 10 s gewährleistet werden. Die in der Arbeit angegebenen Mischzeiten beziehen sich immer auf die Nassmischzeit inklusive Wasser- und Fließmittelzugabe. Bei dieser Versuchsreihe wurden alle Frischbetonprüfungen (vgl. Kapitel 5.5.2.1) eine Minute nach Ende des Mischprozesses durchgeführt. Jede Mischung wurde 2- bis 3-mal hergestellt.

5.5.1.4 Definition einer Stabilisationszeit t_s

Um die zur Herstellung der unterschiedlichen Betone aufzuwendende Mischenergie miteinander quantitativ vergleichen zu können, wurde in Anlehnung an [Cho04] eine Methode entwickelt, mit der sich eine sogenannte Stabilisationszeit t_s anhand der aufgezeichneten Leistungskurve des Mischwerkzeugs berechnen lässt. Die Stabilisationszeit ist dabei als die Zeit definiert, bei der sich die Leistungskurve des Mischwerkzeugs nach dem Erreichen der maximalen Antriebsleistung der Asymptote annähert. Wie die vorausgehende Literaturstudie zeigt, liegen optimale Werkstoffigenschaften vor, sobald die Leistungskurve nicht mehr signifikant sinkt (vgl. Kapitel 3.4.5). Durch die Berechnung der Stabilisationszeit lässt sich somit die minimal mögliche Mischzeit von UHPC bestimmen. Zur Berechnung der Stabilisationszeit wurde in einem ersten Schritt von der aufgezeichneten Leistungskurve die Leerlaufleistung des Mischwerkzeugs subtrahiert. Daraufhin wurde die Nettoleistung P auf die maximale Nettoleistung P_{\max} normiert. Durch Normierung ist

der direkte Vergleich von Betonen, die eine deutlich unterschiedliche Nettoleistung benötigen, möglich (vgl. Abbildung 5.7). Da die Aufzeichnung der elektrischen Antriebsleistung in einem Abstand von einer Sekunde erfolgte und sich dadurch Schwankungen in der Leistungskurve ergaben, wurde zur Berechnung der Stabilisationszeit die aufgezeichnete Leistungskurve mit einer mathematischen Funktionen approximiert. Dies erfolgte zwischen dem Mischbeginn t_0 und bis zum Erreichen der maximalen Leistung zum Zeitpunkt t_{\max} durch lineare Approximation (Abbildung 5.8). Der anschließende Bereich wurde mit einer abnehmenden Exponentialfunktion (Gl. 5-5) angenähert. Exemplarisch ist die Normierung und Approximation verschiedener Mischleistungskurven in Abbildung 5.7 (rechts) gezeigt.

$$\frac{P}{P_{\max}} = P_0 + P_1 e^{-\frac{t-t_{\max}}{t_1}} + P_2 e^{-\frac{t-t_{\max}}{t_2}} \quad (5-3)$$

Darin sind P_0 , P_1 und P_2 angepasste Leistungsparameter, t_1 und t_2 angepasste Zeitparameter. Die Stabilisationszeit t_s ist als die Zeit definiert, die benötigt wird bis die Kurvensteigung $\varepsilon = d(P/P_{\infty})/dt$ ein Kriterium von $\varepsilon(t_s) = -4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ erreicht. Die Wahl des Kriteriums wird in Kapitel 6.4.1 erläutert. Beim Erreichen der Stabilisationszeit t_s wiesen alle untersuchten Betone, unabhängig von der verwendeten Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs, optimale Frischbetoneigenschaften auf, was ein Anzeichen für eine weitestgehende Dispergierung der Ausgangsstoffe ist (Kapitel 6.4.1). Zudem erfüllten die Betone die Anforderungen an die Festbetoneigenschaften.

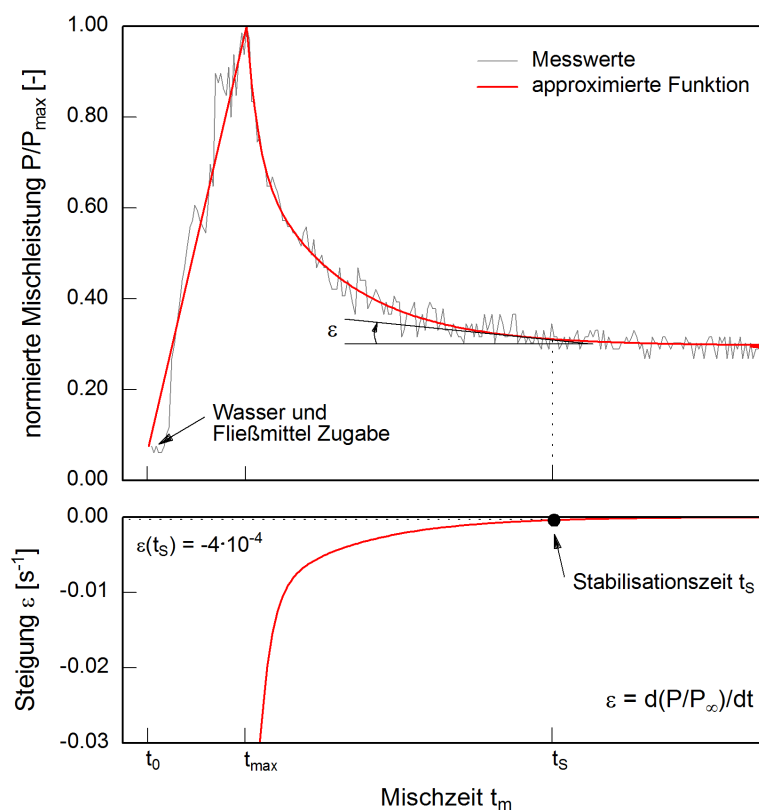


Abbildung 5.8: Exemplarische Darstellung der normierten Mischleistung P/P_{\max} und deren Kurvensteigung ε während des Mischprozesses, anhand derer sich die Stabilisationszeit t_s berechnen lässt

5.5.2 Rheologische Messungen

5.5.2.1 Fließmaß, Setzfließmaß und Kegelauslaufzeit

Zur Charakterisierung der UHPC und zur Einstellung eines konstanten Ausgangsfließmaßes von 255 ± 10 mm, wurde von allen Betonen parallel zu den rheologischen Messungen im Rotationsrheometer (vgl. Kapitel 5.5.2.2) das Fließmaß mit dem Hägermann-Konus ohne Zuführung von Verdichtungsenergie in Anlehnung an die SVB-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton [N8] bestimmt. Der Hägermann-Konus ($d_{\text{oben}} = 70$ mm, $d_{\text{unten}} = 100$ mm, $h = 60$ mm) wurde mittig auf einer trockenen Glasplatte mit einem Durchmesser von 400 mm platziert und bis zur vorgesehenen Höhe mit UHPC befüllt. Unmittelbar nach dem Ausnivellieren wurde der Hägermann-Konus abgezogen, zum Abtropfen 30 s über dem auseinander fließenden UHPC gehalten und dann entfernt. Sobald das Fließmaß zum Stillstand kam, wurde der Durchmesser mit einem Messschieber an zwei rechtwinklig zueinander liegenden Achsen bestimmt und der Mittelwert berechnet.

Weiterhin wurde zur Charakterisierung der Mischgüte, nach definierten Mischzeiten das Setzfließmaß von UHPC in Anlehnung an [N9] und die Kegelauslaufzeit in Anlehnung an [Kor04] bestimmt. Hierzu wurde der Setztrichter ($d_{\text{oben}} = 100$ mm, $d_{\text{unten}} = 200$ mm, $h = 300$ mm) und der Kegelauslauftrichter samt Gestell auf jeweils eine leicht angefeuchtete Stahlplatte gesetzt und parallel in zwei Schichten innerhalb von einer Minute mit UHPC befüllt. Der überstehende UHPC wurde mit einem Abstreichlineal abgestrichen. Unmittelbar danach wurde der Setztrichter langsam senkrecht nach oben angehoben und zeitgleich bei dem Auslaufkegel die Verschlussklappe geöffnet. Bei dem Auslaufkegel wurde zusätzlich mit einer Stoppuhr die Zeit gemessen, die der UHPC benötigte um aus dem Auslaufkegel auszufließen. Beide Setzfließmaße wurden ohne Zuführung von Verdichtungsenergie bestimmt. Sobald die Setzfließmaße zum Stillstand kamen, spätestens jedoch nach zwei Minuten, wurden jeweils die Durchmesser der ausgebreiteten Betone an zwei rechtwinklig zueinander liegenden Achsen gemessen und der Mittelwert berechnet.

5.5.2.2 Messungen mit dem Rotationsrheometer

Aufbau und Funktion von Rotationsrheometern

Bei herkömmlichen Rotationsrheometern wird die Scherebene zwischen zwei Platten durch ein System aus einem inneren und äußeren Zylinder idealisiert. In der Regel stellt ein Messtopf den äußeren Zylinder dar. In diesem befindet sich ein innerer Zylinder mit einer definierten Spaltweite zwischen den Wandungen. Dabei wird je nach Funktionsprinzip zwischen CS-Rheometern (controlled stress: bei vorgegebener Schubspannung wird die Scherrate gemessen) und CR-Rheometern (controlled rate: bei vorgegebener Scherrate wird die Schubspannung gemessen) unterschieden. Beim Einsatz von Rheometern ist ein laminarer, stationärer Schervorgang erforderlich, wodurch die Fließgeschwindigkeitsverteilung exakt bestimmt werden kann. Die Einhaltung dieser Bedingungen wird umso schwieriger, je größer das Größtkorn ist [Tat83]. So kann bei Rotationsrheometern mit Zylindergeometrie bei Mörtel mit einem Größtkorn von über 1 mm kein homogener Schichtenaufbau mehr gewährleistet werden, wodurch große Gradienten in der Scherrate über die Probenhöhe auftreten können und die Gefahr einer Gleitschichtbildung besteht.

Vor diesem Hintergrund wurde für die Messung der rheologischen Eigenschaften von UHPC ein Rotationsrheometer von *Schleibinger, Typ Viskomat NT* mit einer Doppelringspalt-Messzelle [Vog07] oder einer Vane-Messzelle [Ngu85] eingesetzt. Das Rotationsrheometer funktioniert nach dem CR-Prinzip (controlled rate) und ist nach dem Couette Typ aufgebaut. Bei definierter Scherrate wird der auftretende Scherwiderstand messtechnisch erfasst. Dabei wird die Geschwindigkeit

des Messtopfes vorgegeben und an der inneren Messzelle der Scherwiderstand über einen Drehmomentenaufnehmer bis maximal 300 mNm gemessen.

Mischablauf

In Anlehnung an die Versuche zum Mischen (vgl. Kapitel 5.5.1.1), erfolgte die Herstellung der UHPC für die rheologischen Messungen (vgl. Kapitel 5.5.3) in einem 3 l - Intensivmischer mit schrägstehendem Mischbehälter (*Eirich, Typ R02*). Die trockenen Ausgangsstoffe wurden 30 s bei einer Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 2,8 m/s homogenisiert, dann wurde das Wasser zugegeben und für 60 s bei einer Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 2,8 m/s gemischt. Nach der ersten Mischphase wurde der Mischer angehalten, geöffnet und das an der Behälterwand haftende Material innerhalb von rd. 45 s mit einem Gummischaber entfernt. Nach einer Pause von 60 s erfolgte die Zugabe des gesamten Fließmittels. Der Grund für die getrennte Fließmittelzugabe wird in Kapitel 7.3 näher erläutert. Die restliche Mischzeit betrug 180 s. Der Mischablauf ist in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Mischablauf zur Herstellung von UHPC

Vorgang und Dosierung	Umfangsgeschwindigkeit [m/s]		Dauer [s]
	Behälter	Mischwerkzeug	
Homogenisieren der trockenen Ausgangsstoffe	1,0	2,8	30
Zugabe Wasser und Mischen	1,0	2,8	60
Ruhephase (Säubern der Behälterwand)	-	-	60
Zugabe Fließmittel und Mischen	1,0	2,8	180

Im Alter von rd. 7 min nach der Wasserzugabe wurde die Temperatur gemessen. Diese betrug bei allen Versuchen 20 ± 2 °C. Im Alter von 7,5 min wurde der UHPC für eine Dauer von 30 s mit einer Bohrmaschine - in der ein Mischwerkzeug eingespannt war - aufgemischt, um die Ruhestuktur abzubauen. Unmittelbar danach erfolgte die Bestimmung des Fließmaßes mit dem Hägermann-Konus (vgl. Kapitel 5.5.2.1). In die Auswertung der rheologischen Messungen wurden nur Betone einbezogen, die ein Fließmaß von 255 ± 10 mm erreichten.

Bestimmung von Fließgrenze und plastischer Viskosität mit der Doppelringspalt-Messzelle

Die Bestimmung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} und plastischen Viskosität η sowie deren zeitlichen Entwicklung erfolgte mit einer koaxialen Doppelringspalt-Messzelle [Vog07] im zuvor beschriebenen Rotationsrheometer bei geringen Scherraten, wie sie beim Fließen von Beton auftreten [Aia03]. Die Messzelle kann für Suspensionen mit einer Partikelgröße von bis zu 2 mm eingesetzt werden. Sie setzt sich aus einem inneren starren Sensor und einem Ringspalt-Gefäß mit Überlaufasse zusammen. Beide werden gemäß Abbildung 5.9 in das Rotationsrheometer eingebaut. Das Ringspalt-Gefäß wird wiederum in einem größeren Messtopf eingesetzt (in Abbildung 5.9 nicht dargestellt), damit es während der rheologischen Messung mit Wasser auf 20 °C temperiert werden kann.

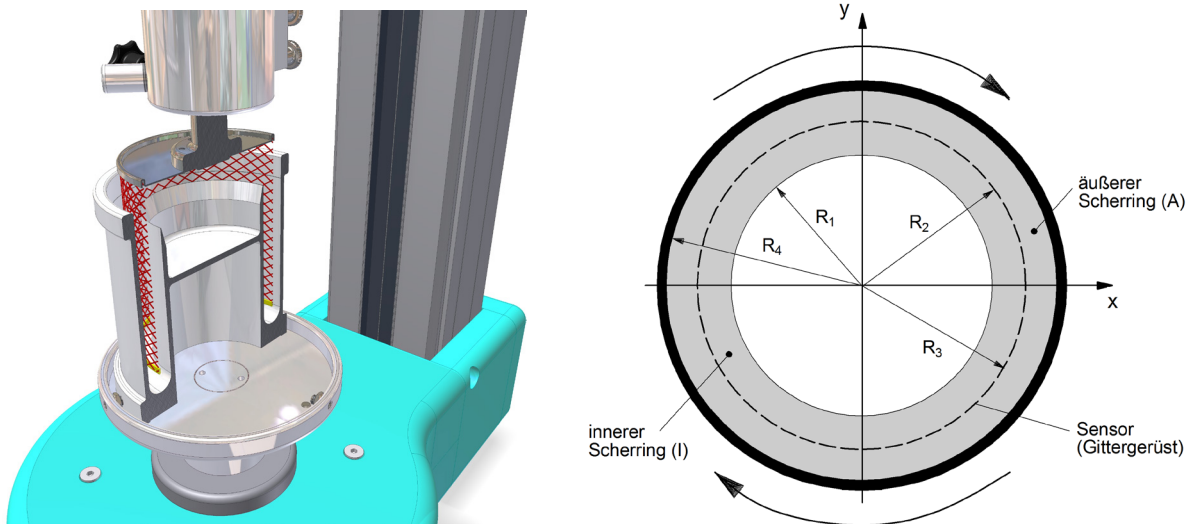


Abbildung 5.9: Doppelringspalt-Messzelle im Rotationsrheometer (*Schleibinger, Typ Visko-mat NT*) (links) und Querschnitt durch die Ringräume der Messzelle (rechts)

Der innere starre Sensor der Doppelringspalt-Messzelle besteht aus einem filigranen Gitter, wodurch annähernd eine Fluid-in-Fluid-Scherung realisiert wird. Dies hat den Vorteil, dass der bei Suspensionen kritische Adhäsionsverbund zwischen Suspension und Messzellenoberfläche durch einen Kohäsionsverbund ersetzt wird, wodurch ein Wandgleiten vermieden werden kann [Vog07]. Die Geometrie der Messzelle und die definierten Scherbereiche ermöglichen, die aufgenommenen Kennwerte in geräteunabhängige absolute rheologische Größen umzurechnen. Das Fließfeld ergibt sich aus den Hauptabmessungen der Messzelle. Dies sind die Ränder mit den Gefäßradien (R_1 bis R_4) und den effektiven Gittermaßen. Die Scherrate $\dot{\gamma}$ in $[s^{-1}]$ kann nach Gl. 5-6 [Vog07] berechnet werden:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{2} \cdot \left[\frac{1 + \delta_i^2}{\delta_i^2 - 1} + \frac{1 + \delta_a^2}{\delta_a^2 - 1} \right] \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} \text{innerer Scherring: } \delta_i = R_2 / R_1 \\ \text{äußerer Scherring: } \delta_a = R_4 / R_3 \end{array} \quad (5-4)$$

Darin sind Ω die Winkelgeschwindigkeit und R_1 bis R_4 die Radien des inneren und äußeren Scherrings im Ringspalt-Gefäß nach Abbildung 5.9. Für die eingesetzte kalibrierte Messzelle mit dem Durchmesser $D_3 = 71,2$ mm und der Probenhöhe $L = 64,8$ mm lässt sich die Scherrate vereinfachend mit einem Umrechnungsfaktor c_S von 0,584 berechnen ($\dot{\gamma} = c_S \cdot N$), wobei N die Umdrehungsgeschwindigkeit des Ringspalt-Gefäßes in $[U/min]$ ist. Die Definitionsgleichung zur Umrechnung des gemessenen Widerstandsmoments T in eine Schubspannung τ lautet [Vog07]:

$$\tau = \frac{T}{L \cdot \pi \cdot D_3^2} \cdot \frac{1}{c_K} \quad (5-5)$$

Hierin ist c_K ein Kalibrierfaktor, indem Randeinflüsse, die Spaltgeometrie und gerätespezifische Eigenheiten enthalten sind. Für die eingesetzte kalibrierte Messzelle mit definierten Hauptabmessungen beträgt die Schubspannung ungefähr dem Widerstandsmoment und kann berechnet werden mit $\tau = 0,967 \cdot T$.

Nach dem Mischen und dem anschließenden Abbau der Ruhestruktur durch Aufmischen mit einer Bohrmaschine (vgl. Kapitel 5.5.2.1) wurde parallel zur Prüfung des Fließmaßes der UHPC in das Ringspalt-Gefäß eingefüllt und dieses in das Rotationsrheometer eingesetzt. Unmittelbar danach wurde der Messkopf des Rheometers heruntergefahren, der innere starre Sensor der Messzelle in die Probe im Ringspalt-Gefäß eingetaucht und im Alter von 10 min die rheologische Messung begonnen. Zum Abbau der Ruhestruktur wurde die Probe für weitere 30 s mit einem Schergefälle von $\dot{\gamma} = 2,5 \text{ s}^{-1}$ vorgeschert (Abbildung 5.10 (rechts)). Danach erfolgt die Bestimmung der plastischen Viskosität η geschwindigkeitsgesteuert in Stufen von $\dot{\gamma} = 2,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,10$ und $0,05 \text{ s}^{-1}$ für jeweils 10 s. Nach der Messung wurde die Probe entsorgt und die Messzelle gereinigt. Im Alter von 27,5 und 47,5 min, wurde jeweils der im Mischbehälter verbliebene UHPC erneut für 30 s zum Abbau der Ruhestruktur mit einer Bohrmaschine aufgemischt, in den Hägermann-Konus und das Ringspalt-Gefäß eingefüllt und das Fließmaß sowie η bestimmt.

Die Messrohdaten (T und N) wurden nach der Messung entsprechend den zuvor erläuterten Umrechnungsfaktoren in geräteunabhängige Parameter Schubspannung und Scherrate umgerechnet. Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch den Messablauf und die Fließkurve einer repräsentativen UHPC-Probe. Trotz der vorangegangenen Vorscherung ist bei den untersuchten Suspensionen während der jeweiligen Messdauer von 10 s ein geringer Anstieg der Schubspannung erkennbar. Dieses Verhalten ist als charakteristisch für UHPC-Suspensionen anzusehen und ist zum einen auf die Trägheit des UHPC bei dem Verringern der Scherrate und zum anderen auf das ausgeprägte thixotrope Verhalten bei geringen Scherraten zurückzuführen. Das Verhalten wurde in dem verwendeten Regressionsmodell berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund wurde für die Auswertung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} und plastischen Viskosität η nur der Bereich von $2,5$ bis $0,25 \text{ s}^{-1}$ unter Annahme des bekannten *Bingham*-Modells $\tau = \tau_0 + \dot{\gamma} \cdot \eta$ herangezogen. In diesem Bereich verliefen die Schubspannung und Scherrate bei allen Proben linear. Zur statistischen Absicherung wurde jede Mischung 3- bis 5-mal hergestellt und η bestimmt. Die Ermittlung der Fließgrenze erfolgte zudem mit der nachfolgend beschriebenen Vane-Messzelle.

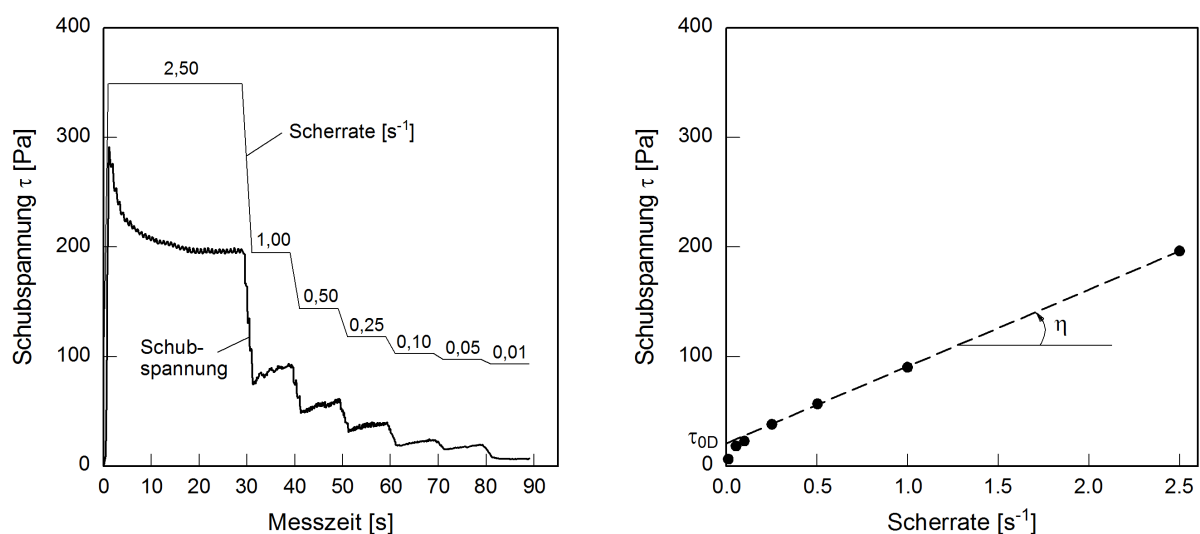


Abbildung 5.10: Exemplarische Darstellung der aufgezeichneten Schubspannung τ in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ für eine repräsentative UHPC-Probe (links) und Fließkurve mit Regression nach dem *Bingham*-Modell (rechts)

Bestimmung von statischer und dynamischer Fließgrenze mit der Vane-Messzelle

Bei Zementleim, Mörtel und Beton werden zwei Arten von Fließgrenzen unterschieden, die als statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und dynamische Fließgrenze τ_{0D} bezeichnet werden. Die statische Fließgrenze beschreibt die Mindestscherkraft, die benötigt wird, damit ein Material zu fließen beginnt (Übergang von einem Feststoff zu einem viskoplastischen Material). Demgegenüber stellt die dynamische Fließgrenze eine Scherkraft dar, bei deren Unterschreitung ein Material aufhört zu fließen (Übergang von einem viskoplastischen Material zurück zu einem Feststoff). In der Regel wird die dynamische Fließgrenze geprüft, da sich mit ihr das Fließverhalten von Zementleim oder Beton in der Schalung beschreiben lässt [Rou05]. Die statische Fließgrenze wird oftmals benutzt um das Sedimentationsverhalten von grober Gesteinskörnung im Beton nach dem Fließvorgang zu erklären oder um die zeitliche Entwicklung des Schalungsdrucks abzuschätzen. Die erste Ableitung der statischen Fließgrenze über die Zeit stellt die Thixotropie ($A_{thix} = (\tau_{0(t)} - \tau_{0D}) / t_p$) dar [Low10a].

Aufgrund der speziellen Zusammensetzung von UHPC, kommt der Thixotropie eine besondere Bedeutung zu. Während bei fließfähigen Betonen mit hoher Fließgeschwindigkeit wie z. B. SVB eine hohe Thixotropie hinsichtlich der Sedimentation und des Schalungsdrucks von Vorteil ist [Rou10, Low10a], kann sie sich bei fließfähigem UHPC mit sehr geringer Fließgeschwindigkeit auch nachteilig auswirken. So kann eine sehr ausgeprägte Thixotropie bei UHPC zu einem frühzeitigen Abbruch des Fließvorgangs oder zu einer schlechten Entlüftung des Betons führen.

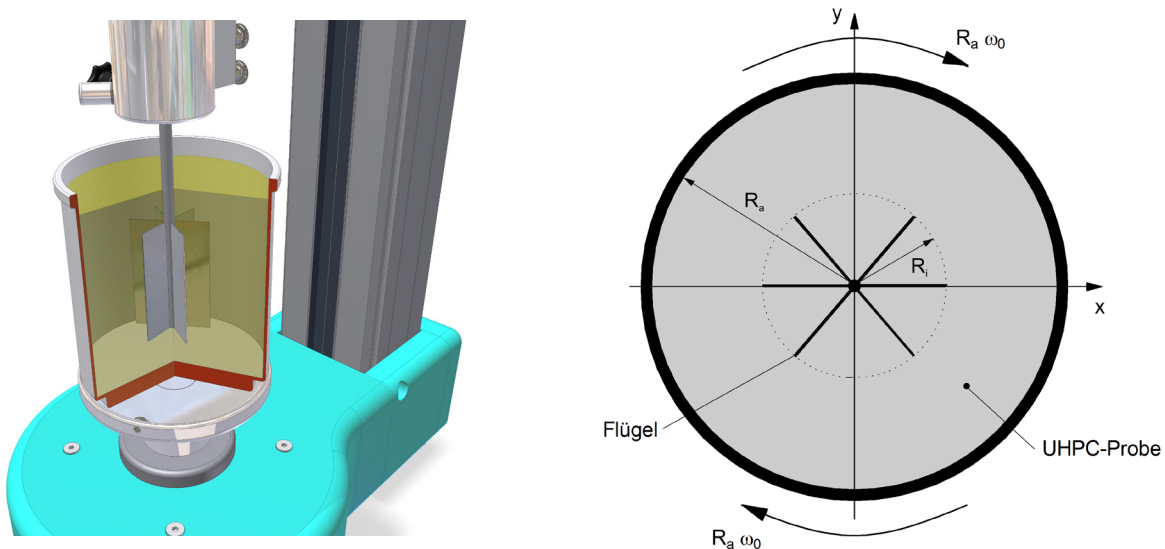


Abbildung 5.11: Vane-Messzelle im Rotationsrheometer (*Schleibinger, Typ Viskomat NT*) (links) und Querschnitt durch die Messzelle (rechts) mit Angabe der geometrischen Größen $(R_i, R_a, H) = (20, 50, 60)$ mm

Die Bestimmung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} , der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und der Thixotropie A_{thix} erfolgte 10 min nach der Wasserzugabe mit einer Vane-Messzelle im Rotationsrheometer (Abbildung 5.11). Die Bestimmung von statischer Fließgrenze und Thixotropie soll in der vorliegenden Arbeit vor allem Aufschluss darüber geben, warum UHPC mit den meisten PCE-Fließmitteln schlecht entlüftet und meist nur kurz und unzureichend in die Schalung fließt. Die Vane-Messzelle kam zum Einsatz, da bei ihr die aufgebrachte Beanspruchung gegenüber anderen Messzellen physikalisch eindeutig definiert ist und sich so geräteunabhängige absolute rheologische Messgrößen ermitteln lassen [Ngu83, Ngu85, Ova07]. Die dabei eingesetzte 6-flüglige

Vane-Messzelle hat einen Radius R_i von 20 mm und eine Höhe H von 60 mm. Der Innenradius des Messtopfes R_a betrug 50 mm. Ziel war, die Scherrate im Rheometer an die tatsächliche Fließgeschwindigkeit von UHPC anzupassen. UHPC fließt in der Regel sehr langsam in die Schalung. Beim Einbau ist daher üblich, dass eine 50 mm dicke Betonschicht mit einer Geschwindigkeit von rd. 0,02 bis 0,4 m/s in die Schalung fließt. Danach müsste die Scherrate ungefähr in einer Größenordnung von $\dot{\gamma} \propto (20 \text{ mm/s}) / (50 \text{ mm}) \approx 0,4 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} \propto (400 \text{ mm/s}) / (50 \text{ mm}) \approx 8 \text{ s}^{-1}$ liegen. Die Dicke der gescherten UHPC-Schicht im Rheometer betrug $\Delta R = R_a - R_i = 50 \text{ mm} - 20 \text{ mm} = 30 \text{ mm}$.

Um praxisnahe Scherraten im Rheometer einzustellen, wurde zur Ermittlung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} die Umdrehungsgeschwindigkeit N im Bereich zwischen $N_{\min} = 0,04$ und $N_{\max} = 0,80$ U/s gewählt. Die Ermittlung der tatsächlichen Scherrate in der Vane-Messzelle ist schwierig, da sie von geometrischen Faktoren, der Umdrehungsgeschwindigkeit N und von der Fließgrenze τ_0 und Viskosität η eines Materials abhängig ist (vgl. Abbildung 5.11). Bei Annahme eines *Bingham*-Modells kann sie unter Verwendung der *Reiner-Riwlin* Gleichung [Rei49] berechnet werden. Die Herleitung der Gleichung ist ausführlich in [Wal03] beschrieben. Bei diesem Ansatz ist die Scherrate jedoch während der Prüfung nicht konstant, da sich die rheologischen Eigenschaften (τ_0 und η) in Abhängigkeit der Scherrate ändern können. So ist bekannt, dass während der Messung die Agglomeration suspendierter Partikel mit abnehmender Scherrate zunimmt [Bar89]. Die Scherrate wurde daher in guter Näherung mit $\dot{\gamma} \propto (2\pi \cdot N \cdot R_a) / \Delta R$ berechnet. Bei diesem Ansatz lag die Scherrate in einem praxisnahen Bereich von $\dot{\gamma} \propto (2\pi \cdot N_{\min} \cdot R_a) / \Delta R \approx 0,4 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} \propto (2\pi \cdot N_{\max} \cdot R_a) / \Delta R \approx 8,4 \text{ s}^{-1}$.

Weiterhin kann das aufgenommene Widerstandsmoment T nach Nguyen und Boger [Ngu83, Ngu85] in eine Schubspannung τ umgerechnet werden

$$\tau = \frac{T}{\frac{D^3}{2} \cdot \left(\frac{H}{D} + \frac{1}{3} \right)} \quad (5-6)$$

Hierin sind D der Durchmesser und H die Höhe der Vane-Messzelle. Nach dem Mischen wurde der Messtopf mit UHPC befüllt und in das Rotationsrheometer eingesetzt. Im Alter von 7,5 min wurde gleichzeitig der UHPC im Mischbehälter und im Messtopf der Vane-Messzelle für 30 s mit einer Bohrmaschine, in der ein Mischwerkzeug eingespannt war, aufgemischt um die Fließgrenze auf ein Minimum zu senken. Unmittelbar nach dem Aufmischen wurde der Hägermann-Konus mit UHPC befüllt und das Fließmaß geprüft (vgl. Kapitel 5.5.2.1). Parallel wurde der Messkopf des Rotationsrheometers soweit heruntergefahren bis die Vane-Messzelle vollständig in den UHPC eintauchte (Abbildung 5.11). Unmittelbar danach startete die rheologische Messung.

Den Messablauf zur Bestimmung von τ_{0D} und $\tau_{0(t)}$ zeigt Abbildung 5.12 (oben). Der Messablauf wurde in in Vorversuchen festgelegt. Zunächst wurde der UHPC für eine Dauer von 13 s bei einer Scherrate $\dot{\gamma}$ von $8,4 \text{ s}^{-1}$ vorgeschert. Danach erfolgte die Ermittlung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} geschwindigkeitsgesteuert in Stufen von $\dot{\gamma} = 2,1; 0,9$ und $0,4 \text{ s}^{-1}$ für jeweils 3 s. Die Messzeit wurde so kurz gehalten, um einen Strukturaufbau bereits während der Messung zu vermeiden. Die Bestimmung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} erfolgte unter Annahme des *Bingham*-Gesetzes für den Scherratenbereich von $8,4$ bis $0,4 \text{ s}^{-1}$. Im Anschluss wurde der nun folgende Strukturaufbau in

Anlehnung an Lowke [Low10, Low10a] ermittelt. Dafür wurde in regelmäßigen Abständen von 30, 120 und 210 s die maximale Widerstandskraft bestimmt, die benötigt wird, um die Vane-Messzelle durch den UHPC zu bewegen (Messzeit jeweils 10 s). Die Messung erfolgte bei einer sehr niedrigen Scherrate von $\dot{\gamma} \approx 0,04 \text{ s}^{-1}$, so dass die gemessene Widerstandskraft vorwiegend aus der Fließgrenze des UHPC resultiert [Low10a]. Exemplarisch ist das Ergebnis einer Messung in Abbildung 5.12 (unten) gezeigt. Aufgetragen ist die Schubspannung bzw. Fließgrenze in Pa gegen die Messzeit in s. Die Thixotropie lässt sich wie bereits beschrieben durch die erste Ableitung der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ über die Zeit berechnen. Zur statistischen Absicherung wurde jede Mischung 3- bis 5-mal hergestellt und die rheologischen Kennwerte bestimmt. Während der rheologischen Messung wurde der Messtopf mit Wasser auf 20 °C temperiert.

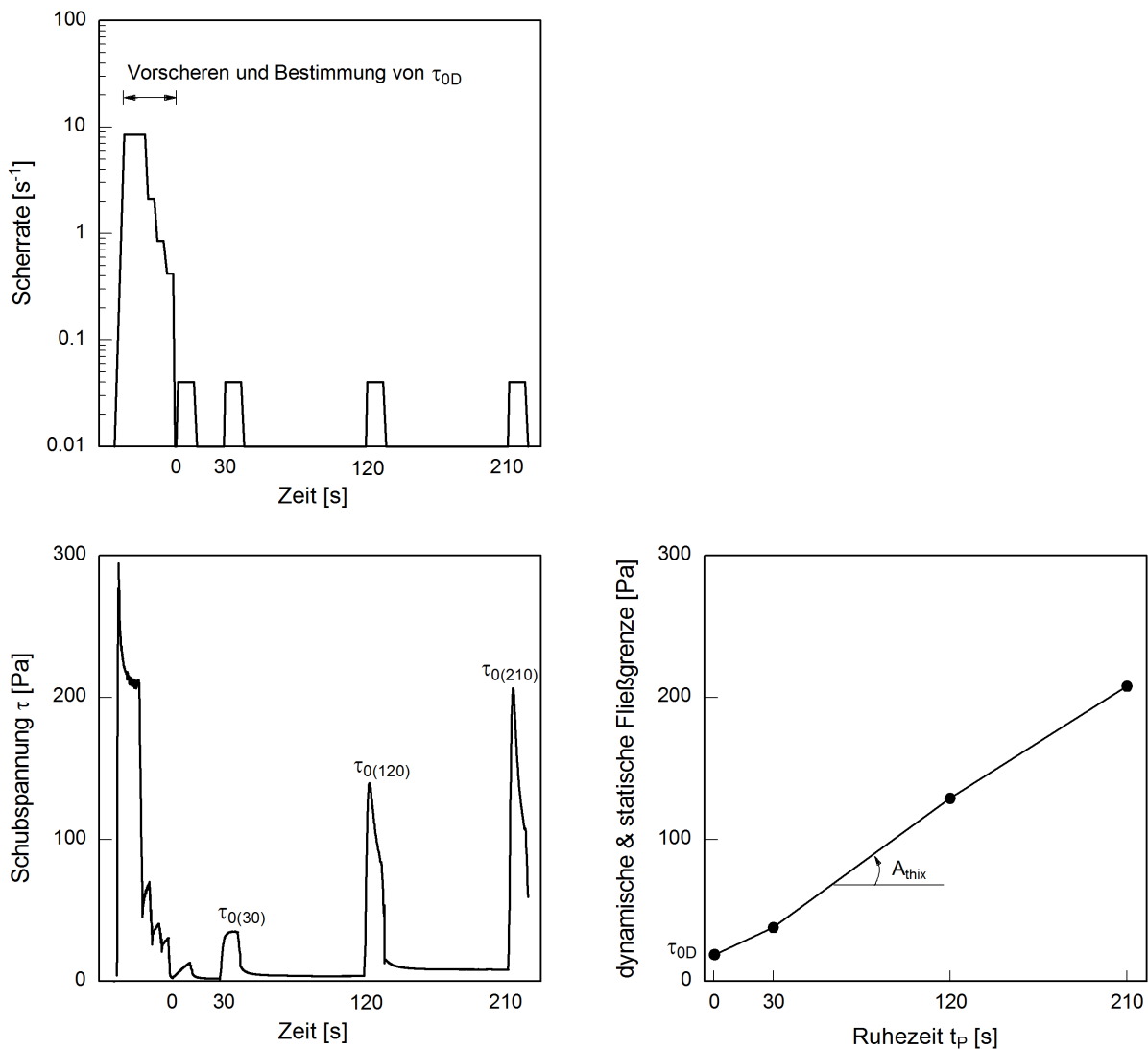


Abbildung 5.12: Exemplarische Darstellung des Messablaufs zur Bestimmung der dynamischen und statischen Fließgrenze (oben) sowie aufgezeichnete Schubspannung in Abhängigkeit der Zeit für eine repräsentative UHPC-Probe (links) und Bestimmung der Thixotropie A_{thix} (rechts)

5.5.3 Adsorptionsuntersuchungen und Porenlösungscharakterisierung

Zur Charakterisierung sterischer und elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen einzelnen Partikeln in der UHPC-Suspension wurden die Adsorption der Fließmittelpolymeren und die

Ionenkonzentration der Porenlösung am UHPC-Leim mit der gleichen Zusammensetzung von Zement, Silicastaub, Quarzmehl, Wasser und Fließmittel bestimmt. Dafür wurde der UHPC-Leim nach dem Anmischen in einem 3 l - Intensivmischer (*Eirich, Typ R02*) in eine Pressvorrichtung gefüllt, welche in Anlehnung an Barneyback et al. [Bar81] entwickelt wurde. Die Pressvorrichtung ermöglicht bei hohem Druck (50 bis 80 N/mm²) Porenlösung aus dem wasserarmen UHPC auszupressen (Abbildung 5.13). Sie besteht aus einem säurefesten V2A Stahl. Die Bodenplatte ist 40 mm stark, kegelförmig eingekerbt und in der Mitte mit einer Bohrung versehen, um die Porenlösung zu sammeln und in ein Probengefäß zu leiten. Darüber ist ein 20 mm starker Stahlhohlzylinder angeordnet, der über eine O-Ring Dichtung mit der Bodenplatte verbunden ist. Innerhalb der Presse befindet sich eine gehärtete, 19,3 mm starke Stahlplatte mit einem Durchmesser von 80 mm mit 33 Bohrungen. Jede Bohrung hat einen Durchmesser von 3,3 mm. Darüber ist eine weitere Stahlplatte angeordnet. Ihre Dicke und ihr Durchmesser betragen 5,9 und 80 mm. In der Stahlplatte sind ringförmig 147 Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,0 mm angeordnet. Unter den Bohrungen sind Einkerbungen (3 mm breit und 2 mm tief) vorgesehen. Diese leiten die Porenlösung an die darunter liegenden größeren Bohrungen weiter. Oberhalb der dünnen Stahlplatte ist ein 1,5 mm dicker Glasfaserfilter platziert.

Nach dem Einfüllen des UHPC wurde der Stahlzylinder mit einer Höhe von 50 mm und einem Durchmesser von 80 mm aufgesetzt. Die Abdichtung zwischen Stahlhohlzylinder und Stahlzylinder erfolgte wiederum mit einer O-Ring Dichtung. Der Stahlzylinder wurde mit einer Vorrichtung aus Teflon zentriert. Nach dem Einbau der Pressvorrichtung in eine Druckprüfmaschine wurde diese langsam belastet und die Porenlösung ausgepresst. Die Auspresszeitpunkte richteten sich dabei nach dem jeweiligen Untersuchungsziel. Bei den Untersuchungen zur Mischzeit wurde nach Mischzeiten von 30, 60, 90, 120, 180, 240 und 720 s Porenlösung ausgepresst. Bei den rheologischen Untersuchungen erfolgte die Auspressung der Porenlösung im Alter von 10 min. Um den Einfluss der Fließmittelpolymere auf die Verarbeitungszeit von UHPC zu charakterisieren, wurde Porenlösung im Alter von 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h und 6 h ausgepresst. Um bei diesen Versuchen eine Verfälschung der Ergebnisse durch Sedimentationsvorgänge auszuschließen, wurden die Proben nach dem Mischen bis zum Auspressen in einem automatischen Probenwender bei einer Temperatur von 20 °C kontinuierlich bewegt.

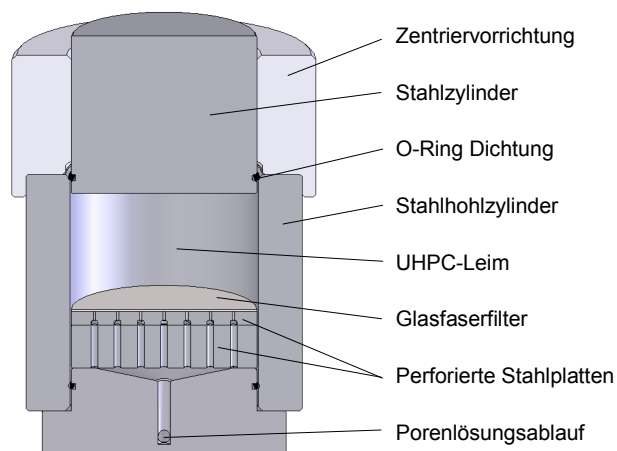


Abbildung 5.13: Vorrichtung zum Auspressen von Porenlösung aus UHPC

Nach dem Auspressen wurde die Porenlösung durch einen 0,1 µm Membranfilter (*Pall Spritzenvorsatzfilter, Typ Acrodisc Super-Membrane*) filtriert, das Filtrat in zwei Teile geteilt und in zwei

Probengefäße gefüllt. Um einen Abfall des pH-Werts der Porenlösung durch Carbonatisierung bis zur chemischen Analyse zu vermeiden, wurden die Probengefäße mit Stickstoff gespült und luftdicht verschlossen. Ein Teil des Filtrats wurde mit 5 g Salzsäure (HCl) versetzt und mit demineralisiertem Wasser auf einen Faktor von rd. 20 verdünnt. Anschließend erfolgte die Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (TOC) im Filtrat mit der TOC-Methode (*High TOC II, Elementar Analysesystem GmbH*). Der Anteil des adsorbierten Fließmittels wurde aus der Differenz zwischen dem TOC der zugegebenen Fließmittellösung und der Porenlösung berechnet. Der Adsorptionsgrad wurde in % und die adsorbierte Menge an Polymer in mg/g Feststoff (Zement + Silicastaub + Quarzmehl) angegeben.

An dem anderen Teil des Filtrats wurde der pH-Wert der Porenlösung mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Weiterhin wurden die Anionen-Konzentrationen durch Ionenchromatographie und die Kationen-Konzentrationen durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasmen (*ICP-OES*) ermittelt. Eine detaillierte Beschreibung der Ionenchromatographie ist in [Wei01] enthalten.

5.5.4 Hydratationsverlauf mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie

Die Reaktivität des Zements kann die Fließmitteladsorption und damit die rheologischen Eigenschaften beeinflussen (vgl. Kapitel 4.5.4). Die Reaktivität wurde mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie (*TAM Air Thermostat, Thermometric mit 12 Kanälen*) charakterisiert. Bei diesem Typ von Wärmeflusskalorimeter werden Bindemittel und Wasser vor dem Zusammenbringen im Gerät thermostatisiert. Dies hat den Vorteil, dass sich nach dem Vermischen von Bindemittel und Wasser direkt die Wärmeentwicklung der Hydratation bestimmen lässt. Die Temperatur im Wärmeflusskalorimeter betrug zu Beginn der Hydratation 20 °C. 2,5 g des jeweiligen Zements wurden mit 0,41 g Silicastaub (16,2 M.-% bez. auf Zement, vgl. Tabelle 5.5) für 30 s trocken in einem Reagenzglas homogenisiert. 1,00 g Wasser (versuchstechnisch minimal möglicher *w/b*-Wert von 0,34) und 0,036 g Fließmittel (PCE-M1) wurden in eine Spritze mit aufgesetzter Kanüle gefüllt und gemeinsam mit dem Reagenzglas zur Thermostatisierung in den Probenraum des Wärmeflusskalorimeters eingesetzt. Nach dem Temperatúrausgleich (ca. 3 h) wurde die Datenaufnahme gestartet und das Wasser mit dem Fließmittel in das Reaktionsgefäß zu dem Bindemittel eingespritzt und vermischt. Die Aufzeichnung der Hydratationsdaten erfolgte über eine Dauer von mindestens 72 Stunden.

5.5.5 Elektroakustische Messung des Zeta-Potentials suspendierter Partikel

Zur Charakterisierung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Partikeln in UHPC-Suspensionen und zur Beurteilung der Adsorption von Fließmittelpolymeren wurde das Zeta-Potential suspendierter Partikel der jeweiligen Ausgangsstoffe sowie von suspendierten Partikelgemischen mit einer elektroakustischen Messmethode (*Quantachrome Dispersion Technology, Electroacoustic Spectrometer, Typ DT-1200*) bestimmt [Duk00, Duk02, Duk10]. Diese ermöglicht, dass Zeta-Potential von Partikeln in fließfähigen Suspensionen auch bei hohen Feststoffgehalten zu messen. Bei der elektroakustischen Messmethode wird über eine Zeta-Potentialsonde ein oszillierendes elektrisches Feld angelegt, das eine elektroakustische Druckwelle erzeugt, wodurch die Flüssigkeit in Bewegung versetzt wird. Trifft der Flüssigkeitsstrom auf Partikel, dann bewegen sich diese relativ zu der sie umgebenden Flüssigkeit. Die diffuse Schicht wird an der Scherbene abgestreift, wodurch die elektrochemische Doppelschicht polarisiert und ein Dipolmoment induziert wird. Durch Addition aller in der Suspension vorhandenen gleichgerichteten Dipole, entsteht

ein makroskopisch detektierbares elektrisches Feld, was durch Anbringen von zwei Elektroden am Amplitudenmaximum und -minimum der Druckwelle als Colloidal Vibration Current (CVI) detektiert wird (Abbildung 5.14). Bei bekannter Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Feststoffgehalt lässt sich aus dem CVI das Zeta-Potential berechnen. Das gemessene Signal TVI (Total Vibration Current) setzt sich aus dem beschriebenen CVI und dem ionischen Hintergrund IVI (Ion Vibration Current) zusammen. Der ionische Hintergrund wird durch die in der Porenlösung enthaltenen Ionen erzeugt. Um einen korrekten CVI zu erhalten, muss der IVI von dem TVI abgezogen werden. Daher wurde im Voraus der eigentlichen Zeta-Potentialmessung, von jeweils einer zusätzlichen Mischung mit einem Probenvolumen von 225 ml mittels einer Filternutsche (sog. *Büchenertrichter* $\varnothing = 80$ mm mit 1,5 mm starkem Glasfaserfilter, Erlenmeyerkolben und Membranpumpe) im Alter von 15 min (Ende der Induktionsperiode des Zements) rd. 15 ml Porenlösung gewonnen, diese durch einen $0,1 \mu\text{m}$ Membranfilter (*Pall Spritzenvorsatzfilter, Typ Acrodisc Super-Membrane*) filtriert und am Filtrat mit der Zeta-Potentialsonde der ionische Hintergrund IVI bestimmt. Durch vektorielle Subtraktion wurde automatisch von der Gerätesoftware der ionische Hintergrund von dem TVI der nun folgenden Zeta-Potentialmessung abgezogen und der korrekte CVI ausgegeben.

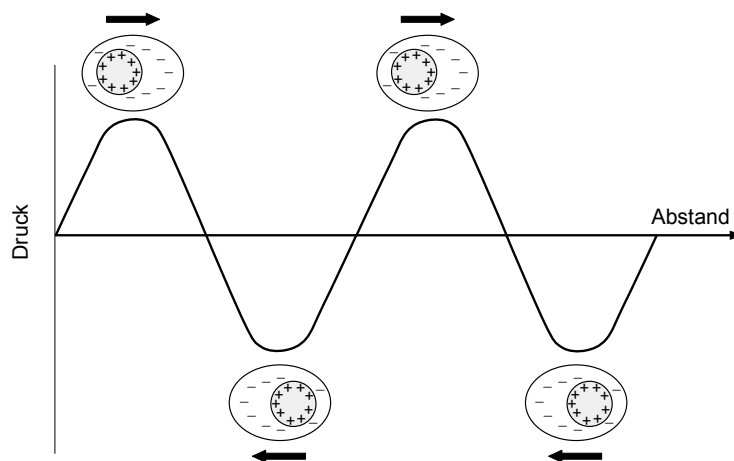


Abbildung 5.14: Dipolbildung an Kolloidpartikeln bei Einwirkung einer Schallwelle [Duk02]

Vor den Messungen wurde die Messeinheit in regelmäßigen Intervallen mit einer Silika-Ludox Lösung kalibriert. 400 ml der Silika-Ludox Lösung wurden in den Probenbehälter der Messeinheit eingefüllt und mit einem KPG-Rührer (*IKA, Typ RW16, Geschwindigkeitsstufe 2*) gerührt. Der Abstand des Rührers zum Behälterboden betrug dabei rd. 5 mm. Die Kalibrierung der Messeinheit erfolgte während des Rührvorgangs durch Messung des CVI-Signals. Die ermittelten Werte dienten als Referenzwert für das Zeta-Potential von -38 mV. Der Messwert wird automatisch in der Gerätesoftware hinterlegt. Somit ist es möglich durch einen geräteinternen Vergleich auf das Zeta-Potential anderer Stoffe zu schließen.

In einem ersten Schritt wurde das Zeta-Potential der einzelnen Ausgangsstoffpartikel bestimmt, die in entionisiertem Wasser oder in künstlicher Porenlösung suspendiert wurden. Der Feststoffgehalt wurde mit 40 Vol. -% festgelegt, was einem Volumenanteil von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 1,50 entspricht. In einem zweiten Schritt erfolgte die Zeta-Potentialmessung an Partikelgemischen. Diese setzten sich aus Zement, jeweils einem Zusatzstoff und entionisiertem Wasser zusammen. Bei einigen Mischungen wurde zudem Fließmittel zugegeben und der Fließmittelgehalt variiert. Da die Fließmitteladsorption stark von dem Zugabezeitpunkt beeinflusst wird (vgl.

Kapitel 7.3), wurde das Fließmittel nicht zutritiert, sondern für jede Variation eine gesonderte Mischung hergestellt. Eingangsparmeter für die Berechnung des Zeta-Potentials sind der volumetrische Feststoffgehalt ϕ , die Dichte und Leitfähigkeit der Porenlösung, der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} und die Standardabweichung des Partikelgemisches. Für die Porenlösung wurde bei allen Versuchen eine Dichte von $0,9971 \text{ cm}^3/\text{g}$, eine dynamische Viskosität von $1,00 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$), eine Dielektrizitätskonstante ε_0 von $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As}/(\text{V}\cdot\text{m})$ und eine Permittivitätszahl ε_r von $78,5$ [-] angenommen. Die Schallgeschwindigkeit in Wasser wurde mit $1496,7 \text{ m/s}$ angesetzt. Die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Stoffe wurde mit dem Laserbeugungsspektrometer bestimmt (vgl. Kapitel 5.2.1). Hieraus wurde die Partikelgrößenverteilung des Partikelgemisches ermittelt und daraus der mittlere Partikeldurchmesser und die Standardabweichung $S = \log(d_{50} / d_{84})$ [Duk02] berechnet.

Zur Bestimmung des Zeta-Potentials der suspendierten Partikel, wurden die trockenen Ausgangsstoffe, das entionisierte Wasser (und gegebenenfalls das Fließmittelpolymer) oder die künstliche Porenlösung für eine Dauer von drei Minuten in einem Behälter mit einem Löffel vermischt. Das Probenvolumen betrug 450 ml . Anschließend wurde die Suspension in den Probenbehälter des Zeta-Potentialmessgerätes eingefüllt und mit einem KPG-Rührer, Geschwindigkeitsstufe 2 gerührt, um Sedimentationen von Partikeln in der Suspension zu vermeiden. Der Abstand des Rührers zum Behälterboden betrug dabei rd. 5 mm . Nun wurden die Zeta-Potentialsonde, der Temperaturfühler sowie die pH-Elektrode in die Suspension eingesetzt. Die Messung des Zeta-Potentials erfolgte im Alter von $5, 10, 15, 20, 25$ und 30 min . Die Dauer einer Einzelmessung betrug rd. 60 s . Jede Zeta-Potentialmessung wurde 2-mal durchgeführt.

6 Herstelltechnische und betontechnologische Einflüsse auf die Mischzeit von UHPC

6.1 Einleitung und Konzeption des Arbeitsprogramms

Wie in der Literaturübersicht beschrieben, hängen die Beweglichkeit von Partikeln und damit die Mischzeit einerseits von der Mischtechnologie und andererseits von den betontechnologischen Eigenschaften der Suspension ab. Entsprechend dem Ziel der Arbeit wurde das Versuchsprogramm so gewählt, dass die herstelltechnischen, physikalischen und chemischen Einflussgrößen auf die Mischzeit von UHPC zunächst experimentell bestimmt, qualitativ beschrieben und schließlich quantitativ in einem Modell vernetzt werden können, um die Mischzeit von UHPC vorhersagen zu können. Abbildung 6.1 zeigt eine Übersicht der Parameter, die die Mischzeit von UHPC beeinflussen und die Messgrößen, die zur Beurteilung der Mischzeit von UHPC herangezogen werden. Neben der Prüfung von makroskopischen Betoneigenschaften wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem sich die optimale Mischzeit von UHPC, die sogenannte Stabilisationszeit t_s (Mischzeit, bei der optimale Werkstoffeigenschaften vorliegen) anhand der elektrischen Leistungskurve des Mischwerkszeugs bestimmen lässt (vgl. Kapitel 5.5.1.4).

Zur Erlangung einer optimalen Mischgüte in einer bestimmten Mischzeit ist es notwendig, Platzwechsellvorgänge zwischen den Partikeln zu erzwingen. Die Mischgüte M als Funktion der Mischzeit t_m ergibt sich aus der Summe aller Partikelbewegungen im Verhältnis zur Partikelanzahl $M = f(\sum \text{Partikelbewegung} / \text{Partikelanzahl})$. Die Summe der Partikelbewegungen wird dabei wesentlich durch die Mischgeschwindigkeit v_u beeinflusst (Kapitel 6.4.2). Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Beweglichkeit der Partikel stellt die plastische Viskosität der Suspension dar. Wie gezeigt, wird diese maßgeblich durch die Anzahl der darin enthaltenen Partikel (volumetrischer Feststoffgehalt), die Anzahl der maximal möglichen Partikel (d. h. die maximal mögliche Feststoffkonzentration (Kapitel 5.3)) sowie die Form der Partikel bestimmt. Jede Veränderung der Zusammensetzung des UHPC hat eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung und damit der maximal möglichen Feststoffkonzentration zur Folge. Zur Beobachtung des Einflusses der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ wird ausgehend von einer Referenzmischung das volumetrische Verhältnis von Wasser zu Feinststoff (V_w/V_p) systematisch variiert. Der Einfluss der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} wird durch die Variation der Feinheit der Zusatzstoffe und Zemente erfasst (Kapitel 6.4.3). Die Versuche erfolgen mit Zusatzstoffen gleicher mineralogischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Feinheit (vgl. Kapitel 5.2.2). Auch die Art der Zusatzstoffe wird variiert, um den Einfluss der Partikelform zu betrachten.

Zu den wesentlichen chemischen Einflussgrößen gehört neben der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Zements, der Fließmittelgehalt und die Fließmittelart (Kapitel 6.4.4). Der zeitliche Prozess der Fließmitteladsorption (I/I_{\max}) ist von der Molekülstruktur des jeweiligen Fließmittelpolymers abhängig (vgl. Kapitel 4.5.3). Besonders bei UHPC mit sehr geringem Volumenanteil von Wasser zu Feinststoffen V_w/V_p ist gut vorstellbar, dass der Transport des Fließmittelpolymers zur Partikeloberfläche einige Zeit in Anspruch nimmt. Die Betrachtung der Mischzeit in Abhängigkeit von der zeitlichen Entwicklung der Adsorption des Fließmittelpolymers ist somit ebenfalls erforderlich. Die Adsorption kann wiederum von der Art der Zusatzstoffe sowie der zeitlichen Entwicklung des pH-Werts und der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung während des Mischens beeinflusst werden.

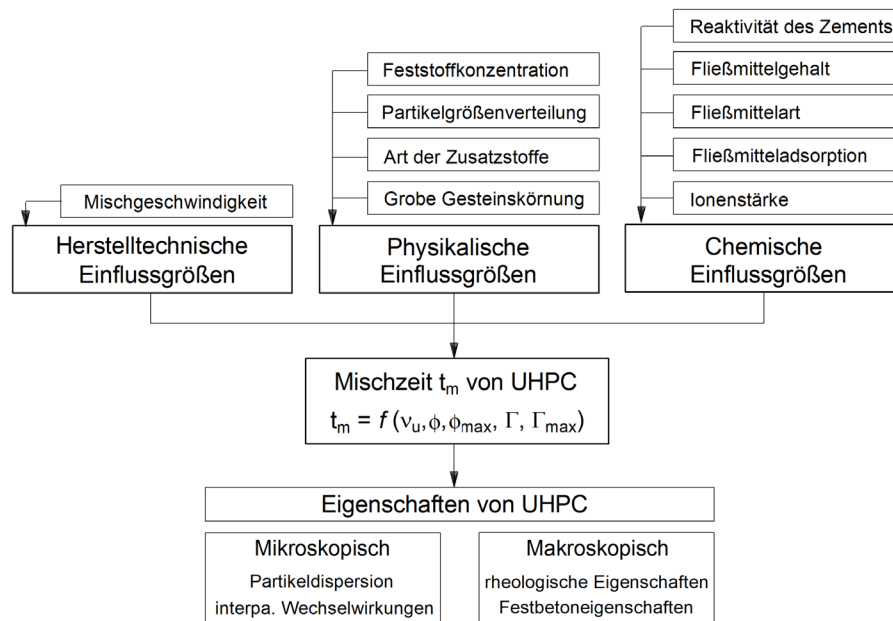


Abbildung 6.1: Überblick über die wesentlichen Einflussgrößen beim Mischen

6.2 Einfluss des Mischens auf die Betoneigenschaften

6.2.1 Einfluss der Mischzeit

Zunächst wurde der Einfluss der Mischzeit auf die rheologischen Eigenschaften untersucht. Bei den Untersuchungen wurde der Mischer als Rheometer betrachtet, bei dem die Mischleistung ein Maß für den Scherwiderstand des UHPC während des Mischens darstellt. Daher musste anfangs nachgewiesen werden, ob die Leistungskurve des Mischwerkzeugs mit den rheologischen Eigenschaften des zu mischenden UHPC korreliert. Mit dieser Messmethode sollte es dann möglich werden, die Flüssigkeitsbenetzung und Desagglomeration von Partikeln während des Mischens messtechnisch zu erfassen. In Abbildung 6.2 sind exemplarisch die normierten Mischleistungskurven von zwei ultrahochfesten Betonen dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen feinkörnigen „UHPC-fein“ (vgl. Tabelle 5.5) und einen grobkörnigen „UHPC-grob“, dem 20 Vol.-% Basaltspalt zugegeben wurden (vgl. Kapitel 5.4.5). Die Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs v_u wurde in Anlehnung an herkömmliche Labormischer mit 1,4 m/s gewählt. Der Verlauf der beiden Leistungskurven des Mischwerkzeugs ist als charakteristisch für wasserarme Hochleistungsbetone anzusehen. Nach der Zugabe von Wasser und Fließmittel steigen beide Leistungskurven linear bis zum Erreichen des Maximums P_{\max} an. Zu diesem Zeitpunkt ist die maximale Kohäsion der Mischung erreicht. Anschließend sinken die Leistungskurven des Mischwerkzeugs exponentiell bis zum Erreichen eines Plateaus ab. Dabei ist beim Erreichen des Plateaus die relative Mischleistung des feinkörnigen UHPC deutlich geringer als die des grobkörnigen UHPC, was auf die unterschiedliche plastische Viskosität der beiden Betone zurückzuführen ist. Nach den eingetragenen Prüfzeitpunkten wurde jeweils das Setzfließmaß und die Kegelauslaufzeit bestimmt (vgl. Kapitel 5.5.2.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 gezeigt.

Mit zunehmender Mischzeit und Verteilung der Ausgangsstoffe steigt das Setzfließmaß des feinkörnigen UHPC kontinuierlich an. Gleichzeitig nimmt die Kegelauslaufzeit exponentiell ab und korreliert mit der Abnahme der Leistungskurve des Mischwerkzeugs. Nach einer Mischzeit von 480 s weist der UHPC die kürzeste Kegelauslaufzeit auf.

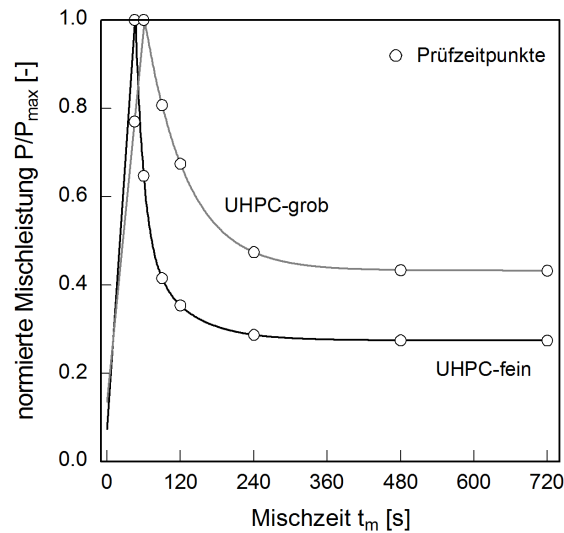


Abbildung 6.2: Normierte Mischleistung des fein- ($d_{max} = 0,5$ mm) und grobkörnigen ($d_{max} = 8$ mm) Referenz-UHPC mit Angabe der Prüfzeitpunkte für die rheologischen Prüfungen

Die Kegelauslaufzeit ist eine Kenngröße für die plastische Viskosität von Beton [Kor04], welche sich folglich mit der Mischleistungskurve beurteilen lässt. Die plastische Viskosität wird wiederum maßgeblich von dem Verhältnis zwischen der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ und der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{max} beeinflusst und verringert sich, wenn die maximal mögliche Feststoffkonzentration zunimmt (z. B. Gl. 4-15). In Bezug auf den Mischprozess bedeutet dies, dass es mit zunehmender Mischzeit zu einem Anstieg der Feststoffkonzentration (Packungsdichte) kommen muss. Erreicht wird dies durch eine kontinuierliche Auflösung von Partikelagglomeraten und eine Verdichtung des Partikelgemisches durch das Mischwerkzeug.

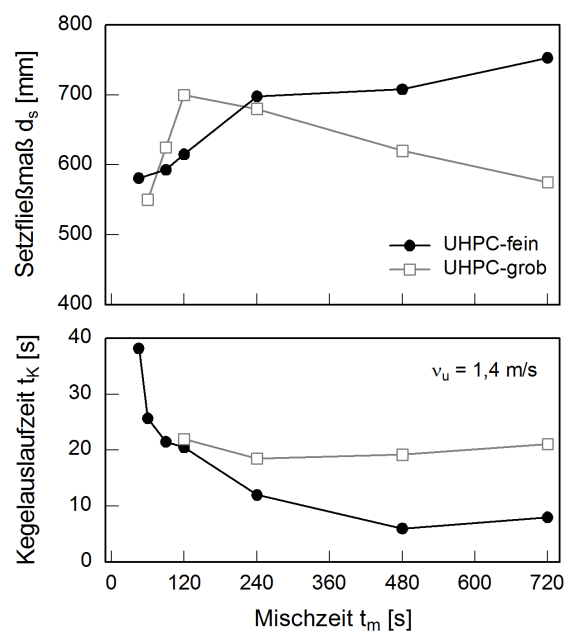


Abbildung 6.3: Entwicklung des Setzfließmaßes d_s und der Kegelauslaufzeit t_K des fein- und grobkörnigen Referenz-UHPC in Abhängigkeit der Mischzeit ($v_u = 1,4$ m/s)

Demnach wird der Hohlraum des Partikelgemisches während des Mischens kontinuierlich verringert, wodurch mehr Wasser zwischen den Partikeln zur Verfügung steht und die innere Reibung des Partikelgemisches sinkt. Anders verhält es sich im Fall des grobkörnigen UHPC. Dieser erreicht bereits nach einer Mischzeit von 120 s seine maximale Fließfähigkeit. Eine mögliche Erklärung für die kürzere Mischzeit ist der zusätzliche Eintrag von Mischenergie durch das Grobkorn. Partikelagglomerate können so schneller aufgelöst werden, wodurch in kürzerer Zeit die maximale Fließfähigkeit erreicht wird. Die weitere Zufuhr von Mischenergie führt jedoch wiederum zu einer Abnahme der Fließfähigkeit. An der Leistungskurve des Mischwerkzeugs und an der Kegelauslaufzeit ist dies nicht erkennbar. Beide nehmen mit fortwährender Mischzeit weiter ab. Dies zeigt, dass kein genereller Zusammenhang zwischen Fließfähigkeit und Mischleistung besteht, was nicht verwunderlich ist, da die Fließfähigkeit von zementbasierten Mörteln und Betonen maßgeblich von deren Fließgrenze beeinflusst wird [Rou05].

Eine ähnliche Abnahme der Fließfähigkeit mit zunehmender Mischzeit stellt Lowke [Low05] bei selbstverdichteten Betonen mit steigendem Grobkornanteil fest. Er begründet die Abnahme mit einer kontinuierlichen Auflösung von Agglomeraten durch Kollisionen zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und dem Mischwerkzeug. Dies hat eine Vergrößerung der Oberfläche und somit eine Erhöhung des Wasseranspruchs zur Folge. Eine weitere Anreicherung von Feinstoffen ist zudem durch den Abrieb der groben Gesteinskörnung denkbar. Zudem wird in der Literatur bei Normalbeton und SVB von einem Abrieb der ersten Hydratphasen des Zements berichtet, wodurch neue Reaktionsflächen entstehen [Wis63, Tak01]. Bei UHPC mit sehr großer spezifischer Oberfläche ist eine Abnahme der Fließfähigkeit aufgrund der im Voraus geschilderten Zusammenhänge eher unwahrscheinlich. Bei der Beurteilung des Mischprozesses anhand der Fließfähigkeit muss beachtet werden, dass es während des Mischens zu einer Überlagerung mit anderen Prozessen kommt. So setzt unmittelbar nach der Zugabe von Wasser und Fließmittel die erste Zementhydratation ein. Im Rahmen der Arbeit kann gezeigt werden, dass nicht der eigentliche Mischprozess, sondern die Reaktivität des Zements in Verbindung mit dem zeitlichen Prozess der Fließmittelladsorption für den Abfall der Fließfähigkeit verantwortlich ist. Im Detail werden die Zusammenhänge in Kapitel 7.3 erläutert.

6.2.2 Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs

Ähnlich wie bei der festgestellten Mischwirkung des Grobkorns, ist auch eine Beeinflussung der Mischzeit und der rheologischen Eigenschaften durch die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs zu erwarten. Vergleichend ist die Entwicklung der Mischleistung, des Setzfließmaßes und der Kegelauslaufzeit in Abhängigkeit der Mischzeit für verschiedene Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs in Abbildung 6.4 gezeigt. Bei allen Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs beginnt der feinkörnige UHPC erst dann zu fließen, wenn die maximale Mischleistung P_{\max} bereits überschritten ist und die Mischleistungskurven sinken. Diese Feststellung stimmt mit Ergebnissen von Cazacliu et al. [Caz09] überein, die den Beginn der Fließfähigkeit ebenfalls im Zeitraum des signifikanten Abfalls der Mischleistungskurve definierten. Allerdings werden in diesem Zeitraum noch keine optimalen rheologischen Eigenschaften erzielt. So werden bei einer Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 1,4 m/s das angestrebte Setzfließmaß von rd. 700 mm und die kürzeste Kegelauslaufzeit erst nach rd. 240 bis 480 s erreicht.

Eine Verdopplung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf 2,9 m/s führt zu einer deutlichen Verkürzung der Mischzeit auf rd. 90 bis 120 s. Bei dieser Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs ist besonders nach einer Mischzeit von 45 bis 90 s eine deutliche Verbesserung der rheologischen

Eigenschaften festzustellen. Dies entspricht genau der Zeitspanne, in der die Mischleistungskurve nach dem Erreichen von P_{\max} signifikant abfällt. Eine weitere Steigerung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf 6,1 m/s hatte nur noch eine geringfügige Verkürzung der Mischzeit zu Folge. Dies bestätigt die bereits aus der Mischleistungskurve abgeleitete Erkenntnis, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs und der Mischzeit besteht. Die Zusammenhänge zwischen der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs und der Mischzeit spiegeln sich auch in der Entwicklung der Druckfestigkeit wider [vgl. Maz08]. Sobald optimale rheologische Eigenschaften erreicht werden, erfüllen die UHPC die Anforderungen an die Festbetoneigenschaften ($f_c \geq 150 \text{ N/mm}^2$). Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Mischleistungskurve die Eigenschaften von UHPC wiedergeben und zur Beurteilung des Mischprozesses herangezogen werden können.

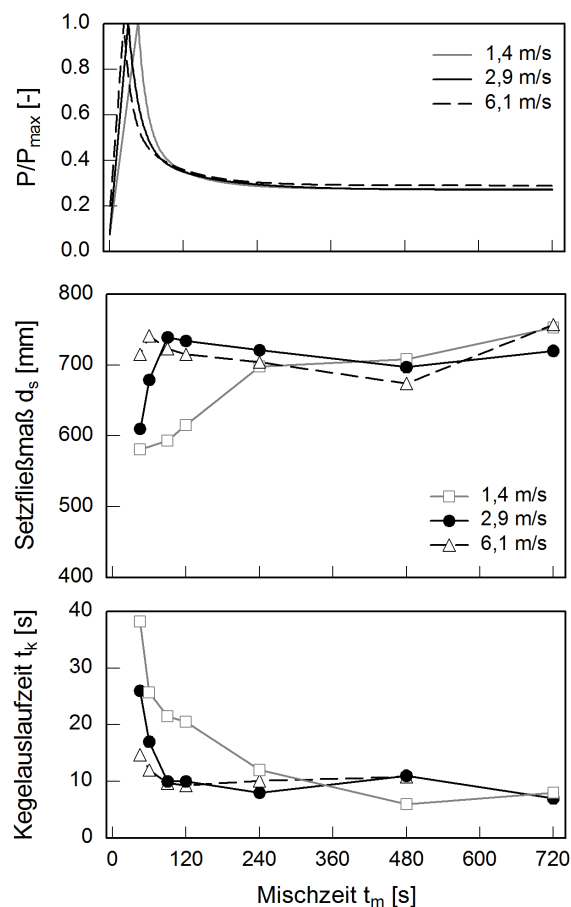


Abbildung 6.4: Normierte Mischleistungskurven P/P_{\max} , Entwicklung des Setzfließmaßes d_s und der Kegelauslaufzeit t_k des feinkörnigen Referenz-UHPC in Abhängigkeit der Mischzeit und Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs ($v_u = 1,4$; 2,9 und 6,1 m/s)

Mit zunehmender Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs verkürzt sich wie bei dem grobkörnigen UHPC die Dauer der Phase mit optimalen Fließeigenschaften (vgl. Kapitel 6.2.1). Weiterhin ist zu beobachten, dass die Fließfähigkeit besonders nach einer Mischzeit von 480 s mit zunehmender Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs leicht abfällt. Eine Temperaturerhöhung des Mischgutes kann als Ursache ausgeschlossen werden. Bei einer Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs steigt die kinetische Energie der Partikel im Quadrat [Low05]. Wie bei dem grobkörnigen UHPC wird also mehr Mischenergie in das Mischgut eingetragen. Besonders in der

Anfangsmischphase führt dies zu einer schnelleren Verteilung von Wasser und Fließmittelpolymeren. Eine Abnahme der Fließfähigkeit aufgrund einer kontinuierlichen Auflösung von Agglomeraten durch Kollisionen zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und dem Mischwerkzeug und der damit verbundenen Vergrößerung der Oberfläche wird als Ursache ausgeschlossen, da die Fließfähigkeit nach einer Mischzeit von 720 s sogar wieder steigt. Vielmehr ist auch hier die Reaktivität des Zements während des Mischens in Verbindung mit dem zeitlichen Prozess der Fließmitteladsorption für den Abfall der Fließfähigkeit des UHPC verantwortlich (vgl. Kapitel 7.3).

6.3 Phasen beim Mischen von UHPC

Anhand der Mischleistungskurven, der rheologischen Eigenschaften und den in Abbildung 6.5 nach unterschiedlichen Mischzeiten dargestellten Mischungszuständen, lässt sich der Mischprozess von UHPC in fünf Mischphasen einteilen. Die Mischphasen sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Aufgetragen ist die aufgezeichnete und normierte Mischleistung des Mischwerkzeugs über die Mischzeit. Zudem sind die Prüfzeitpunkte nach Abbildung 6.5 sowie die fünf-Mischphasen von UHPC eingetragen. Zur besseren Veranschaulichung wurde gegenüber den zuvor beschriebenen ultrahochfesten Betonen, ein UHPC gewählt, bei dem die Mischphasen I und II gut zu erkennen sind. Bei dem UHPC handelt es sich um den feinkörnigen Referenz-UHPC, der anstelle des Silicastaubs SF(*m*) den Silicastaub SF(*f*) enthält.

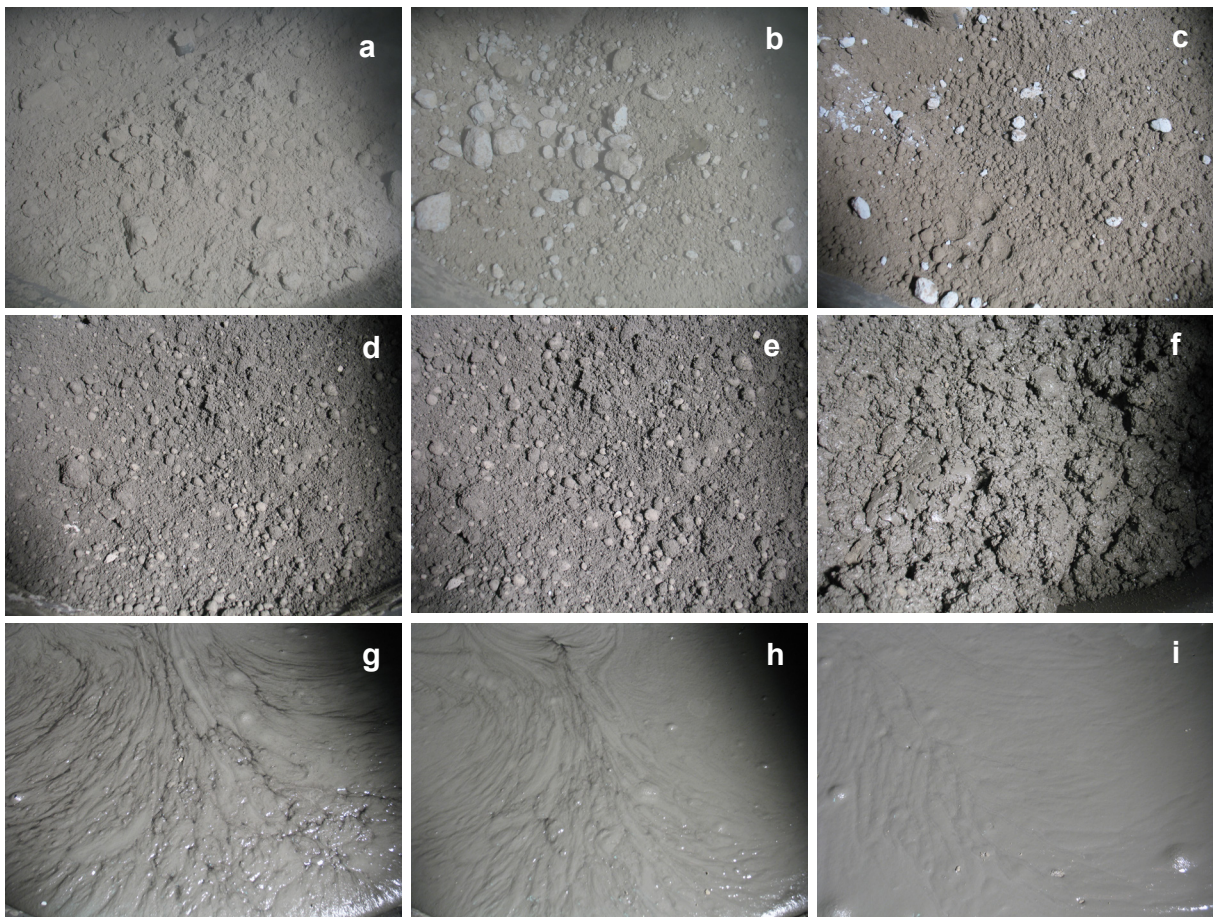


Abbildung 6.5: Mischungszustände eines feinkörnigen UHPC nach unterschiedlichen Mischzeiten: a = trocken, b = 15 s, c = 30 s, d = 60 s, e = 90 s, f = 120 s, g = 180 s, h = 240 s, i = 480 s ($v_u = 2,9$ m/s)

Während des kurzen Trockenmischens der Ausgangsstoffe verläuft die Mischleistung nahezu konstant. Zum Zeitpunkt t_0 wurde das Wasser mit dem gesamten Fließmittel innerhalb von 10 s der Mischung zugegeben. Die Zugabe führt zu einem signifikanten Anstieg der Mischleistung. Wenige Sekunden nach der Zugabe ist die Oberfläche der Partikel bereits mattfeucht (Abbildung 6.5b) und es sind kleine Partikelagglomerate erkennbar, die sich mit zunehmender Mischzeit vergrößern (Abbildung 6.5c). Ferner werden zu diesem Zeitpunkt noch vereinzelte Agglomerate aus trockenen Silicastaubpartikeln festgestellt. Die zweite Mischphase (II) ist durch einen weiteren signifikanten Anstieg der Mischleistung gekennzeichnet. Die Oberfläche der sich gebildeten Partikelagglomerate wird zunehmend befeuchtet, wodurch sich weitere Partikel anlagern können und die Partikelagglomerate kontinuierlich anwachsen (Abbildung 6.5d). Am Ende der zweiten Mischphase wird die maximale Mischleistung P_{\max} erreicht. Zu diesem Zeitpunkt sind viele große Partikelagglomerate vorhanden und die Mischung weist ihre maximale Kohäsion auf (Abbildung 6.5e). Zu Beginn der dritten Mischphase (III) kommt es zum Übergang von einem Partikelgemisch zur Suspension. Die Mischung ist durch eine zusammenhängende, offenporige und raue Oberflächenstruktur gekennzeichnet (Abbildung 6.5f). Der UHPC ist jetzt fließfähig. Im weiteren Verlauf nehmen die Kohäsion der Mischung und damit verbunden die Mischleistung schnell ab. Zu Beginn der vierten Mischphase (IV) weist die Mischung eine vollständig geschlossene und wellige Oberflächenstruktur auf (Abbildung 6.5 g - h). Die Mischleistung nimmt weiter ab. In der fünften Mischphase (V) ist die Oberfläche der Mischung vollständig geschlossen und glatt (Abbildung 6.5i). Die Mischleistung erreicht zu diesem Zeitpunkt das Plateau und die rheologischen Eigenschaften sind optimal. Der Übergang von Mischphase IV zu Mischphase V stellt danach die kürzestmögliche Mischzeit dar, die zur Stabilisation von UHPC erforderlich ist.

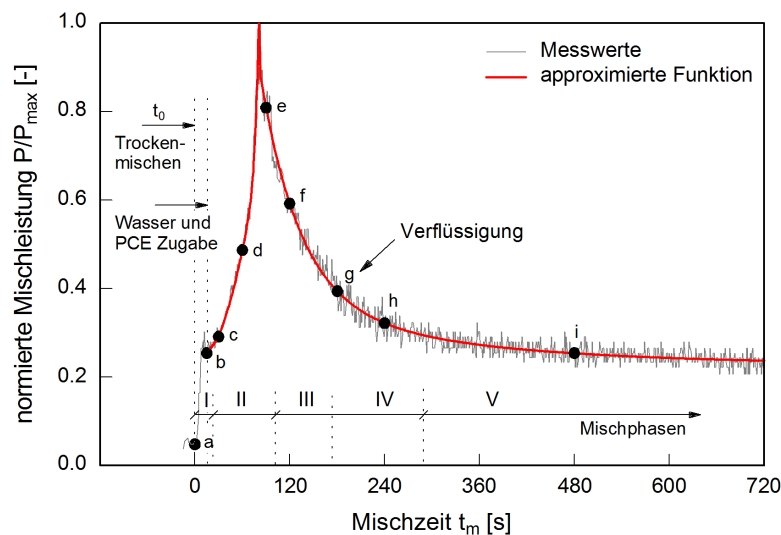


Abbildung 6.6: Aufgezeichnete und normierte Leistungskurve des Mischwerkzeugs während des Mischens eines feinkörnigen UHPC und Einteilung des Mischprozesses in fünf Mischphasen (die Punkte a bis i entsprechen den Mischungszuständen nach Abbildung 6.5)

Die dargestellten Zusammenhänge ermöglichen, den Mischprozess von UHPC in verschiedene physikalische Stadien feuchter Partikelgemische (vgl. Kapitel 3.3.3) einzuteilen und die Verflüssigung beim Mischen ultrahochfester Betone wie folgt zu erklären:

Trockenmischphase:

In trockenen Partikelgemischen sind aufgrund anziehender van der Waals Kräfte Partikelagglomerate vorhanden, die sich beim Trockenmischen teilweise zerstören lassen. Dabei steigt der Grad der Zerstörung mit zunehmender Trockenmischzeit an [Schi07]. Besonders ausgeprägt ist dies bei den sehr kleinen Silicastaubpartikeln, da hier die interpartikulären Kräfte im Verhältnis zur Gewichtskraft besonders groß sind (vgl. Kapitel 3.2.1). Aufgrund der gegenüber den anderen Ausgangsstoffen geringeren Dichte und des großen Volumens der Agglomerate, treiben diese im Partikelgemisch während des Trockenmischens sowie der ersten Mischphase zur Oberfläche des Mischgutes auf, wodurch sie sich nur schwer auflösen lassen.

Mischphase I: Entstehung von Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln

Nach der Zugabe von Wasser und Fließmittel zu den trockenen Ausgangsstoffen lagern sich die Feinstoffe (besonders Silicastaubpartikel) an einzelne Wassertropfen an (Abbildung 6.7). Durch weiteres kontinuierliches Mischen werden die entstandenen kleinen Feinststoffagglomerate komprimiert, wodurch sich das aus den Zwischenräumen verdrängte Wasser an der Oberfläche der Feinststoffagglomerate absetzt. Es bilden sich schnell Flüssigkeitsbrücken zwischen den einzelnen Feinststoffagglomeraten, die wiederum zur Entstehung größerer Agglomerate führen. Die Größe der anfänglichen Agglomerate ist dabei von dem Wassergehalt bzw. des aktuellen volumetrischen Feststoffgehalts ϕ der jeweiligen Mischung abhängig. Bei einigen Mischungen kann es daher vorkommen, dass sich die Mischphase I und II anhand der Leistungskurve des Mischwerkzeugs nur schwer unterscheiden lassen. Bei diesen Mischungen steigt die Mischleistung nach der Wasser- und Fließmittelzugabe nahezu linear bis zum Erreichen der maximalen Leistung an.

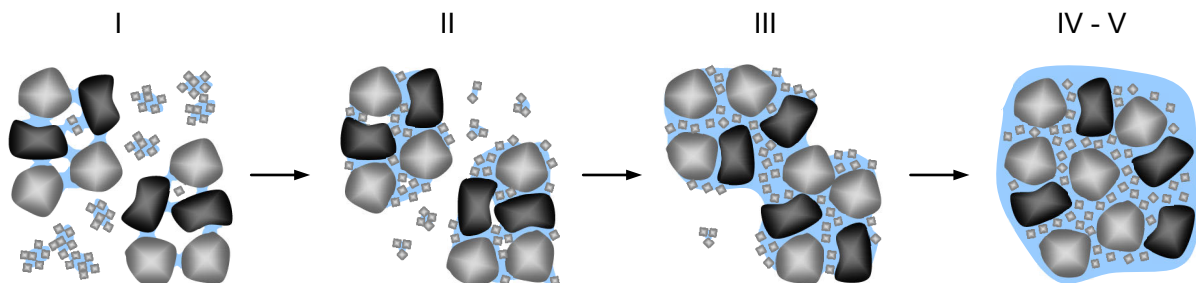


Abbildung 6.7: Mischphasen von UHPC (● Zement, ● Quarzmehl und ◊ Silicastaub)

Mischphase II: Agglomeratwachstum und -verdichtung

Bei weiterem Mischen bilden sich aufgrund von Flüssigkeitsbrücken größere Agglomerate, deren Zwischenräume mit Luft gefüllt sind. Das Wasser ist zu diesem Zeitpunkt noch ungleichmäßig in den Agglomeraten verteilt. Es sind viele poröse Bereiche vorhanden, die nur unzureichend mit Wasser gefüllt sind (Abbildung 6.7). Mit zunehmender Mischzeit findet eine Umverteilung der größeren Partikel statt. Hierdurch werden die Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln zunehmend mit kleineren Partikeln ausgefüllt. Bei diesem Vorgang entweicht Luft aus den Zwischenräumen, wodurch die Porosität abnimmt und die Feststoffkonzentration des Partikelgemisches (Packungsdichte) ansteigt. Wiederum wird Wasser freigesetzt. Bei UHPC ist zu bedenken, dass der Flüssigkeitssättigungsgehalt (vgl. Gl. 3-8) bei nicht ausreichender Desagglomeration der Partikel geringer als 1,0 sein kann. Der Wassergehalt ist in dem Fall nicht ausreichend, um die porösen Zwischenräume im Partikelgemisch vollständig zu füllen, was Voraussetzung für ein fließfähiges Partikelgemisch ist. Um dies zu verdeutlichen, wurde der feinkörnige Referenz-

UHPC ohne die Zugabe des Fließmittelpolymers hergestellt. Die dabei aufgezeichnete Mischleistungskurve ist in Abbildung 6.8 abgebildet.

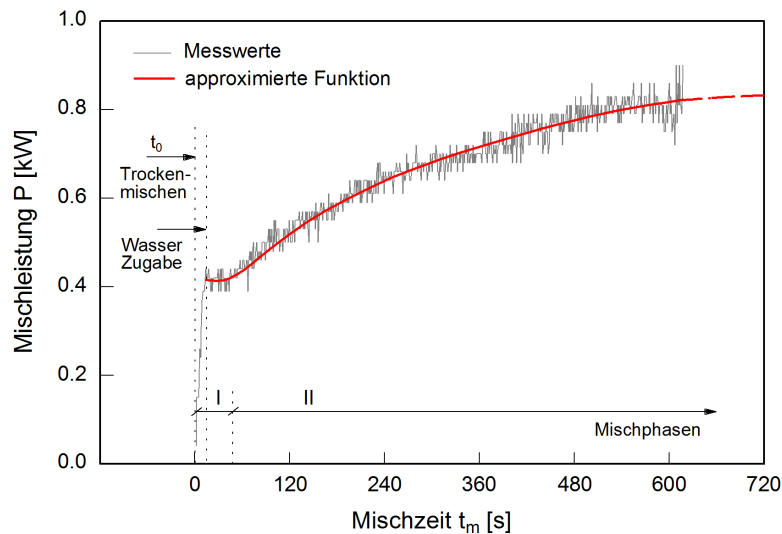


Abbildung 6.8: Aufgezeichnete Leistungskurve des Mischwerkzeugs während des Mischens eines feinkörnigen UHPC ohne die Zugabe von Fließmittelpolymer

Nach der Zugabe des Wassers steigt die Mischleistung zunächst wie bei dem UHPC mit Fließmittelpolymer signifikant an. Dies zeigt, dass Fließmittelpolymere die erste Mischphase (I), also das Anlagern von Feinststoffen an Wassertropfen, nicht beeinflussen. Im weiteren Verlauf ist ein kontinuierlicher Anstieg der Mischleistung erkennbar, dessen Steigung deutlich flacher als bei dem UHPC mit Fließmittelpolymer ist. Der mit zunehmender Mischzeit abflachende Anstieg ist ein Anzeichen dafür, dass es auch hier mit steigender Mischzeit zu einer Verdichtung von Agglomeraten im Partikelgemisch kommt. Allerdings ist ohne die Zugabe von Fließmittelpolymeren keine vollständige Desagglomeration der Partikel möglich, wodurch der Hohlraumgehalt im Partikelgemisch so groß bleibt, dass der Flüssigkeits sättigungsgehalt unter 1,0 liegt und es nicht zu einer Verflüssigung des UHPC kommt (Übergang von Mischphase II zu Mischphase III).

Dies weist daraufhin, dass eine vollständige Desagglomeration und Verflüssigung von UHPC nur durch die Adsorption und Wirkung von Fließmittelpolymeren möglich ist. Für eine kurze Mischzeit müssen diese möglichst unmittelbar nach der Zugabe auf den Partikeloberflächen adsorbieren. Zum einen wird mit zunehmendem Fließmittelgehalt die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt (vgl. Abbildung 5.4), was dazu führt, dass Flüssigkeitsbrücken instabil werden und leichter platzen. Zum anderen ist denkbar, dass der Zutritt von Wasser an den Stellen der Partikeloberflächen, an denen Polymere adsorbiert sind, zeitweise behindert wird. Die Partikeloberflächen werden kurzzeitig hydrophob. Auch erfolgt durch sterisch abstoßende Kräfte (V_s) eine Trennung der einzelnen Partikel. So werden die Zwischenräume zwischen größeren Partikeln für kleinere Partikel zugänglich. Die Feststoffkonzentration (Packungsdichte) wird daher während des Mischens kontinuierlich erhöht und gleichzeitig das in den Zwischenräumen eingeschlossene Wasser freigesetzt.

Mischphase III: Agglomeratzusammenschluss und Verflüssigung

Bei weiterer Verdichtung durch Mischen wird der interpartikuläre Zwischenraum in den Agglomeraten vollständig mit Wasser gefüllt. Dies ist dann erfolgt, wenn sich Wasser auf der Agglomeratoberfläche absetzt (Abbildung 6.5f). Zu diesem Zeitpunkt ist das Wasser noch ungleichmäßig

in der Mischung verteilt. Es existieren Bereiche, die mehr oder weniger mit Wasser gesättigt sind (Abbildung 6.7). Die Mischung wird jetzt fließfähig.

Mischphase IV und V: Agglomeratauflösung und Dispersion

Weiteres Mischen verteilt das Wasser gleichmäßiger. Die Flüssigkeitsbrücken zwischen den Agglomeraten entfallen vollständig, die Mischleistungskurve sinkt weiter. In der entstandenen Suspension sind die Partikel beweglicher, wodurch die noch zwischen den größeren Partikeln vorhandenen Zwischenräume mit kleineren Partikeln gefüllt werden. Dies erfolgt so lange, bis der interpartikuläre Partikelabstand minimal und die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} erreicht ist (Abbildung 6.7). Das eingeschlossene Wasser ist nun weitestgehend aus den Zwischenräumen verdrängt. Plastische Viskosität und Fließgrenze des UHPC sind zu diesem Zeitpunkt minimal. Die Mischleistungskurve erreicht das Plateau und verläuft stabil.

6.4 Beurteilung der Mischzeit von UHPC anhand der Stabilisationszeit

6.4.1 Kriterium zur Berechnung der erforderlichen Mischzeit

Die vorangegangenen Kapitel zeigen, dass optimale rheologische Eigenschaften von ultrahochfesten Betonen vorliegen, wenn die Mischleistung das Plateau erreicht und stabil verläuft. Die kürzestmögliche Mischzeit bis zur Stabilisation von UHPC stellt damit die Grenze zwischen der Mischphase IV und der Mischphase V dar. Zur Festlegung eines Grenzkriteriums, wurde die Kurvensteigung der Mischleistungskurve $\varepsilon = d(P/P_{\infty})/dt$ von den untersuchten UHPC gemäß Abbildung 5.8 berechnet und mit dem Setzfließmaß und der Kegelauslaufzeit verglichen. Optimale rheologische Eigenschaften sowie Festbetoneigenschaften [vgl. Maz08] wurden erreicht, wenn die Kurvensteigung im Bereich zwischen rd. $-2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $-6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ lag. Auf dieser Basis wurde für die Kurvensteigung ein Kriterium von $\varepsilon(t_S) = -4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gewählt (vgl. Kapitel 5.5.1.4). Im Weiteren wird die erforderliche Mischzeit als Stabilisationszeit t_S bezeichnet.

6.4.2 Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf die Stabilisationszeit t_S

Abbildung 6.9 (links) zeigt den Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf Mischleistungskurven des feinkörnigen UHPC. Zur besseren Übersicht sind die aufgezeichneten, sondern die normierten und approximierten Mischleistungskurven dargestellt. Zudem sind die Stabilisationszeiten t_S für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs eingetragen.

Die Mischgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs übt einen deutlichen Einfluss auf die Dauer der einzelnen Mischphasen aus. Der größte Unterschied ist in den ersten beiden Mischphasen (I und II) zwischen den Zeitpunkten t_0 und t_{\max} zu erkennen. Während mit einer Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 1,4 m/s im Mittel 48 s bis zum Erreichen der maximalen Mischleistung benötigt wird, verringert sich die Anfangsmischzeit (t_0 bis t_{\max}) bei einer Verdopplung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf 34 s. Eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf bis zu 12,0 m/s reduziert die Anfangsmischzeit auf lediglich 23 s. Der Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf die Mischzeit nach dem Erreichen der maximalen Mischleistung bis zur Stabilisation (t_{\max} bis t_S) ist wiederum etwas geringer. Dies ist in Abbildung 6.9 (rechts) veranschaulicht. Hier ist die Mischzeit bis zum Erreichen der maximalen Mischleistung t_{\max} und die Mischzeit bis zur Stabilisation t_S in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs dargestellt. Während die Stabilisation t_S mit einer Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 1,4 m/s im Mittel nach einer Mischzeit von 198 s erreicht wird, verkürzt sich diese auf 176 s wenn die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf 2,9 m/s verdoppelt wird.

Bei einer weiteren Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf bis zu 12,0 m/s wird t_s bereits nach 131 s erreicht.

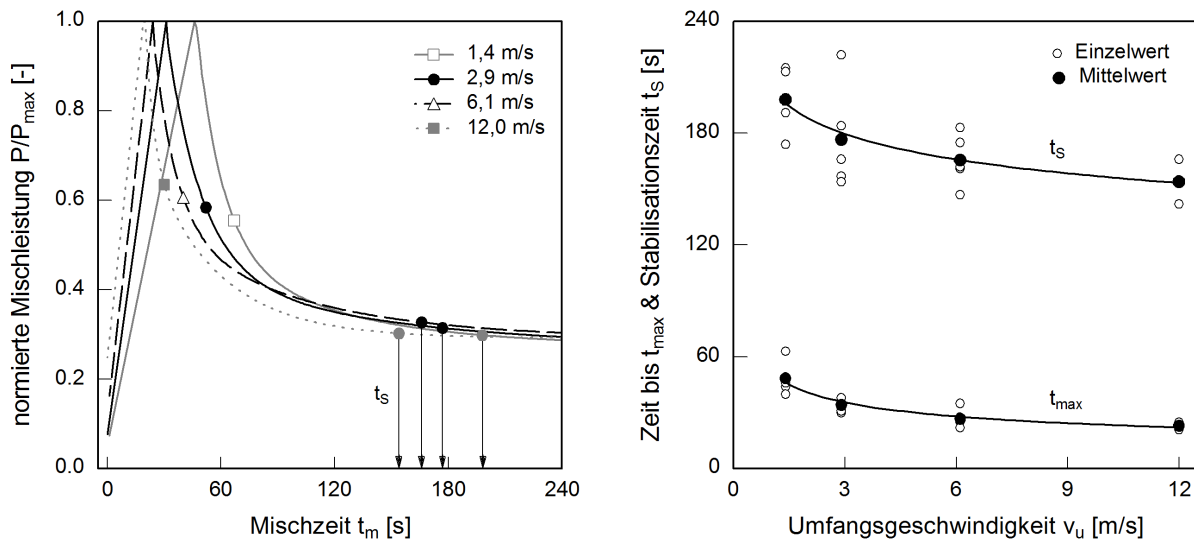


Abbildung 6.9: Normierte Mischleistungskurven des feinkörnigen Referenz-UHPC für unterschiedliche Umfangsgeschwindigkeiten des Mischwerkzeugs ($v_u = 1,4; 2,9; 6,1$ und $12,0$ m/s) und Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit t_s und der Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs

Wie bereits zuvor erwähnt, steigt durch die Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs die kinetische Energie der Partikel im Quadrat. Zum einen werden das Wasser und das Fließmittel bei höherer Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs schneller im Partikelgemisch verteilt. Zum anderen werden Partikelagglomerate, die sich besonders in den Mischphasen I und II bilden, durch die höhere Mischenergie stärker komprimiert. Die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} eines Partikelgemisches ist immer eine Funktion der aufgebrauchten Verdichtungsenergie und nimmt mit steigender Verdichtungsenergie zu [Fla06, Gei09]. Gleiches geschieht beim Mischen mit hoher Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs. Durch die stärkere Verdichtung von Partikelagglomeraten steigt die Feststoffkonzentration des Partikelgemisches (Packungsdichte) während des Mischens schneller an, wodurch Wasser aus den Zwischenräumen freigesetzt wird. Das Wasser setzt sich auf der Oberfläche der Agglomerate ab, wodurch Flüssigkeitsbrücken schneller entfallen. Dies erklärt auch, warum der Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs in den Mischphasen III und IV etwas geringer ist. In diesen Mischphasen sind Partikelagglomerate bereits überwiegend zerstört. Eine Suspension liegt vor. Die Partikel sind beweglicher: Weniger Mischenergie wird benötigt, um die Partikel gleichmäßig zu verteilen und eine maximal mögliche Feststoffkonzentration zu erreichen. Um die Mischzeit zu reduzieren, sollte UHPC demnach besonders in der Anfangsmischphase mit einer hohen Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs gemischt werden.

6.4.3 Betontechnologische Einflüsse auf die Stabilisationszeit t_s

6.4.3.1 Auswirkung des Feststoffgehalts

Neben der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs wird die Stabilisationszeit auch von der Zusammensetzung des Betons beeinflusst. In einer ersten Versuchsreihe sollte geklärt werden, in-

wieweit sich der bei UHPC notwendige niedrige Wassergehalt auf die Mischzeit auswirkt. Die Untersuchungen erfolgten mit dem feinkörnigen UHPC (Tabelle 5.6).

In Abbildung 6.10 (links) sind die während des Mischens aufgezeichneten Mischleistungskurven dargestellt. Demnach wird mit steigendem Wassergehalt das Maximum der Mischleistung schneller erreicht, zudem wird weniger Mischleistung benötigt. Die berechnete Stabilisationszeit t_s in Abhängigkeit des Verhältnisses von V_W/V_P ist in Abbildung 6.10 (rechts) gezeigt. Das Verhältnis von V_W/V_P des Referenz-UHPC betrug 0,47. Zu erkennen ist, dass die Stabilisationszeit bei einer Erhöhung von V_W/V_P auf bis zu 0,70 annähernd linear abnimmt. Demgegenüber hat eine Absenkung von V_W/V_P auf bis zu 0,36 einen überproportionalen Anstieg der Stabilisationszeit zur Folge. Qualitativ resultieren die Unterschiede aus dem Wassergehalt, der zur Füllung der Hohlräume im Partikelgemisch zur Verfügung steht. Mit steigendem Wassergehalt werden Hohlräume zwischen den Partikeln besonders in den Mischphasen I und II schneller mit Wasser gefüllt, wodurch der intergranulare Reibungsanteil zwischen den Partikeln immer weiter abnimmt. Bei sehr hohem Verhältnis von V_W/V_P ist mehr Wasser vorhanden, als zur Füllung der Hohlräume benötigt wird. Die Partikel schwimmen in der Suspension. Durch den großen interpartikulären Abstand sind die Partikel beweglicher und können leichter vermischt werden.

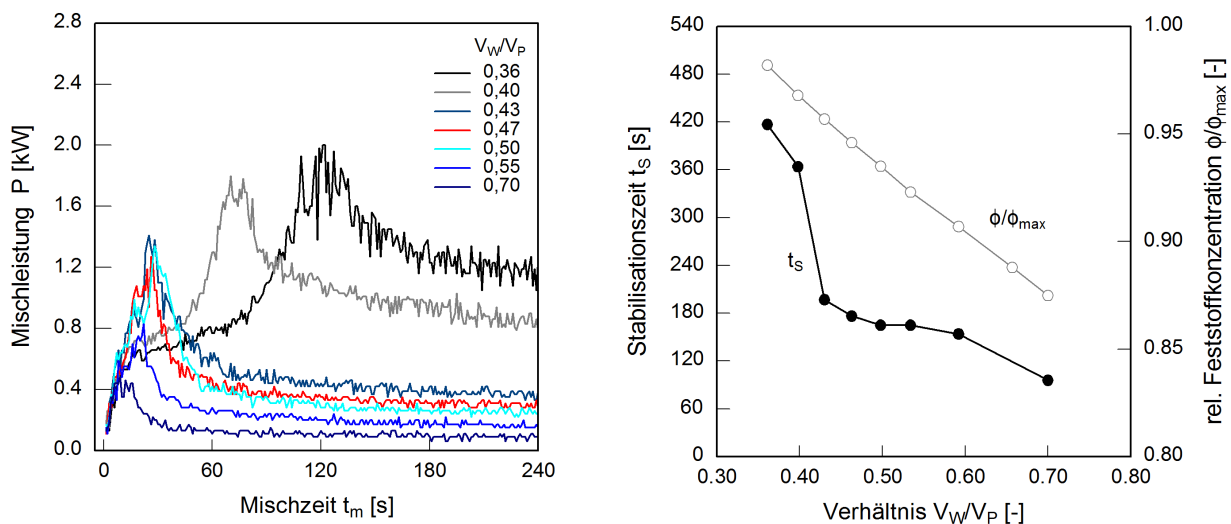


Abbildung 6.10: Aufgezeichnete Mischleistungskurven (links) sowie berechnete Stabilisationszeit t_s und relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} (rechts) des feinkörnigen UHPC mit Zement C1, Silicastaub SF(m) und Quarzmehl QM(m) für die Mischgeschwindigkeit $v_u = 2,9$ m/s in Abhängigkeit von V_W/V_P

Eine quantitative Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Betonzusammensetzung und Stabilisationszeit ist Mithilfe der relativen Feststoffkonzentration möglich. Als relative Feststoffkonzentration wird das Verhältnis zwischen der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ im Beton und der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bei maximaler Packungsdichte des Partikelgemischs bezeichnet (Kapitel 5.3). In Abbildung 6.10 ist neben der Stabilisationszeit der Zusammenhang zwischen der relativen Feststoffkonzentration und dem Verhältnis zwischen Wasser- und Feinststoffvolumen dargestellt. Durch einen Anstieg des Wassergehalts verringert sich der aktuelle Feststoffgehalt im Beton. Da die Zusammensetzung des Partikelgemisches (Zement, Quarzmehl, Silicastaub und Sand) jedoch nicht verändert wird, bleibt die maximal mögliche Feststoffkonzentration konstant, wodurch die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt. Die Stabilisationszeit entwickelt sich analog zur relativen Feststoffkon-

zentration, jedoch ist bei sehr niedrigen Wassergehalten eine überproportionale Zunahme zu verzeichnen. Bei dem sehr niedrigen Wassergehalt erreicht die relative Feststoffkonzentration sogar fast den Wert 1,0. Dies bedeutet, dass im UHPC theoretisch weniger Wasser vorhanden ist, als zur Füllung der Hohlräume trotz vollständiger Desagglomeration der Partikel nach dem Mischen benötigt wird ($\phi \geq \phi_{\max}$). Bei derartigen Systemen können zwischen den Partikeln Kapillarkräfte entstehen, die eine Saugspannung verursachen. Dies erklärt auch, warum das angestrebte Fließmaß bei dem Verhältnis zwischen Wasser- und Feinststoffvolumen von 0,36 auch bei deutlich erhöhtem Fließmittelgehalt nicht mehr erreicht werden konnte. Aus baupraktischer Sicht ist damit der minimal mögliche Wassergehalt, den UHPC zum Fließen benötigt, nahezu erreicht.

6.4.3.2 Einfluss von Partikelgrößenverteilung und Partikelform der Zusatzstoffe

Wie bereits angemerkt, stellt die Partikelgrößenverteilung einen wesentlichen Parameter zur Steuerung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} dar und beeinflusst somit auch die Mischzeit von UHPC.

In Abbildung 6.11 sind die aufgezeichneten Leistungskurven und der Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit und dem Silicastaubgehalt des UHPC dargestellt. Bei der Referenzmischung betrug der Silicastaubgehalt 14,7 Vol.-% bezogen auf das Volumen der Feinststoffe (vgl. Kapitel 5.4.3). Mit steigendem Silicastaubgehalt nimmt die Stabilisationszeit zunächst signifikant ab. Eine Erhöhung des Silicastaubgehalts über 27,5 Vol.-% führte zu keiner weiteren Verkürzung der Stabilisationszeit. Diese stieg sogar wieder geringfügig.

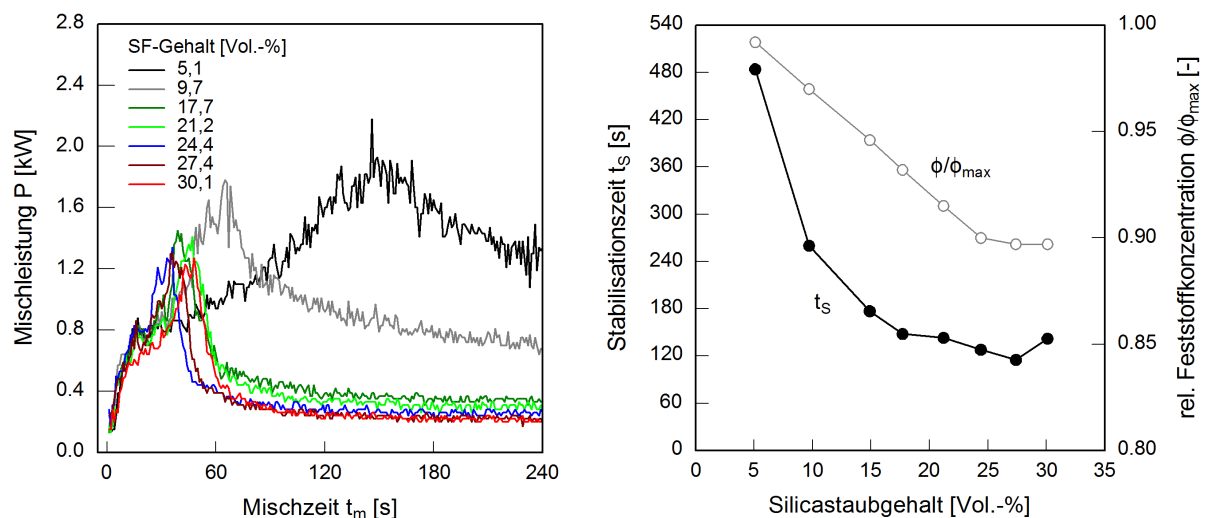


Abbildung 6.11: Aufgezeichnete Mischleistungskurven (links) sowie berechnete Stabilisationszeit t_s und relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} (rechts) des feinkörnigen UHPC mit Zement C1, Silicastaub SF(m) und Quarzmehl QM(m) für die Mischgeschwindigkeit $v_u = 2,9$ m/s in Abhängigkeit des volumetrischen Silicastaubgehalts mit $V_W/V_P = 0,47$

Qualitativ lässt sich der Zusammenhang durch ein Auffüllen der Zwischenräume zwischen den größeren Zement- und Quarzmehlparkeln mit zunehmenden Silicastaubvolumen erklären. Da ein Großteil der Hohlräume im Partikelgemisch mit Silicastaubpartikeln gefüllt ist, steht mehr Wasser zwischen den Feinststoffpartikeln zur Verfügung, wodurch sich die Wasserfilmdicke um die einzelnen Partikel vergrößert und der interpartikuläre Reibungsanteil abnimmt (Abbildung 6.12). Mit zunehmender Wasserfilmdicke sind die Partikel beweglicher und können besser vermisch wer-

den. Besonders die Mischphasen I und II werden hierdurch verkürzt. Außerdem ist anzunehmen, dass durch die kugelige Form der Silicastaubpartikel die innere Reibung des Partikelgemisches herabgesetzt wird, was ebenfalls zur Verringerung der Stabilisationszeit beiträgt.

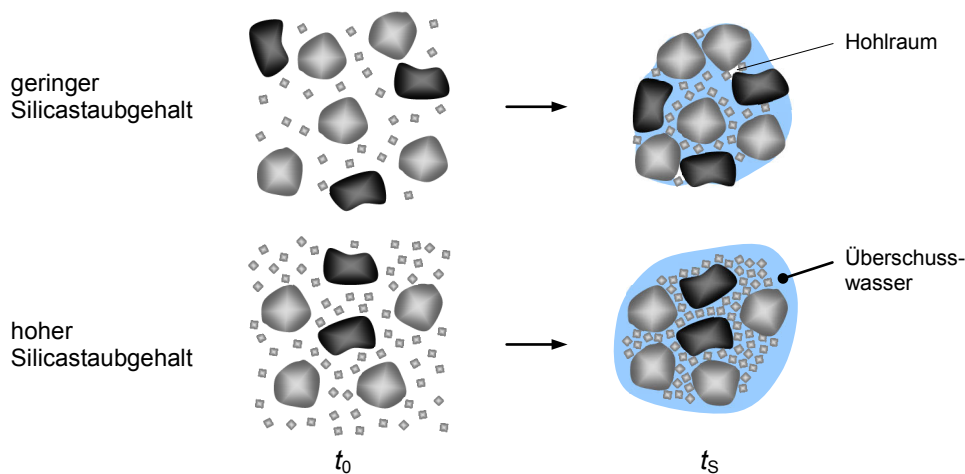


Abbildung 6.12: Einfluss des Silicastaubgehalts auf die Feststoffkonzentration zum Zeitpunkt t_0 und auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} zum Zeitpunkt t_s ($V_W/V_P = \text{konstant}$)

Quantitativ lässt sich der Zusammenhang wiederum mit dem Konzept der relativen Feststoffkonzentration beschreiben. Abbildung 6.11 (rechts) zeigt, dass die Stabilisationszeit sehr gut mit der relativen Feststoffkonzentration korreliert. Durch den volumengleichen Austausch von Zement und Quarzmehl durch Silicastaub bleibt die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ im Beton konstant. Aufgrund der kleineren Silicapartikel steigt die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bei maximaler Packungsdichte jedoch mit zunehmenden Silicastaubvolumen an (Zwischenraumfüllung). Dies hat zur Folge, dass die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} zunächst abnimmt. Ab einem Silicastaubgehalt von rd. 27,5 Vol. % sind die Hohlräume zwischen den größeren Partikeln weitestgehend mit feinen Silicastaubpartikeln gefüllt, so dass durch eine weitere Erhöhung des Silicastaubgehalts die maximal mögliche Feststoffkonzentration abnimmt. Dies führt zu einem Anstieg der relativen Feststoffkonzentration und der Stabilisationszeit.

In weiteren Versuchen wurden der Quarzmehlgehalt und die Art des Quarzmehls verändert. Dafür wurde der Quarzmehlgehalt zwischen 9 und 30 Vol.-% bezogen auf das Volumen der Feinstoffe variiert. Zement und Silicastaub wurden volumengleich durch Quarzmehl ausgetauscht. Der Wassergehalt blieb wiederum konstant. In Abbildung 6.13 (links) ist der Einfluss des Quarzmehlgehalts auf die Stabilisationszeit des feinkörnigen UHPC dargestellt. Gegenüber den Versuchen mit variierenden Silicastaubgehalten steigt die Stabilisationszeit mit zunehmendem Quarzmehlgehalt an. Auch dieses Verhalten kann mit der relativen Feststoffkonzentration erklärt werden. Durch die Variation des Quarzmehlgehalts ändert sich die Partikelgrößenverteilung des UHPC. Im vorliegenden Fall führt die Erhöhung des Quarzmehlgehalts bei konstanter aktueller Feststoffkonzentration ϕ im Beton zu einer Abnahme der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} (Abbildung 6.13). Hierdurch steigen die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} und die Stabilisationszeit an. Auch beim volumengleichen Austausch mit größerem Quarzmehl QM(g) zeigen sich die gleichen Zusammenhänge.

Um den Einfluss von Partikelgrößenverteilung und Partikelform der einzelnen Zusatzstoffe auf die Stabilisationszeit besser zu veranschaulichen, wurden Untersuchungen durchgeführt, bei de-

nen der feinkörnige UHPC mit jeweils nur einem Zusatzstoff hergestellt wurde. Der Zusatzstoffgehalt wurde in diesem Fall mit 25 Vol.-% bezogen auf das Volumen der Feinststoffe (Zement C1 und Zusatzstoff) festgelegt. Zum Einsatz kamen die in Tabelle 5.3 aufgeführten Zusatzstoffe, die sich in ihrer Feinheit und Partikelform unterschieden. Die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ blieb dabei mit 0,79 gegenüber den zuvor gezeigten Untersuchungen konstant.

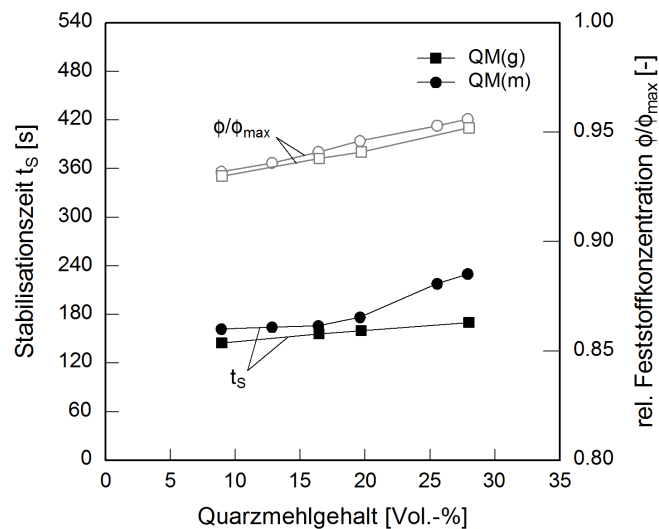


Abbildung 6.13: Stabilisationszeit t_s und relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} des feinkörnigen UHPC mit Zement C1, Silicastaub SF(m) und Quarzmehl QM(g) oder QM(m) für die Mischgeschwindigkeit $v_u = 2,9$ m/s in Abhängigkeit des volumetrischen Quarzmehlgehalts mit $V_w/V_p = 0,47$

Die Ergebnisse zum Einfluss der Zusatzstoffe auf die Stabilisationszeit von UHPC sind in Abbildung 6.14 (links) zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Stabilisationszeit mit abnehmender Feinheit der Zusatzstoffe steigt. Die kürzesten Mischzeiten bis zur Stabilisation benötigten die Mischungen mit Silicastaub. Gegenüber den Mischungen mit feinem Kalkstein- oder Quarzmehl war ihre Mischzeiten im Mittel rd. 40 % kürzer.

Allerdings zeigen sich auch Unterschiede zwischen den beiden Silicastäuben. Der feinere Silicastaub benötigt gegenüber dem gröberen Silicastaub eine längere Mischzeit bis zur Stabilisation. Dieses Verhalten lässt sich nicht mit der relativen Feststoffkonzentration erklären, da die Feinheit der Silicastäube auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bei maximaler Packungsdichte des Partikelgemisches nahezu keine Auswirkung hatte. Die Partikel des gröberen Silicastaubes sind bereits um eine Größenordnung feiner als die Zementpartikel, so dass die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln auch mit dem gröberen Silicastaub vollständig gefüllt werden können. Vielmehr kann der Unterschied auf die zu benetzende Oberfläche zurückgeführt werden. Dafür spricht, dass besonders in den Mischphasen I und II der Silicastaub SF(f) ($t_{\max} = 97$ s) gegenüber SF(m) ($t_{\max} = 67$ s) eine längere Mischzeit benötigt. Im Referenz-UHPC beträgt die Oberfläche des Silicastaubes mit SF(m) rd. 60 % und mit SF(f) sogar rd. 70 % der gesamten Oberfläche. Dies verdeutlicht, warum die zu benetzende spezifische Oberfläche bei Silicastäuben von Bedeutung ist, während sie beim Austausch der anderen Ausgangsstoffe vernachlässigt werden kann.

Bei Verwendung des feinen Kalkstein- oder Quarzmehls ergaben sich annähernd die gleichen Mischzeiten bis zur Stabilisation. Dies ist nicht verwunderlich, da auch die Partikelgrößenvertei-

lung und damit die maximal mögliche Feststoffkonzentration nahezu gleich waren. Die unterschiedliche chemische und physikalische Charakteristik sowie die Partikelform, die beim Kalksteinmehl rundere und weiche Konturen als beim sehr scharfkantig gebrochenen Quarzmehl aufweist (vgl. Abbildung 5.1), scheinen demnach keinen Einfluss auf die Mischzeit bis zur Stabilisation auszuüben.

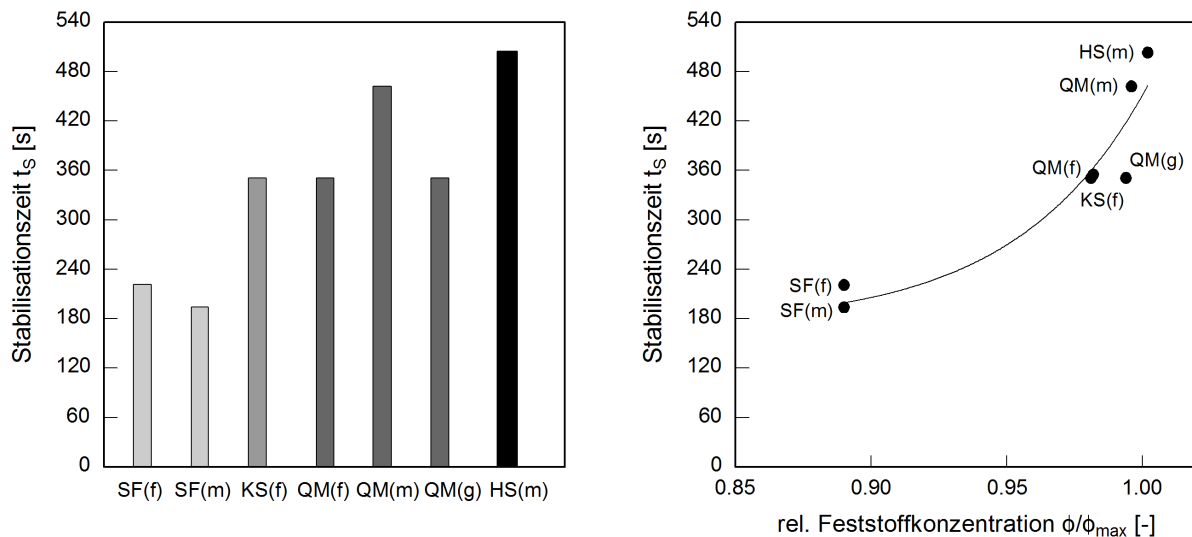


Abbildung 6.14: Einfluss der Zusatzstoffe auf die Stabilisationszeit t_s des feinkörnigen UHPC mit Zement C1 und jeweils nur einem Zusatzstoff mit $V_w/V_p = 0,47$ (links). Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit t_s und der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} (rechts).

Die längsten Mischzeiten bis zur Stabilisation wurden mit dem mittelfeinen Quarzmehl (QM(m)) und dem Hüttensandmehl (HS(m)) benötigt. Auch dieses Ergebnis kann mit der relativen Feststoffkonzentration erklärt werden. In Abbildung 6.14 (rechts) sind die Stabilisationszeiten aller Zement-Zusatzstoff-Sand-Gemische der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt einen Anstieg der Stabilisationszeit mit zunehmender relativer Feststoffkonzentration (rationale Funktion). Diese Feststellung steht in guter Übereinstimmung mit den zuvor am gesamten UHPC gezeigten Zusammenhängen.

6.4.3.3 Einfluss des Grobkorngehalts

In der Regel ist der Größtkorndurchmesser bei UHPC auf rd. 1 mm beschränkt. Besonders bei großformatigen Bauteilen kann es aber auch sinnvoll sein, hochfeste Gesteinskörnungen wie Basaltplitt mit Partikelgrößen bis 8 mm dem UHPC zuzugeben. Daher wurde in einer Versuchsreihe der Grobkorngehalt bei konstanter Mörtelzusammensetzung variiert. Dies erfolgte, indem dem feinkörnigen Referenz-UHPC bis zu 30 Vol.-% Basaltplitt zugegeben wurde. Die Zusammensetzung des Referenz-UHPC blieb dabei konstant, wodurch mit zunehmendem Basaltplittgehalt die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ anstieg. Die Fließfähigkeit wurde durch Anpassung des Fließmittelgehalts gesteuert. Die in Abbildung 6.15 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Basaltplittgehalt eine längere Mischzeit bis zur Stabilisation benötigt wird. Dies steht zunächst im Widerspruch zu den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen (vgl Kapitel 3.5.1.2), bei denen davon ausgegangen wird, dass das Grobkorn zusätzlich Verdichtungsenergie erzeugt, wodurch sich die Mischzeit in einem gewissen Umfang verkürzt.

Bei UHPC scheint dies nicht von maßgeblicher Bedeutung zu sein. Vielmehr ist der Wassergehalt im Verhältnis zum Hohlraumgehalt des Partikelgemisches die entscheidende Größe. So lassen sich die Ergebnisse wiederum mit dem Konzept der relativen Feststoffkonzentration erklären (Abbildung 6.15). Wird die aktuelle Feststoffkonzentration auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration bezogen, dann wird deutlich, dass die Stabilisationszeit sehr gut mit der relativen Feststoffkonzentration korreliert und mit zunehmendem Verhältnis ϕ/ϕ_{\max} eine längere Mischzeit bis zur Stabilisation benötigt wird.

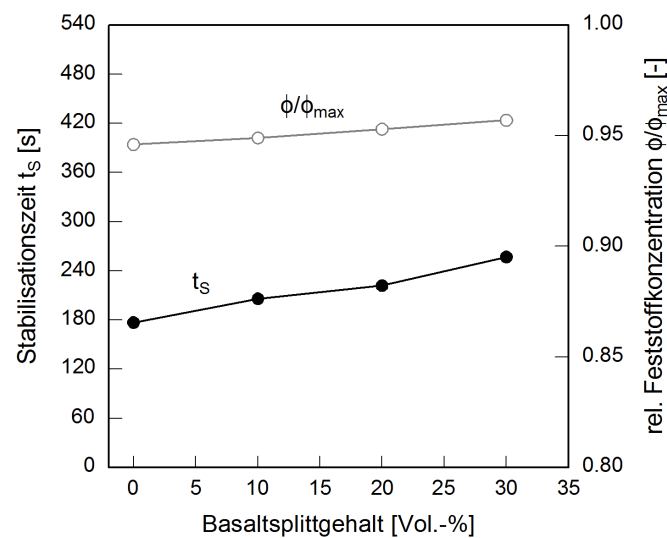


Abbildung 6.15: Stabilisationszeit t_s und relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} von UHPC mit Zement C1, Silicastaub SF(m) und Quarzmehl QM(m) für die Mischgeschwindigkeit $v_u = 2,9$ m/s in Abhängigkeit des volumetrischen Basaltsplittgehalts mit $V_W/V_P = 0,47$

6.4.3.4 Einfluss der Granulometrie der Zemente

In dieser Versuchsreihe wurde der Frage nachgegangen, welchen Einfluss die chemische Zusammensetzung und die Granulometrie der Zemente auf die Mischzeit bis zur Stabilisation ausüben. Der Einfluss der Hydratation des Zements innerhalb der für den Mischprozess maßgebenden Zeitspanne, der damit verbundenen Freisetzung von Ionen und deren Auswirkungen auf die Adsorption von Fließmittelpolymeren wird in Kapitel 6.4.4 behandelt. Für die Untersuchungen wurde bei dem feinkörnigen Referenz-UHPC der feine Zement C1 gegen die gröberen Zemente C2 oder C3 volumengleich ausgetauscht. Die aktuelle Feststoffkonzentration wurde dabei nicht verändert. Sie betrug wie bei den vorausgegangenen Untersuchungen 0,79.

Die bereits bei den Versuchen zum Einfluss der Zusatzstoffe beobachtete Abhängigkeit zwischen der Stabilisationszeit und der relativen Feststoffkonzentration, spiegelt sich bei den unterschiedlichen Zementen wider (Abbildung 6.16). Mit abnehmender Feinheit der Zemente verringert sich bei gleichbleibender aktueller Feststoffkonzentration ϕ die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bei maximaler Packungsdichte des Partikelgemisches. Die Folge ist ein Anstieg der relativen Feststoffkonzentration und der Stabilisationszeit. Einflüsse aus unterschiedlichen elektrochemischen Eigenschaften der Zemente, wie sie bei rheologischen Messungen auftreten können [Hai09], konnten nicht beobachtet werden. Beim Mischen von UHPC ist die Scherbelastung, die aus dem Mischwerkzeug resultiert, sehr hoch, so dass kolloidale Wechselwirkungskräfte vollständig unterbunden werden.

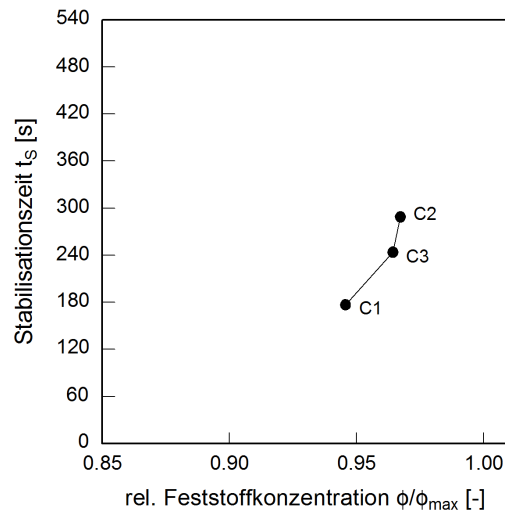


Abbildung 6.16: Einfluss der Zementart auf die Stabilisationszeit des feinkörnigen UHPC mit $V_W/V_P = 0,47$

6.4.3.5 Einfluss der Fließmittelgehalts

Die Fließfähigkeit eines UHPC verbessert sich mit steigendem Fließmittelgehalt. Ob damit auch eine Verkürzung der Mischzeit verbunden ist, wurde in dieser Versuchsreihe untersucht. Dafür wurde der Fließmittelgehalt des Referenz-UHPC im Bereich zwischen 0,70 und 1,74 M.-% bez. auf den Zementgehalt variiert. Der Fließmittelgehalt von 0,70 M.-% war der Mindestfließmittelgehalt, bei dem der UHPC noch herstellbar war. Sowohl die aktuelle Feststoffkonzentration als auch die Partikelgrößenverteilung blieben konstant ($\phi/\phi_{\max} = \text{konstant}$). Die Ergebnisse zeigen, dass kein genereller Zusammenhang zwischen Fließfähigkeit und Mischzeit besteht (Abbildung 6.17 (rechts)). Mit steigendem Fließmittelgehalt nahm die Fließfähigkeit des UHPC zu. Die Stabilisationszeit blieb jedoch unverändert. Dies spiegelt sich in den während des Mischens aufgezeichneten Leistungskurven wider (Abbildung 6.17 (links)). Eine Verkürzung der Mischzeit durch eine Erhöhung der Fließmitteldosierung ist damit nicht möglich.

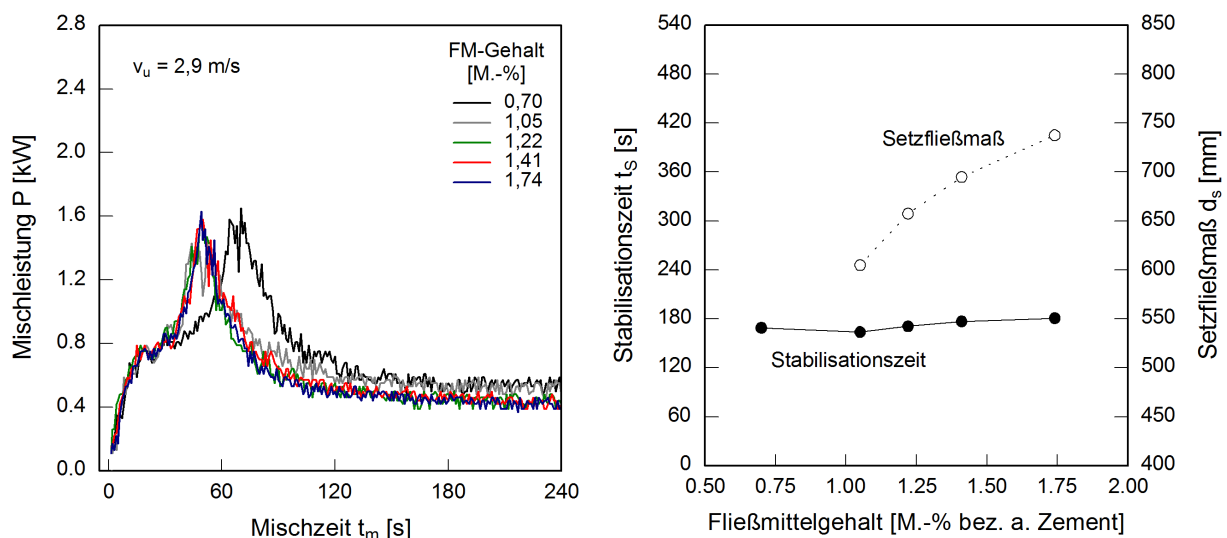


Abbildung 6.17: Einfluss der Fließmitteldosierung (PCE-M1) auf die Mischleistung P (links), die Stabilisationszeit t_s und das Setzfließmaß d_s des feinkörnigen UHPC mit $V_W/V_P = 0,47$ (rechts)

6.4.4 Chemische Einflüsse auf die Stabilisationszeit t_s

6.4.4.1 Einfluss der Molekülstruktur von Fließmittelpolymeren auf die Stabilisationszeit

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} einen wesentlichen Parameter für die benötigte Mischzeit von UHPC darstellt. Gleichzeitig bestehen jedoch signifikante Unterschiede zwischen einzelnen Fließmittelpolymeren. Exemplarisch ist der Unterschied am Beispiel des feinkörnigen Referenz-UHPC für vier verschiedene Arten von PCE (vgl. Tabelle 5.4) in Abbildung 6.18 dargestellt. Aufgetragen sind die während des Mischvorgangs aufgezeichneten normierten und approximierten Mischleistungskurven der UHPC. Zudem ist die Zeit bis zur Stabilisation t_s angegeben. Der größte Unterschied ist in der Mischphase II nach der Wasser- und Fließmittelzugabe und dem Zeitpunkt bis zum Erreichen der maximalen Mischleistung t_{\max} zu erkennen.

Während die Mischleistungskurven der Mischungen mit PCE-M1 und PCE-A nach der Zugabe von Wasser und Fließmittel signifikant ansteigen und nach 34 bzw. 58 s das Maximum erreichen, benötigt die Mischung mit PCE-M3 70 s und mit PCE-M2 sogar 117 s. Besonders bei der Mischung mit dem Copolymer PCE-M2 mit langer Hauptkette und geringer anionischer Ladungsmenge, ist die Mischphase II durch eine zunächst sehr langsam ansteigende Mischleistungskurve charakterisiert, die mit der Mischleistungskurve des Referenz-UHPC ohne die Zugabe von Fließmittelpolymer vergleichbar ist (vgl. Abbildung 6.8). Offensichtlich ist das Fließmittelpolymer nach der Zugabe zunächst nur schlecht wirksam.

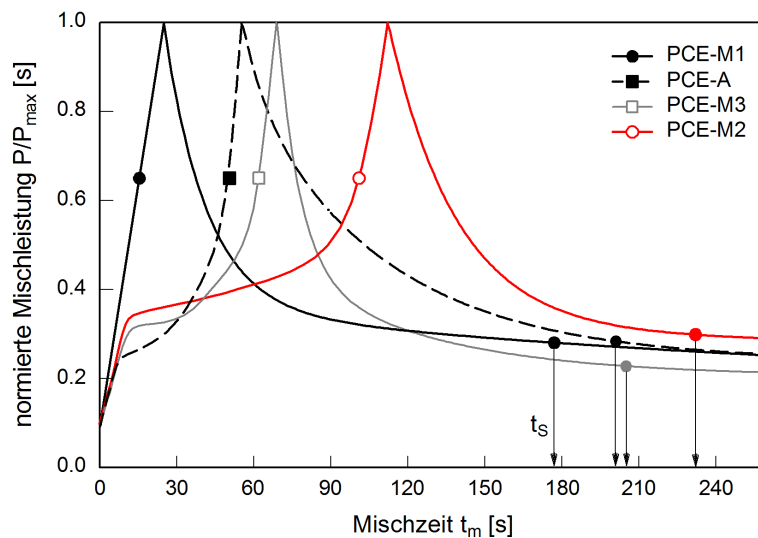


Abbildung 6.18: Aufgezeichnete und normierte Leistungskurven des feinkörnigen UHPC für vier Fließmittelpolymeren mit Angabe der Stabilisationszeit t_s ($v_u = 2,9$ m/s)

Nach dem Erreichen der maximalen Mischleistung erfolgt bei den Mischungen mit PCE-M1, PCE-M2 und PCE-M3 eine schnelle exponentielle Abnahme der Mischleistungskurven. Die Kurvensteigung wird maßgeblich von der Dispergierwirkung der Fließmittelmoleküle beeinflusst. So weist das Fließmittel PCE-M3 mit den längsten Seitenketten die stärkste Dispergierwirkung auf, was sich in dem steilen Abfall der Mischleistungskurve äußert. Die Stabilisation ist bei den Mischungen mit PCE-M1, PCE-A, PCE-M3 und PCE-M2 nach 177, 201, 205 und 232 s erreicht.

Wie in Kapitel 4.5.3 gezeigt, wird der zeitliche Verlauf des Adsorptionsprozesses von Fließmittelpolymeren zum einen von dem Transport zu den Partikeloberflächen und zum anderen von der

Anlagerung auf den Partikeloberflächen bestimmt. Um den Zusammenhang zwischen dem Transport- und Anlagerungsprozess der Fließmittelpolymere besser zu verstehen, sind eingehende Kenntnisse zum zeitlichen Verlauf der Fließmitteladsorption während des Mischens erforderlich. Da dies bisher weitgehend unbekannt ist, wurde der Adsorptionsgrad der Copolymere nach unterschiedlichen Mischzeiten und nach 60 min bestimmt. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

6.4.4.2 Zeitlicher Verlauf der Fließmitteladsorption während des Mischens

Einfluss der Molekülstruktur

Die Adsorptionsuntersuchungen wurden am UHPC-Leim mit der gleichen Zusammensetzung von Zement (C1), Silicastaub (SF(*m*)), Quarzmehl (QM(*m*)), Wasser und Fließmittel durchgeführt. Das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P betrug 0,47. Um mit allen Fließmittelpolymeren eine ausreichende Fließfähigkeit des Leims zu gewährleisten, wurde ein konstanter Fließmittelgehalt von 0,87 M.-% bez. auf Zement gewählt. Nach unterschiedlichen Mischzeiten wurde der UHPC-Leim aus dem Mischer entnommen, Porenlösung ausgepresst und die Fließmitteladsorption wie in Kapitel 5.5.3 beschrieben, bestimmt. Der Adsorptionsgrad der untersuchten Copolymere ist in Abhängigkeit der Mischzeit in Abbildung 6.19 (links) dargestellt. Da die zeitliche Entwicklung der Adsorption beurteilt werden soll, wurde für die Darstellung der Adsorptionsgrad in % und nicht wie sonst üblich, die daraus berechnete adsorbierte Polymermenge in mg/g Feststoff gewählt.

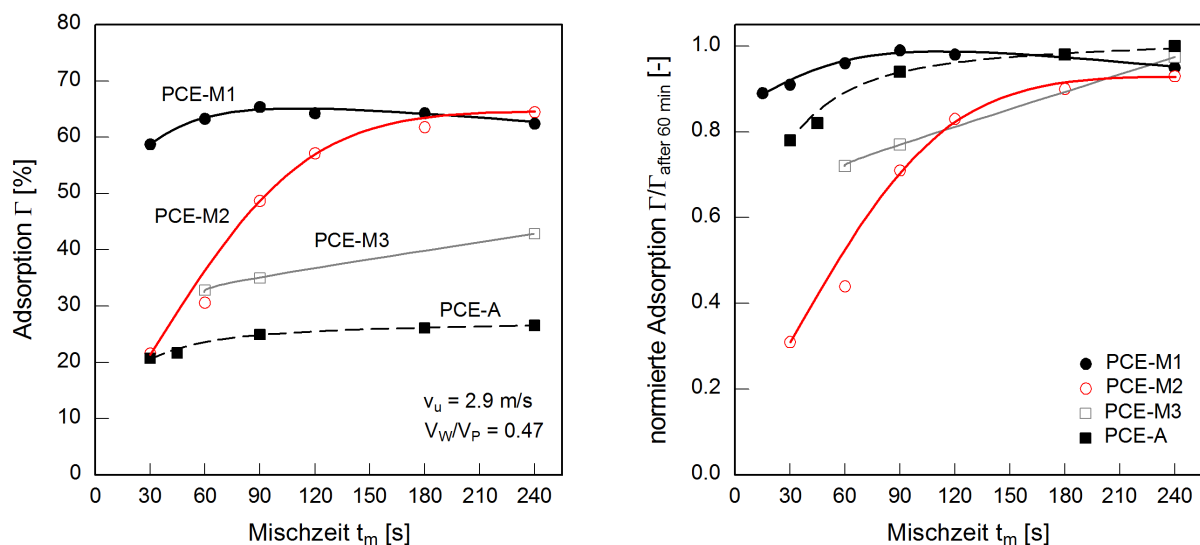


Abbildung 6.19: Zeitliche Entwicklung der Adsorption Γ der Fließmittelpolymere (FM-Dosierung = 0,87 M.-% bez. auf Zement) während des Mischens (links) und Adsorption Γ bezogen auf die Adsorption der Fließmittelpolymere im Alter von 60 min $\Gamma_{n, 60 \text{ min}}$ für $v_u = 2,9 \text{ m/s}$ (rechts)

Für alle Copolymere wurde ein zunächst sehr deutlicher Anstieg des Adsorptionsgrades festgestellt, der mit andauernder Mischzeit immer mehr abflachte. Dabei hängt das Adsorptionsverhalten der Copolymere maßgeblich von deren Molekül- und Lösungsstruktur ab. Das Copolymer PCE-M1 adsorbiert bereits 30 s nach der Zugabe in hohem Maße und erreicht nach 90 s seine maximale Adsorption. Anders verhalten sich die Copolymere PCE-M2 und PCE-M3. Tendenziell nimmt ihr Adsorptionsgrad über die Mischzeit deutlich zu. Der Fließmittelgehalt lag bei allen Copolymeren weit unterhalb des Sättigungsgehalts (vgl. Abbildung 7.8), so dass zunächst von

einer transportlimitierten Adsorptionskinetik auszugehen ist. In diesem Fall adsorbieren alle auf der Partikeloberfläche ankommenden Copolymere sofort auf den zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätzen. Mit steigender Oberflächenbelegung werden die sterischen und elektrostatisch abstoßenden Kräfte zwischen den adsorbierenden und den bereits adsorbierten Copolymeren größer, wodurch sich mit zunehmender Mischzeit die Anlagerung weiterer Copolymere verlangsamt. Der Anstieg der Adsorption wird mit zunehmender Mischzeit flacher und die Adsorptionskinetik wird immer mehr über den Anlagerungsprozess auf der Oberfläche bestimmt.

Auch der maximale Adsorptionsgrad zum Zeitpunkt der Stabilisation wird von der Molekül- und Lösungsstruktur der Copolymere beeinflusst. Hier sind jedoch das Verhältnis von Seiten- zu Hauptkettenlänge und die Seitenkettendichte maßgebend. Die Copolymere PCE-M1 und PCE-M2 mit kurzer Seitenkettenlänge weisen den höchsten Adsorptionsgrad von rd. 65 % auf. Demgegenüber adsorbiert das Copolymer PCE-A mit einem großen Verhältnis von Seiten- zu Hauptkettenlänge in wesentlich geringerem Maße (rd. 26 %). Die wenigen anionischen Gruppen in der Hauptkette werden durch Ca^{2+} -Ionen weitgehend neutralisiert. Zudem ist davon auszugehen, dass das Copolymer auf der Partikeloberfläche einem hohen Platzbedarf hat, da die langen ungeladenen Seitenketten in die Porenlösung ragen und die Partikeloberfläche seitlich abschirmt [Sac09]. Hierdurch können nur wenig Copolymere adsorbieren.

Die Unterschiede in der Adsorptionsgeschwindigkeit der Copolymere werden noch deutlicher, wenn die Adsorption auf die maximale Adsorption im Alter von 60 min bezogen wird (Abbildung 6.19 (rechts) und vgl. Abbildung 7.4 (rechts)). Nun ist eine gute Korrelation mit der Zeit bis zur maximalen Mischleistung t_{\max} und der Stabilisationszeit t_s erkennbar (vgl. Abbildung 6.18). Eine Verflüssigung des UHPC setzt ein, wenn im Mittel rd. 83 % der maximalen Adsorption erreicht sind. Die schnellste Adsorption weist das Copolymer PCE-M1 mit hoher Ladungsmenge und kurzen Seitenketten auf. Dem schließt sich das Copolymer PCE-A an. Trotz der geringen Molmasse ist seine Adsorptionsgeschwindigkeit etwas langsamer, was vermutlich an den langen Seitenketten und der Neutralisation der Carboxylgruppen mit Ca^{2+} -Ionen liegt. Das Copolymer PCE-M2 mit der höchsten Molmasse und der geringsten anionischen Ladungsmenge, weist erwartungsgemäß die langsamste Adsorptionsgeschwindigkeit auf. Für eine schnelle Verflüssigung von UHPC sind folglich Copolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge, kurzen Seitenketten und geringer Molmasse (großes Verhältnis von Ladungsmenge zu Molekülgröße) von Vorteil.

Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist aber nicht alleine von der Molekül- und Lösungsstruktur der Copolymere abhängig. Auch Änderungen der Mischtechnologie können unterstützend auf die Adsorptionsgeschwindigkeit und damit auf die Verflüssigung von UHPC wirken. So wurde ebenfalls der Einfluss der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs auf die Adsorptionsgeschwindigkeit am Beispiel des Fließmittelpolymers PCE-M2 untersucht. Für die Untersuchungen wurde wiederum der UHPC-Leim mit der gleichen Zusammensetzung von Zement, Silicastaub, Quarzmehl, Wasser und Fließmittel verwendet. Das Verhältnis von V_w/V_p betrug 0,47 und der Fließmittelgehalt 0,87 M.-% bez. auf Zement.

Aus Abbildung 6.20 (links) ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs die Adsorptionsgeschwindigkeit des Copolymers PCE-M2 deutlich steigert, wodurch sich die Mischphase II verkürzt und auch die Stabilisationszeit t_s abnimmt [vgl. Maz09]. Durch eine schnellere Adsorption werden besonders in der Mischphase II Partikelagglomerate

rascher aufgelöst. Das in den Partikelagglomeraten eingeschlossene Wasser wird frei und der UHPC verflüssigt früher.

Wie zuvor beschrieben, ist die Adsorption der Copolymere zu Beginn des Mischprozesses bzw. bei zunächst niedriger Oberflächenbelegung der Partikel mit Polymer transportlimitiert. Dies bedeutet, dass der Transport der Copolymere zu den Partikeloberflächen langsamer als deren Anlagerung auf den Partikeloberflächen ist. Durch eine Verdopplung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs werden das Wasser und die Copolymere schneller in dem UHPC-Gemisch verteilt. Die Copolymere werden so rascher zu den auf den Partikeloberflächen zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen transportiert, auf denen sie sofort adsorbieren. Bei einer Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 6,1 m/s sind bereits nach 90 s vermutlich fast alle freien Adsorptionsplätze belegt, was sich in dem nun abflachenden Anstieg der Adsorption äußert. Im weiteren Verlauf wird die Anlagerung der Copolymere auf den Partikeloberflächen durch die Kinetik des Anlagerungsprozesses kontrolliert.

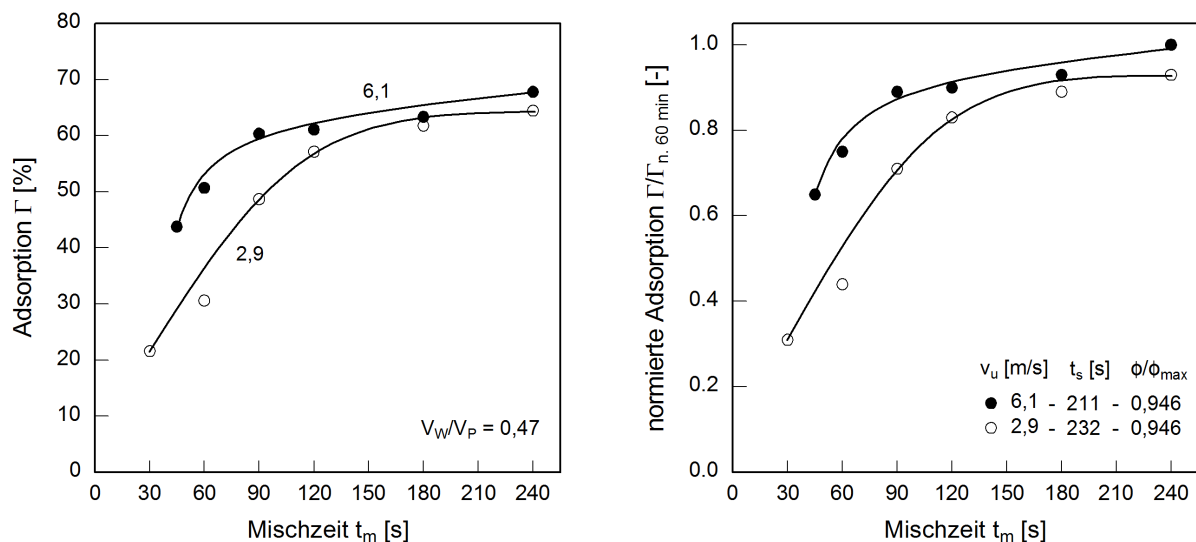


Abbildung 6.20: Zeitliche Entwicklung der Adsorption Γ von PCE-M2 (FM-Gehalt = 0,87 M.-% bez. auf Zement) während des Mischens für die Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs v_u von 2,9 und 6,1 m/s (links) und Adsorption Γ bezogen auf die Adsorption der Fließmittelpolymere im Alter von 60 min $\Gamma_{n,60\text{min}}$ (rechts)

Bei der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 6,1 m/s ist der Adsorptionsgrad des Fließmittelpolymers zum Zeitpunkt der Stabilisation höher als bei der Geschwindigkeit von 2,9 m/s. Der Unterschied wird wiederum deutlicher, wenn der Adsorptionsgrad während des Mischens auf den maximalen Adsorptionsgrad im Alter von 60 min bezogen wird (Abbildung 6.20 (rechts)). Nun ist erkennbar, dass das Fließmittelpolymer bei der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 6,1 m/s bereits zum Ende des Mischens seinen maximalen Adsorptionsgrad ($\Gamma/\Gamma_{n,60\text{min}} = 1,0$) erreicht. Auf die Verarbeitungszeit kann sich dies auch nachteilig auswirken, da ein Großteil der sehr schnell adsorbierten Copolymere durch die erste Zementhydratation chemisch eingebaut werden kann und damit unwirksam wird. Dieser Zusammenhang wird ausführlich in Kapitel 7.3 erläutert. An dieser Stelle erklärt dies jedoch, warum das Setzfließmaß, wie in Kapitel 6.2.2 gezeigt, mit zunehmender Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs abnimmt.

Einfluss des aktuellen Feststoffgehalts

Ebenfalls wurde der Einfluss des aktuellen Feststoffgehalts auf die Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelpolymere untersucht (Abbildung 6.21). Für die Untersuchungen wurde das Verhältnis von V_W/V_P schrittweise von 0,47 auf 0,60 erhöht. Die Fließmitteldosierung blieb dabei unverändert und betrug 0,87 M.-% bez. auf Zement.

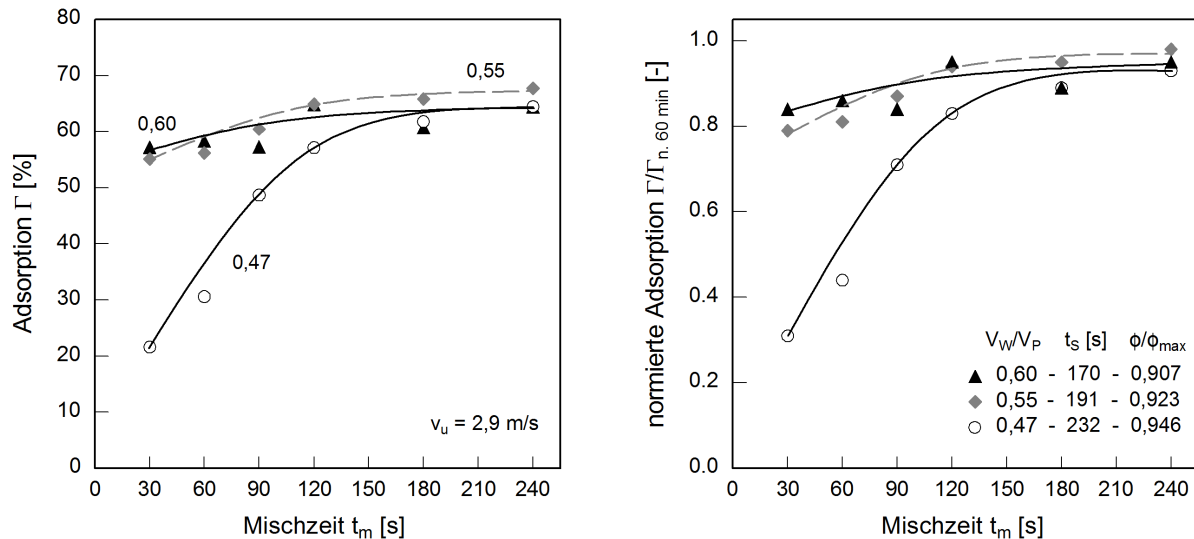


Abbildung 6.21: Zeitliche Entwicklung der Adsorption Γ des Fließmittels PCE-M2 (FM-Gehalt = 0,87 M.-% bez. auf Zement) während des Mischens in Abhängigkeit des Verhältnisses von V_W/V_P (links) und Adsorption Γ bezogen auf die maximale Adsorption der Fließmittelpolymere im Alter von 60 min $\Gamma_{n,60 \text{ min}}$ für $v_u = 2,9 \text{ m/s}$ (rechts)

Die Versuche ergaben eine deutliche Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit des Copolymers, wenn das Verhältnis von V_W/V_P von 0,47 auf 0,55 erhöht wird. Bei V_W/V_P von 0,55 werden bereits nach einer Mischzeit von 30 s rd. 80 % des maximalen Adsorptiongrads erreicht. Die Mischzeit von 30 s entspricht dabei genau dem Zeitpunkt, an dem der UHPC mit V_W/V_P von 0,55 verflüssigt (Ende Mischphase II). Mit steigendem Wassergehalt werden die Hohlräume zwischen den Partikeln während des Mischens schneller mit Wasser und Fließmittelpolymer gefüllt: Die Copolymere werden rascher zu den Partikeloberflächen transportiert, auf denen sie adsorbieren. Die Anlagerung der Copolymere auf den Partikeloberflächen wird demnach mit zunehmendem Wassergehalt verstärkt durch die Kinetik des Anlagerungsprozesses bestimmt (vgl. Abbildung 4.18). Dies erklärt, warum zwischen den Verhältnissen V_W/V_P von 0,55 und 0,60 kein Unterschied in der Adsorptionsgeschwindigkeit mehr feststellbar ist.

Einfluss von Zusatzstoffart und Partikelgrößenverteilung

Im Zuge der Untersuchungen zur Adsorptionsgeschwindigkeit von Fließmittelpolymeren wurde der Einfluss von Zusatzstoffen betrachtet. Für die Untersuchungen wurde UHPC-Leim mit jeweils nur einem Zusatzstoff verwendet. Das Verhältnis von V_W/V_P betrug 0,47. Die Zusatzstoffe wurden volumetrisch ausgetauscht, so dass sich der aktuelle Feststoffgehalt nicht veränderte. Aus Abbildung 6.22 ist ersichtlich, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit bei den einzelnen Zusatzstoffen sehr unterschiedlich verläuft, was sich auch in der Stabilisationszeit t_s des entsprechenden UHPC widerspiegelt (vgl. Abbildung 6.14). Am schnellsten adsorbierte das Fließmittelpolymer in der Mischung mit dem feinen Silicastaub (SF(f)).

Damit anionische Fließmittelpolymere auf den ursprünglich negativ geladenen Oberflächen von Zusatzstoffpartikeln adsorbieren können, muss deren Oberfläche positiv geladen werden [Schr09]. Die Oberflächenladung suspendierter Partikel wurde mittels elektroakustischer Messmethode untersucht (vgl. Kapitel 5.5.5). Das Zeta-Potential der Portlandzemente lag im Alter von 10 min zwischen -4,9 und +2,4 mV ($\phi = 40,0$ Vol.-%), vgl. Tabelle 6.1. Die hohe Ionenstärke der Porenlösung bewirkt eine starke Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht, was der Grund für die geringen Zeta-Potentiale ist (vgl. Kapitel 4.3.2.1). Der Betrag des Zeta-Potentials korreliert mit Ergebnissen von Lewis et al. [Lew00], Haist [Hai09] und Sachsenhauser [Sac09], die das Zeta-Potential von Zementen bei vergleichbaren aktuellen Feststoffgehalten ermittelten. Weiterhin ist ersichtlich, dass das Zeta-Potential der suspendierten Partikel in dem Untersuchungszeitraum annähernd konstant ist.

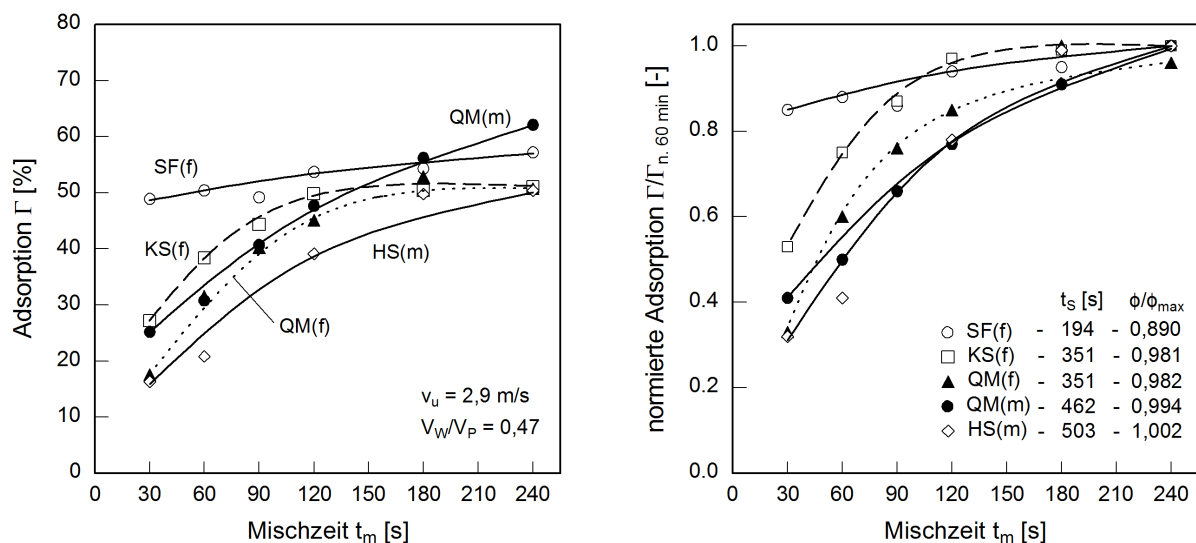


Abbildung 6.22: Zeitliche Entwicklung der Adsorption Γ des Fließmittels PCE-M1 (FM-Gehalt = 0,87 M.-% bez. Zement) während des Mischens von UHPC-Leim mit V_W/V_P von 0,47 und verschiedenen Zusatzstoffen (links) sowie Adsorption Γ bezogen auf die Adsorption des Fließmittelpolymers im Alter von 60 min $\Gamma_{n, 60 \text{ min}}$ für $v_u = 2,9$ m/s (rechts)

Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, sind die Quarzmehl- und Silicastaubpartikel in entionisiertem Wasser durch Deprotonierung der an der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen zu Silanolatgruppen stark negativ geladen [Hoo96, Fra07]. Dabei nimmt der Betrag des Zeta-Potentials der Quarzmehle mit abnehmender Feinheit ab. Bei Zugabe von künstlicher Porenlösung (pH 12,9) nähert sich das Zeta-Potential dem isoelektrischen Punkt und wird bei dem Quarzmehl QM(g) sogar positiv.

Bei Silicastaub äußerte sich die Zugabe von künstlicher Porenlösung in einer starken Koagulation der Partikel, so dass der volumetrische Feststoffgehalt von 40 auf 14 Vol.-% verringert werden musste, um das Zeta-Potential messen zu können. Einerseits führt die hohe Ionenkonzentration zur Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht, andererseits kommt es durch die Adsorption von Kationen zu einer Umladung der Partikeloberflächen. Diese Befunde decken sich mit Untersuchungen von Plank et al. [Pla09] und Glotzbach et al. [Glo09]. Das geringe Zeta-Potential führt dazu, dass die elektrostatisch abstoßenden Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln gegenüber anderen Effekten, wie anziehenden van der Waals Kräften, eher hintergründig werden und die Partikel koagulieren.

Bei den Quarzmehlen $QM(f)$ und $QM(m)$ sowie dem Silicastaub reicht die Konzentration der Kationen in der künstlichen Porenlösung nicht aus, um die Oberflächen vollständig mit einer positiv geladenen Ionenwolke zu umgeben. Anders verhält es sich, wenn der Zement C1 zugegeben wird (gleiche Zement-Zusatzstoff-Zusammensetzung wie bei den Adsorptionsuntersuchungen). Das Zeta-Potential stellt nun einen Mittelwert über die Oberflächenpotentiale aller Zementhydratphasen und Zusatzstoffe dar. In Zementsuspension gehen nach Zugabe des Wassers fortwährend Ionen in Lösung (vgl. Kapitel 7.2.2). Hierdurch stehen ausreichend höhervalente Ca^{2+} -Ionen zur Verfügung, um die Oberflächen der Zusatzstoffe mit einer positiv geladenen Ionenwolke zu umgeben. Die Partikeloberflächen sind bereits wenige Sekunden nach Zugabe des Wassers positiv geladen und können Fließmittelpolymere adsorbieren. Es ist daher anzunehmen, dass die ursprüngliche Oberflächenladung der Zusatzstoffe keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelpolymere ausübt.

Tabelle 6.1: Zeitliche Entwicklung des Zeta-Potentials der Zemente, Zusatzstoffe und Zement-Zusatzstoff-Gemische

Material		Dispersionsmedium	Zeta-Potential [mV] nach			
			5 min	10 min	15 min	30 min
Zement	C1	entionisiertes Wasser	-2,1	1,7	1,9	2,4
	C2	entionisiertes Wasser	-5,2	-4,9	-5,7	-4,3
	C4	entionisiertes Wasser	1,4	2,4	1,7	1,7
Zusatzstoff und Zement- Zusatzstoff- Gemische	$QM(g)$	entionisiertes Wasser	-11,0	-12,1	-13,5	-13,5
	$QM(g)$	künstl. Porenlösung ¹⁾	0,6	0,6	0,6	0,7
	$C1+QM(g)$	entionisiertes Wasser	0,4	1,0	1,0	1,5
	$QM(m)$	entionisiertes Wasser	-41,7	-42,3	-43,7	-43,6
	$QM(m)$	künstl. Porenlösung ¹⁾	-9,7	-9,0	-10,5	-10,9
	$C1+QM(m)$	entionisiertes Wasser	0,9	1,9	2,1	2,5
	$QM(f)$	entionisiertes Wasser	-50,5	-48,1	-47,1	-50,0
	$QM(f)$	künstl. Porenlösung ¹⁾	-29,6	-31,0	-32,4	-33,4
	$C1+QM(f)$	entionisiertes Wasser	1,8	2,0	2,1	3,5
	$SF(f)^{2)}$	entionisiertes Wasser	-25,5	-29,5	-31,0	-29,6
	$SF(f)^{2)}$	künstl. Porenlösung ¹⁾	-10,6	-11,0	-11,0	-11,0
	$C1+SF(f)$	entionisiertes Wasser	2,0	2,7	3,2	3,5

¹⁾ künstliche Porenlösung (die Zusammensetzung entspricht der Porenlösung in Tabelle A3.1, $V_W/V_P = 0,47$)

²⁾ der volumetrische Feststoffgehalt betrug 14 Vol.-%

Bei der Darstellung der normierten Adsorption in Abbildung 6.22 (rechts) fällt der unmittelbare Zusammenhang zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit der Copolymere und der Feinheit der Partikel auf: Je kleiner die Partikelgröße ist, desto schneller ist die Adsorptionsgeschwindigkeit. Stoffe mit gleicher Partikelgrößenverteilung besitzen auch etwa die gleiche Adsorptionsgeschwindigkeit, nahezu unabhängig von ihrer ursprünglichen Oberflächenstruktur. Lediglich bei dem Vergleich des UHPC-Leim mit feinem Kalkstein $KS(f)$ oder Quarzmehl $QM(f)$ können die Oberflächenladung und die Oberflächenstruktur der Grund sein, warum die Adsorptionsgeschwindigkeit des UHPC-Leim mit Kalksteinmehl gegenüber dem UHPC-Leim mit Quarzmehl, trotz annähernd gleicher Feinheit, etwas schneller verläuft. Durch die gegenüber dem Quarzmehl von Beginn an deutlich positiv geladene Oberfläche des Kalksteinmehls [Sac09], ist die elektrostatische Anziehung zwischen Copolymer und entgegengesetzt geladener Oberfläche im Verhältnis größer [Cla05]. In der Stabilisationszeit spiegelte sich dies allerdings nicht wieder. Die Untersuchungen zeigen, dass die Fließmittelpolymere bestrebt sind, sich nach der Zugabe schnell auf der gesamten Oberfläche der Partikel zu verteilen, um den Konzentrationsunterschied auszugleichen. Je kleiner die interpartikulären Zwischenräume oder die relative Feststoffkonzentration

werden, desto kürzer werden auch die Transportwege der Fließmittelpolymere während des Mischens, was zur schnelleren Adsorption führt.

6.5 Modell zur Berechnung der Stabilisationszeit

6.5.1 Prognose der Stabilisationszeit anhand herstell- und betontechnologischer Parameter

Aufbauend auf eigene Untersuchungen sowie in der Literatur dokumentierte Ergebnisse (vgl. Kapitel 3.4.5) wird im Folgenden ein Modell vorgestellt, mit dem sich die Mischzeit von UHPC prognostizieren lässt. Wie in Kapitel 6.4.2 und 6.4.3 gezeigt, ist die Mischzeit von UHPC zum einen eine Funktion der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs, die die Verteilung von Wasser und Fließmittel sowie die Verdichtung des Partikelgemisches während des Mischens beeinflusst. Zum anderen ist der Partikelabstand im Feststoffgemisch entscheidend, der sich durch die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} beschreiben lässt. Je geringer die relative Feststoffkonzentration ausfällt, desto weniger Hohlräume sind im Partikelgemisch vorhanden. Während des Mischvorgangs steht somit im Verhältnis mehr Wasser zur Bildung von Gleitfilmen um die Partikel zur Verfügung. Der Partikelabstand nimmt zu, die Partikel sind beweglicher, wodurch in einer kürzeren Mischzeit die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} bzw. der Zeitpunkt der Stabilisation t_S erreicht wird.

Der Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit und der relativen Feststoffkonzentration ist dabei unabhängig von der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs. Dies wurde am Beispiel der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 1,4 m/s nachgewiesen (Abbildung 6.23). Hierzu wurden verschiedene Betonvariationen mit der geringeren Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs hergestellt und die Stabilisationszeit bestimmt. Auch hier ergab sich der gleiche Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit und der relativen Feststoffkonzentration. Die Regressionskurve wurde parallel nach oben, also in Richtung einer längeren Stabilisationszeit verschoben. Auf Basis der Erkenntnis und des in Abbildung 6.9 (rechts) dargestellten exponentiellen Zusammenhangs zwischen der Stabilisationszeit und der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs, konnten die Regressionskurven auch für die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs von 6,1 und 12,0 m/s berechnet werden. Die Regressionsfunktion zur Berechnung der Stabilisationszeit t_S von ultrahochfesten Betonen ist in Gleichung 6-1 wiedergegeben:

$$t_m \geq t_S = A \frac{v_u^{-0,116}}{\left(1 - B \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)} \quad (6-1)$$

Hierin bezeichnen t_m die minimale Mischzeit in [s], t_S die Stabilisationszeit in [s], v_u die Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs nach Gl. 5-4 in [m/s], ϕ den tatsächlichen volumetrischen Feststoffgehalt in [Vol.-%] und ϕ_{\max} die maximal mögliche Feststoffkonzentration bei maximaler Packungsdichte des Partikelgemisches in [Vol.-%]. A und B sind Regressionskoeffizienten. Sie betragen für die untersuchten UHPC 18,92 und 0,97. Aus Gleichung 6-1 ist ersichtlich, dass die bestimmende Größe in dem Modell das Verhältnis zwischen der tatsächlichen und der maximal möglichen Feststoffkonzentration bei maximaler Packungsdichte der Feststoffe ϕ/ϕ_{\max} ist. Der aktuelle Feststoffgehalt lässt sich anhand der Betonzusammensetzung berechnen. Die maximal mögliche Feststoffkonzentration bei maximaler Packungsdichte der Feststoffe kann ent-

weder versuchstechnisch bestimmt oder mit verschiedenen Modellen (vgl. Kapitel 5.3) auf Basis der Partikelgrößenverteilung und Partikelformparametern berechnet werden. Das Prognosemodell ermöglicht anhand schnell zu bestimmender Parameter, die Zusammensetzung ultrahochfester Betone gezielt hinsichtlich ihrer Mischzeit zu optimieren sowie die benötigte Mischzeit in Abhängigkeit der Mischtechnologie vorherzusagen.

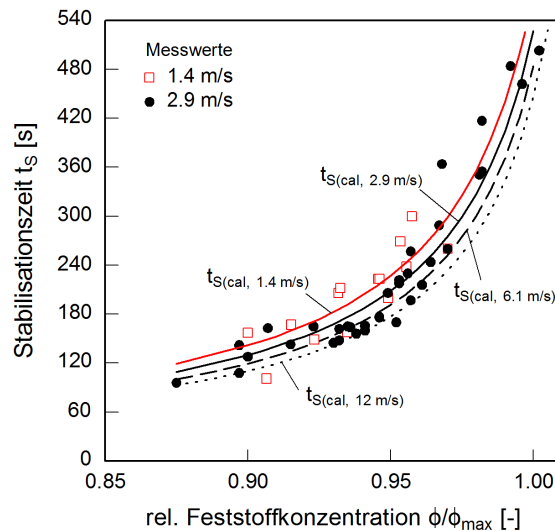


Abbildung 6.23: Stabilisationszeit t_S in Abhängigkeit der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{max} einschließlich Regressionsfunktionen nach Gleichung 6-1 für unterschiedliche Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs

Literaturangaben und eigene Untersuchungen (Kapitel 7) zeigen, dass ϕ/ϕ_{max} auch ein maßgebender Parameter für die plastische Viskosität von Beton ist. Folglich kann abgeleitet werden, dass die Mischzeit mit der plastischen Viskosität von UHPC korreliert und mit zunehmender plastischer Viskosität ansteigt. Dies erklärt, warum ultrahochfeste Betone, die gegenüber fließfähigen Normalbetonen eine deutlich höhere plastische Viskosität aufweisen, wesentlich längere Mischzeiten benötigen.

6.5.2 Berücksichtigung der Molekülstruktur des Fließmittels

Wie in Kapitel 6.4.4 gezeigt werden konnte, wird die Stabilisationszeit von UHPC neben den zuvor dargestellten Parametern auch von dem Transportprozess des jeweiligen Copolymers zu den Partikeloberflächen beeinflusst. Mit abnehmender Molekülgröße des Copolymers nimmt dessen Adsorptionsgeschwindigkeit zu. Bei der Ermittlung der Stabilisationszeit sollte somit auch die Molekülgröße des eingesetzten Copolymers Berücksichtigung finden.

Zur Charakterisierung der Molekülgröße wurde der hydrodynamische Radius R_h der Copolymere mit der GPC in künstlicher Porenlösung gemessen. Die Ionenstärke I_C der künstlichen Porenlösung betrug dabei rd. 670 mmol/l, was der Ionenstärke einer realen UHPC-Porenlösung entspricht (vgl. Tabelle A3.1). Wie erwartet war der hydrodynamische Radius der Copolymere PCE-M1, PCE-M2, PCE-M3 und PCE-A in Porenlösung geringer als in 0,1 mol/l $NaNO_3$ mit pH 12,0 (vgl. Tabelle 5.4). Er betrug 1,6; 2,4; 1,7 und 1,7 nm. Aus Abbildung 6.24 geht hervor, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit und dem hydrodynamischen Radius der Copolymere besteht. Diese Erkenntnis steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Chopin et al. [Cho04], die ebenfalls feststellten, dass die Mischzeit von Hochleistungsbetonen beim Ein-

satz von kleinen Polykondensaten auf Basis von Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harzen kürzer als mit vergleichsweise größeren Polycarboxylat-basierten Polymeren ist.

Auf Basis dieser Feststellung und des in Abbildung 6.24 (links) dargestellten linearen Zusammenhangs zwischen der Stabilisationszeit und dem hydrodynamischen Radius wurde Gleichung 6-1 um den Einfluss der Größe des Copolymers erweitert (Gleichung 6-2). Dafür wurden die Stabilisationszeiten der Copolymere PCE-M2, PCE-M3 und PCE-A auf die Stabilisationszeit des Copolymers PCE-M1 bezogen und eine lineare Beziehung ($t_{S,bez.} = 0,237 \cdot R_h + 0,642$) abgeleitet. Anhand Gleichung 6-2 lässt sich die Stabilisationszeit unter Berücksichtigung des eingesetzten Fließmittelpolymeren näherungsweise berechnen.

$$t_m \geq t_S = A \frac{v_u^{-0,116}}{\left(1 - B \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)} \cdot (0,237 \cdot R_h + 0,642) \quad (6-2)$$

Neben den aus Gleichung 6-1 bekannten Parametern ist R_h der hydrodynamische Radius des Copolymers in [nm].

In Abbildung 6.24 (rechts) ist wiederum der Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit und der relativen Feststoffkonzentration dargestellt. Neben den bekannten Ergebnissen mit dem Copolymer PCE-M1 sind die für das Copolymer PCE-M2 bei unterschiedlicher relativer Feststoffkonzentration gemessenen Stabilisationszeiten eingetragen. Für das Copolymer PCE-M2 ergab sich der gleiche Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit und der relativen Feststoffkonzentration. Die Regressionen wurden nach Gleichung 6-2 berechnet. Es wird deutlich, dass das Modell geeignet ist um die Mischzeit von UHPC vorherzusagen.

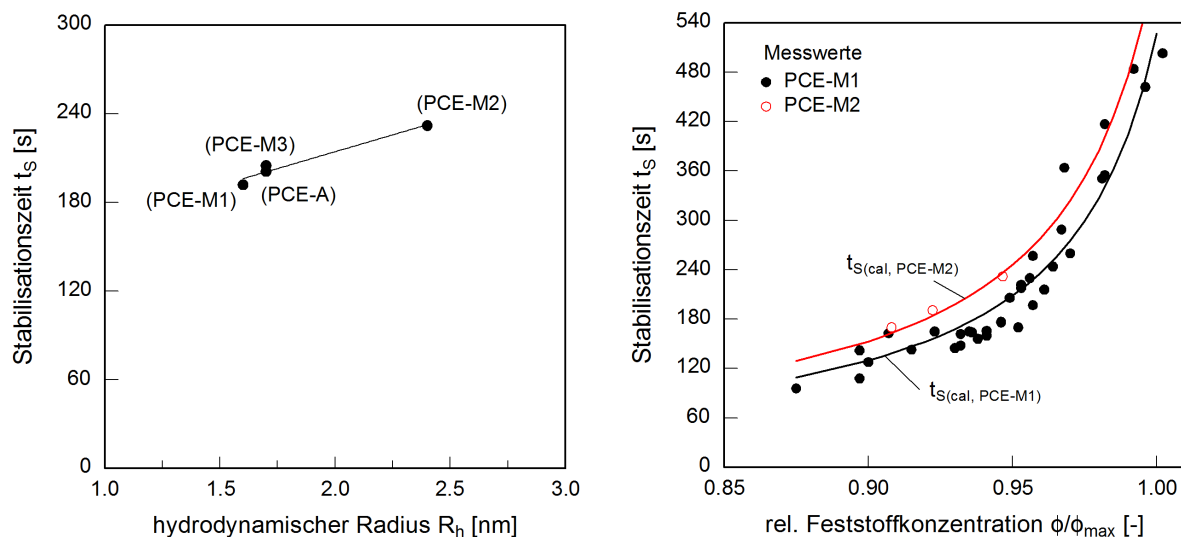


Abbildung 6.24: Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit t_S und dem hydrodynamischen Radius R_h der Fließmittelpolymeren (links). Stabilisationszeit t_S in Abhängigkeit der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{max} einschließlich Regressionsfunktionen nach Gleichung 6-2 für unterschiedliche Fließmittelpolymeren (rechts).

6.6 Zusammenfassung

Ziel des Untersuchungsabschnitts war, die herstelltechnischen, physikalischen und chemischen Einflussgrößen beim Mischen von UHPC zu identifizieren, diese qualitativ und quantitativ zu beschreiben und schließlich in einem Modell zu erfassen um die Mischzeit von UHPC prognostizieren zu können. Hierzu wurden zunächst die rheologischen Eigenschaften ultrahochfester Betone nach verschiedenen Mischzeiten bei variierenden Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs charakterisiert. Zudem wurden aktuelle Feststoffgehalte, Zementarten, Zusatzstoffarten und -gehalte sowie Fließmittelpolymere an einem UHPC systematisch variiert und die Auswirkungen auf die Mischzeit mithilfe der in Kapitel 5.5.1 beschriebene Methode untersucht.

Die Ermittlung der erforderlichen Mischzeit erfolgte mit einem Intensivmischer bei dem die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs variabel angepasst und die elektrische Antriebsleistung während des Mischprozesses erfasst werden kann. Im Rahmen der Arbeit konnte ein Verfahren weiterentwickelt werden, mit dem sich eine sogenannte Stabilisationszeit t_S anhand der aufgezeichneten Leistungskurve des Mischwerkzeugs berechnen lässt. Die Stabilisationszeit ist dabei als die Mischzeit definiert, bei der zum frühest möglichen Zeitpunkt optimale Betoneigenschaften erreicht werden. Parallel wurden die rheologischen Eigenschaften der UHPC und das für die Verflüssigung wichtige Adsorptionsverhalten von Fließmittelpolymeren während des Mischens erfasst. Durch die Adsorptionsuntersuchungen konnte bei Hochleistungsbetonen erstmals ein für die Adsorptionsgeschwindigkeit von Fließmittelpolymeren maßgebender Parameter nachgewiesen werden.

Anhand der Mischleistungskurve und den rheologischen Eigenschaften nach unterschiedlichen Mischzeiten konnte der Mischprozess in fünf Mischphasen eingeteilt und die grundlegenden Mechanismen beim Mischen von UHPC verstanden werden. Die Mischphase I (Entstehung von Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln) ist unmittelbar nach der Zugabe von Wasser und Fließmittel durch einen signifikanten Anstieg der Mischleistung gekennzeichnet. In dieser Phase lagern sich Feinstoffe an einzelnen Wassertropfen an, wodurch kleine Agglomerate entstehen. Zwischen den einzelnen Agglomeraten bilden sich Flüssigkeitsbrücken, die wiederum zur Entstehung größerer Agglomerate führen. In der Mischphase II (Agglomeratwachstum und -verdichtung) werden die Agglomerate durch das Mischwerkzeug zunehmend verdichtet. Parallel werden die Partikel sterisch durch auf den Partikeloberflächen adsorbierende Fließmittelpolymere getrennt. Beides führt dazu, dass mit zunehmender Mischzeit Hohlräume zwischen den in Agglomeraten eingeschlossenen Partikeln und zwischen einzelnen Agglomeraten verringert werden. Besonders diese Mischphase lässt sich durch höhere Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs und der damit einhergehenden größere Verdichtungsenergie verkürzen. Am Ende der zweiten Mischphase erreicht die Mischleistungskurve ihr Maximum. Der interpartikuläre Zwischenraum in den Agglomeraten ist nun vollständig mit Wasser gefüllt, wodurch Flüssigkeitsbrücken entfallen und die Mischleistung signifikant abnimmt (Mischphase III: Agglomeratzusammenschluss und Verflüssigung). Durch weiters Mischen wird das Wasser gleichmäßiger verteilt (Mischphase IV: vollständige Agglomeratauflösung). Die Mischleistungskurve sinkt exponentiell und nähert sich der Asymptote, bei der optimale Werkstoffeigenschaften vorliegen (Mischphase V: Dispersion).

Im Rahmen einer Parameterstudie konnten die für die benötigte Mischzeit grundlegenden beton-technologischen Einflussfaktoren verifiziert werden. Im Wesentlichen ist das das Verhältnis zwischen dem zur Verfügung stehenden Wasser und dem zu füllenden Hohlraum im Partikelgemisch oder mit anderen Worten: Des interpartikulären Abstands zwischen den Partikeln (Wasserfilmdic-

cke um die Partikel). Der Zusammenhang lässt sich über das Verhältnis der aktuellen Feststoffkonzentration eines Betons ϕ zur maximal möglichen Feststoffkonzentration bei maximaler Packung des Feststoffgemisches ϕ_{\max} darstellen. Mit zunehmendem Verhältnis von ϕ/ϕ_{\max} ist ein Anstieg der Stabilisationszeit t_s festzustellen. Beeindruckend ist, dass die Korrelation von t_s und ϕ/ϕ_{\max} für verschiedene Betonvariationen gilt und unabhängig von der Partikelform der inerten Zusatzstoffe ist. Hochleistungsbetone besitzen gegenüber Normalbetonen deutlich höhere relative Feststoffkonzentrationen ϕ/ϕ_{\max} , was der wesentliche Grund für die längeren Mischzeiten ist.

Die Stabilisationszeit ist zudem eine Funktion der Adsorptionsgeschwindigkeit des eingesetzten Fließmittelpolymers. Das Adsorptionsverhalten während des Mischens wird von dem Transportprozess des Copolymers und der Kinetik des Anlagerungsprozesses auf den Partikeloberflächen kontrolliert. Für die Stabilisationszeit ist vorwiegend der Transportprozess von Bedeutung. Dieser ist von der Molekül- und Lösungsstruktur des Copolymers in der Porenlösung abhängig. Mit zunehmender anionischer Ladungsmenge und abnehmendem hydrodynamischem Radius R_h des Copolymers in Lösung nimmt dessen Adsorptionsgeschwindigkeit zu, was eine kürzere Mischzeit zur Folge hat. Weiterhin wird der Transport des Copolymers zu den Partikeloberflächen mit zunehmender Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs und abnehmendem aktuellen Feststoffgehalt beschleunigt. Auch wird die Geschwindigkeit der Adsorption von der Feinheit der Partikel kontrolliert. Je kleiner die Partikelgröße ist, desto schneller adsorbieren die Copolymere. So ist bei Stoffen mit gleicher Partikelgrößenverteilung auch etwa die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die maximal mögliche Feststoffkonzentration zu. Die Partikel werden durch das Überschusswasser beweglicher, was zu einer schnelleren Verteilung von Wasser und Fließmittelpolymer und daraus resultierend zu einer schnelleren Adsorption und kürzeren Mischzeiten führt.

Die gewonnen Erkenntnisse bilden die Grundlage für ein empirisches Modell, mit dem sich die Mischzeit von Hochleistungsbetonen in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs, Betonzusammensetzung und Größe des eingesetzten Fließmittelpolymers prognostiziert lässt. Eine Verkürzung der Mischzeit von Hochleistungsbetonen ist danach durch folgende Maßnahmen möglich:

- Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs (vorwiegend in den Mischphase I und II)
- Verringerung des aktuellen Feststoffgehalts bzw. der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ
- Steigerung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} durch Optimierung der Partikelgrößenverteilung (z. B. Austausch von Zement durch feineres Gesteinsmehl oder Silicastaub)
- Verwendung niedermolekularer Fließmittelpolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge und kleinem hydrodynamischem Radius.

7 Rheologisches Verhalten von UHPC

7.1 Einleitung und allgemeine Hinweise zum Versuchsablauf

In Kapitel 6 wurden ausführlich die Einflussgrößen auf die Mischzeit von UHPC beschrieben. Nach dem Mischen sollte UHPC nahezu selbstnivellierend in die Schalung fließen. Um das Fließverhalten gezielt zu steuern, ist es wichtig das komplexe Zusammenspiel der Ausgangsstoffe und dessen Auswirkungen auf das Fließverhalten zu verstehen. Ziel des Untersuchungsabschnitts ist, die für die rheologischen Eigenschaften (Fließgrenze τ_0 , plastische Viskosität η und Thixotropie A_{thix}) maßgebenden Einflussgrößen qualitativ als auch quantitativ zu beschreiben, um die Zusammensetzung von UHPC gezielt für den jeweiligen Anwendungsfall optimieren zu können. Im Gegensatz zu den in Kapitel 6 dargestellten Untersuchungen kam bei den rheologischen Untersuchungen der sehr feine Silicastaub SF(*f*) zum Einsatz (vgl. Kapitel 5.2.2).

Die rheologischen Versuche wurden gemäß Kapitel 5.4 in vier Versuchsreihen aufgeteilt. Die erste Versuchsreihe hatte zum Ziel, die Wirkung verschiedener Fließmittelpolymere auf die rheologischen Eigenschaften und deren zeitliche Entwicklung zu untersuchen. Die Art der Fließmittelpolymere bestimmt maßgeblich die abstoßende sterische Wechselwirkungsenergie zwischen Partikeln, weshalb Fließmittelpolymere bei UHPC von großer Bedeutung sind. Jedoch sind die bisher erhältlichen kommerziellen Fließmittelpolymere nicht speziell für den Einsatz in Betonen mit besonders geringen *w/z*-Werten und hohen Feinststoffgehalten abgestimmt, wodurch es zu unerwünschten Wechselwirkungen mit den Feinststoffen kommen kann, die wiederum die rheologischen Eigenschaften beeinflussen. Daneben sind die Adsorption der Copolymere von der Art und dem Molekülaufbau, der Reaktivität des Zements und der Ionenstärke der Porenlösung abhängig. Das Adsorptionsverhalten der verschiedenen Copolymere und dessen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von UHPC wurden daher für verschiedene Polymergehalte, Feststoffgehalte und Zemente untersucht (Kapitel 7.4).

Wird Fließmittelpolymer zugegeben, dann ist seine Wirksamkeit bei einer bestimmten Dosierung auch davon abhängig, wie viel des adsorbierten Polymers durch die anfängliche chemische Reaktion des Zements verbraucht und damit unwirksam wird (vgl. Kapitel 4.5.4). Je größer dieser Anteil ist, desto weniger Polymer steht zur Dispersion der Partikel zur Verfügung. Bei der Beurteilung von rheologischen Messungen, ist es daher wichtig abschätzen zu können, wie viel des adsorbierten Polymers durch die anfängliche Reaktion des Zements überwachsen wird. Daher werden in einem ersten Schritt Anfangsfließmaß und zeitliche Entwicklung der Fließwirkung in Relation zur Adsorption der Fließmittelpolymere bei variierenden Fließmittelzugabezeitpunkten untersucht (Kapitel 7.3). Dies ist eine Möglichkeit, um das Ausmaß der Fließmittelüberwachung indirekt nachzuweisen.

In der zweiten Versuchsreihe erfolgte die Variation des volumetrischen Feststoffgehalts (Kapitel 7.5.2). Mit zunehmendem Feststoffgehalt nimmt die Anzahl der interpartikulären Partikelkontakte zu. Gleichzeitig muss der Fließmittelgehalt steigen, um die gewünschten Verarbeitungseigenschaften zu erreichen. Durch Variation des Feststoffgehalts kann demnach herausgefunden werden, welcher der beiden Effekte (Kontakt- oder kolloidale Wechselwirkungen) bei UHPC dominiert. Die Variation erfolgte mit drei verschiedenen Zementen (3. Versuchsreihe, Kapitel 7.5.3). Die mineralogische Zusammensetzung des Zements übt einen wesentlich Einfluss auf den Fließmittelanspruch des UHPC aus. Zudem ist sein Lösungsverhalten maßgeblich für die Ionenstärke

der Porenlösung verantwortlich (vgl. Kapitel 7.2.2), die wiederum die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht l/κ und die Adsorption von Fließmittelpolymeren beeinflusst.

Die vierte Versuchsreihe zeigt den Einfluss der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} auf die Fließgrenze und plastische Viskosität. Die maximal mögliche Feststoffkonzentration wurde durch Veränderung der Feinheit der Zusatzstoffe und deren Gehalt variiert (Kapitel 7.5.5). Die Versuche erfolgten mit drei Quarzmehlen gleicher mineralogischer Zusammensetzung aber unterschiedlicher Feinheit. Zudem wurde ein Kalksteinmehl in die Untersuchungen einbezogen (vgl. Kapitel 5.4.3). Wie gezeigt, übt den größten Effekt auf die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} der mikrofeine Silicastaub aus. Sein Gehalt wurde in Anlehnung an Kapitel 6.4.3.2 zwischen 10 und 30 Vol.-% variiert (Kapitel 7.5.4).

7.2 Zementhydratation und chemische Zusammensetzung der Porenlösung

7.2.1 Hydratation der Zemente innerhalb der ersten Stunden

Kapitel 6.4.4.2 zeigt, dass das Adsorptionsverhalten von Polymeren entscheidend für die Verflüssigung von UHPC ist. Neben der Größe eines Polymers, gehören die Reaktivität und Granulometrie von Zement zu den wichtigsten Faktoren für die Polymeradsorption in Zementleimen. Beide werden maßgeblich von der Hydratation des Zements beeinflusst. Die Hydratation innerhalb der für das Mischen und die anschließende Verarbeitung maßgebenden Zeitspanne von bis zu sechs Stunden nach Zugabe des Wassers (Erstarrungsbeginn nach 210 bis 280 min, Tabelle 5.2), wird wesentlich von zwei distinkten Phasen bestimmt (vgl. Kapitel 4.3.1). In der Induktionsperiode, die unmittelbar mit der Zugabe des Wassers beginnt und bis zu dreißig Minuten andauert, reagiert das Tricalciumsilikat C_3S mit dem zugegebenen Wasser unter Bildung einer feinen Schicht auf der Partikeloberfläche. Gleichzeitig bildet Tricalciumaluminat C_3A mit dem Sulfatträger in einer ausgeprägten Anfangsreaktion eine Calciumaluminattrisulfat-(Ettringit-) Hülle auf der Oberfläche der Klinkerpartikel [Loc00]. In dieser Phase der Hydratation sind der C_3A -Gehalt und die Löslichkeit von Sulfationen entscheidende Faktoren.

Die Reaktivität der Zemente wurde mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie charakterisiert (vgl. Kapitel 5.5.4). Da die Wärmeentwicklung neben der mineralogischen Zusammensetzung auch von physikalischen Parametern wie der Feinheit und der Partikelgrößenverteilung beeinflusst wird, wurden zur Simulation eines UHPC dem Zement jeweils 16,2 M.-% des Silicastaubs SF(*m*) zugegeben. In Abbildung 7.1 (links) sind die Hydratationsverläufe der vier Zement-Silicastaub-Gemische dargestellt. Aufgetragen ist jeweils der Hydratationswärmefluss in mW/g gegen die Hydratationszeit in h, wobei die Ordinate im logarithmischen Maßstab skaliert ist, um die für das Mischen und die rheologischen Eigenschaften wichtige Anfangshydrolyse genauer darzustellen. Speziell in der Induktionsperiode kommt es zu einer starken Wärmeentwicklung, die eng mit der Hydratation von C_3A , das zusammen mit dem gelösten Sulfat zu Aluminat-Ferrit-tri-Phasen (AFt-Phasen) oder Aluminat-Ferrit-Monosulfat-Phasen (AFm-Phasen) reagiert, verbunden ist. Tendenziell führen dabei höhere Sulfatgehalte in der Porenlösung der Zemente zu einer geringeren Wärmefreisetzung (Abbildung 7.1 (rechts)), was damit verbunden sein könnte, dass im Verhältnis mehr AFt- und weniger AFm-Phasen entstehen. Die höchste Wärmefreisetzung weist das Zement-Silicastaub-Gemisch mit Zement C3 und C4 auf. Zement C1 hat in der Anfangsphase eine mittlere und C2 die geringste Wärmefreisetzung. An die Induktionsperiode schließt eine Ruhephase oder dormante Periode an, in der die Hydratationsreaktionen fast vollständig zum Erliegen kommen. Die Dauer der dormanten Periode ist von der chemischen Zusammensetzung und Feinheit

des Zementes abhängig. Im vorliegenden Fall dauert sie für das Zement-Silicastaub-Gemisch mit Zement C1 rd. 156 min, Zement C2 rd. 221 min, Zement C3 rd. 126 min und Zement C4 rd. 182 min. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit, wird die anschließende Periode als Akzelerationsperiode bezeichnet. Sie dauert bei den Zement-Silicastaub-Gemischen zwischen rund zehn und zwölf Stunden und ist durch die Bildung lang- und kurzfasriger C-S-H-Faserbündel aus der Hydratation von C_3S und β - C_2S sowie Monosulfat- und Ettringitkristallen aus der Hydratation des C_3A geprägt [Loc00].

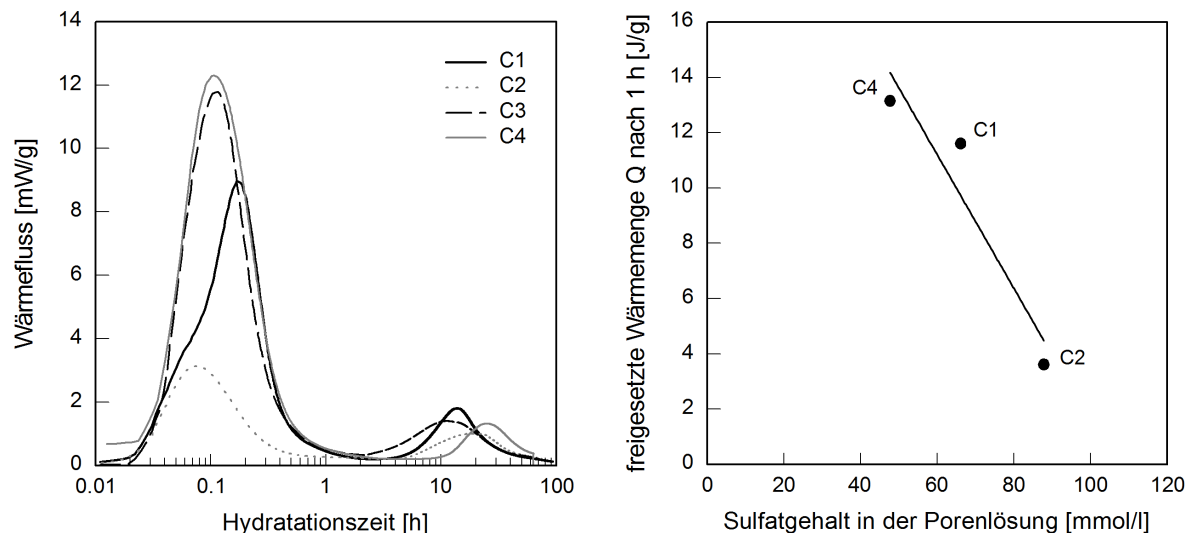


Abbildung 7.1: Wärmefluss von Zement C1, C2, C3 und C4 mit jeweils 16,2 M.-% Silicastaub $SF(m)$, 1,44 M.-% PCE-M1 und $w/b = 0,34$ (links) sowie freigesetzte Wärmemenge im Alter von 1 h als Funktion des Sulfatgehaltes in der Porenlösung (rechts)

7.2.2 Entwicklung der Ionenkonzentration und des pH-Werts innerhalb der ersten Stunden

Die zeitliche Entwicklung der Ionenkonzentration in der Porenlösung des Referenz-UHPC-Leims mit V_W/V_P von 0,47 ist am Beispiel des Zements C1 für die Fließmittelpolymere PCE-M1 und PCE-M2 in Abbildung 7.2 (links) dargestellt. Die erste Porenlösung wurde im Alter von 3 min nach der Wasserzugabe gewonnen. Unmittelbar nach der Zugabe von Wasser zum UHPC-Gemisch finden starke Lösungsvorgänge statt. Aus dem Zementklinker gehen dabei im Wesentlichen die Kationen Ca^{2+} , K^+ und Na^+ sowie OH^- -Anionen in Lösung. Des Weiteren wird Sulfat SO_4^{2-} vom Zement als auch von dem Sulfatträger Gips bzw. Anhydrit freigesetzt. Während dieser Zeit steigt der pH-Wert innerhalb weniger Sekunden auf über 12,3 an (vgl. Abbildung 7.2 (rechts)). Mit zunehmender Hydratationszeit nimmt die Konzentration der K^+ -, Na^+ - und OH^- -Ionen bis zu einem Alter von 3 h kontinuierlich zu. Der geringfügige Anstieg der Na^+ - und K^+ -Konzentration ist vorwiegend auf eine Reduzierung der Porenlösungsmenge infolge fortschreitender Hydratation und langsames Lösen von Alkalien aus dem C_3S zurückzuführen [Lot06]. Nach 3 h betrug der Gehalt an Kalium bis zu 261 mmol/l, gefolgt von Natrium mit bis zu 205 mmol/l, Sulfat mit bis zu 122 mmol/l und Calcium mit 7 mmol/l. Die SO_4^{2-} -Ionen sind zunächst in der Lösung frei verfügbar, werden aber im Verlauf der Anfangsreaktion an der Zementoberfläche in Form von Ettringit zu Aft-Phasen gebunden, wodurch der Gehalt an SO_4^{2-} -Ionen mit zunehmender Hydratationszeit abnimmt [Tay97]. Auch der Gehalt an Ca^{2+} -Ionen nimmt innerhalb der ersten Stunde deutlich ab. Unter der Voraussetzung, dass die Lösungsvorgänge an der Zementoberfläche

zu dieser Zeit kontinuierlich voranschreiten, kann der stetige Rückgang der Ca^{2+} -Ionenkonzentration auf die Freisetzung von Na^+ - und K^+ -Ionen und einem daraus resultierenden Anstieg des pH-Wertes zurückgeführt werden. Die Löslichkeit von Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nimmt ab, was zu einer Ausfällung von Ca^{2+} -Ionen führt.

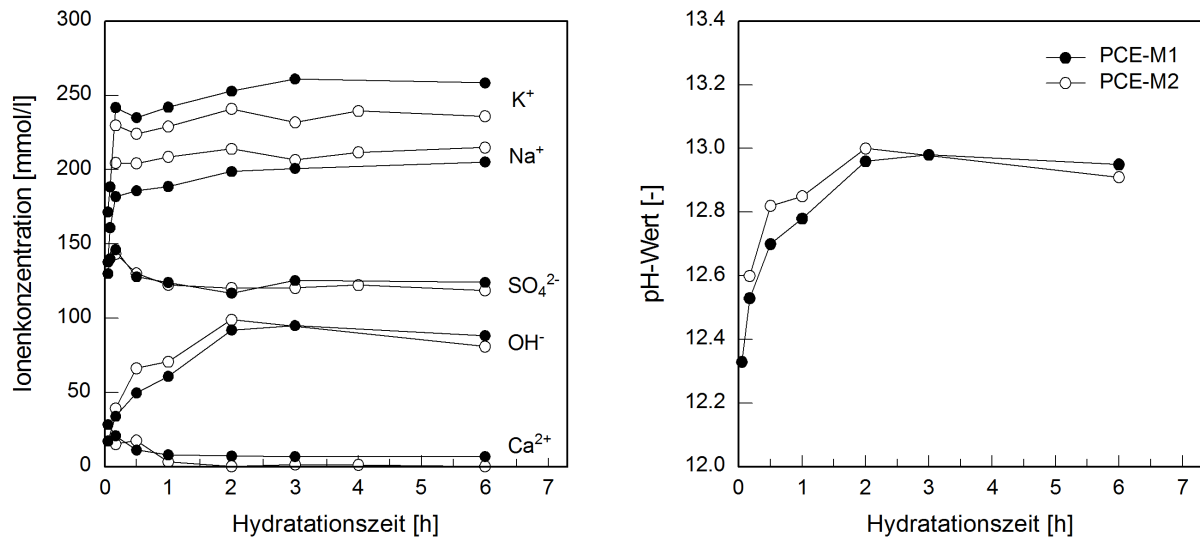


Abbildung 7.2: Zeitliche Entwicklung der Ionenkonzentration (links) und des pH-Wertes (rechts) in der Porenlösung des Referenz-UHPC-Leims mit Zement C1, Silicastaub SF(m), Quarzmehl QM(m) und Fließmittel PCE-M1 oder PCE-M2 ($V_W/V_P = 0,47$)

Aus Abbildung 7.2 (links) ist weiterhin ersichtlich, dass die zeitliche Entwicklung der Ionenkonzentration für die beiden untersuchten Fließmittelpolymere sehr ähnlich ist. Geringe Unterschiede ergaben sich lediglich beim K^+ und Na^+ . Ab einem Zeitpunkt von rd. 3 h ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, so dass ab diesem Zeitpunkt bis zu 6 h nur noch vernachlässigbare Veränderungen in der Ionenkonzentration messbar waren. Insgesamt werden im Vergleich zu herkömmlichen Zementleimen signifikant höhere absolute Mengen an freigesetzten Ionen festgestellt. Dies zeigen auch die Ergebnisse der übrigen untersuchten Verhältnisse von V_W/V_P , (Anhang A3, Tabelle A3.1). Die Ionenkonzentration wurde hier zum Zeitpunkt der rheologischen Messung im Alter von 10 min bestimmt. Mit zunehmendem Verhältnis von V_W/V_P nimmt die Ionenkonzentration in der Porenlösung beinahe linear ab (vgl. auch Abbildung 7.3). Neben der Ionenkonzentration sind die Ionenstärke I_C und die nach Gleichung 4-2 berechnete elektrochemische Doppelschichtdicke l/κ angegeben.

Die elektrostatisch abstoßende Kraft zwischen zwei Partikeln ist eine Funktion der Ionenstärke, die die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht und damit den Abstand zur Partikeloberfläche bestimmt sowie des Oberflächenpotentials, dass die Stärke der elektrostatischen Abstoßung beeinflusst (vgl. Kapitel 4.3.2.1). Weiterhin ist in Abbildung 7.3 und im Anhang A3 in Tabelle A3.2 und Tabelle A3.3 die Ionenkonzentration von UHPC-Leim mit den Zementen C2, C3 und C4 aufgeführt. Demnach liegt die Ionenstärke der Porenlösung bei UHPC-Leim mit einem Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 im Bereich zwischen rd. 464 und 673 mmol/l und ist damit gegenüber herkömmlichen zementbasierten Systemen nochmals deutlich erhöht. Durch die hohe Ionenstärke ist die elektrochemische Doppelschichtdicke, in der die abstoßende elektrostatische Kraft wirkt, bei UHPC stark komprimiert. So beträgt die nach Gleichung (4-2) berechnete elektrochemische Doppelschichtdicke lediglich rd. 0,37 bis 0,45 nm. In Verbindung mit dem ge-

messenen, niedrigen Zeta-Potential von $-4,9$ bis $1,7$ mV (vgl. Kapitel 6.4.4.2) ist die rechnerische elektrostatische Wechselwirkung nach Gleichung (4-1) bei UHPC sehr gering. In Verbindung mit den in Kapitel 4.3.2.3 beschriebenen Zusammenhängen ist daher anzunehmen, dass sie im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften eher von untergeordneter Bedeutung ist [Kje05].

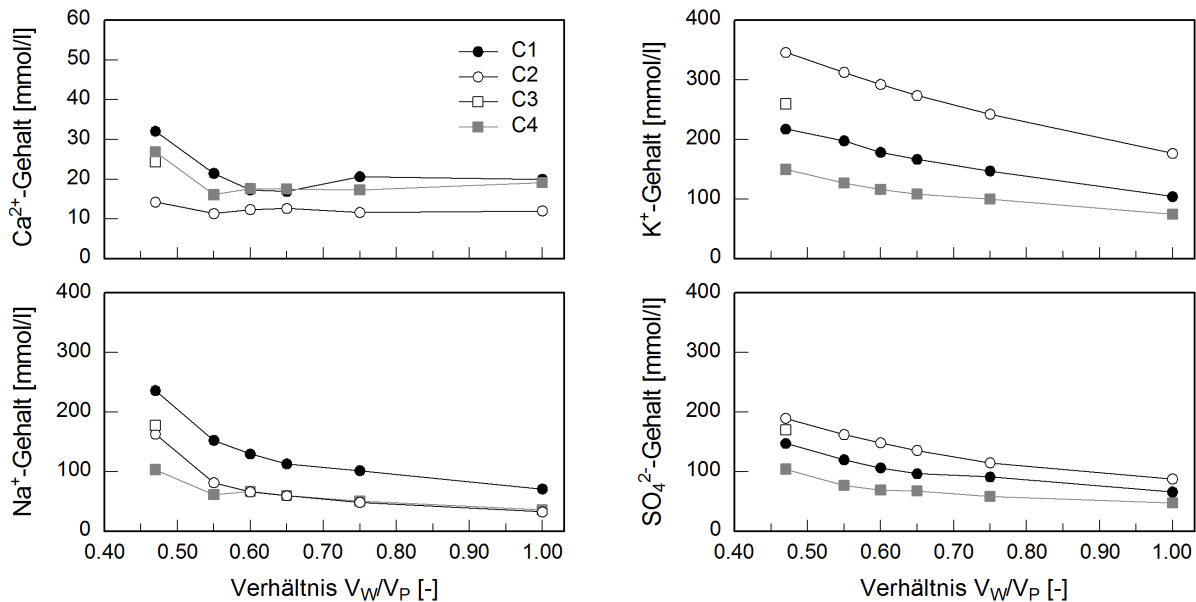


Abbildung 7.3: Ionenkonzentration nach 10 min in Abhängigkeit vom Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P für UHPC mit unterschiedlichen Zementen (Fließmittelpolymer PCE-M1)

7.3 Bedeutung der Hydratation für die zeitliche Entwicklung von Fließmaß und Fließmitteladsorption

UHPC mit V_W/V_P von 0,47 neigt dazu, nach dem Mischen sehr schnell seine Verarbeitungseigenschaften unwiderruflich zu verlieren, was sich in einer Abnahme des Fließmaßes und einem Anstieg der plastischen Viskosität äußert. Um dieses Phänomen genauer beurteilen zu können, wurden zunächst Anfangsfließmaß und zeitliche Entwicklung der Fließwirkung in Relation zur PCE-Adsorption untersucht. Für die Untersuchungen wurde der Fließmaßversuch gewählt. Mit diesem ist zwar keine genaue Differenzierung zwischen den einzelnen rheologischen Kenngrößen möglich, eine zeitliche Veränderung der Proben kann aber gut erfasst werden (vgl. Kapitel 7.5.2.1). Im Rahmen der Untersuchungen wurde der Einfluss von Fließmittelpolymeren (PCE-M1, PCE-M2 und PCE-A), Fließmittelgehalten sowie Zementen und Fließmittelzugabezeitpunkten betrachtet [Maz09, Maz09a, Schi10].

Die Untersuchungen erfolgten mit dem Feinststoffleim des UHPC mit V_W/V_P von 0,47, der sich aus Zement C1, Silicastaub SF(*m*) (da hier auch Verflüssigung mit PCE-M2 möglich), Quarzmehl QM(*m*), entionisiertem Wasser und Fließmittelpolymer zusammensetzte. Die zugegebene Fließmittelmenge war bei den Untersuchungen zunächst konstant und betrug 0,87 M.-% bez. a. Zement. Die Mischzeit nach Fließmittelzugabe betrug 180 s. Vor jeder Fließmaßprüfung wurde der UHPC-Leim für 30 s einer Scherbelastung unterworfen, um die innere Struktur abzubauen und die Fließgrenze auf ein Minimum zu senken. Die Fließmittelpolymere PCE-M1 und PCE-M2 erreichten beide das angestrebte Anfangsfließmaß von 255 ± 10 mm (Abbildung 7.4 (links)). Das Anfangsfließmaß des Fließmittelpolymeren PCE-A lag etwas darunter. Hinsichtlich der Verflüssi-

fließungswirkung über die Zeit zeigen sich bei den Fließmittelpolymeren deutliche Unterschiede. So wurde bei PCE-M2 eine Zunahme und bei PCE-M1 sowie PCE-A eine signifikante Abnahme des Fließmaßes nach 30 min gegenüber dem Anfangsfließmaß nach 10 min festgestellt.

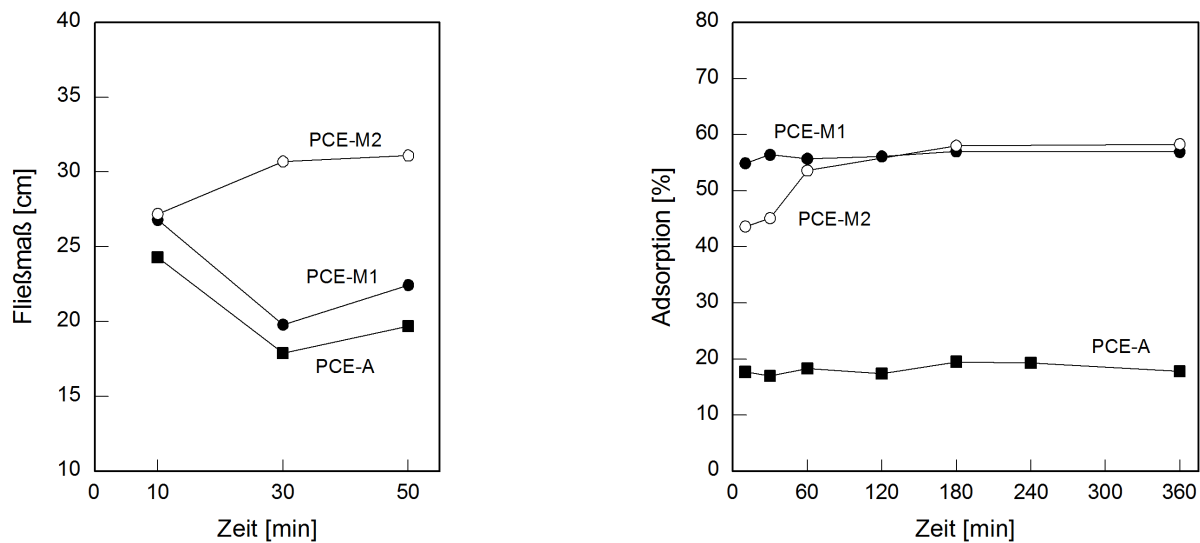


Abbildung 7.4: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC-Leim (links) und der Fließmitteladsorption (rechts) für die Fließmittelpolymere PCE-M1, PCE-M2 und PCE-A mit einer Fließmittelmenge von 0,87 M.-% bezogen auf Zement

Durch Erhöhung des Fließmittelgehalts konnte die vorzeitige Abnahme des Fließmaßes bei der Verwendung des Fließmittels PCE-M1 nicht vermieden werden [Maz09a], so dass die Fließmittelmenge nicht der wesentliche Faktor für die vorzeitige Abnahme des Fließmaßes sein kann. Vielmehr ist die Verflüssigungswirkung über die Zeit von der „wirksamen“ adsorbierten Polymermenge abhängig (vgl. Kapitel 4.5.4), die u. a. von der Adsorptionsgeschwindigkeit der Copolymere beeinflusst wird. Zum Nachweis wurde die Entwicklung der Fließmitteladsorption über einen Zeitraum von 360 min beobachtet (Abbildung 7.4 (rechts)). Die Zeit von 360 min entspricht ungefähr dem Erstarrungsende des Zements. Im Alter von 10 min betrug der Adsorptionsgrad 55 und 44 % für die Fließmittelpolymere PCE-M1 und PCE-M2 sowie 18 % für das Fließmittelpolymer PCE-A. Nach einer Zeit von 360 min stieg der Adsorptionsgrad auf 57 und 58 % für PCE-M1 und PCE-M2 sowie 19 % für PCE-A an. Demnach erreichen die niedermolekularen Copolymere PCE-M1 und PCE-A bereits während des Mischens ihre maximale Adsorption, wohingegen das hochmolekulare Copolymer PCE-M2 erst nach etwa 60 min vollständig adsorbiert. Dies steht im Einklang mit den in Kapitel 6.4.4.2 gezeigten Ergebnissen.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit übt demzufolge sowohl einen Einfluss auf die Mischzeit als auch auf die zeitliche Fließmittelwirkung aus. Bei einem zu geringen Sulfatangebot in der Porenlösung von UHPC können bei der Reaktion von C_3A oder C_4AF mit Sulfat neben Ettringit auch größere Mengen Aluminatferrit-Monosulfat (AFm) entstehen, die in der Lage sind Fließmittelpolymere zu überwachsen und/oder zu interkalieren (Kapitel 4.5.4). Durchgeführte mikrostrukturelle Untersuchungen (ESEM-FEG) an Zementleim mit einem w/z -Wert von 0,22 (entspricht dem w/z -Wert bei V_W/V_P von 0,47) ohne Fließmittelzugabe belegen, dass sich bereits zu einem sehr frühen Zeitpunkt erste Hydratphasen ausbilden (Abbildung 7.5 (links)). Dies ist zunächst überraschend. Durch den sehr geringen w/z -Wert wird vermutlich der Übersättigungsgrad der Porenlösung sehr schnell erreicht, wodurch es bei UHPC zur frühzeitigen Nukleation von Hydratationsprodukten kommt.

Bei Zugabe des Copolymer PCE-M1 ist das Wachstum von Hydratphasen etwas geringer, da vermutlich adsorbierte Fließmittelpolymere die Zementoberflächen bedecken, eine Diffusionsbarriere darstellen und den Zutritt von Wasser zeitweise behindern (Abbildung 7.5 (rechts)). Der Kristallisationsprozess wird dadurch zunächst gehemmt [Hir05].

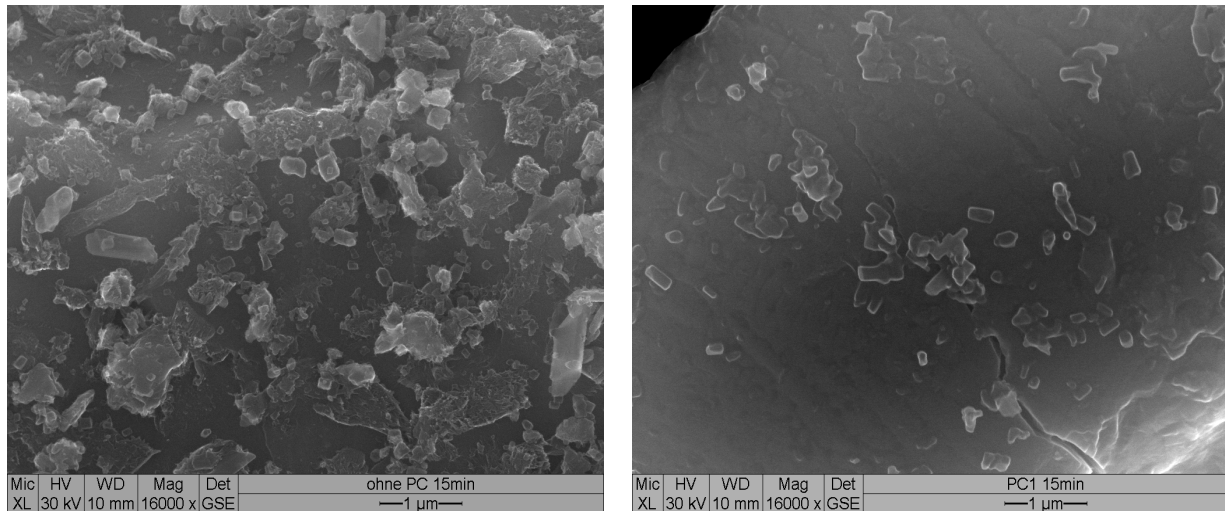


Abbildung 7.5: Bildung erster Hydratphasen (Ettringit) nach 15 min bei Zementleim (Zement C1) mit einem w/z -Wert von 0,22 ohne Fließmittelpolymer (links) und mit einer Polymermenge des Copolymers PCE-M1 von 0,24 M.-% bezogen auf Zement (rechts), ESEM-Aufnahme, 16.000×

Wie gezeigt, erreichen Fließmittelpolymere mit hoher Adsorptionsgeschwindigkeit bereits während der Induktionsperiode des Zements die maximale Adsorption. Bei dem sehr geringen w/z -Wert wird vermutlich ein Großteil der Fließmittelpolymere durch früh entstandene Ettringitkristalle aus der Reaktion des C_3A überwachsen und/oder in frisch gebildete Calciumaluminathydratschichten $[(Ca_2Al(OH)_6)^+]$ chemisch eingebaut (sog. Interkalation zu Organo-Mineral-Phasen [Pla07]). Die noch verbleibende „wirksame“ adsorbierte Polymermenge ist für eine sterische Trennung der Partikel nicht ausreichend, wodurch diese agglomerieren: Eine signifikante Abnahme des Fließmaßes ist die Folge. Demgegenüber ist die adsorbierte Polymermenge bei Fließmitteln mit langsamer Adsorptionsgeschwindigkeit während der Anfangsreaktion des Zements im Verhältnis zur maximalen Adsorption deutlich geringer. Folglich wird weniger adsorbiertes Fließmittelpolymer interkaliert. Der in der Lösung verbleibende Rest kann im Verlauf der Ruhephase des Zements nachadsorbieren. Durch diesen Depoteffekt werden neu entstandene Oberflächen der kristallisierenden Zementhydratphasen belegt und die Fließfähigkeit bleibt länger erhalten.

Indirekt kann die Theorie durch verzögerte Fließmittelzugabe nachgewiesen werden. Dafür wurde das Fließmittelpolymer PCE-M1 zwischen 0 und 10 min nach Wasserzugabe dem bis dahin kontinuierlich gemischten UHPC zugegeben. Durch die verzögerte Zugabe verbesserten sich das Anfangsfließmaß und die zeitliche Entwicklung des Fließmaßes signifikant (Abbildung 7.6 (links)). Das höchste Anfangsfließmaß und die geringste Abnahme des Fließmaßes über die Zeit wurden erzielt, wenn das Fließmittelpolymer 10 min nach der Wasserzugabe bzw. nach der maximalen Wärmefreisetzung des Zements zugegeben wurde (Abbildung 7.1).

Nach [Jia99, Fla01] haben Zemente mit einem hohen Sulfatgehalt einen weniger ausgeprägten Fließverlust als Zemente mit geringem Sulfatgehalt. Zur Überprüfung ob dies auch für UHPC

zutritt, wurde dem UHPC-Leim der Zement C3 mit hohem löslichem Sulfatgehalt zugegeben (vgl. Abbildung 7.3). Wie erwartet war bei diesem Zement die Abnahme des Fließmaßes nach 30 min gegenüber dem Anfangsfließmaß deutlich geringer als bei Zement C1 (Abbildung 7.6 (Mitte)).

In Abbildung 7.6 (rechts) ist die adsorbierte Polymermenge über den Fließmittelzugabezeitpunkt für die beiden Zemente aufgetragen. Besonders beim Zement C1 ist mit ansteigendem Fließmittelzugabezeitpunkt eine deutliche Abnahme der adsorbierten Polymermenge zu verzeichnen. Im Fall der sofortigen Zugabe sind die Fließmittelpolymere sehr schnell auf den Zementoberflächen adsorbiert. Ein Großteil der Fließmittelpolymere wird von ersten Hydratationsprodukten überwachsen und/oder interkaliert. Aufgrund des veränderten Adsorptionsgleichgewichts kommt es bei der sofortigen Fließmittelzugabe zur Nachadsorption. Hierdurch wird im Verhältnis mehr Fließmittel adsorbiert. Demgegenüber ist beim Einsatz von Zementen mit hohem Sulfatgehalt die Interkalation weitaus geringer. Eine Nachadsorption findet kaum statt, was der geringere Unterschied in der adsorbierten Polymermenge zwischen sofortiger und verzögerter Fließmittelzugabe beim Zement C3 zeigt.

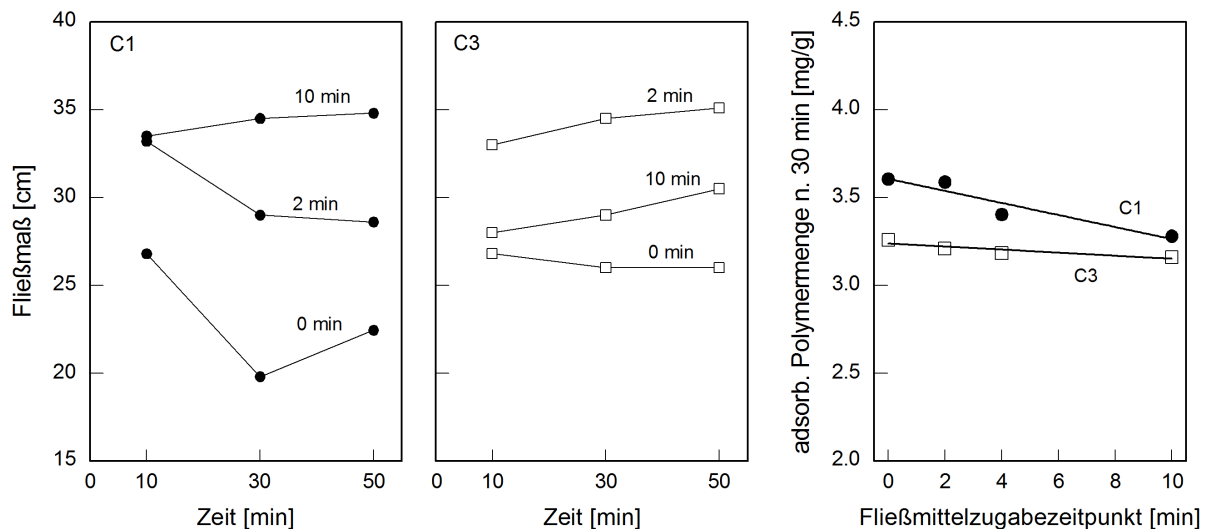


Abbildung 7.6: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC-Leim mit Fließmittelpolymer PCE-M1 in Abhängigkeit von Fließmittelzugabezeitpunkt sowie Zement (links und Mitte) und Adsorption des Fließmittelpolymers PCE-M1 in Abhängigkeit des Fließmittelzugabezeitpunkts für die Zemente C1 und C3 (rechts)

Der Zusammenhang zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelpolymere und dem vorzeitigen Fließverlust von UHPC ist schematisch in Abbildung 7.7 dargestellt. Im Fall sofortiger Fließmittelzugabe oder schneller Fließmitteladsorption (Fall 1) adsorbiert das Fließmittelpolymer auf den Partikeloberflächen und wird in Hydratationsprodukte des Zements (AFm-Phasen) chemisch eingebaut. Um die Zementpartikel entsteht eine Schicht aus Zementhydratphasen die ebenfalls in der Lage ist Fließmittelpolymer zu adsorbieren. Zur Herstellung des Adsorptionsgleichgewichts adsorbieren die noch in der Porenlösung befindliche Fließmittelpolymere auf Stellen der gebildeten Schicht, an denen die Partikel zugänglich, also noch nicht agglomeriert sind. Hierdurch ist die adsorbierte Polymermenge bei der sofortigen Zugabe etwas höher. Bei langsamer Fließmitteladsorption oder verzögerter Fließmittelzugabe (Fall 2 und 3) ist bei geringem w/z -Wert und dem schneller ablaufenden Kristallisationsprozess bereits ein Großteil hydratisierter Aluminate in AFt-Phasen gebunden, bevor das Fließmittelpolymer auf den Zementoberflächen

adsorbiert [Fla01]. Folglich findet nur eine geringe Interkalation statt. Zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts wird daher weniger Fließmittelpolymer benötigt, wodurch die adsorbierte Polymermenge mit zunehmendem Fließmittelzugabezeitpunkt ab-, die wirksame adsorbierte Polymermenge jedoch zunimmt. Wird Zement mit hohem Sulfatgehalt verwendet (Fall 4), dann reagiert das hochreaktive C_3A zusammen mit den gelösten Alkalisulfaten zu AFt-Phasen, wodurch in der Folge weniger AFm-Phasen entstehen [Fla01]. Der Anteil an interkalierten Fließmittelpolymeren sinkt, was mit einem Anstieg des Anteils an wirksamer adsorbierter Polymermenge einhergeht.

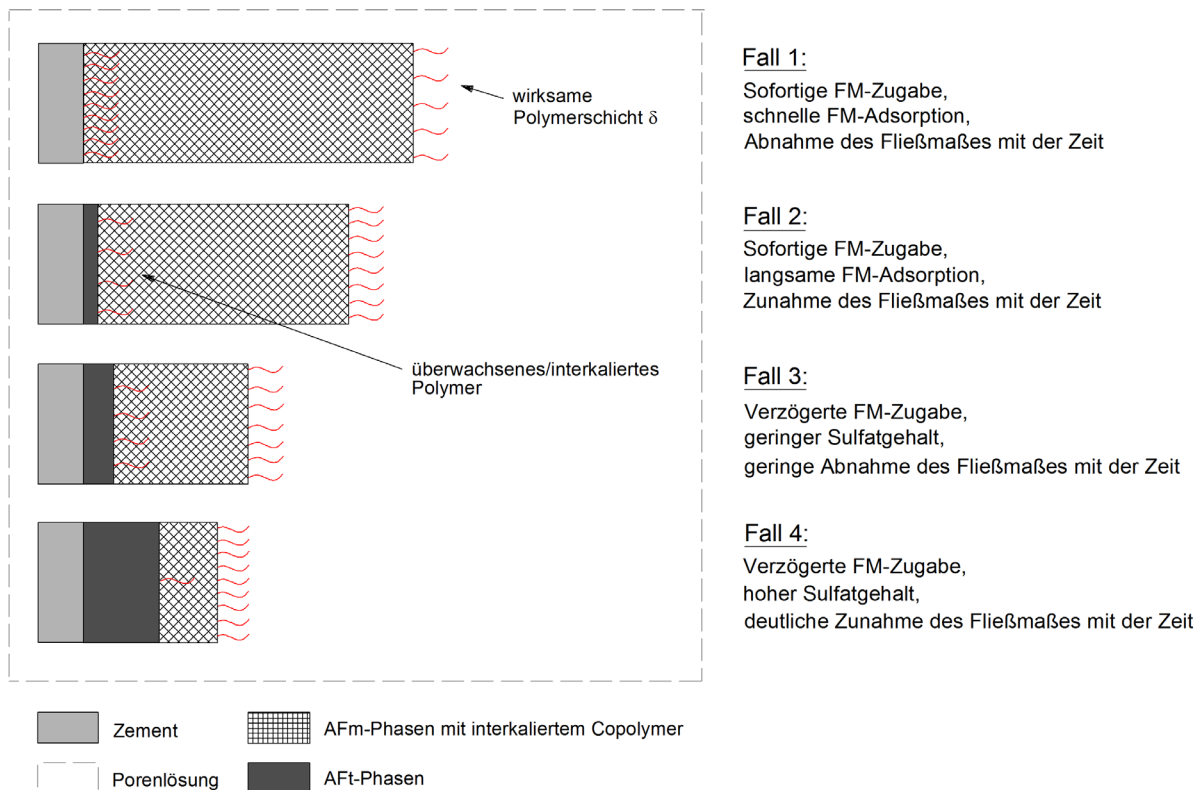


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung zum Einfluss der Adsorptionseigenschaften, des Fließmittelzugabezeitpunkts und des Sulfatgehalts auf die Fließmitteladsorption und den vorzeitigen Fließverlust von UHPC in Anlehnung an [Uch95a, Fla01]

Aufgrund der Erkenntnisse wird bei den folgenden *Adsorptionsuntersuchungen* und *rheologischen Messungen* das *Fließmittelpolymer erst 2 min* nach dem *ersten Kontakt von Anmachwasser* und *Zement* zugegeben.

7.4 Fließmitteladsorption und Dispergierwirkung

7.4.1 Adsorptionsisotherme und Adsorptionskonformation

7.4.1.1 Einfluss von Fließmittelpolymeren

Da die rheologischen Eigenschaften eng mit der Fließmitteladsorption zusammenhängen, lag zunächst die Frage nahe, inwieweit sich Einflüsse aus der Molekülstruktur der Copolymere auf deren Adsorption im UHPC ergeben. Wie gezeigt, werden bei UHPC die Dispergierung der Feinstoffe und damit die Verflüssigungswirkung von Fließmittelpolymeren hauptsächlich von deren Adsorption auf den Partikeloberflächen bestimmt. Im Allgemeinen erhöht sich ihre Effektivität

mit zunehmender wirksamer Polymerschichtdicke δ , die wiederum von dem Gehalt an adsorbierter Polymermenge und der Adsorptionskonfiguration adsorbierter Fließmittelpolymere abhängig ist. Zur Beurteilung von Verflüssigungswirkung und rheologischen Eigenschaften, sind daher eingehende Kenntnisse zur Adsorption der Fließmittelpolymere erforderlich. Die Adsorptionsisothermen der untersuchten Copolymere sind am Beispiel des UHPC mit Zement C1, Silicastaub SF(*f*), Quarzmehl QM(*m*) und dem Verhältnis von Wasser zu Feinststoffe V_W/V_P von 0,60 in Abbildung 7.8 gezeigt. Sie wurden bei diesem V_W/V_P erstellt, da sich hier bei allen Mischungen ausreichend Porenlösung für die TOC-Messung aus dem frischen Leim auspressen ließ. In Kapitel 6.4.4.2 wurde die Adsorption auch für andere Verhältnisse von V_W/V_P bzw. Feststoffkonzentrationen ϕ untersucht (vgl. Abbildung 6.21 (links)). Bei gleichem Mischablauf lässt sich nach dem Mischen kein wesentlicher Unterschied in der maximalen Adsorption feststellen.

Bei allen Copolymeren steigt der an den Feststoffen adsorbierte Gehalt linear an und verläuft demnach proportional zu der zugegebenen Polymermenge. Je steiler die Steigung der Geraden verläuft, desto höher ist die Affinität des Copolymers zu den Partikeloberflächen. Ein endgültiges Plateau, bei dem davon ausgegangen wird, dass die Partikeloberflächen mit adsorbiertem Fließmittelpolymer gesättigt sind (Sättigungsadsorption (Γ_{\max})), wird bei keinem der Copolymere, trotz sehr hoher Polymerdosierungen erreicht. Hier unterscheidet sich UHPC stark von herkömmlichen Zementsuspensionen, bei denen häufig eine Adsorptionsisotherme nach *Langmuir* auftritt und schnell eine Sättigung erreicht wird (vgl. Abbildung 4.17).

Zudem ist in Abbildung 7.8 jeweils die Polymermenge und die dazugehörige Adsorption markiert (*), bei denen sich ein Fließmaß von 255 ± 10 mm einstellt. Hier zeigt sich, dass PCE-M3 und PCE-M2 mit langer Hauptkette die effektivsten Copolymere sind. Sie benötigen zur Einstellung des angestrebten Fließmaßes nur etwa halb soviel Fließmittel wie das Copolymer PCE-M1 mit mittlerer Hauptkettenlänge. Die geringste Affinität zur Partikeloberfläche wies das Copolymer PCE-A mit sehr kurzer Hauptkette und niedriger anionischer Ladungsmenge auf. Aber auch hier lag die adsorbierte Polymermenge, die für das angestrebte Fließmaß erforderlich war, deutlich unter der von PCE-M1. Bei allen Copolymeren lag die erforderliche Dosierung weit unterhalb einer möglichen Sättigung. Folglich sind die Partikeloberflächen bei UHPC nur unvollständig mit Polymer belegt.

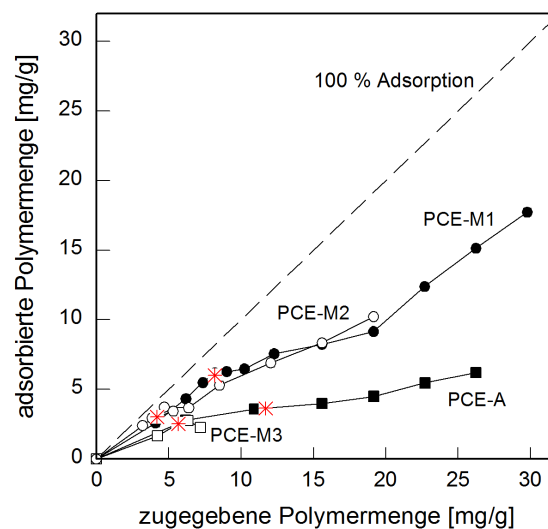


Abbildung 7.8: Adsorption der Fließmittelpolymere nach 10 min als Funktion der Zugabe-menge (* erforderliche Polymermenge für $a = 255 \pm 10$ mm)

Wie beschrieben, übt die Länge der Hauptkette sowohl einen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Adsorption als auch auf die Effektivität der Fließmittelpolymere (Verflüssigungswirkung) aus. So benötigt PCE-M2 gegenüber PCE-M1 nur die halbe Polymermenge zur Einstellung des angestrebten Fließmaßes. Bei den Copolymeren mit gleicher Seitenkettenlänge verläuft die Adsorption jedoch nahezu gleich. Die höhere Effektivität von PCE-M2 kann demnach nicht an der adsorbierten Polymermenge liegen. Vielmehr müssen die wirksame adsorbierte Polymermenge und die Adsorptionskonfiguration (vgl. Kapitel 4.3.2.4) die maßgebenden Größen sein. Durch die verzögerte Fließmittelzugabe wird die Überwachung und/oder Interkalation abgeschwächt (vgl. Kapitel 7.3), so dass auch die wirksame adsorbierte Polymermenge bei den Copolymeren vergleichbar sein müsste.

Abschätzung der Adsorptionskonformation anhand der Dispergierwirkung und interpartikulären Gesamt-Wechselwirkungsenergiekurven

Zur Bestimmung der Adsorptionskonformation von Polymeren auf Partikeloberflächen können unterschiedliche experimentelle Methoden eingesetzt werden. Dazu zählen die Bestimmung der Dicke der adsorbierten Polymerschicht mit AFM-Messungen (*Atomic Force Microscopy*) [Laa01, Kau05] oder mit Photoelektronenspektroskopie [Hos96]. Darüber hinaus ist es möglich, über den Vergleich der Dispergierwirkung mit interpartikulären Gesamt-Wechselwirkungsenergiekurven die in Abhängigkeit von der Molekülstruktur und der adsorbierten Polymermenge berechnet werden sowie anhand von Zeta-Potentialmessungen [Chi01, Zhu07, Sac09, Pla06] Aussagen zur Adsorptionskonformation der Copolymere zu treffen. Zur Abschätzung der Adsorptionskonformation werden in dieser Arbeit die letzten beiden Möglichkeiten verwendet.

Wie häufiger angedeutet, sind die Dichte und Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht in die Porenlösung entscheidende Faktoren für die dispergierende Wirkung von Copolymeren. Sowohl die Dichte als auch die Dicke der adsorbierten Polymerschicht werden maßgeblich durch ihre Adsorptionskonformation beeinflusst [Sac09]. Adsorbiert das Copolymer im „train“-Modus, dann wird die dispergierende Wirkung ausschließlich von der Dichte der adsorbierten Seitenketten auf der Partikeloberfläche und deren Ausdehnung in die Porenlösung bestimmt. Durch die Berechnung interpartikulärer Gesamt-Wechselwirkungskurven kann die dispergierende Wirkung der Copolymere als Folge des sterischen Effekts der Seitenketten quantifiziert werden. Für die Berechnung werden die experimentell bestimmten adsorbierten Polymermengen verwendet, die jeweils für ein Fließmaß von 255 ± 10 mm benötigt werden. Bei gleicher Fließwirkung müssten die interpartikulären Gesamt-Wechselwirkungskurven der Copolymere im Fall einer Adsorption im „train“-Modus annähernd identisch sein [Sac09].

Für die Berechnung der Gesamt-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln werden die anziehende van der Waals Wechselwirkungsenergie V_A nach Gl. 4-3 und die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie V_S nach Gl. 4-6 superponiert ($V_T = V_A + V_S$). Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie V_R wird vernachlässigt, da die Polymerschichtdicke δ größer als 3 nm ist und bei diesen Polymerschichtdicken die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie V_S in zementbasierten Systemen dominiert [Fla99, Kje05, Kje06]. Zur Berechnung der Anzahl adsorbierter Polymere pro Oberflächeneinheit (Gl. 4-9) wird die adsorbierte Polymermenge in mg/g auf die berechnete spezifische Oberfläche des unhydratisierten Feinstoffgemisches in m^2/g bezogen. Für das UHPC-Feinstoffgemisch wurde eine spezifische Oberfläche von $3,32 \text{ m}^2/\text{g}$ angenommen. Dies ist als Näherung zu betrachten, da sich bekannterweise die Oberfläche des Zements nach Wasserzugabe kontinuierlich verändert [Sug03a]. Zur Überprüfung der Annahme, wurde die spezifische

Oberfläche mit der N_2 -BET-Methode am unhydratisierten und am getrockneten, hydratisierten Feinststoffgemisch bestimmt. Hierfür wurde die Hydratation in Anlehnung an Sachsenhauser [Sac09] nach verschiedenen Zeitpunkten mit Isopropanol gestoppt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die spezifische Oberfläche des Feinststoffgemisches nimmt bei Kontakt mit Wasser zu und steigt innerhalb der ersten 60 min um rd. 63 % an. Da sich die spezifische Oberfläche bis zum Zeitpunkt der rheologischen Messungen und Adsorptionsuntersuchungen (nach 10 min) nur geringfügig ändert, wurde als Näherung die berechnete spezifische Oberfläche des unhydratisierten Feinststoffgemisches verwendet.

Tabelle 7.1: Spezifische Oberfläche (N_2 -BET) des UHPC-Feinststoffgemisches bestehend aus Zement C1, Silicastaub SF(m) und Quarzmehl QM(m) im unhydratisierten und hydratisierten Zustand

Hydratation	[-]	berechnet	unhydratisiert	hydratisiert			
Hydratationszeit	[min]	-	-	5	10	30	60
Spezifische Oberfläche	[m^2/g]	2,66	2,44	2,99	3,33	3,49	3,99

Die für die einzelnen Copolymere berechneten interpartikulären Gesamt-Wechselwirkungsenergien V_T sind unter Annahme einer Adsorption im „train“-Modus als Funktion des interpartikulären Abstandes (H) in Abbildung 7.9 dargestellt. Bei geringen Abständen zur Partikeloberfläche sind die Gesamt-Wechselwirkungsenergiekurven positiv. Innerhalb der Polymerschicht dominieren die infolge adsorbierter Seitenketten induzierten, abstoßenden sterischen Effekte deutlich über die anziehenden van der Waals Wechselwirkungen. Hierdurch werden die Partikel auf Abstand gehalten.

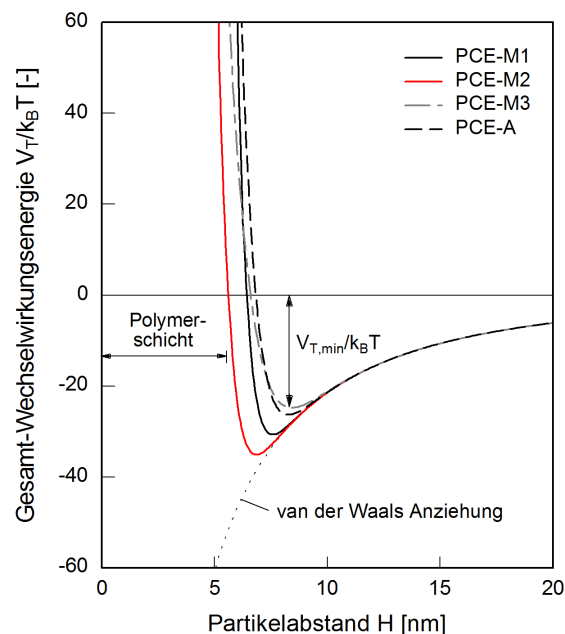


Abbildung 7.9: Interpartikuläre Gesamt-Wechselwirkungsenergiekurven $V_T/k_B T$ zwischen zwei Partikel des Durchmessers von $1 \mu m$ bei angenommener Adsorption der Copolymere im „train“-Modus (zugegebene und adsorbierte Polymermenge für ein Fließmaß von $255 \pm 10 \text{ mm}$, $V_W/V_P = 0,60$)

Die minimale Gesamt-Wechselwirkungsenergie $V_{T,min}/k_B T$ wird zum einen von der Länge der Seitenketten und zum anderen von der adsorbierten Polymermenge beeinflusst. Bei gleicher Dispergierung der Copolymere, müsste der Übergang von anziehenden zu abstoßenden Kräften

($V_T/k_B T = 0$) und folglich $V_{T,min}/k_B T$ in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Dies konnte experimentell bei den synthetisierten Copolymeren PCE-M3 und PCE-A beobachtet werden. Im Gegenteil dazu stellt das Copolymer PCE-M1 ein weitaus weniger effizientes Copolymer als PCE-M2 dar, obwohl rechnerisch die sterische Abstoßung bei größeren Abständen zur Partikeloberfläche erfolgt. Dieser Unterschied zwischen Dispergierwirkung und kolloidchemischer Berechnung kann folglich nur mit unterschiedlichen Adsorptionskonformation erklärt werden.

Abschätzung der Adsorptionskonformation anhand von Zeta-Potentialmessungen

Zeta-Potentialmessungen lassen ebenfalls Rückschlüsse auf die Adsorptionskonformation zu, da das Zeta-Potential von der Molekülstruktur der Copolymeren beeinflusst wird [Sac09]. Das Zeta-Potential der UHPC-Suspension mit Zement C1 und Silicastaub SF(f) ist als Funktion der Fließmittelart und -konzentration in Tabelle 7.2 gezeigt. Ohne die Anwesenheit von Fließmittelpolymeren betrug das Zeta-Potential bei dem Zement-Silicastaub-Gemisch +2,2 mV. Das gegenüber reinem Zementleim positiv geladene Zeta-Potential (vgl. Tabelle 6.1) ist ein Anzeichen für die Adsorption von Ca^{2+} -Ionen an den Silicastaubpartikeloberflächen.

Die Adsorption von Fließmittelpolymeren führt bei einer Adsorption im „train“- oder „loop“-Modus zu einer Neutralisation der vorhandenen Oberflächenladungen und zu einer Verschiebung der Scherebene, in der das Zeta-Potential gemessen wird, zu größeren Distanzen von der Partikeloberfläche in Richtung der diffusen elektrischen Schicht [Pla06, Sac09]. Hierdurch nähert sich das Zeta-Potential mit steigendem Polymergehalt dem isoelektrischen Punkt (IPE) an [Pla06]. Diese Verschiebung des Zeta-Potentials wurde bei den Copolymeren PCE-M1, PCE-M2 und PCE-M3 bereits bei geringer zugegebener Polymermenge beobachtet. So lag das Zeta-Potential des Zement-Silicastaub-Gemisches bei Verwendung der Copolymeren PCE-M1, PCE-M2 und PCE-M3 bei der höchsten zugegeben Polymermenge in einem Bereich von rd. +0,9, +0,1 und -0,5 mV. Tendenziell verschob das Copolymer PCE-M3 mit langen Seitenketten (45 PEO-Einheiten) und höherer anionischer Ladungsmenge (rd. 2900 $\mu\text{eq/g}$) das Zeta-Potential besonders stark in Richtung des IPE. Der Grund warum das Zeta-Potential nicht bei allen Copolymeren negativ wird, kann mit einer nicht vollständigen Sättigung der Partikeloberflächen mit Fließmittelpolymer erklärt werden. Bei Adsorption von PCE-A hingegen wird erst ab einem deutlich höheren Polymergehalt eine Veränderung des Zeta-Potentials festgestellt. Die geringe anionische Ladungsmenge (rd. 700 $\mu\text{eq/g}$) und die damit einhergehende geringe Affinität des Copolymers zur Partikeloberfläche (vgl. Abbildung 7.8) führen dazu, dass erst ab einem Polymergehalt von 2,5 M.-% bez. a. Zement (entspricht 21,5 mg/g Feststoff) ausreichend Copolymer adsorbiert sind, um eine messbare Verschiebung der Scherebene zu größeren Distanzen von der Partikeloberfläche zu bewirken.

Tabelle 7.2: Zeta-Potential in [mV] der Zement-Silicastaub-Mischungen als Funktion von Polymerart und -gehalt

Material	Polymer	Polymergehalt [M.-% bez. a. Zement]				
		0	0,6	1,2	1,8	2,5
C1+SF- $f^{1)}$	PCE-M1	2,2	1,1	1,2	1,0	0,9
C1+SF- $f^{1)}$	PCE-M2	2,2	1,4	1,1	1,0	0,1
C1+SF- $f^{1)}$	PCE-M3	2,2	1,0	0,7	-0,7	-0,5
C1+SF- $f^{1)}$	PCE-A	2,2	1,8	1,8	1,9	0,8

¹⁾ mit 16,2 M.-% Silicastaub bez. auf Zement. Der volumetrische Feststoffgehalt ϕ betrug 40 Vol.-%

Schematisch ist der Zusammenhang zwischen Potentialverlauf, angenommener Adsorptionskonformation und gemessenem Zeta-Potential in Abbildung 7.10 dargestellt. Bei Annahme des vorgestellten *Bockris*-Modells sind die Partikeloberflächen mit einer Schicht aus dehydratisierten Anionen bedeckt, auf denen durch elektrostatische Anziehung Ca^{2+} -Ionen adsorbieren. Das Zeta-Potential wird positiv und beträgt +2,2 mV. Die Fließmittelpolymere können nun auf den positiv geladenen Oberflächen adsorbieren, was je nach Höhe der anionischen Ladungsmenge und Ausdehnung des Copolymers in die Porenlösung zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Absenkung des Zeta-Potentials führt.

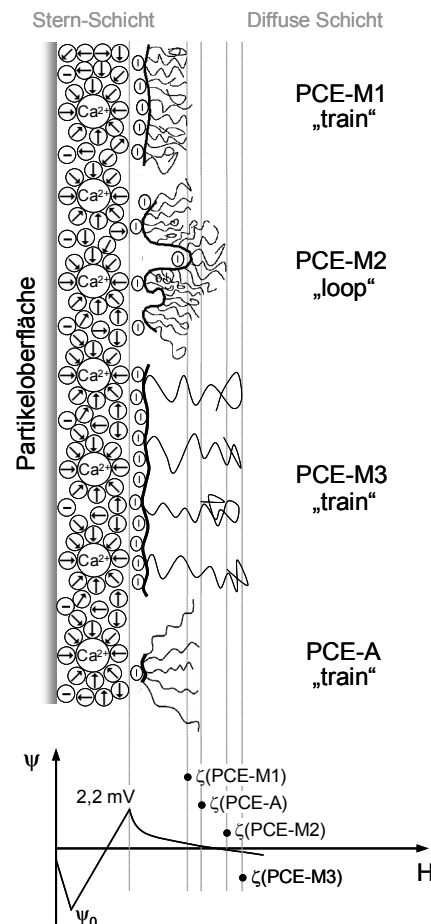


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht, des Potentialverlaufs an der Partikel-Flüssigkeitsgrenzfläche und der möglichen Adsorptionskonformation der Copolymere auf einer Partikeloberfläche; Seitenketten verschieben die Scherebene in Richtung der diffusen Schicht

Aufgrund der hohen anionischen Ladungsmenge und der mittleren Hauptkettenlänge, würde im vorliegenden Fall für PCE-M1 eine Adsorption im „train“-Modus sprechen. Ebenso adsorbiert vermutlich PCE-M3 aufgrund seiner sehr hohen anionischer Ladungsmenge und der geringen Adsorption im „train“-Modus. Demgegenüber ist die Adsorptionskonformation von PCE-M2 mit geringer anionischer Ladungsmenge und langer Hauptkette vermutlich lockerer und reicht weiter in die Porenlösung hinein („loop“-Adsorptionskonformation), wodurch eine stärkere sterische Abstoßung und folglich eine bessere Dispergierung der Partikel im UHPC erfolgt. Ein Anzeichen hierfür ist auch das geringe Zeta-Potential, das trotz der geringen anionischen Ladungsmenge von PCE-M2 gemessen wurde. Die Dispergierwirkung, das hohe Verhältnis von Seiten- zu Hauptkettenlänge und das gemessene Zeta-Potential sprechen bei PCE-A ebenfalls für eine „train“-

Adsorptionskonformation, jedoch mit geringer Dichte und breiter Ausdehnung der adsorbierten Seitenketten. Die Adsorption ist folglich gering, was die niedrige maximale Adsorption (Abschirmung von Adsorptionsplätzen durch die Seitenketten) und der hohe Polymerbedarf von PCE-A bestätigt.

7.4.1.2 Einfluss von Zementen

Die adsorbierte Polymermenge und die Adsorptionskonformation von Copolymeren an der Partikel-Flüssigkeitsgrenzfläche kann neben der Molekülstruktur und Ladung des Copolymers auch von dem pH-Wert, der Ionenstärke der Porenlösung und der Oberflächenladung beeinflusst werden. Zur Beurteilung der rheologischen Eigenschaften von UHPC, ist daher die Empfindlichkeit der Copolymere bezüglich der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Zements von Bedeutung. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Zementart am Beispiel des UHPC mit V_W/V_P von 0,60 für das Copolymer PCE-M1 untersucht.

In Abbildung 7.11 (links) sind die Adsorptionsisothermen des Copolymers für die Zemente C1, C2 und C4 dargestellt. Für die einzelnen Zemente konnte trotz unterschiedlicher C_3A -Gehalte kein unterschiedliches Adsorptionsverhalten festgestellt werden. Dies ist nicht verwunderlich, da der UHPC neben Zement auch Silicastaub und Quarzmehl enthielt und deren spezifische Oberfläche überwiegt. Zudem unterscheiden sich der pH-Wert und die Oberflächenladung bei Substitution der einzelnen Zemente nur unerheblich. Ebenfalls ist die Ionenstärke mit allen Zementen so hoch, dass geringe Unterschiede vermutlich keinen Einfluss auf die Wechselwirkung der Carboxylgruppen mit den Partikeloberflächen ausüben [Rot07]. Bei keinem der Zemente konnte eine Sättigungsadsorption beobachtet werden.

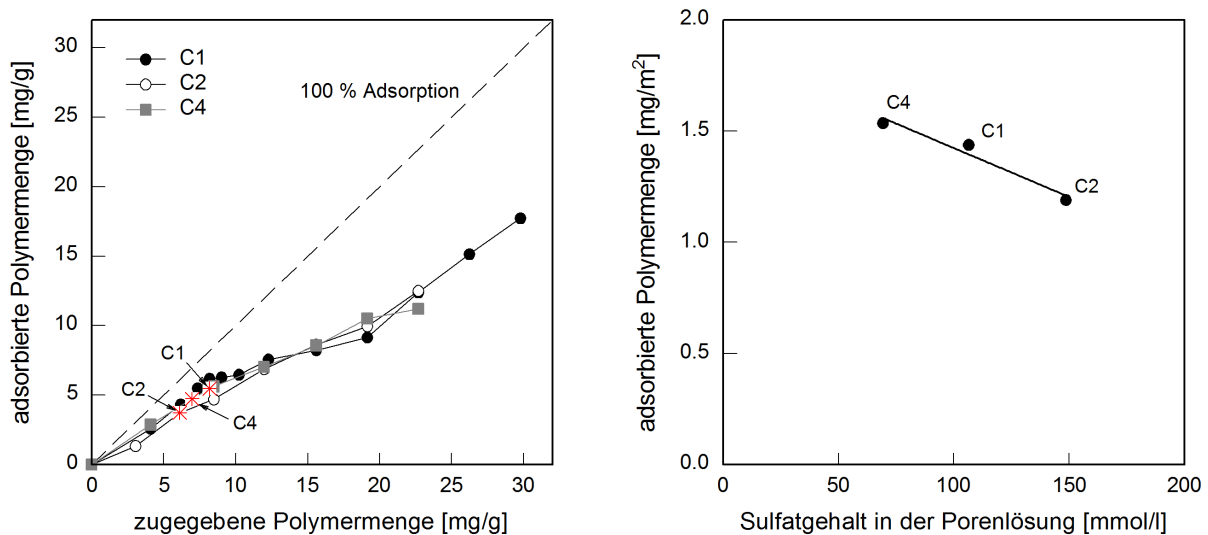


Abbildung 7.11: Adsorption von PCE-M1 als Funktion von zugegebener Polymermenge und Zementart (* erforderliche Polymermenge für $a = 255 \pm 10$ mm) (links) und auf die BET-Oberfläche des unhydratisierten Feinststoffgemisches bezogene adsorbierte Polymermenge für ein Fließmaß von 255 ± 10 mm in Abhängigkeit des Sulfatgehalts in der Porenlösung (rechts)

Die für ein Fließmaß von 255 ± 10 mm (*) erforderliche Polymermenge der Zemente war wiederum von deren Granulometrie sowie chemischer und mineralogischer Zusammensetzung abhängig. In Kombination mit den in Kapitel 7.3 dargestellten Untersuchungen besteht ein wesentlicher Zusammenhang zwischen erforderlicher bzw. adsorbierter Polymermenge, Feinheit und dem Sul-

fatgehalt in der Porenlösung, der zur Entstehung erster Hydratationsprodukte beiträgt (Abbildung 7.11 (rechts)). Bekannt ist, dass die Entstehung von ersten Hydratphasen den Gehalt an wirksamen Polymeren reduzieren, die eine sterische Abstoßung der Partikel bewirken [Fla99]. So hat UHPC mit Zementen, die einen geringen Sulfatgehalt in der Porenlösung aufweisen einen höheren Polymerbedarf als mit Zementen mit hohem Sulfatgehalt in der Porenlösung. In der Folge ist bei diesen Zementen (hier: C1 und C4) die erforderliche Polymermenge höher, um die gleiche wirksame adsorbierte Polymermenge zu erreichen.

7.4.2 Polymerbedarf und Dispergierung der Silicastaubpartikel

7.4.2.1 Einfluss von Fließmittelpolymeren

Im Vorfeld der rheologischen Messungen mit dem Rotationsviskosimeter wurde die Dispergierwirkung der Fließmittelpolymeren für alle Mischungsvariationen untersucht. Wesentliche Unterschiede hinsichtlich der Verflüssigungswirkung der Fließmittelpolymeren zeigen sich vor allem für unterschiedliche Verhältnisse von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P . In Abbildung 7.12 ist die für ein Fließmaß von 255 ± 10 mm erforderliche Polymermenge und die dafür bestimmte adsorbierte Polymermenge für verschiedene Verhältnisse von V_W/V_P dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die vertikalen Achsen unterschiedlich skaliert. Es ist erkennbar, dass im Bereich von hochfesten Betonen mit $V_W/V_P > 0,60$ die Methacrylat-basierten Copolymere PCE-M2 und PCE-M3 die deutlich effektiveren Copolymere sind (vgl Kapitel 7.4.1.1). Anders verhält es sich im Bereich von UHPC mit $V_W/V_P \leq 0,60$. Hier stieg die erforderliche Polymermenge der zuvor wirksameren Copolymere PCE-M2 und PCE-M3 signifikant an.

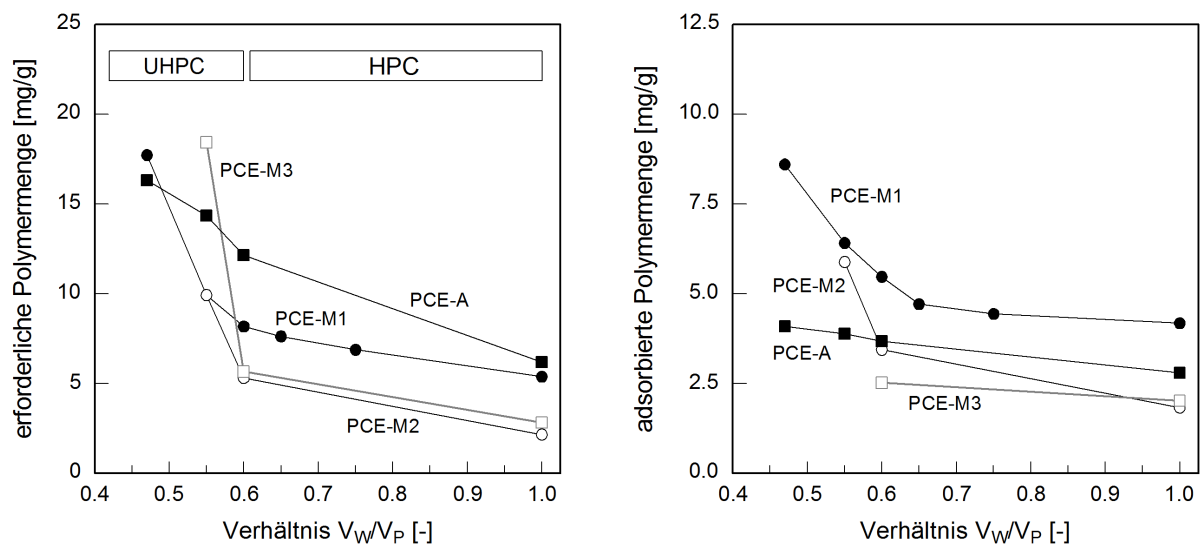


Abbildung 7.12: Erforderliche Polymermenge für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm (links) und zugehörige adsorbierte Polymermenge (rechts) in Abhängigkeit des Verhältnisses von V_W/V_P (UHPC mit Zement C1)

Bei einer Verringerung des Verhältnisses von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P auf 0,47, konnte das angestrebte Fließmaß mit beiden Copolymeren auch bei einer Erhöhung der zugegebenen Polymermenge auf bis zu 35 mg/g Feststoff (entspricht 5 M.-% bez. auf Zement) nicht mehr erreicht werden. Ähnliches konnten Schröfl [Schr10] und Gruber [Gru10] in ihren Untersuchungen an Zement-Silicastaub-Leimen feststellen. Auch PCE-M1 zeigt bei V_W/V_P von 0,47 einen sprunghaften Anstieg der erforderlichen Polymermenge. Am gleichmäßigsten verhält sich das Allylether-

basierte Copolymer PCE-A. Sein Polymerbedarf nimmt mit abnehmendem Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P linear zu; liegt aber aufgrund des geringen Adsorptionsgrades auf hohem Niveau (vgl. Abbildung 7.12 (rechts)). Eine Verflüssigung des Referenz-UHPC mit V_W/V_P von 0,47 und dem feineren Silicastaub SF(f) ist demnach nur mit dem Allylether-basiertem Copolymer PCE-A gut möglich.

Den feinsten Stoff im UHPC stellt der Silicastaub dar. Aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche, wirken bei ihm in Summe die stärksten Oberflächenkräfte [Glo09]. Somit wird deutlich, dass im UHPC nicht nur der Zement sondern auch die Zusatzstoffe, speziell der Silicastaub zu dispergieren sind.

In stark alkalischem Milieu liegen die Silanolgruppen des Silicastaubs deprotoniert als Silanolat vor [Hoo96, Fra07]. Dadurch ist die Oberflächenladung stark negativ. In der Zementporenlösung können Ca^{2+} -Ionen auf den Silanolatgruppen adsorbieren [Pla09]. Die Oberfläche wird zu einem positiven Potential umgeladen. Jetzt können anionische Polymere durch elektrostatische Anziehung adsorbieren.

Schröfl [Schr10] konnte in Versuchen an Zement-Silicastaub-Suspensionen zeigen, dass Methacrylat-basierte Copolymere bevorzugt auf Zementoberflächen adsorbieren, während Allylether-basierte Copolymere Silicastauboberflächen bevorzugen (selektive Adsorption). Er kam zu folgender Hypothese: Die früh entstehenden Ettringitoberflächen weisen Ca^{2+} -Ionen als Oberfläche-natome auf, die nach den Gegebenheiten des Kristallgitters angeordnet sind. In dieser Anordnung können Methacrylat-basierte Copolymere besser als Allylether-basierte Copolymere auf den Ca^{2+} -Ionen adsorbieren. Demgegenüber adsorbieren Allylether-basierte Copolymere bevorzugt auf den sehr dicht mit Ca^{2+} -Ionen belegten Silicastauboberflächen. Verantwortlich hierfür ist vermutlich die doppelt so hohe Anzahl an Ladungen pro Monomer (Maleinsäureanhydrit) aus der eine höhere Affinität des Allylether-Copolymers zu der sehr dicht mit Ca^{2+} -Ionen belegten Silicastauboberfläche resultiert. Silicastaubpartikel werden folglich von Maleinsäureanhydrit-Allylether-basierten Copolymeren besser dispergiert.

Diese Feststellungen bestätigen sich für UHPC. Beim Einsatz von Methacrylat-basierten Copolymeren werden folglich die Silicastaubpartikel aufgrund der geringen Adsorption schlechter dispergiert. Die schlechtere Dispergierung des Silicastaubs, verbunden mit einer geringeren Packungsdichte des Partikelgemisches (ϕ_{\max}) wirkt sich besonders bei hoher aktueller Feststoffkonzentration (ϕ) negativ aus. Wie Kapitel 7.5.2.2 zeigt, führt bei UHPC bereits eine geringe Erhöhung der maximal möglichen Feststoffkonzentration (ϕ/ϕ_{\max}) zu einer signifikanten Verschlechterung der Fließfähigkeit. Mit zunehmender Feinheit des Silicastaubs wird dieser Effekt noch verstärkt.

7.4.2.2 Einfluss der Zementreaktivität

Im Zuge der Beschreibung von Polymerbedarf und Dispergierung des UHPC, wurde der Einfluss der Zementreaktivität für unterschiedliche Verhältnisse von V_W/V_P untersucht (Abbildung 7.13 (links)). Mit abnehmendem Verhältnis von V_W/V_P steigt die erforderliche Polymermenge bei allen Zementen zunächst linear und dann überproportional an. Der Unterschied zwischen den einzelnen Zementen ist dabei mit abnehmendem Verhältnis von V_W/V_P deutlich stärker ausgeprägt. Die geringste erforderliche Polymermenge weist der Zement C2 mit niedrigem C_3A -Gehalt und hohem Sulfatgehalt auf. Auch reagieren die beiden C_3A armen Zemente (C1 und C2) gegenüber dem

C₃A reichen Zement empfindlicher auf Änderungen des Fließmittelgehalts, was an den unterschiedlichen Kurvensteigungen erkennbar ist.

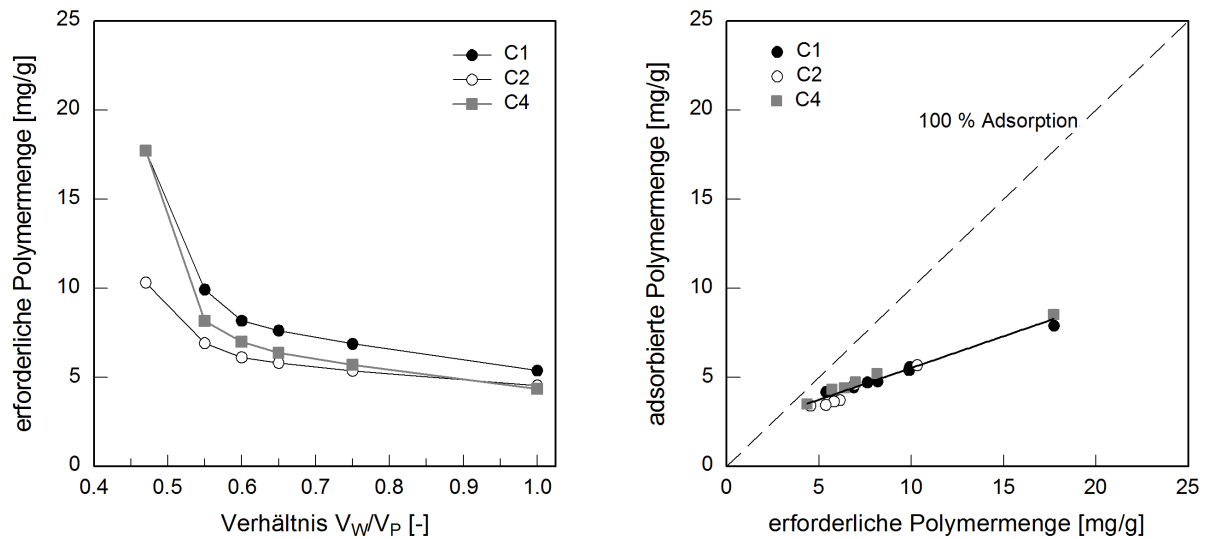


Abbildung 7.13: Erforderliche Polymermenge für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm (links) in Abhängigkeit des Verhältnisses von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P und Adsorption des Polymers PCE-M1 als Funktion der für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm erforderlichen Polymermenge (rechts)

Vor diesem Hintergrund wurde die auf den Partikeloberflächen adsorbierte Polymermenge bei UHPC mit den verschiedenen Zementen bestimmt. Bei allen Zementen besteht unabhängig vom Feststoffgehalt ein linearer Zusammenhang zwischen erforderlicher und adsorbierter Polymermenge (Abbildung 7.13 (rechts)). Der Unterschied in der adsorbierten Polymermenge ist bei den Zementen sehr gering und liegt im Rahmen der Prüfstreuung von Adsorptionsuntersuchungen. Wie gezeigt, resultiert der unterschiedliche Polymerbedarf demnach nicht aus einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten des Polymers an den Zementoberflächen. Vielmehr besteht wie in Kapitel 7.4.1.2 dargestellt, ein Zusammenhang zwischen der erforderlichen Polymermenge, der chemischen Anfangsreaktion der Zemente und der Überbrückungsdistanz zwischen Partikeln. Mit abnehmendem Verhältnis von V_W/V_P steigt die Ionenkonzentration der Porenlösung, wodurch der Übersättigungsgrad frühzeitig erreicht wird und schnell erste Hydratationsprodukte entstehen (Abbildung 7.5 (links)). Bei V_W/V_P von 0,47 kommt es besonders bei reaktiven Zementen (hier: C1 und C4) schnell zur Bildung erster Hydratationsprodukte, einer damit verbundenen Abnahme der wirksamen adsorbierten Polymermenge mit der Folge einer Agglomeration von Partikel. Bei Zementen (z. B. C2) mit geringerer Reaktivität in der Induktionsperiode ist die Bildung erster Hydratationsprodukte deutlich weniger ausgeprägt. Eine geringere Polymermenge reicht aus, um eine Überbrückung zwischen den Partikeln zu unterbinden.

7.4.2.3 Einfluss von spezifischer Oberfläche und Oberflächenladung der Partikel

Um den Einfluss von Zusatzstoffen auf die erforderliche und adsorbierte Polymermenge beurteilen zu können, wurde zunächst die Adsorption von PCE-M1 für Zement- und zwei verschiedene Zement-Zusatzstoff-Gemische bestimmt. Dafür wurden 20 % des Zements (C1) volumengleich gegen jeweils einen Zusatzstoff (SF(m) oder QM(m)) ausgetauscht. Das Volumen von 20 % entspricht dabei einer üblichen Austauschmenge von Zement durch Zusatzstoffe. Die Untersuchungen erfolgten zunächst mit einem w/z -Wert von 0,22. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.14 dar-

gestellt. Während die Zugabe von Quarzmehl zu einer geringeren Adsorption führt, erhöht sich diese deutlich bei der Zugabe von Silicastaub.

Einerseits basiert die Zunahme auf der erheblich größeren spezifischen Oberfläche des Silicastaubs. Andererseits ist die Oberfläche des Silicastaubs im Vergleich zu der von Zement und Quarzmehl homogener (vgl. Abbildung 5.1), was möglicherweise eine gleichmäßigere Oberflächenbelegung ermöglicht [Yos02]. Die Ergebnisse stimmen mit Ergebnissen von Zouaoui et al. [Zou07], Lesti et al. [Les10] und Schröfl [Schr10] überein, die alle an reinen Silicastaubsuspensionen zeigen, dass Fließmittelpolymere in Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen (pH 12,9) auf Silicastauboberflächen adsorbieren können.

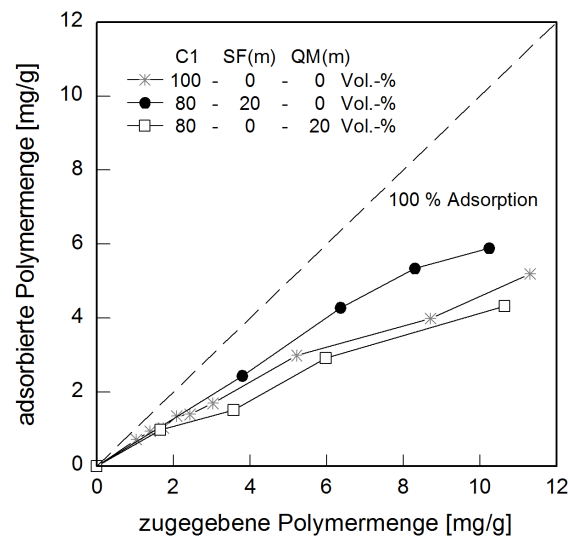


Abbildung 7.14: Adsorption von PCE-M1 in verschiedenen Zement- und Zement-Zusatzstoff-Gemischen als Funktion der zugegebenen Polymermenge bei $w/z = 0,22$

Im nächsten Schritt wurde am UHPC bestehend aus Zement, Silicastaub und einem inerten Zusatzstoff durch Variation der Zusatzstoffarten und -gehalte der Einfluss des Zusatzstoffes auf die erforderliche und adsorbierte Polymermenge untersucht. Abbildung 7.15 zeigt zunächst den Einfluss des Silicastaubgehalts auf den Polymerbedarf von UHPC mit V_w/V_p von 0,60. Bei den Untersuchungen wurden Zement C1 und Quarzmehl QM(m) volumetrisch zu gleichen Teilen gegen Silicastaub ersetzt. Dabei blieb das Verhältnis von Zement zu Quarzmehl konstant. Mit zunehmendem Silicastaubgehalt ist ein signifikanter, linearer Anstieg der erforderlichen Polymermenge zu beobachten. Dies spiegelt sich auch im Adsorptionsverhalten wieder. Mit zunehmendem Silicastaubgehalt nimmt die Adsorption linear zu.

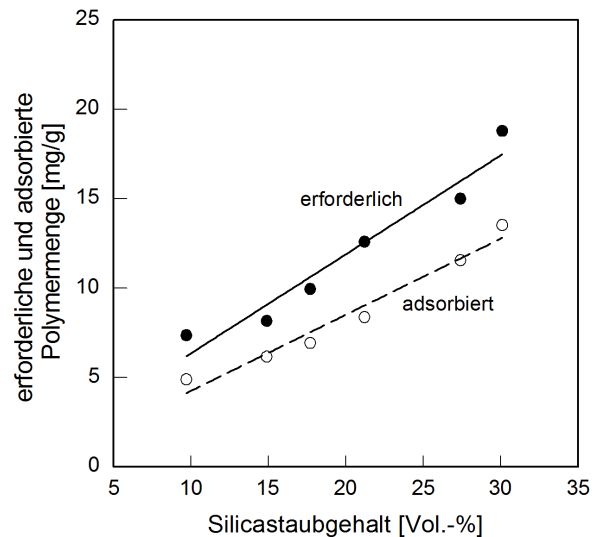


Abbildung 7.15: Erforderliche Polymermenge für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm und Adsorption von PCE-M1 als Funktion des Silicastaubgehalts für V_W/V_P von 0,60

Weiterhin erfolgte ein volumetrischer Austausch von Zement durch Quarz- oder Kalksteinmehl. Hierbei kamen die Gesteinsmehle QM(g), QM(m), QM(f) und KS(f) zum Einsatz. Zwischen 10 und 40 Vol.-% des Zements wurden systematisch gegen einen inerten Zusatzstoff ersetzt. Der Silicastaubgehalt blieb dabei konstant (vgl. Kapitel 5.4.3). In Abbildung 7.16 und Abbildung A4.1 ist die erforderliche Polymermenge über den volumetrischen Zusatzstoffgehalt für V_W/V_P von 0,60 und 0,47 aufgetragen. Bei Erhöhung des Anteils an Quarzmehl nimmt die erforderliche Polymermenge linear ab, während sie bei Zugabe des Kalksteinmehls bei V_W/V_P von 0,60 nahezu konstant bleibt. Trotz unterschiedlicher Feinheiten weist der UHPC bei V_W/V_P von 0,60 mit allen hier dargestellten Quarzmehlen, annähernd dieselbe erforderliche Polymermenge auf. Wiederum wurde die Adsorption des Copolymers PCE-M1 für die einzelnen UHPC bestimmt (Abbildung 7.16 (rechts)). Bei einem Zusatzstoffgehalt von nur 10 Vol.-% weist der UHPC bei allen inerten Zusatzstoffen die gleiche adsorbierte Polymermenge auf.

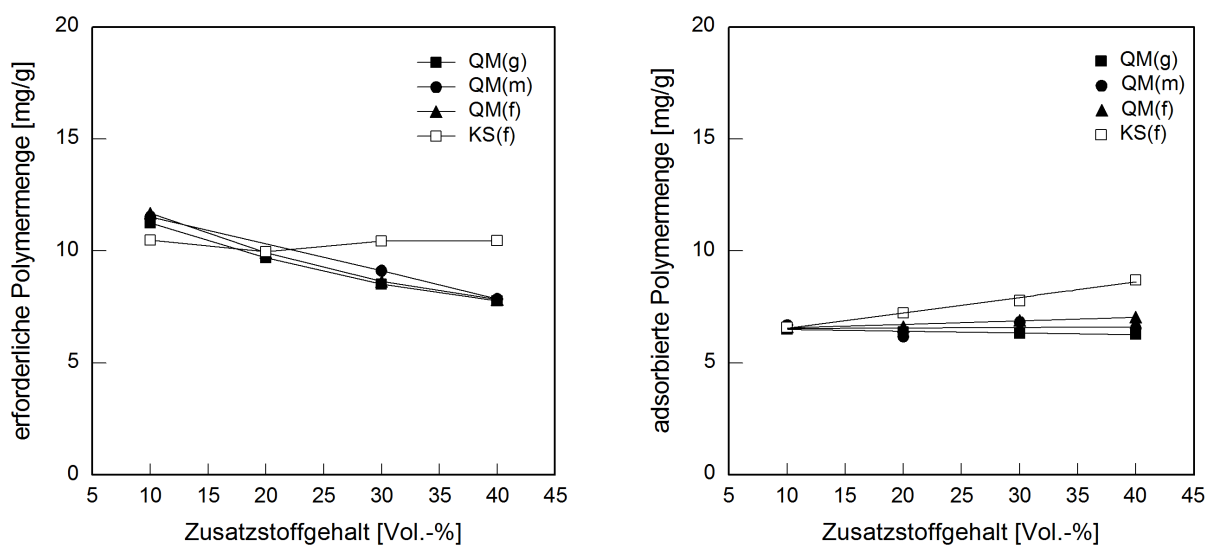


Abbildung 7.16: Erforderliche Polymermenge für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm (links) sowie Adsorption von PCE-M1 (rechts) als Funktion von Gesteinsmehlart und -gehalt für V_W/V_P von 0,60

Mit zunehmendem Zusatzstoffgehalt ist je nach Art und Feinheit des Zusatzstoffes eine lineare Ab- oder Zunahme der adsorbierten Polymermenge zu verzeichnen. Der Austausch von Zement durch Zusatzstoffe geht zum einen mit einer Änderung der spezifischen Oberfläche des Partikelgemisches einher. Zum anderen ändert sich die mittlere Oberflächenladung der Partikel in der Suspension. So besteht je nach Zusatzstoffart eine direkte Korrelation zwischen der adsorbierten Polymermenge und der spezifischen Oberfläche des Partikelgemisches (Abbildung 7.17). Dabei kann die adsorbierte Polymermenge je nach Oberflächenladung der Zusatzstoffe deutlich variieren. Die geringste Affinität des anionischen Copolymers PCE-M1 zur Partikeloberfläche besteht in den UHPC, denen Quarzmehl als Hauptzusatzstoff zugegeben wurde. Dies ist nicht verwunderlich, da die Oberfläche der Quarzmehle - z. B. in einer Suspension mit entionisiertem Wasser mit $-41,7$ mV (QM(*m*)) - ursprünglich stark negativ geladen ist (vgl. Tabelle 6.1). Dem schließen sich die UHPC an, bei denen der Silicastaubgehalt variiert wurde. Auch die Oberfläche des Silicastaubs ist z. B. in entionisiertem Wasser mit $-25,5$ mV ursprünglich negativ geladen. Die höchste Affinität zwischen der Partikeloberfläche und dem anionischen Copolymer besteht in den UHPC, denen neben Silicastaub auch Kalksteinmehl als Zusatzstoff zugegeben wurde. Durch die deutlich positiv geladene Oberfläche des Kalksteinmehls findet eine starke elektrostatische Anziehung des anionischen Copolymers zur Partikeloberfläche statt, wodurch Kalksteinmehl gegenüber den anderen Feinststoffen in der Lage ist, größere Mengen an anionischem PCE zu adsorbieren.

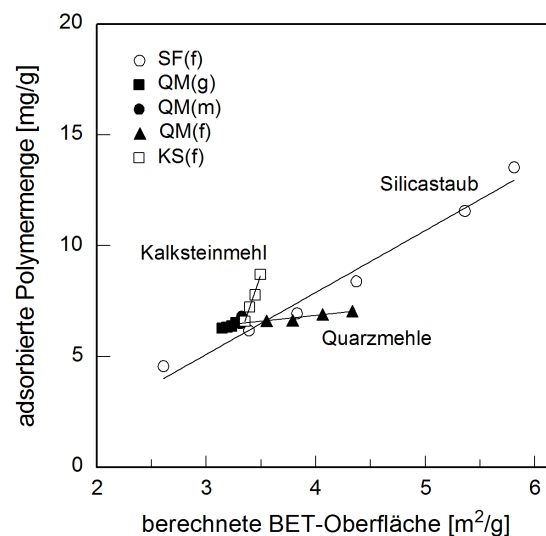


Abbildung 7.17: Adsorbierte Polymermenge von UHPC-Leim mit verschiedenen Zusatzstoffen für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm als Funktion der berechneten BET-Oberfläche

7.5 Rheologische Eigenschaften von UHPC

7.5.1.1 Einführung

In Kapitel 5.5.2 wird beschrieben, wie die rheologischen Kennwerte aus den einzelnen Messungen bestimmt werden. Bei dem Ansatz zur Ermittlung der plastischen Viskosität wird der UHPC als *Bingham-Fluid* betrachtet. Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen vorgestellt. Diese sind für die einzelnen Versuchsreihen phänomenologisch gegliedert in Fließmaß, dynamische Fließgrenze τ_{0D} , plastische Viskosität η und deren zeitliche Entwicklung, statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und Thixotropie A_{thix} . Das Hauptaugenmerk der rheo-

logischen Versuche lag auf der Untersuchung der für das rheologische Verhalten von UHPC maßgeblichen Mechanismen. Dafür werden die Ergebnisse der rheologischen Versuche vorgestellt und mit den in Kapitel 7.2 bis 7.4 gezeigten Ergebnissen verknüpft. Zudem wird das rheologische Verhalten von UHPC diskutiert und anhand interpartikulärer Wechselwirkungen erläutert.

7.5.2 Einfluss von Fließmittelpolymer und Feststoffgehalt

7.5.2.1 Dynamische Fließgrenze τ_{0D} , Fließmaß und plastische Viskosität η

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss der Polymermenge verschiedener Fließmittelpolymere auf die dynamische Fließgrenze τ_{0D} und das Fließmaß untersucht. Die Polymergehalte wurden jeweils so gewählt, dass die Fließmaße mit dem Hägermannkonus in einem baupraktischen Bereich zwischen rd. 100 und 320 mm lagen (Abbildung 7.18 (links)). In der gewählten halblogarithmischen Darstellung ist für die Variation der zugegebenen Polymermenge eine gute Korrelation zwischen dem Fließmaß und der dynamischen Fließgrenze von UHPC mit V_W/V_P von 0,60 zu verzeichnen. Bei einem Fließmaß von 255 ± 10 mm, welches bei den rheologischen Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung der plastischen Viskosität und Thixotropie angestrebt wird, liegt die dynamische Fließgrenze zwischen 15,3 und 17,5 Pa. Wie erwartet ist eine gute Übereinstimmung zwischen den dynamischen Fließgrenzen, die mit der Vane- (schwarze Symbole) oder der Doppelringspalt-Messzelle (rote Symbole) im Rotationsrheometer gemessen wurden, erkennbar.

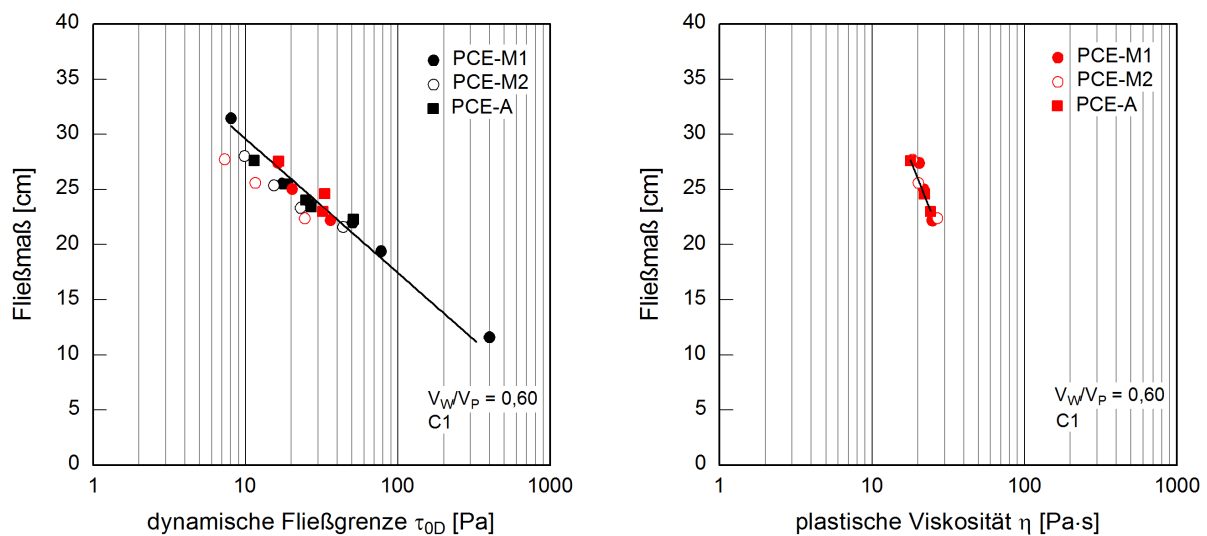


Abbildung 7.18: Zusammenhang zwischen Fließmaß und dynamischer Fließgrenze τ_{0D} (links) sowie plastischer Viskosität η (rechts) für die Fließmittelpolymere PCE-M1, PCE-M2 und PCE-A (schwarze Symbole: Vane-Messzelle, rote Symbole: Doppelringspalt-Messzelle)

Der Vergleich mit Abbildung 7.18 (rechts) zeigt, dass sich bei UHPC eine Veränderung der zugegebenen Polymermenge maßgeblich auf das Fließmaß und die dynamische Fließgrenze τ_{0D} auswirkt, während die plastische Viskosität η nur geringfügig beeinflusst wird. So verringert sich die dynamische Fließgrenze um bis zu 62 %, wenn die zugegebene Polymermenge um 10 % erhöht wird. Demgegenüber konnte bei der plastischen Viskosität lediglich eine Abnahme von bis zu 11 % festgestellt werden. Dies erklärt auch, warum in Kapitel 6.4.3.4 kein genereller Zusammenhang zwischen der Stabilisationszeit t_s , die wie dargestellt aus betontechnologischer Sicht maß-

geblich von der plastischen Viskosität des UHPC bzw. der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} abhängig ist, und der zugegebenen Polymermenge besteht (vgl. Abbildung 6.18).

Die Auswirkungen der zugegebenen Polymermenge auf die dynamische Fließgrenze sind in Abbildung 7.19 (links) für die untersuchten Fließmittelpolymere detailliert dargestellt. Erwartungsgemäß ist bei allen Fließmittelpolymeren ein deutlicher Abfall der dynamischen Fließgrenze mit steigender Polymermenge feststellbar. Dabei unterscheidet sich die zugegebene Polymermenge bei den Copolymeren deutlich. Am stärksten ausgeprägt ist der Abfall von τ_{0D} für das Fließmittelpolymer PCE-M2 mit langer Hauptkette und mittlerer Seitenkettenlänge. Hier führt eine Erhöhung der zugegebenen Polymermenge um 37 % zu einer Absenkung der dynamischen Fließgrenze von 43,3 auf 9,9 Pa. An zweiter Stelle steht das Copolymer PCE-M1 mit mittlerer Haupt- und Seitenkettenlänge. Das Copolymer PCE-A mit sehr kurzer Haupt- und langer Seitenkette benötigt die höchste Polymermenge und reagiert aufgrund des in Kapitel 7.4.1.1 beschriebenen geringen Adsorptionsvermögens gleichzeitig am unempfindlichsten auf eine Steigerung der zugegebenen Polymermenge.

Wie beschrieben, ist zum Vergleich der Dispergierwirkung verschiedener Fließmittelpolymere die zugegebene Polymermenge nur bedingt aussagekräftig. Vielmehr ist die adsorbierte Polymermenge maßgebend. Diese ist in Abbildung 7.19 (rechts) zusammen mit der dynamischen Fließgrenze aufgetragen. Auch hier benötigt das Copolymer PCE-M2 aufgrund seiner Adsorptionskonformation (vgl. Kapitel 7.4.1.1) die geringste adsorbierte Polymermenge um τ_{0D} zu senken. Bei dieser Betrachtung zeigt sich allerdings, dass das Copolymer PCE-A zur Absenkung von τ_{0D} eine geringere adsorbierte Polymermenge als PCE-M1 benötigt. Die längeren Seitenketten des Copolymers PCE-A (34 PEO-Einheiten) sorgen demnach für eine bessere Dispergierung als die des Copolymers PCE-M1 (24 PEO-Einheiten). Im Fall der längeren Seitenketten müssen weniger Copolymere pro Flächeneinheit adsorbieren, um die gleiche sterische Abstoßung zu bewirken.

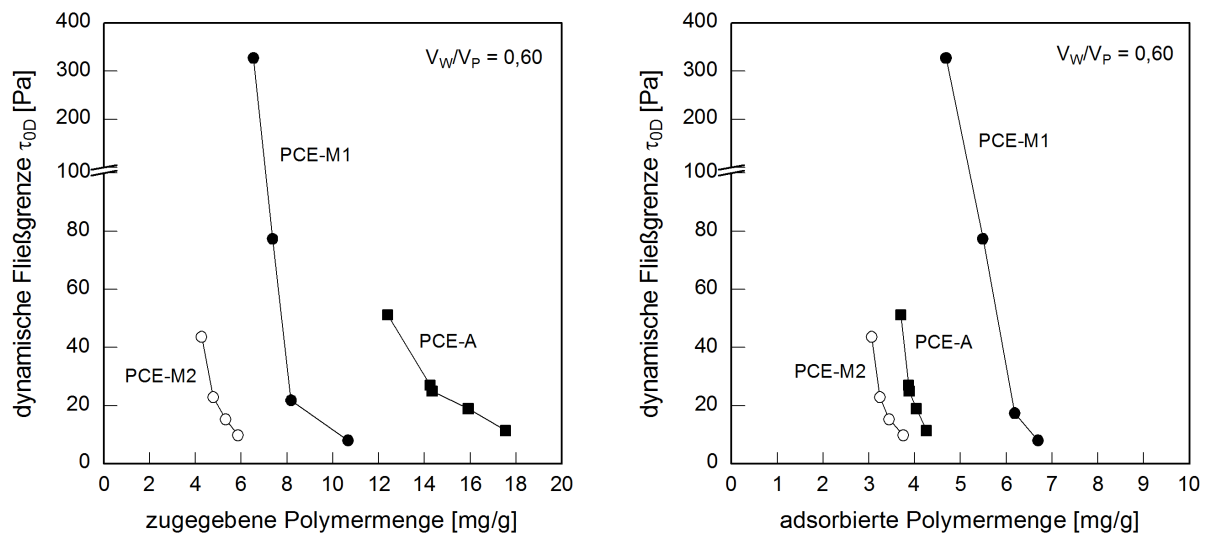


Abbildung 7.19: Dynamische Fließgrenze τ_{0D} von UHPC mit Zement C1 im Alter von 10 min als Funktion der zugegebenen (links) und adsorbierten Polymermenge (rechts) für die Fließmittelpolymere PCE-M1, PCE-M2 und PCE-A ($V_W/V_P = 0,60$)

7.5.2.2 Plastische Viskosität η bei konstantem Fließmaß

Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit, wie der Einbaugeschwindigkeit und dem Entlüftungsverhalten, ist es wichtig, dass UHPC eine möglichst geringe Viskosität besitzt und diese über ei-

nen langen Zeitraum behält. Daher wurde der Einfluss der Fließmittelpolymere auf die plastische Viskosität sowie deren zeitliche Entwicklung bei verschiedenen Verhältnissen von V_W/V_P untersucht. In Abbildung 7.20 ist der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von V_W/V_P und der plastischen Viskosität zunächst nur für das Fließmittelpolymer PCE-M1 veranschaulicht. Erwartungsgemäß wird die plastische Viskosität maßgeblich von dem Verhältnis von V_W/V_P , also dem Wassergehalt der Mischung beeinflusst. Bei V_W/V_P von 0,47 beträgt die plastische Viskosität im Alter von 10 min 67,4 Pa·s und ist damit rund 20-fach höher, als bei herkömmlichen fließfähigen Zementmörteln [Wal03]. Mit steigendem Verhältnis von V_W/V_P verringert sich die plastische Viskosität auf bis zu 21,6 Pa·s.

Auch die Zunahme der plastischen Viskosität über die Zeit ist maßgeblich von dem Verhältnis von V_W/V_P abhängig. Während die plastische Viskosität über die untersuchte Zeit bei einem Verhältnis von V_W/V_P von 0,60 nur geringfügig anstieg, konnte bei dem Verhältnis von V_W/V_P von 0,47 eine signifikante Zunahme bereits während der ersten 30 min festgestellt werden. Der zeitliche Anstieg beruht wahrscheinlich auf der Koagulation einzelner Partikel durch die einsetzende Hydratation des Zements und dem damit einhergehenden Verlust von Fließmittelpolymeren (vgl. Kapitel 7.3).

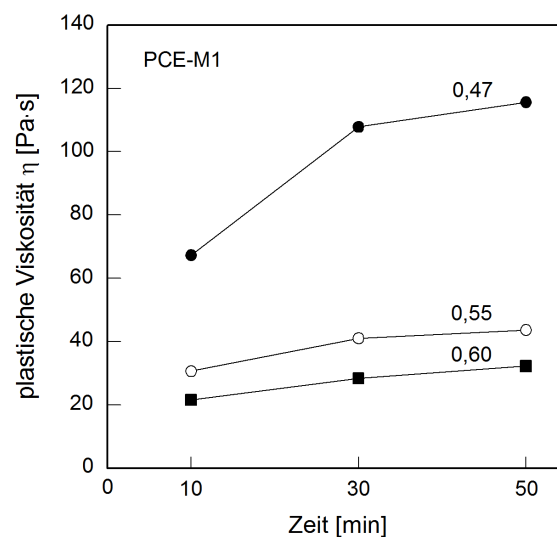


Abbildung 7.20: Zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität von UHPC mit Zement C1 und dem Fließmittelpolymer PCE-M1 für verschiedene Verhältnisse von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47, 0,55, 0,60 und 1,00

In Abbildung 7.21 und Abbildung A5.4 wird der Einfluss der Fließmittelpolymere auf die plastische Viskosität η sowie deren zeitliche Veränderung bei verschiedenen Verhältnissen von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P verglichen. Erkennbar ist, dass bei V_W/V_P von 0,47 die beiden Fließmittelpolymere nahezu den gleichen Ausgangswert besitzen, der zeitliche Anstieg jedoch unterschiedlich verläuft. Durch die längeren Seitenketten ist das Fließmittelpolymer PCE-A vermutlich unempfindlicher für eine Überwachsung und/oder Interkalation, da die Seitenketten weiter von der Partikeloberfläche abstehen.

Eine Erhöhung des Verhältnisses von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 auf 0,55 führt bei unverändertem Anfangsfließmaß (Abbildung A5.1) zu einer signifikanten Abnahme der plastischen Viskosität. Auch hier besitzen die Fließmittelpolymere PCE-M1 und PCE-A denselben Ausgangswert von rd. 31 Pa·s. Die plastische Viskosität mit PCE-M2 liegt mit 38,5 Pa·s etwas

darüber. Anders verhält sich dies für PCE-M3 mit langer Hauptkette. Wie in Kapitel 7.4.2.1 näher erläutert wird, kommt es bei dem Copolymer vermutlich zu einer Verbrückung von feinen Silicastaubpartikeln mit der Folge, einer unzureichenden Partikeldispersierung. Einerseits steigt durch das in den Agglomeraten eingeschlossene Wasser die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ , wodurch die plastische Viskosität zunimmt. Andererseits nimmt durch Agglomeration die maximale mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} ab, was ebenfalls zu einem Anstieg der plastischen Viskosität führt.

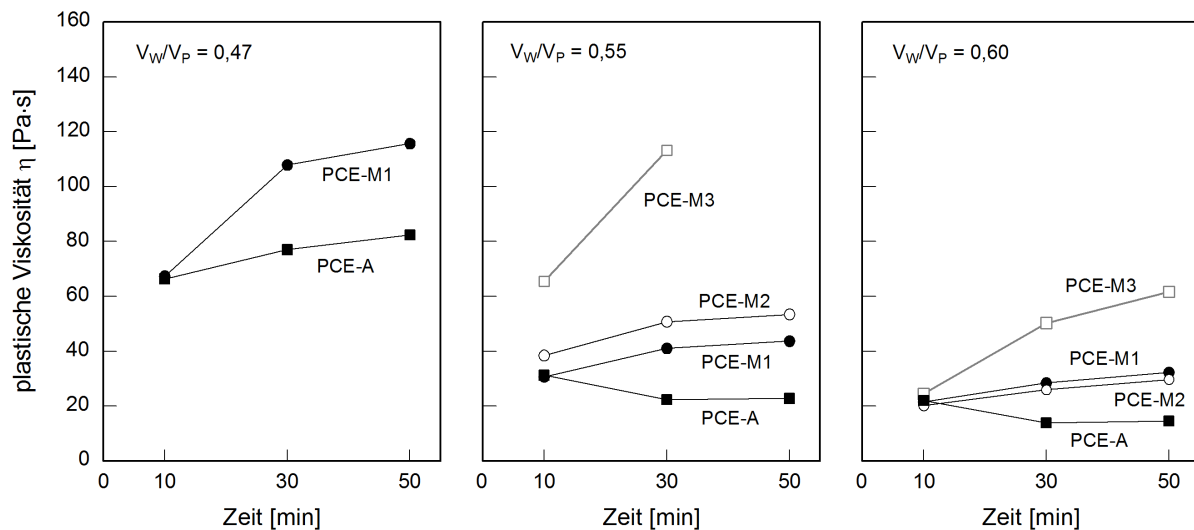


Abbildung 7.21: Zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität von UHPC mit Zement C1 und verschiedenen Fließmittelpolymeren für das Verhältnis von Wasser zu Feinstoffen V_W/V_P von 0,47 (links), 0,55 (Mitte) und 0,60 (rechts)

Eine weitere Erhöhung des Verhältnisses von Wasser zu Feinstoffen auf 0,60 reduziert die plastische Viskosität nochmals deutlich. Der UHPC weist nun mit allen Fließmittelpolymeren nahezu denselben Ausgangswert von rd. 22 Pa·s auf. Auch ist die zeitliche Veränderung der plastischen Viskosität bei allen Fließmittelpolymeren im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Verhältnissen von Wasser zu Feinstoffen geringer.

Als Fazit ergibt sich, dass der Einfluss des Fließmittelpolymeren auf die plastische Viskosität von UHPC nach 10 min im Gegensatz zum Einfluss des Verhältnisses von V_W/V_P marginal ist, die zeitliche Entwicklung sich aber durchaus durch die Wahl des Fließmittelpolymeren steuern lässt. Der Zusammenhang zwischen der plastischen Viskosität und dem Wassergehalt der Mischung ist in Abbildung 7.22 nochmals verdeutlicht. Anstelle des Verhältnisses von V_W/V_P wurde die Darstellung über die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ gewählt. Mit steigender aktueller Feststoffkonzentration nimmt die plastische Viskosität exponentiell zu. Wie oben gezeigt, unterscheidet sich die plastische Viskosität des UHPC mit den einzelnen Copolymeren nur geringfügig. Eine Ausnahme bilden die Copolymere PCE-M2 und PCE-M3 mit langer Hauptkette. Ihre Dispersierungswirkung ist bei $V_W/V_P < 0,60$ (entspricht $\phi > 0,76$) durch die in Kapitel 7.4.2.1 beschriebenen, unerwünschten Wechselwirkungen mit den feinen Silicastaubpartikeln schlechter.

Mit zunehmender Annäherung der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ an die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} nimmt der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln und damit die Dicke der Gleitschicht (Wasserfilmdicke) ab. Es kommt zu einer Zunahme des Impulsaustauschs zwischen den Partikeln. Maßgeblich trägt Reibung zwischen den Partikeln zum Fließwiderstand

bei. Die Partikel können sich hierdurch bei einer Scherbeanspruchung schlechter bewegen. UHPC ist theoretisch nicht mehr fließfähig, wenn die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ eine kritische Feststoffkonzentration ϕ_{div} ($\phi_{div} \cong \phi_{max}$) erreicht ($\phi/\phi_{div} \rightarrow 1$). Wie die Literaturübersicht zeigt, beträgt ϕ_{div} für monodisperse Kugeln typischerweise zwischen 0,63 und 0,71 und für nicht flockulierte Zementleime rd. 0,64 [Str95]. Bei den untersuchten UHPC ist ϕ_{div} deutlich höher. Grund ist die breitere Partikelgrößenverteilung und die daraus resultierende höhere maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{max} . Auf diese Weise erklärt sich, warum UHPC trotz der ausgesprochen hohen aktuellen Feststoffkonzentration ϕ von über 0,76 überhaupt noch verflüssigt werden kann.

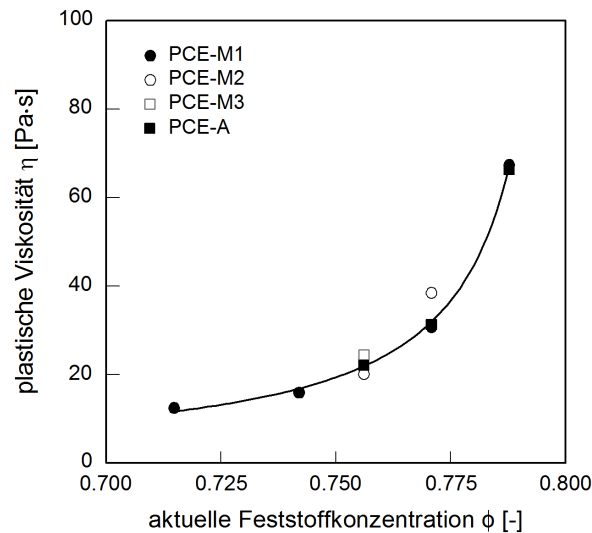


Abbildung 7.22: Plastische Viskosität η nach 10 min in Abhängigkeit der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ für UHPC mit unterschiedlichen Fließmittelpolymeren (PCE-M1, PCE-M2, PCE-M3 und PCE-A)

7.5.2.3 Statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und Thixotropie A_{thix} bei konstantem Fließmaß

Je nach Anwendungsfall kann sich die Thixotropie positiv oder negativ auf die rheologischen Eigenschaften von Beton auswirken [Low09a]. Sollen beispielsweise faserreiche fließfähige UHPC eingesetzt werden, dann kann eine ausgeprägte Thixotropie eine mögliche Fasersedimentation vorbeugen. Andernfalls kann sie sich in Verbindung mit der ausgesprochen hohen plastischen Viskosität η von UHPC und dem daraus resultierenden langsamen, zähflüssigen Fließvorgang (bei sehr geringer Scherrate $\dot{\gamma}$) auch nachteilig auswirken. So kann es infolge des hohen Feinstoffgehalts und des geringen Abstands der Partikel zueinander bereits während des Fließvorgangs zur Koagulation zwischen den Partikeln kommen wodurch der Fließvorgang frühzeitig zum Erliegen kommt. Weiterhin wird die Entlüftung des Betons erschwert. Vor diesem Hintergrund wurde das thixotrope Verhalten von UHPC als weiterer wichtiger Aspekt zur Charakterisierung des rheologischen Verhaltens untersucht (vgl. Kapitel 5.5.2.2).

Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} und die Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ in Abhängigkeit der Ruhezeit nach Strukturbruch t_p sind in Abbildung 7.23 zunächst für das Fließmittel PCE-M1 und verschiedenen Verhältnissen von V_W/V_P dargestellt. Unmittelbar nach dem Strukturbruch, zum Zeitpunkt $t_p = 0$, weist der UHPC nahezu unabhängig vom Verhältnis von V_W/V_P bei gleichem Anfangsfließmaß ($a = 255 \pm 10$ mm, vgl. Abbildung A5.1) eine vergleichbare dynamische Fließgrenze τ_{0D} von rd. $16,4 \pm 1,1$ Pa auf. Anschließend bleibt die statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$

bei V_W/V_P von 0,47 für 30 s nahezu konstant, steigt dann mit zunehmender Ruhezeit an und beträgt 210 s nach dem Strukturbruch 80 Pa. Die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze stellt ein Maß für die Thixotropie dar. Überraschend ist, dass eine Erhöhung des Verhältnisses von V_W/V_P zu einem größeren Anstieg, d. h. zu einem deutlich ausgeprägteren thixotropen Verhalten des UHPC führt. Während die statische Fließgrenze nach 210 s bei V_W/V_P von 0,47 um rd. das 5-fache ansteigt, kann bei V_W/V_P von 0,55 ein Anstieg um das 10-fache und bei V_W/V_P von 0,60 sogar um das 13-fache beobachtet werden.

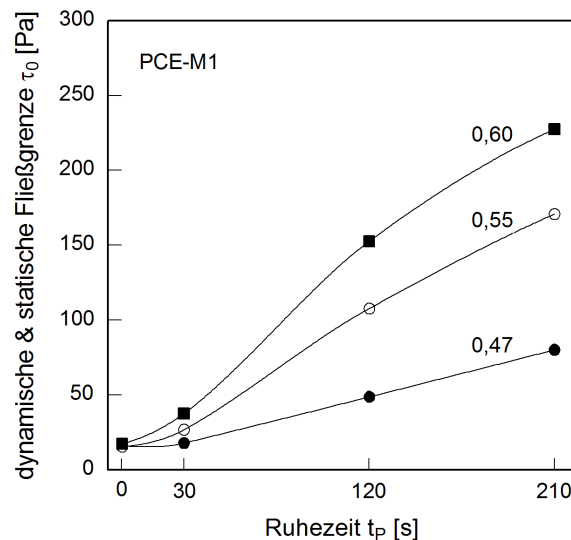


Abbildung 7.23: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Zement C1 und Fließmittelpolymer PCE-M1 für verschiedene Verhältnisse von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47, 0,55 und 0,60 in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch t_p (nach Messablauf in Abbildung 5.12)

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Fließmittelpolymer auf das thixotrope Verhalten von UHPC für verschiedene Verhältnisse von V_W/V_P untersucht (Abbildung 7.24).

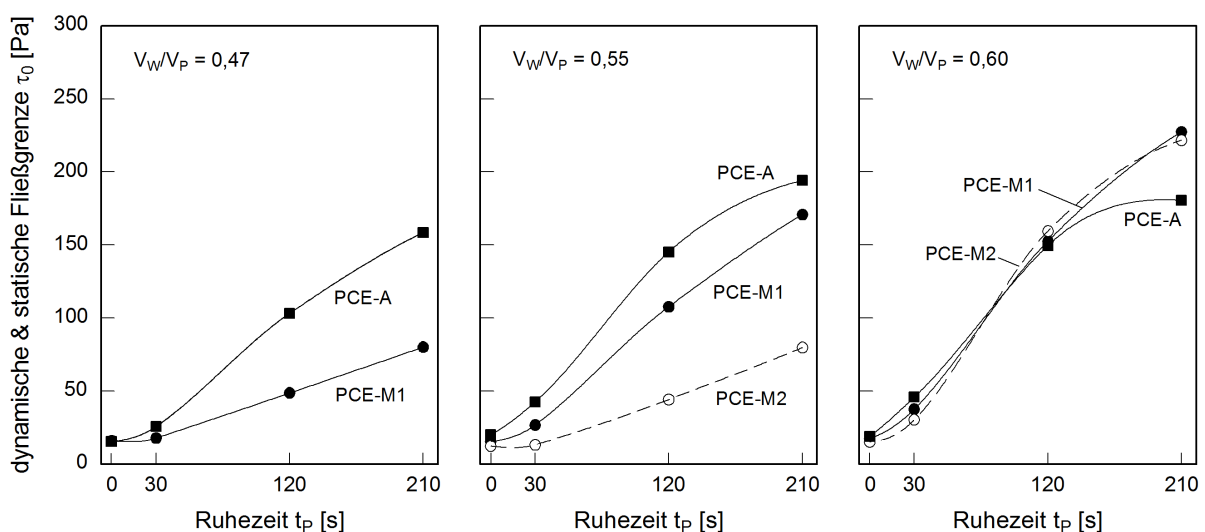


Abbildung 7.24: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Zement C1 und verschiedenen Fließmittelpolymeren für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 (links), 0,55 (Mitte) und 0,60 (rechts) in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch t_p (nach Messablauf in Abbildung 5.12)

Die Wahl des Fließmittelpolymers wirkt sich erheblich auf die Thixotropie von UHPC aus. So beträgt bei V_W/V_P von 0,55 die statische Fließgrenze 210 s nach dem Strukturbruch 80 Pa bei PCE-M2, 155 Pa bei PCE-M1 und 194 Pa bei PCE-A (Abbildung 7.24 (Mitte)). Hierbei zeigt sich, dass der oben festgestellte Zusammenhang für alle Fließmittelpolymere gilt. Bei allen Fließmittelpolymeren kommt es mit zunehmendem Verhältnis von V_W/V_P zu einem Anstieg der Thixotropie. Der Unterschied zwischen den einzelnen Fließmittelpolymeren nimmt dabei jedoch mit steigendem Verhältnis von V_W/V_P ab.

Bei einer Erhöhung von V_W/V_P muss bei allen Fließmitteln eine geringere Fließmittelmenge zugegeben werden um das angestrebte Anfangsfließmaß zu erreichen. Dies geht mit einer Verringerung der adsorbierten Polymermenge einher (vgl. Abbildung 7.12). In Anlehnung an Lowke [Low10, Low10a] ist in Abbildung 7.25 die Thixotropie A_{thix} über die adsorbierte Polymermenge für die einzelnen Fließmittelpolymere bei unterschiedlichen Verhältnissen von V_W/V_P aufgetragen. Bei allen Fließmittelpolymeren kommt es bei einer Erhöhung des Verhältnisses von V_W/V_P zu einer Abnahme der adsorbierten Polymermenge und zu einer Zunahme der Thixotropie. Die Thixotropie ist damit bei UHPC eine direkte Funktion der adsorbierten Polymermenge. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Fließmittelpolymeren sind wiederum auf ihre Dispergierwirkung, d. h. auf ihre Molekülstruktur, Haupt- und Seitenkettenlänge und ihre Adsorptionskonformation zurückzuführen (vgl. Kapitel 7.4.1.1).

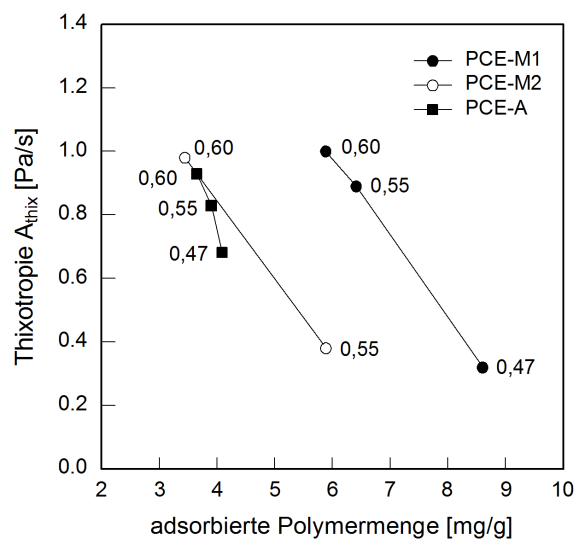


Abbildung 7.25: Thixotropie A_{thix} von UHPC als Funktion der adsorbierten Polymermenge. Die Werte neben den Symbolen stehen für verschiedene Verhältnisse von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P (links).

Mit zunehmendem V_W/V_P werden die Partikeloberflächen mit einer ungleichmäßigeren und dünneren Polymerschicht δ belegt. Zum einen können die Partikel bei geringerer Oberflächenbelegung bzw. abnehmender sterischer Wechselwirkungsenergie V_S aufgrund der Stärke und Reichweite anziehender van der Waals Kräfte leichter koagulieren und ein Partikelnetzwerk bilden. Zum anderen ist denkbar, dass an unbelegten Zementoberflächen erste Hydratationsprodukte entstehen können, da hier der Wasserzutritt zur Partikeloberfläche nicht durch adsorbierte Fließmittelpolymere behindert wird (vgl. Abbildung 7.5). Es ist möglich, dass Hydratationsprodukte während der Ruhezeit t_p den Raum zwischen den Partikeln überbrücken und ebenfalls zur Koagulation der Partikel beitragen [Low10a]. In der Folge wird mehr Kraft benötigt, um das entstandene Partikelnetzwerk zu zerstören. Statische Fließgrenze und Thixotropie steigen.

Um zu zeigen welche Auswirkung eine praxisübliche Dosierschwankung des Fließmittels von $\pm 10\%$ auf die thixotropen Eigenschaften von UHPC haben kann, wurde bei einem UHPC mit konstantem Verhältnis von $V_W/V_P = 0,60$ ausschließlich die zugegebene Polymermenge variiert. In Abbildung 7.26 sind die dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit unterschiedlichen zugegebenen Polymermengen sowie der Zusammenhang zwischen Thixotropie und adsorbierter Polymermenge für das Copolymer PCE-A dargestellt. Wie erwartet, verändern sich mit zunehmender adsorbierter Polymermenge nicht nur die dynamische Fließgrenze, sondern auch die Thixotropie deutlich.

Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen dem Verhältnis von V_W/V_P , der erforderlichen Fließmittelmenge und der Thixotropie kann genutzt werden, um das thixotrope Verhalten von UHPC gezielt einzustellen. Soll ein fließfähiger UHPC mit geringer Thixotropie entwickelt werden, dann sollte ein möglichst geringes Verhältnis von V_W/V_P gewählt werden. Die Fließfähigkeit kann hier durch Anpassung des Fließmittelgehalts erfolgen. Dagegen sollte bei einem UHPC, bei dem eine hohe Thixotropie gewünscht wird, wenn möglich die Einstellung der Konsistenz über eine Erhöhung des Verhältnisses von V_W/V_P bzw. des Wassergehaltes erfolgen.

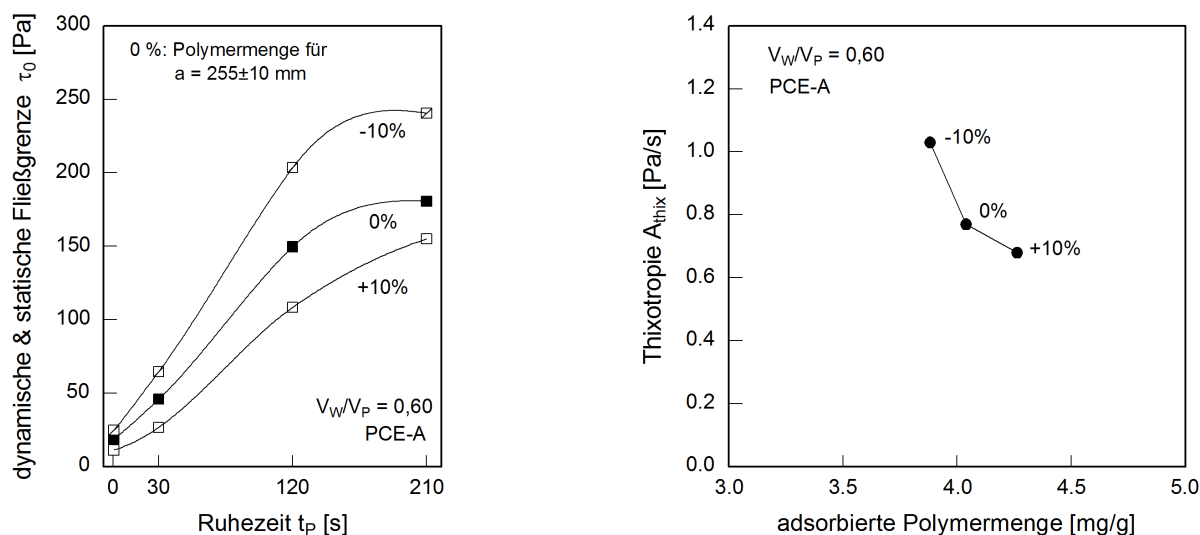


Abbildung 7.26: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Zement C1 und PCE-A in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch t_p (links) und Thixotropie A_{thix} als Funktion der adsorbierten Polymermenge (rechts) für V_W/V_P von 0,60.

7.5.3 Einfluss von Zementart und Feststoffgehalt

7.5.3.1 Plastische Viskosität η bei konstantem Fließmaß

Der Einfluss des Zements auf die zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität von UHPC ist in Abbildung 7.27 für verschiedene Verhältnisse von V_W/V_P dargestellt. Wie gehabt, wurde der Fließmittelgehalt (PCE-M1) so gewählt, dass sich ein Ausgangsfließmaß von 255 ± 10 mm einstellte (Abbildung A5.2). Der UHPC, dem der feine Zement C1 zugegeben wurde, weist im Alter von 10 min bei allen Verhältnissen von V_W/V_P die geringste plastische Viskosität auf. Dem schließt sich der UHPC mit dem mittelfeinen Zement C2 an. Deutlich höher ist die plastische Viskosität des UHPC, der den groben Zement C4 enthielt. Eine hohe Feinheit des Zements und eine daraus resultierende hohe maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{max} wirken sich demzufolge positiv auf die plastische Viskosität von UHPC aus.

Mit fortschreitender Zeit kommt es mit allen Zementen zu einem Anstieg der plastischen Viskosität. Besonders deutlich fiel dieser bei V_W/V_P von 0,47 mit bis zu 172 % aus (Abbildung A5.6). Bei diesem V_W/V_P war die Prüfung der plastischen Viskosität im Alter von 50 min bei dem UHPC mit Zement C4 nicht mehr möglich, da der maximale Messbereich des Rotationsrheometers überschritten war. Wie in Kapitel 7.3 näher erläutert wird, kann der Anstieg der plastischen Viskosität mit der Zeit mit einer irreversiblen Agglomeration von Partikeln erklärt werden. Kommt es durch die anfängliche Hydratation des Zements zu einem Verlust von Polymer, da dieses von den Hydratationsprodukten überwachsen und/oder interkaliert wird, dann ziehen sich die Partikel an und agglomerieren, was aufgrund des geringen Wassergehalts zu einem signifikanten Anstieg der plastischen Viskosität führt. Dieser Effekt verstärkt sich mit kleiner werdendem Abstand der Partikel ($\phi/\phi_{div} \rightarrow 1$). Einerseits steigt durch die Agglomeration der Partikel die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ , da Wasser in Agglomeraten eingeschlossen ist, das nicht für eine Gleitschichtbildung zur Verfügung steht. Andererseits nimmt durch Agglomeration die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{max} ab. Beide Effekte führen zu einem zeitlichen Anstieg der plastischen Viskosität.

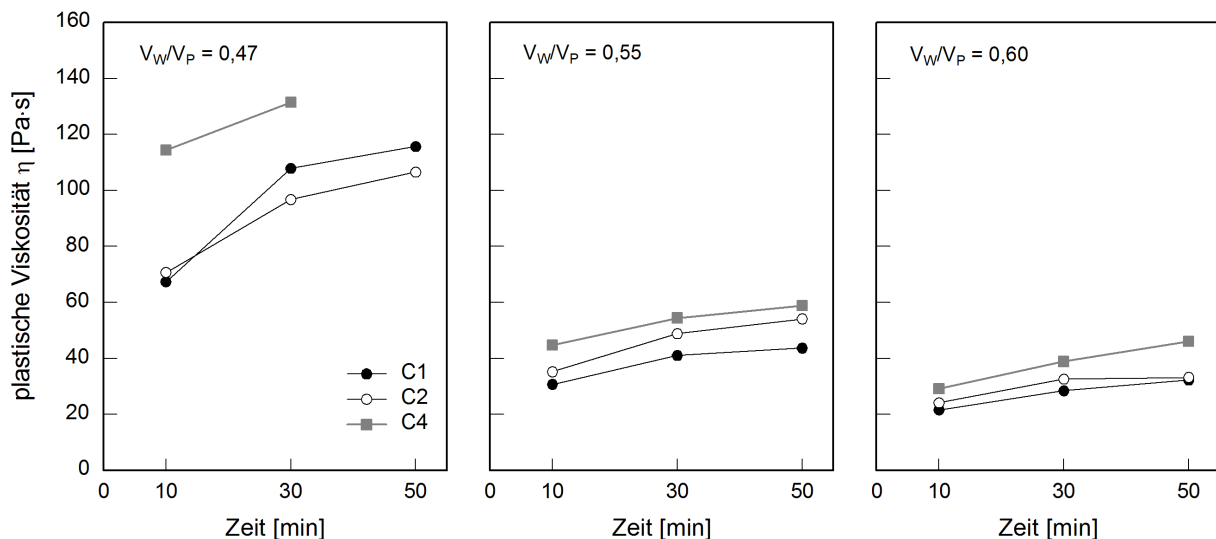


Abbildung 7.27: Zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität η von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Zementen für das Verhältnisse von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 (links), 0,55 (Mitte) und 0,60 (rechts)

Wird die plastische Viskosität von UHPC im Alter von 10 min über die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{max} aufgetragen, ergibt sich das in Abbildung 7.28 dargestellte Bild. Die Darstellung über die relative Feststoffkonzentration wurde gewählt, da sich die UHPC aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung der Zemente in ihrer maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{max} unterscheiden.

Bei allen UHPC nimmt die plastische Viskosität mit steigender relativer Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{max} überproportional zu. Die Regression der experimentellen Messwerte erfolgte jeweils mit einer rationalen Funktion ($\eta = A/(1 - B(\phi/\phi_{max}))$). A und B sind Regressionskoeffizienten. Sie betragen für den Zement C1 1,15 und 1,03, für den Zement C2 1,50 und 1,01 und für den Zement C4 1,49 und 1,01. Die Unterschiede zwischen den Regressionkurven sind möglicherweise auf eine mit kleiner werdender Partikelgröße zunehmende Reaktivität der Zementpartikel, einen erhöhten Verbrauch von Anmachwasser und einer damit verbundenen Veränderung der Packungsmechanismen zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die plastische Viskosität von

UHPC wie die Stabilisationszeit (vgl. Kapitel 6.5.1) mit dem Konzept der relativen Feststoffkonzentration steuern lässt; die Anfangsreaktion des Zementes jedoch berücksichtigt werden muss.

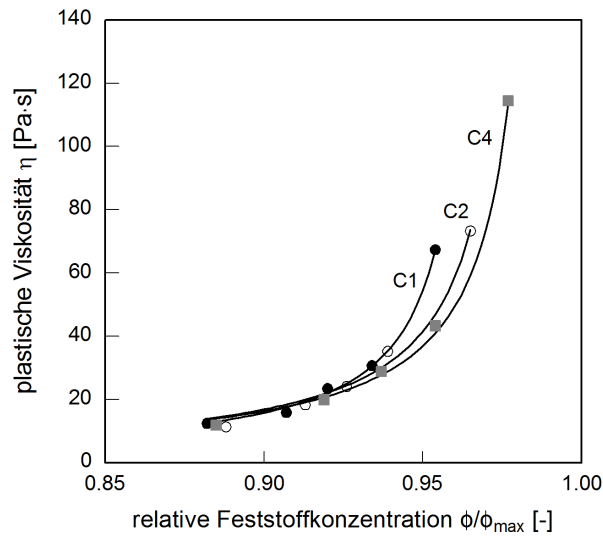


Abbildung 7.28: Plastische Viskosität η nach 10 min mit Fließmittelpolymer PCE-M1 in Abhängigkeit von der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} für UHPC mit unterschiedlichen Zementen (C1, C2 und C4)

7.5.3.2 Statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und Thixotropie A_{thix} bei konstantem Fließmaß

Die Versuchsreihe soll zum einen zeigen, inwieweit sich die Thixotropie durch die Wahl des Zementes beeinflussen lässt. Zum anderen soll der Einfluss des Verhältnisses von V_W/V_P auch für UHPC mit verschiedenen Zementen näher betrachtet werden. Abbildung 7.29 zeigt die Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ in Abhängigkeit der Ruhezeit t_p nach dem Strukturbruch für UHPC mit verschiedenen Zementen und Verhältnissen von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P .

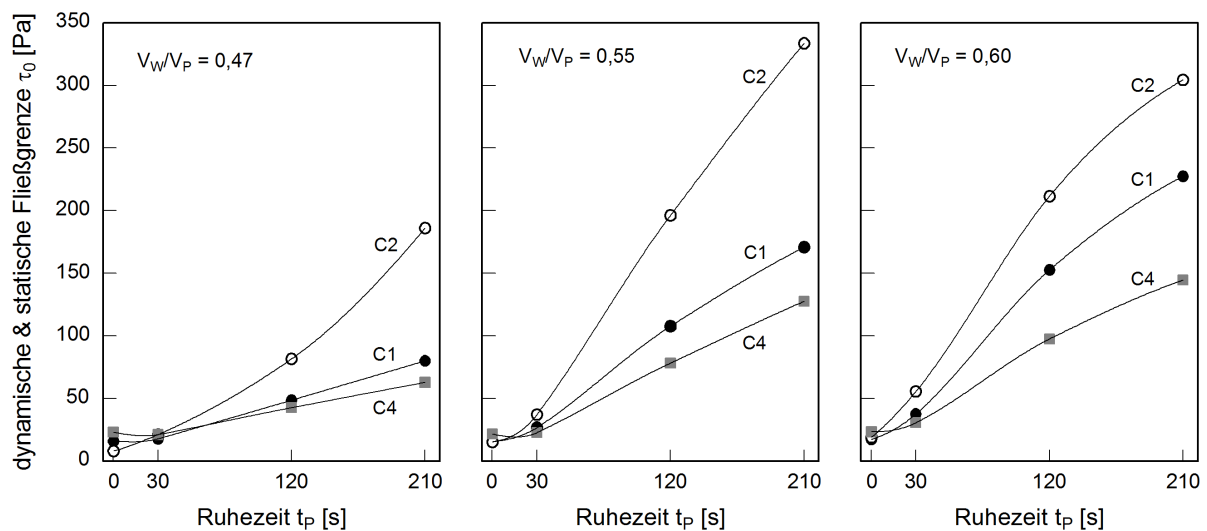


Abbildung 7.29: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Zementen für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 (links), 0,55 (Mitte) und 0,60 (rechts) in Abhängigkeit der Zeit nach dem Strukturbruch t_p

Bei V_W/V_P von 0,47 beträgt die dynamische Fließgrenze zum Zeitpunkt $t_p = 0$ s je nach Zement zwischen 8,1 und 23,1 Pa (Abbildung 7.29 (links)). Mit zunehmender Ruhezeit steigt die statische Fließgrenze in Abhängigkeit des Zements deutlich an und beträgt 210 s nach dem Strukturbruch 62,9 Pa, 80,2 Pa und 186,1 Pa für die Zemente C4, C1 und C2. Bei Erhöhung des Wassergehalts (V_W/V_P) nehmen die statische Fließgrenze und Thixotropie nochmals signifikant zu (Abbildung 7.29 (Mitte und rechts)). Dabei bleibt die Reihenfolge der Zemente unverändert. So steigt die statische Fließgrenze bei V_W/V_P von 0,60 mit zunehmender Ruhezeit auf das rd. 6- bis 20-fache an und liegt 210 s nach dem Strukturbruch bei 144,6 Pa (C4), 227,4 Pa (C1) und 330,4 Pa (C2).

Der UHPC mit dem Zement C2, mit geringer Anfangsreaktivität (vgl. Abbildung 7.1), stellt damit den UHPC mit den ausgeprägtesten thixotropischen Eigenschaften dar. Demgegenüber sind die thixotropischen Eigenschaften des UHPC mit Zement C4, mit hoher Anfangsreaktivität, am geringsten ausgeprägt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 7.30 verdeutlicht. Hier ist die Thixotropie der Zemente über die adsorbierte Polymermenge für die verschiedenen Verhältnisse von Wasser zu Feinststoff V_W/V_P aufgetragen. Da sich die Zemente in ihrer spezifischen Oberfläche unterscheiden, wurde im Gegensatz zu Abbildung 7.25, die adsorbierte Polymermenge in mg/g auf die berechnete spezifische Oberfläche des jeweils unhydratisierten Feinststoffgemisches in m^2/g bezogen. Beim Vergleich von Thixotropie und adsorbierter Polymermenge zeigt sich eine direkte Korrelation. Eine Erhöhung der zugegebenen Polymermenge führt zu dickeren Polymerschichtdicken δ auf den Partikeloberflächen, woraus eine Abnahme der kolloidalen Anziehungskraft zwischen den Partikeln resultiert. Der Aufbau eines Partikelnetzwerks wird demzufolge mit steigendem Fließmittelgehalt erschwert.

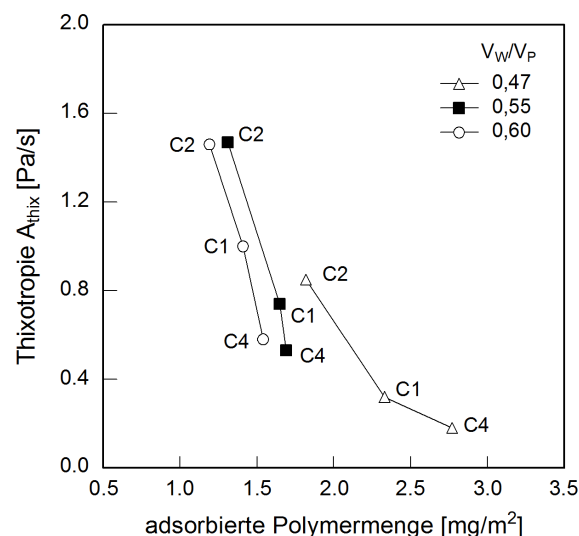


Abbildung 7.30: Thixotropie A_{thix} von UHPC als Funktion der adsorbierten Polymermenge für verschiedene Zemente und Verhältnisse von V_W/V_P

Für den Betonentwurf bedeutet dies, dass sich das thixotrope Verhalten von UHPC durch die Wahl des Zements steuern lässt. Hinsichtlich eines ausgeprägten thixotropen Verhaltens ist der Einsatz von Zementen mit geringer chemischer Anfangsreaktivität und niedrigem Fließmittelanspruch ratsam. Andernfalls sind für ein weniger ausgeprägtes thixotropes Verhalten Zemente mit hohem Fließmittelanspruch (hoher C_3A -Gehalt) vorteilhaft. Die erforderliche und adsorbierte Polymermenge werden damit zum entscheidenden Kriterium für die Thixotropie von UHPC.

Um auch den Bereich von hochfesten Betonen HPC abzudecken, wurden Untersuchungen mit Betonen durchgeführt, die ein Verhältnis $V_W/V_P \geq 0,60$ besaßen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.31 dargestellt. Aufgetragen ist die Thixotropie von UHPC mit den verschiedenen Zementen über das Verhältnis von V_W/V_P . Wie oben gezeigt steigt die Thixotropie der UHPC je nach eingesetztem Zement zunächst annähernd linear an und erreicht bei V_W/V_P von 0,55 (C2) oder 0,60 (C1 und C4) das Maximum. Gänzlich anders verhält sich der Beton im Bereich des HPC ($V_W/V_P \geq 0,60$). Hier nimmt die Thixotropie mit steigendem Verhältnis von V_W/V_P bei allen Zementen mehr oder weniger stark ab. Durch die Zunahme von V_W/V_P verringert sich neben der Stärke abstoßender sterischer Wechselwirkungen, auch die Anzahl an direkten Partikelkontakten (Wasserfilmdicke um die Partikel nimmt zu) und damit auch die Stärke der anziehenden kolloidalen Wechselwirkungskräfte, da der mittlere Partikelabstand H und somit die anziehende van der Waals Wechselwirkung eine Funktion der Partikelkonzentration darstellen [Low10]. Die Folge ist eine aufgrund des größeren Partikelabstands verminderte Anziehung zwischen den Partikeln in der Suspension.

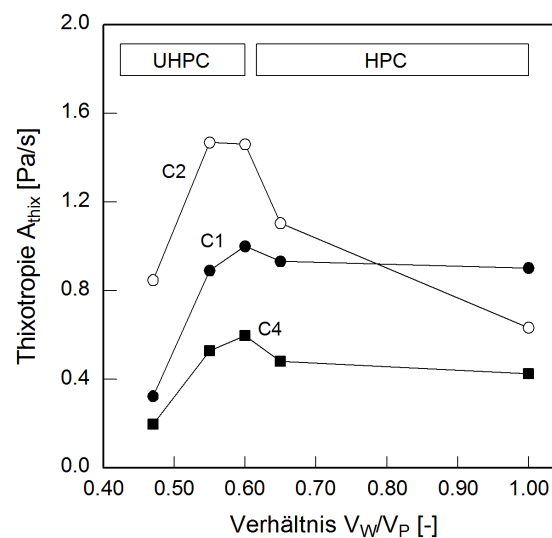


Abbildung 7.31: Thixotropie A_{thix} von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Zementen in Abhängigkeit des Verhältnisses von V_W/V_P

7.5.4 Einfluss von Silicastaub (Polymerbedarf und Partikelgrößenverteilung)

7.5.4.1 Plastische Viskosität η bei konstantem Fließmaß

In weiteren Versuchen wurde der Silicastaubgehalt variiert (Tabelle A2.1). Mit zunehmendem Silicastaubgehalt nahm die plastische Viskosität des UHPC ab (Abbildung 7.32 (links)). Die Prüfung des UHPC mit V_W/V_P von 0,47 war nur bedingt möglich, da dieser mit dem eingesetzten Silicastaub SF(f) in Kombination mit dem Copolymer PCE-M1 nicht mehr verflüssigt werden konnte, wenn der Silicastaubgehalt über 14,9 Vol.-% anstieg (vgl. Kapitel 7.4.2.1).

Die Abnahme der plastischen Viskosität mit zunehmendem Silicastaubgehalt lässt sich ebenfalls mit dem Konzept der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{max} erklären (Abbildung 7.32 (rechts)). Mit zunehmendem Silicastaubgehalt steigt bei gleichbleibender aktueller Feststoffkonzentration ϕ , die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{max} deutlich an. Hierdurch verringert sich der Hohlraumgehalt der Mischung. Wie beschrieben nimmt die Wasserfilmdicke besonders um die

feinen Partikel zu. Die Folge ist ein Rückgang der plastischen Viskosität mit zunehmendem Silicastaubgehalt.

Da das Fließmaß durch die zugegebene Polymermenge eingestellt wird, verändert sich bei einer Erhöhung des Silicastaubgehalts die dynamische Fließgrenze τ_{D0} nur geringfügig. Diese Konstellation aus Fließgrenze und plastischer Viskosität erweist sich für UHPC als äußerst vorteilhaft. Mit zunehmendem Silicastaubgehalt lässt er sich besser und länger verarbeiten (vgl. Abbildung A5.10). Auch wird die Mischzeit verkürzt (vgl. Kapitel 6.4.3.2). Eine obere Grenze für den Gehalt an Silicastaub im UHPC stellt derzeit die erforderliche Polymermenge dar, die wie gezeigt mit zunehmendem Silicastaubgehalt signifikant ansteigt (Abbildung 7.15). Der Weiterentwicklung von Copolymeren mit hoher Dispergierwirkung kommt daher aus rheologischer Sicht eine besondere Bedeutung zu. Nach den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen ist die Entwicklung von Copolymeren mit kurzer bis mittlerer Hauptkette, mittellanger Seitenkette und hoher Seitenkettendichte sinnvoll.

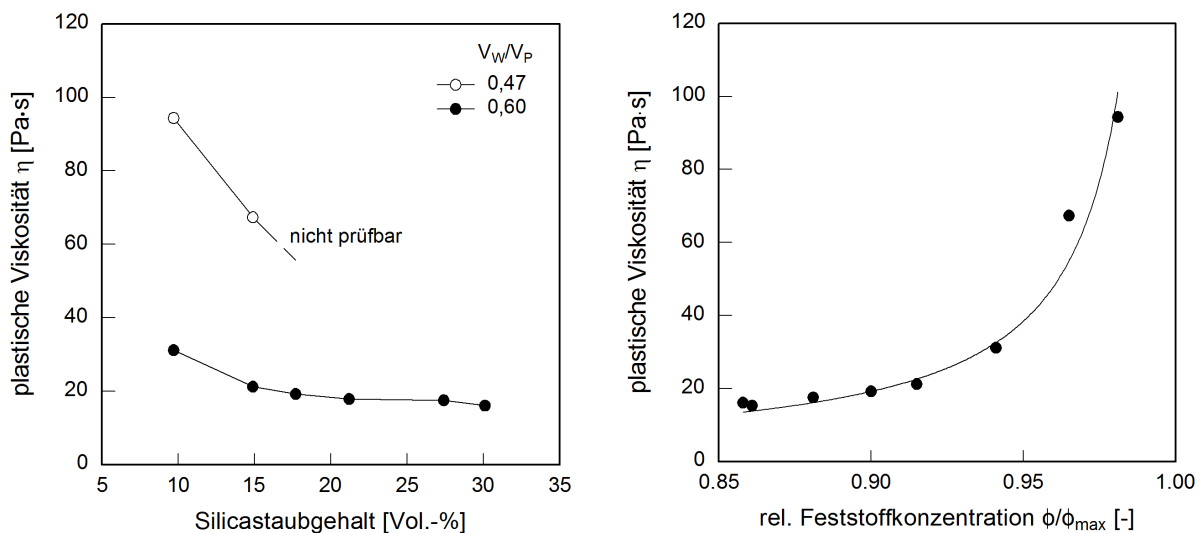


Abbildung 7.32: Plastische Viskosität η von UHPC nach 10 min mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und Zement C1 als Funktion des volumetrischen Silicastaubgehalts für verschiedene Verhältnisse von Wasser zu Feinstoffen V_W/V_P (links) und plastische Viskosität η nach 10 min als Funktion der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} für UHPC mit unterschiedlichen Silicastaubgehalten (rechts).

7.5.4.2 Statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und Thixotropie A_{thix} bei konstantem Fließmaß

Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} und die Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ in Abhängigkeit der Ruhezeit nach Strukturbruch t_p ist für UHPC mit verschiedenen Silicastaubgehalten für V_W/V_P von 0,60 in Abbildung 7.33 (links) dargestellt. Der Vergleich zeigt einen deutlichen Einfluss des Silicastaubgehaltes auf die Entwicklung der statischen Fließgrenze. Bei einem Silicastaubgehalt von 9,7 Vol.-% weist der UHPC in den ersten Sekunden einen sehr ausgeprägten Anstieg der statischen Fließgrenze auf. Mit zunehmendem Silicastaubgehalt verlaufen die Kurven flacher, d. h. die Thixotropie nimmt ab.

Durch die Erhöhung des Silicastaubgehaltes ändern sich neben der Partikelgrößenverteilung die spezifische Oberfläche und damit auch die erforderliche und die adsorbierte Polymermenge des Partikelgemisches (Abbildung 7.15). Der Zusammenhang zwischen der Thixotropie und der auf die spezifische Oberfläche des unhydratisierten Partikelgemisches bezogenen adsorbierten Poly-

mermenge ist in Abbildung 7.33 (rechts) dargestellt. Wie aus Kapitel 7.5.3.2 bekannt, nimmt mit zunehmender adsorbierter Polymermenge die Thixotropie ab.

Bei einer Erhöhung des Silicastaubgehalts nimmt die Anzahl an Partikel zu, deren Oberfläche mit Fließmittelpolymer belegt ist und die sich sterisch abstoßen. Da die Silicastaubpartikel den Hohlraum zwischen den größeren Zementpartikeln füllen, wirken die mit Fließmittelpolymer belegten Silicastaubpartikel vermutlich wie eine Barriere zwischen den größeren Zementpartikeln und verhindern deren Anziehung, was den Aufbau eines Partikelnetzwerks beeinträchtigt. Demzufolge dürfte sich auch eine mögliche Überwachsung von Fließmittelpolymer durch erste Hydratphasen des Zementes bei hohem Silicastaubgehalt nicht so stark auswirken wie bei geringem Silicastaubgehalt. Dies würde erklären, warum sich UHPC mit zunehmendem Silicastaubgehalt länger verarbeiten lässt (Abbildung A5.10).

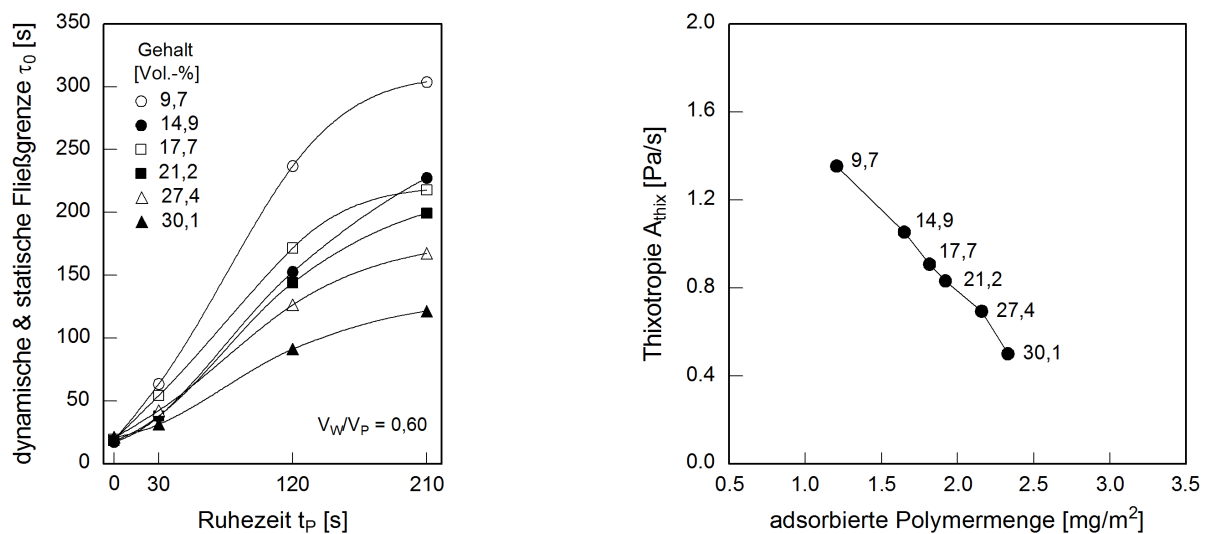


Abbildung 7.33: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1, Zement C1 und verschiedenen Silicastaubgehalten in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch t_p (links) sowie Thixotropie A_{thix} als Funktion der adsorbierten Polymermenge. Die Werte neben den Symbolen stehen für die verschiedenen volumetrischen Silicastaubgehalte (rechts)

7.5.5 Einfluss inerter Gesteinsmehle und deren Partikelgrößenverteilung

7.5.5.1 Plastische Viskosität η bei konstantem Fließmaß

Der Einfluss inerter Gesteinsmehle und deren Partikelgrößenverteilung auf die rheologischen Eigenschaften wurden in Anlehnung an die Versuche zum Mischen, durch Variation der Gesteinsmehlarten und -gehalte untersucht. Der Zement wurde gezielt gegen ein inertes Gesteinsmehl ausgetauscht oder dessen Gehalt verändert (Kapitel 5.4.3), was i.d.R. mit einer Änderung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{max} und der rheologischen Eigenschaften einherging. Die Ergebnisse zum Mischen zeigen, dass sich die Stabilisationszeit besonders bei sehr wasserarmen UHPC mit V_W/V_P von 0,47, durch die gezielte Variation inerter Zusatzstoffe, verbunden mit einer Erhöhung von ϕ_{max} , verkürzen lässt (vgl. Kapitel 6.4.3.2). Diese Beobachtung sollen die rheologischen Versuche bestätigen. Der Gehalt des Copolymers PCE-M1 wurde bei allen Mischungen so gewählt, dass sich ein Anfangsfließmaß von 255 ± 10 mm einstellte (Kapitel 7.4.2.3 und Abbildung A5.11 ff.). Die Untersuchungen erfolgten jeweils mit V_W/V_P von 0,47 und 0,60.

In Abbildung 7.34 ist die plastische Viskosität von UHPC über den volumetrischen Gesteinsmehlgehalt für die verschiedenen Gesteinsmehlarten aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Austausch von Zement durch inertes Gesteinsmehl eine deutliche Absenkung der plastischen Viskosität η von UHPC nach 10 min bewirkt. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei V_W/V_P von 0,47. Die Auswirkung der verschiedenen Gesteinsmehlarten auf die plastische Viskosität lässt sich bei gleichem Gesteinsmehlgehalt, quantitativ mit dem Konzept der relativen Feststoffkonzentration erklären. Der Austausch von Zement durch feineres Gesteinsmehl resultiert demnach in einem Anstieg von ϕ_{\max} (vgl. Anhang A2). Wie bekannt, verringert sich mit steigendem ϕ_{\max} der Hohlraumgehalt des Systems. Die Wasserfilmdicke um die feinen Partikel nimmt zu, woraus eine Abnahme an direkten Partikelkontakten resultiert. Es bilden sich Gleitschichten zwischen den Partikeln und die interpartikuläre Reibung wird herabgesetzt.

Diese Feststellung ist aber nicht der alleinige Grund für die Veränderung der plastischen Viskosität. So hat der Austausch des Zements C1 durch die Quarzmehle QM(g) und QM(m), sogar eine Verschlechterung von ϕ_{\max} zur Folge (Tabelle A2.2 und Tabelle A2.3). Trotzdem nimmt die plastische Viskosität mit zunehmendem Gesteinsmehlgehalt ab. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass mit zunehmendem Austausch von Zement durch inertes Gesteinsmehl, der Verbrauch von Anmachwasser durch die chemische Anfangsreaktion des Zements abnimmt. Als weiterer Einflussfaktor liegt eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit nahe. Zudem sind inerte Gesteinsmehlpartikel im Gegensatz zu Zementpartikeln aufgrund der fehlenden chemischen Anfangsreaktion vermutlich länger mit einem wirksamen Polymerfilm überzogen. Wie zuvor beschrieben, wirken sie hierdurch als Störfaktoren im Partikelnetzwerk und behindern die frühzeitige Agglomeration von Zementpartikeln. Die gezielte Variation des Gesteinsmehlgehalts stellt demzufolge ein wirkungsvolles Mittel dar, um die plastische Viskosität von UHPC zu senken.

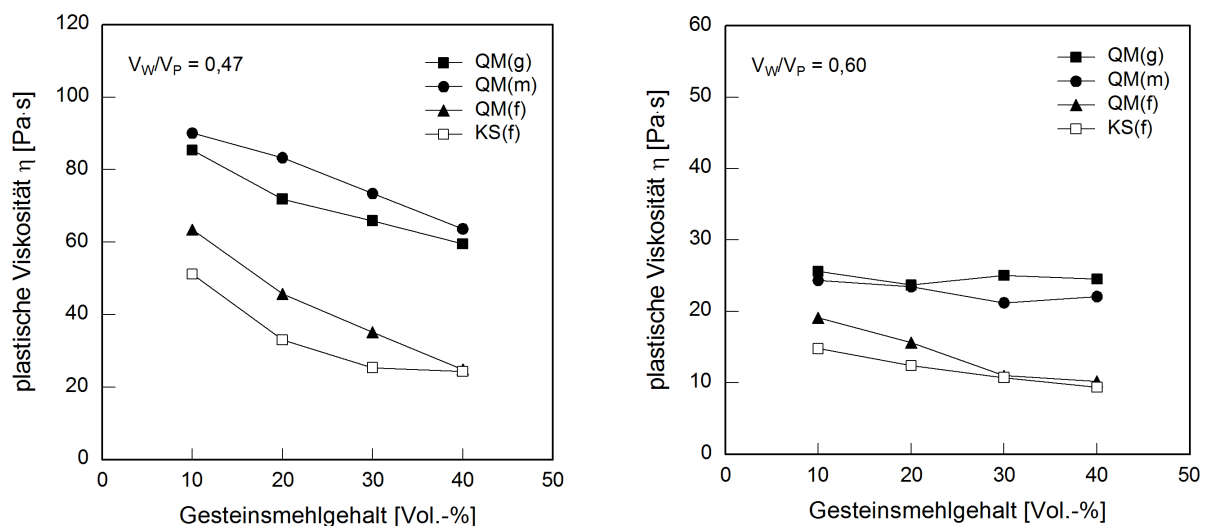


Abbildung 7.34: Plastische Viskosität η von UHPC im Alter von 10 min mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und Zement C1 als Funktion des volumetrischen Gesteinsmehlgehalts für verschiedene inerte Gesteinsmehle und Verhältnisse von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 (links) und 0,60 (rechts)

Mit fortschreitender Zeit kommt es bei allen Zusatzstoffarten zu einem sehr ausgeprägten Anstieg der plastischen Viskosität (Abbildung 7.35). Dieser beträgt bei V_W/V_P von 0,47 zwischen 132 % und 174 % gegenüber den Ausgangswerten im Alter von 10 min (vgl. Abbildung A5.13 bis Abbildung A5.20). Bei Verwendung der Quarzmehle QM(g) und QM(m) war bei einem Gehalt von

10 Vol.-% bereits nach 30 min der maximale Messbereich des Rotationsrheometers überschritten. Der Anstieg schwächt sich mit steigendem Gesteinsmehlgehalt und Verhältnis von V_W/V_P ab. Wie bereits erläutert, ist der zeitliche Anstieg vermutlich auf eine ausgeprägte Überwachsung und/oder Interkalation von Fließmittelpolymer, das auf Zementpartikeln adsorbiert ist und einer damit verbundenen Veränderung der Packungsdichtemechanismen hin zu kleineren Werten zurückzuführen (Abnahme von ϕ_{\max}), was besonders bei wasserarmen UHPC mit V_W/V_P von 0,47 signifikante Auswirkungen auf die plastische Viskosität hat. Ebenfalls ist eine Verringerung der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ aufgrund eines erhöhten Verbrauchs von Anmachwasser durch die chemische Anfangsreaktion des Zements denkbar.

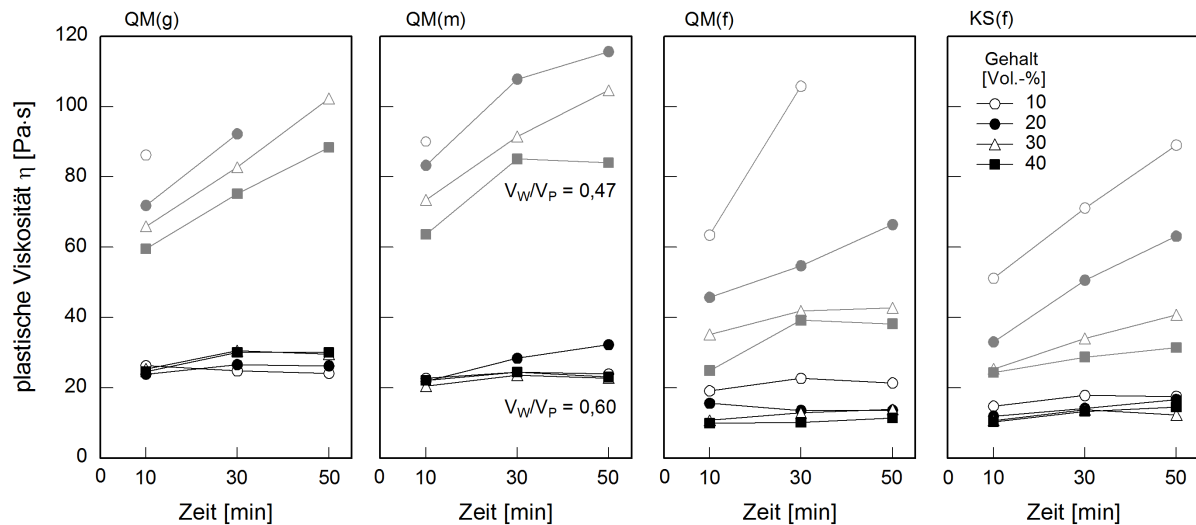


Abbildung 7.35: Zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität η von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und Zement C1 mit verschiedenen Gesteinsmehlarten und volumetrischen Gesteinsmehlgehalten für V_W/V_P von 0,47 (graue Symbole) und 0,60 (schwarze Symbole)

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die plastische Viskosität und die relative Feststoffkonzentration direkt miteinander korrelieren. Der Zusammenhang ist in Abbildung 7.36 für UHPC mit unterschiedlichen Gesteinsmehlarten und -gehalten veranschaulicht. Da sich die untersuchten UHPC sowohl in der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ , als auch in der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} unterscheiden, wurde die plastische Viskosität, analog zur Variation der Zementart, über die relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} aufgetragen. Für die gewählte Darstellung ist für den jeweiligen volumetrischen Gesteinsmehlgehalt, eine direkte Abhängigkeit zwischen der plastischen Viskosität und der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} erkennbar. Je kleiner die Differenz zwischen ϕ und ϕ_{\max} ist, desto steiler wird die Steigung der Kurve ($\phi/\phi_{\max} \rightarrow 1$). Eine Beeinflussung durch die Form der Gesteinsmehlpartikel, lässt sich nicht eindeutig feststellen.

Die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ und die Partikelgrößenverteilung, die die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} beeinflusst, sind folglich die maßgebenden Parameter für die plastische Viskosität einer UHPC Suspension. Mit dem Konzept der relativen Feststoffkonzentration lässt sich auch erklären, warum UHPC mit V_W/V_P von 0,47 so empfindlich auf Änderungen von ϕ_{\max} reagiert. In diesem Bereich wirken sich bereits kleine Veränderung der Partikelzusammen-

setzung und der daraus resultierenden relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} signifikant auf die plastische Viskosität aus.

Interessant ist, dass die Gesteismehlart keinen wesentlichen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen der plastischen Viskosität η und der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} ausübt; sich aber für die verschiedenen Gesteismehlgehalte deutliche Unterschiede in der Kurvensteigung ergeben. Die Kurve der UHPC, denen wenig Gesteismehl zugefügt wurde, verläuft wesentlich steiler, als die Kurve der UHPC, die viel Gesteismehl enthalten. Dieser Zusammenhang bestätigt die zuvor getroffene Annahme, dass es bei einem geringen Gesteismehlgehalt bzw. hohem Zementgehalt zu einem erhöhten Verbrauch von Anmachwasser durch die chemische Anfangsreaktion des Zements kommt. Übersetzt in Konzept der relativen Feststoffkonzentration bedeutet dies, dass sich die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ erhöht.

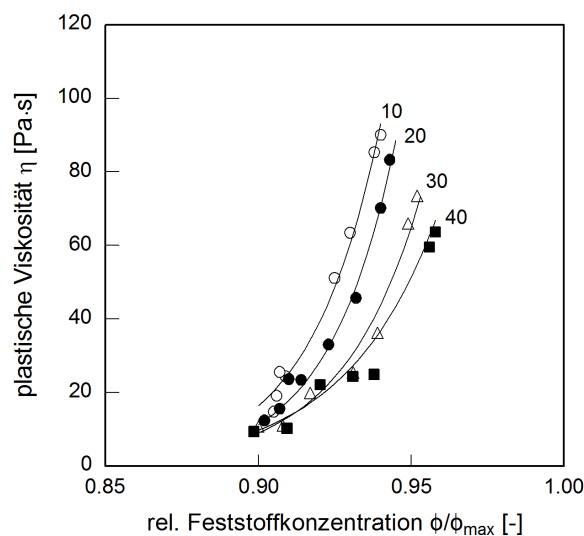


Abbildung 7.36: Plastische Viskosität η nach 10 min mit Fließmittelpolymer PCE-M1 als Funktion der relativen Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} für UHPC mit unterschiedlichen Gesteismehlarten und -gehalten (die Werte neben den Linien stehen für die volumetrischen Gesteismehlgehalte)

Zusammenfassend lässt sich bei konstantem Gesteismehlgehalt die plastische Viskosität allein über die relative Feststoffkonzentration steuern. Beim Austausch von Zement durch inertes Gesteismehl, kommt zudem der chemischen Anfangsreaktion des Zements eine erhebliche Bedeutung zu.

7.5.5.2 Statische Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ und Thixotropie A_{thix} bei konstantem Fließmaß

In den folgenden Untersuchungen sollte der Einfluss von Gesteismehlen, speziell deren Partikelgrößenverteilung auf das thixotrope Verhalten von UHPC verifiziert werden. Dies ist hier besonders gut möglich, da sich die UHPC bei der Variation der inerten Gesteismehle nur geringfügig in ihrem Fließmittelbedarf und der adsorbierten Polymermenge unterscheiden (Abbildung 7.16).

Bei dem UHPC, der das mittelfeine Quarzmehl QM(m) enthält und die geringste maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} von 0,824 aufweist, kommt es innerhalb der ersten Sekunden zu einem sehr ausgeprägten Anstieg der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ (Abbildung 7.37). Wie erwartet nimmt mit zunehmender Breite der Partikelgrößenverteilung und dem daraus resultierenden An-

stieg von ϕ_{\max} , die Steigung der Kurven bzw. die Thixotropie A_{thix} : $\text{QM}(m) > \text{QM}(g) > \text{QM}(f) > \text{KS}(f)$ ab.

Bei konstanter aktueller Feststoffkonzentration ϕ nehmen mit zunehmendem Anstieg der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} der Partikelabstand H und damit die Wasserfilmdicke um die einzelnen Partikel zu. Hierdurch verringern sich auch die Anzahl an direkten Partikelkontakten und damit die Stärke der anziehenden kolloidalen Wechselwirkungskräfte, da die anziehende van der Waals Wechselwirkung eine Funktion des Partikelabstands H darstellt. Der Aufbau einer Netzwerkstruktur zwischen Partikeln, die einen Scherwiderstand leistet, wird somit verringert. Bei dem UHPC mit Kalksteimehl kommt hinzu, dass die adsorbierte Polymermenge etwas höher als bei den übrigen UHPC war (Abbildung 7.16 (rechts)). In diesem Fall überlagern sich beide Einflussfaktoren (ϕ/ϕ_{\max} und die adsorbierte Polymermenge) gleichzeitig.

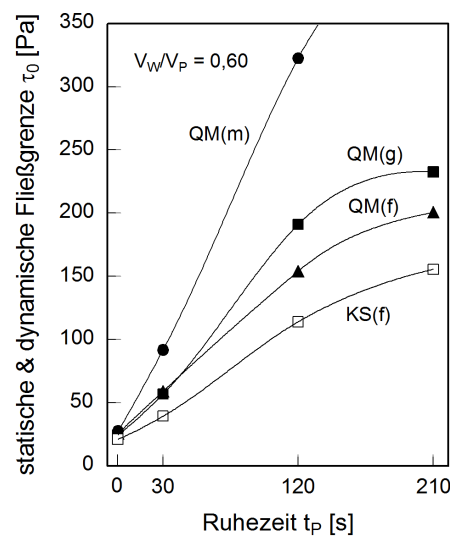


Abbildung 7.37: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1, Zement C1 und jeweils 30 Vol.-% eines inertes Zusatzstoffs in Abhängigkeit der Ruhezeit nach Strukturbruch t_p ($\phi_{\max} = 0,824$ (●), $0,828$ (■), $0,833$ (▲), $0,837$ (□))

Neben dem Einfluss der Gesteinsmehlart wurde auch der Einfluss des Gesteinsmehlgehalts auf die Thixotropie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.38 dargestellt. Bei den Gesteinsmehlen $\text{QM}(g)$, $\text{QM}(f)$ und $\text{KS}(f)$ ist mit steigendem volumetrischem Gesteinsmehlgehalt eine Abnahme der Thixotropie zu verzeichnen. Lediglich bei der Variation des Gehaltes von $\text{QM}(m)$ ist keine eindeutige Systematik erkennbar. Die Ursachen hierfür sind bisher unklar.

Mit zunehmender Feinheit des Gesteinsmehls kommt es bei den jeweiligen Gesteinsmehlgehalten zu einer Abnahme der Thixotropie A_{thix} : $\text{QM}(g) > \text{QM}(f) > \text{KS}(f)$. Wie bereits erwähnt, nimmt bei den UHPC mit $\text{QM}(g)$ und $\text{QM}(m)$ die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} mit steigendem Gesteinsmehlgehalt ab, während sie bei dem UHPC mit $\text{QM}(f)$ und $\text{KS}(f)$ geringfügig ansteigt. Eigentlich wurde daher mit steigendem Gehalt des Quarzmehls $\text{QM}(g)$ eine Zunahme der Thixotropie A_{thix} erwartet. Der hier beobachtete Abfall kann wiederum nur durch chemische Einflüsse aus der Anfangsreaktion des Zements erklärt werden. Zum einen kommt es vermutlich bei einem hohen Gesteinsmehlgehalt bzw. geringen Zementgehalt zu einem geringeren Verbrauch von Anmachwasser. Zum anderen sind bei einem hohen Gesteinsmehlgehalt im Verhältnis mehr Fließmittelpolymere auf den Gesteinsmehlpartikeln adsorbiert, die nicht durch die fortschreitende

Zementrydratation überwachsen und/oder interkaliert werden können. Der Aufbau einer Netzwerkstruktur wird so durch die größere Anzahl an Gesteinsmehlparkeln, die mit einem wirksamen Polymerfilm überzogen sind, gestört.

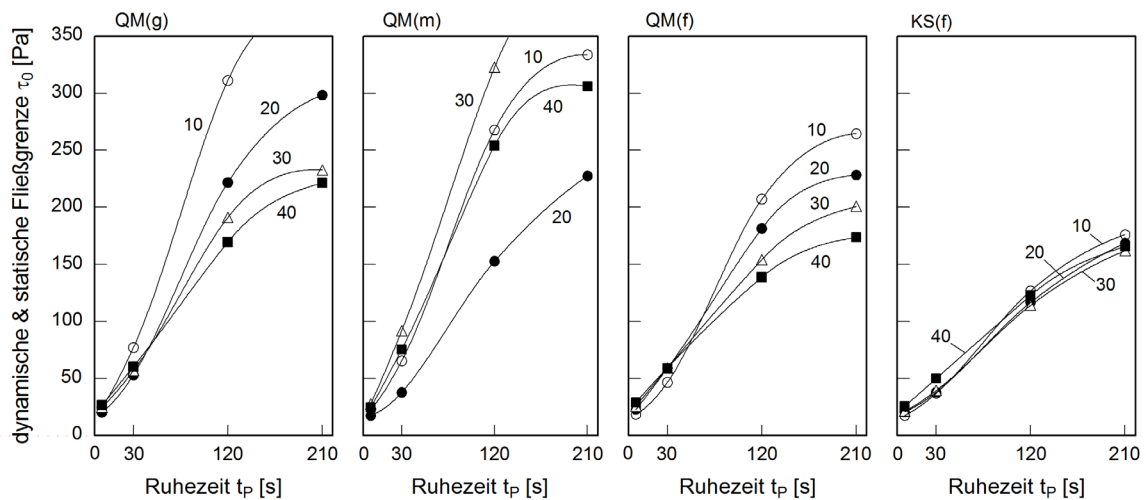


Abbildung 7.38: Dynamische und statische Fließgrenze von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1, Zement C1 und verschiedenen Zusatzstoffen in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch t_p für V_W/V_P von 0,60 (die Werte neben den Linien stehen für den volumetrischen Zusatzstoffgehalt)

7.6 Schematische Darstellung der rheologischen Eigenschaften von UHPC

Die Untersuchungen in Kapitel 7.5 zeigen, dass die Partikelkonzentration (aktuelle Feststoffkonzentration ϕ) und die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} die maßgeblichen Einflussgrößen für die rheologischen Eigenschaften von UHPC darstellen. Dazu kommt die erforderliche bzw. adsorbierte Fließmittelmenge, die wiederum mit zunehmender aktueller Feststoffkonzentration, chemischer Anfangsreaktivität des Zements und spezifischer Oberfläche des Partikelgemisches ansteigt. Die prinzipielle Wechselwirkung dieser Einflussgrößen in Bezug auf die Fließgrenze, plastische Viskosität und Thixotropie wurde in Kapitel 7.5 für die einzelnen Betonvariationen ausführlich beschrieben. Jedoch fehlt bislang der konzeptionelle Zusammenhang, der zeigt, wie sich die Veränderung einer maßgeblichen Einflussgröße auf das ganzheitliche rheologische Verhalten (plastische Viskosität und Thixotropie) von UHPC auswirkt.

In Abbildung 7.39 ist das rheologische Verhalten von HPC und UHPC (linke vert. Achse) in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration ϕ (untere hor. Achse), der Partikelpackung ϕ_{\max} (rechte vert. Achse) und der erforderlichen Polymermenge (obere hor. Achse) in einem Schema dargestellt. Weitere Ausgangsparameter sind die Molekülstruktur des eingesetzten Copolymers, die Art des Zements bzw. seine chemische Anfangsreaktion in der Induktionsperiode und der Zusatzstoffgehalt.

Betrachtet wird zunächst die Beziehung zwischen der aktuellen Feststoffkonzentration (untere hor. Achse) und der erforderlichen Polymermenge (obere hor. Achse). Da das Fließmaß konstant bleiben soll, nimmt mit steigender aktueller Feststoffkonzentration die erforderliche und adsorbierte Polymermenge im Bereich des HPC linear zu (Abbildung 7.12 (links)). Im Bereich des UHPC kommt es sogar zu einem überproportionalen Anstieg der erforderlichen und adsorbierten Polymermenge.

Im nächsten Schritt wird der Zusammenhang zwischen der aktuellen Feststoffkonzentration und der plastischen Viskosität betrachtet. Mit zunehmender Annäherung der aktuellen Feststoffkonzentration an die maximal mögliche Feststoffkonzentration ($\phi/\phi_{\max} \rightarrow 1$) steigt die plastische Viskosität des UHPC stark an, da sich die Wasserfilmdicke und der interpartikuläre Abstand zwischen den Partikeln verringern. Die Spannweite der plastischen Viskosität wird in dem Schema durch die maximal mögliche Feststoffkonzentration ϕ_{\max} (rechte vert. Achse) beeinflusst. Nimmt diese beispielweise bei einer konstanten aktuellen Feststoffkonzentration durch eine Optimierung der Partikelgrößenverteilung zu, dann verringert sich die plastische Viskosität im Rahmen der skizzierten Spannweite.

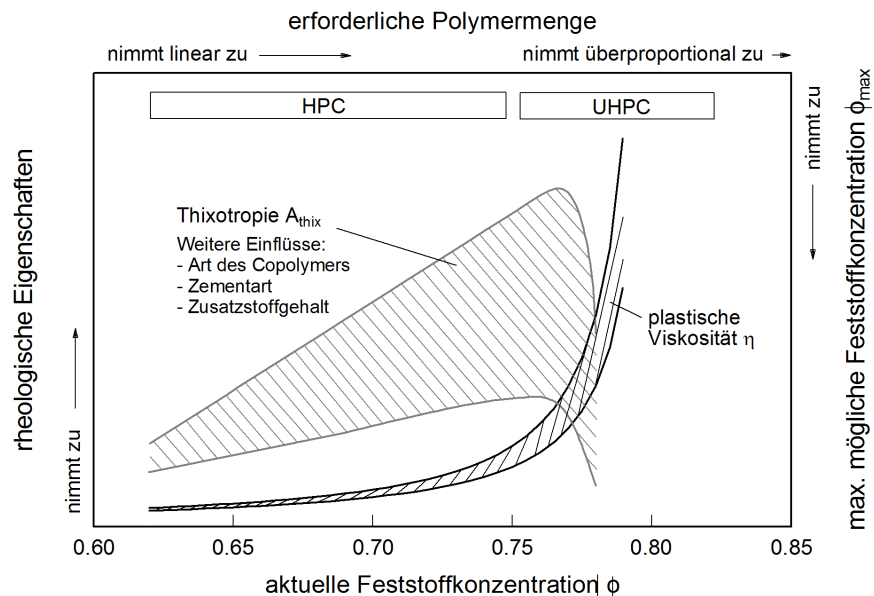


Abbildung 7.39: Schematische Darstellung der rheologischen Eigenschaften von UHPC bei konstantem Fließmaß. Die Spannweite von η wird maßgeblich von ϕ_{\max} bestimmt. Für die Spannweite von A_{thix} sind neben ϕ_{\max} die Einflussgrößen Anfangsreaktivität des Zements, Molekülstruktur der Copolymere und der Zusatzstoffgehalt verantwortlich.

Die Thixotropie stellt das komplexeste rheologische Materialverhalten von UHPC dar. Diese steigt im Bereich des HPC mit zunehmender aktueller Feststoffkonzentration linear an. Grund hierfür ist eine Verringerung des interpartikulären Abstands zwischen den Partikeln. Im Bereich des UHPC erreicht die Thixotropie ein Maximum und nimmt bei einer weiteren Erhöhung von ϕ signifikant ab. Grund für die Abnahme ist der oben beschriebene, überproportionale Anstieg der erforderlichen Polymermenge, wodurch die Polymerschichtdicke auf den Partikeln und mit ihr die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln deutlich zunehmen. Die Partikel werden hierdurch während der Ruhezeit auf Abstand gehalten. Die Spannweite ist bei der Thixotropie sehr groß. Maßgeblich wird sie durch die adsorbierte Polymermenge und die maximal mögliche Feststoffkonzentration beeinflusst. Nimmt diese zu, dann vergrößert sich bei konstanter aktueller Feststoffkonzentration ϕ die Wasserfilmdicke und mit ihr der interpartikuläre Abstand zwischen den Partikeln. Die Folge ist eine Abnahme der Thixotropie. Zudem gibt es Einflüsse aus der Art des Copolymers (Kapitel 7.5.2.3), der Zementart (Kapitel 7.5.3.2) und des Gehaltes an Zusatzstoffen (Kapitel 7.5.5.2). Die Erläuterung dieser Einflüsse ist sehr komplex. An dieser Stelle wird daher auf die angegebenen Kapitel verwiesen.

Die schematische Darstellung ermöglicht das rheologische Verhalten von UHPC zu verstehen und für die jeweilige Anwendungssituation abzustimmen.

7.7 Zusammenfassung

Ziel der experimentellen Untersuchungen war, das rheologische Verhalten von UHPC sowie die zugrunde liegenden Mechanismen sowohl qualitativ als auch quantitativ zu charakterisieren. Darauf aufbauend soll es möglich werden, die rheologischen Eigenschaften von UHPC gezielt für die jeweilige Anwendungssituation zu optimieren. Hierzu wurde sein rheologisches Verhalten mit verschiedenen Fließmittelpolymeren, aktuellen Feststoffkonzentrationen ϕ , Zementen sowie reaktiven und inerten Zusatzstoffen mithilfe der in Kapitel 5.5 beschriebenen Methoden untersucht.

Die Ermittlung der rheologischen Eigenschaften erfolgte mittels eines Rotationsrheometers, das eine Messung auch bei sehr geringen Scherraten gestattet. Zur Charakterisierung der einzelnen rheologischen Kenngrößen (Fließgrenze τ_0 , plastische Viskosität η und Thixotropie A_{thix}) und deren zeitlichen Entwicklung wurden zwei verschiedene Messzellen (Doppelringspalt- und Vane-Messzelle) eingesetzt. Parallel dazu wurden die Ionenkonzentration in der Porenlösung, der pH-Wert, die Fließmitteladsorption mit der TOC-Methode und an ausgewählten Zement-Zusatzstoff-Gemischen das Zeta-Potential durch eine elektroakustische Messeinheit erfasst. Begleitend wurde das Fließmaß mit dem Hägermannkonus bestimmt.

Die Dispergierung von Copolymeren in UHPC basiert auf einem sterischen Wirkmechanismus der PEO-Seitenketten, welcher mit steigender adsorbierter Polymermenge zunimmt. Dabei ist die Verflüssigungswirkung der Copolymere maßgeblich von deren Molekülstruktur und der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ des UHPC abhängig. Zur besseren Verständlichkeit lässt sich die aktuelle Feststoffkonzentration auch über das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P ausdrücken. Während Methacrylat-basierte Copolymere hochfeste Betone mit V_W/V_P über 0,60 sehr effektiv verflüssigen, sind diese Copolymere für UHPC mit V_W/V_P unter 0,60 ungeeignet. Hier sind Allyether-basierte Copolymere vorteilhaft, da sie den Silicastaub besser dispergieren.

Die für eine Verflüssigung erforderliche Polymermenge resultiert maßgeblich aus der Molekülstruktur und anionischen Ladungsmenge des Copolymers. Dazu kommt der Einfluss der Zementart. Mit steigendem Sulfatgehalt des Zements nimmt die erforderliche Polymermenge ab. Weitere Parameter sind die spezifische Oberfläche des UHPC-Gemisches und die Oberflächenladung der Zusatzstoffe in der Suspension. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche und mittlerer Oberflächenladung der Partikel in der Suspension steigen die erforderliche und adsorbierte Polymermenge an. So adsorbiert UHPC, dem Kalksteinmehl als Zusatzstoff zugegeben wird, im Verhältnis zu UHPC mit Quarzmehl der gleichen Feinheit, größere Mengen an Fließmittelpolymer.

Besonders bei UHPC mit sehr geringem V_W/V_P wie z. B. 0,47 verlieren Fließmittelpolymere mit hoher Adsorptionsgeschwindigkeit (Kapitel 6.4.4.2) bei einer sofortigen Zugabe mit dem Anmachwasser schnell ihre Wirkung, da ein Großteil der rasch adsorbierten Copolymere durch die chemische Anfangsreaktion des Zements überwachsen und/oder interkaliert wird. Zur Verlängerung der Verarbeitungszeit ist der Einsatz langsam adsorbierender Copolymere mit geringer anionischer Ladungsmenge und hoher Molmasse von Vorteil. Auch lässt sich die Überwachsung und/oder Interkalation durch den Einsatz von Zementen mit hohem löslichem Sulfatgehalt verringern. Eine weitere Möglichkeit ist das Fließmittelpolymer während des Mischvorgangs verzögert zuzugeben. In der Praxis ist dies aber nicht bei allen Mischanlagen möglich und führt i.d.R. zu längeren Mischzeiten.

Weiterhin konnten die wesentlichen Einflussfaktoren für die plastische Viskosität von UHPC identifiziert werden. Bei konstantem Fließmaß ist dies die Anzahl an direkten Partikelkontakten, die sich mit dem Verhältnis von aktueller Feststoffkonzentration zu maximal möglicher Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} ausdrücken lässt. Hier besteht eine direkte Korrelation zwischen der plastischen Viskosität η und der in Kapitel 6 beschriebenen Stabilisationszeit t_s . Mit zunehmendem aktueller Feststoffkonzentration steigt die plastische Viskosität überproportional an und kann bis zu 114 Pa·s betragen. Zudem ist die chemische Anfangsreaktion des Zements zu berücksichtigen. Mit kleiner werdender Partikelgröße kommt es vermutlich zu einer zunehmenden Reaktivität (Veränderung der Oberflächengestalt) der Zementpartikel und zu einem erhöhten Verbrauch von Anmachwasser, der mit einer Veränderung der Packungsmechanismen verbunden ist. Ein Einfluss der Partikelform z. B. von Zusatzstoffen ließ sich nicht eindeutig verifizieren.

Die zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität wird durch Agglomerationsvorgänge geprägt. Diese verringern sich mit steigender Belegung der Partikeloberflächen mit Polymer und abnehmendem Zementgehalt. Besonders bei hoher aktueller Feststoffkonzentration lassen Partikelagglomerationen und eine daraus resultierende Abnahme der maximal möglichen Feststoffkonzentration die plastische Viskosität mit der Zeit signifikant ansteigen.

Das thixotrope Verhalten von UHPC ist im Wesentlichen eine Funktion der adsorbierten Fließmittelpolymermenge, der Anzahl direkter Partikelkontakte, die sich mit abnehmender relativer Feststoffkonzentration verringern, und der chemischen Anfangsreaktion des Zements.

Bei konstantem Fließmaß weist UHPC bei sehr hoher aktueller Feststoffkonzentration eine geringe Thixotropie auf. Mit abnehmender aktueller Feststoffkonzentration nimmt die Thixotropie zu, da ebenfalls die erforderliche Polymermenge und damit die Stärke der abstoßenden Wechselwirkungen sinken. Bei einer aktuellen Feststoffkonzentration ϕ von rd. 0,77 wird bei den untersuchten UHPC das Maximum der Thixotropie erreicht. Eine weitere Abnahme der aktuellen Feststoffkonzentration führt wiederum zu einer Verringerung der Thixotropie, da der interpartikuläre Abstand zwischen den Partikeln und damit die Anzahl direkter Partikelkontakte abnimmt. Weiterhin belegen die Untersuchungen, dass UHPC mit Zementen, die einen geringen Sulfatgehalt und eine daraus resultierende hohe erforderliche Polymermenge aufweisen, eine geringere Thixotropie besitzen als UHPC, denen Zemente mit hohem Sulfatgehalt zugegeben werden. Auch beeinflusst der Zusatzstoffgehalt und die Feinheit der Zusatzstoffe die Thixotropie. So nimmt die Thixotropie bei einem Austausch von Zement durch inertes Quarz- oder Kalksteinmehl ab.

8 Schlussfolgerungen für die Anwendung von UHPC in der Praxis

8.1 Allgemeines

Bislang waren die Gründe für die aufwendige Herstellung von UHPC sowie sein rheologisches Verhalten nahezu unbekannt. Eine Vorhersage auf Grundlage der Zusammensetzung und Art der Ausgangsstoffe war nur sehr eingeschränkt möglich. Ziel der vorliegenden Arbeit war, die für die rheologischen Eigenschaften maßgebenden Mechanismen zu charakterisieren, um die erforderliche Mischzeit und die rheologischen Eigenschaften anhand objektiver Kennwerte planbar zu machen. Aus dem Verständnis der Mechanismen ergibt sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, um das rheologische Verhalten von UHPC für die jeweilige Anwendungssituation abzustimmen. Diese werden im Folgenden zusammenfassend noch einmal dargestellt. Dabei wird von einer konstanten Fließfähigkeit ausgegangen. Besonders bei den Fließmitteln ist für den Planer die genaue Kenntnis der Eigenschaften nicht immer möglich. Daher ist nicht auszuschließen, dass unter Umständen abweichende rheologische Eigenschaften auftreten können. Eine mögliche Vorgehensweise beim Entwurf von UHPC ist in Abbildung 8.1 gezeigt.

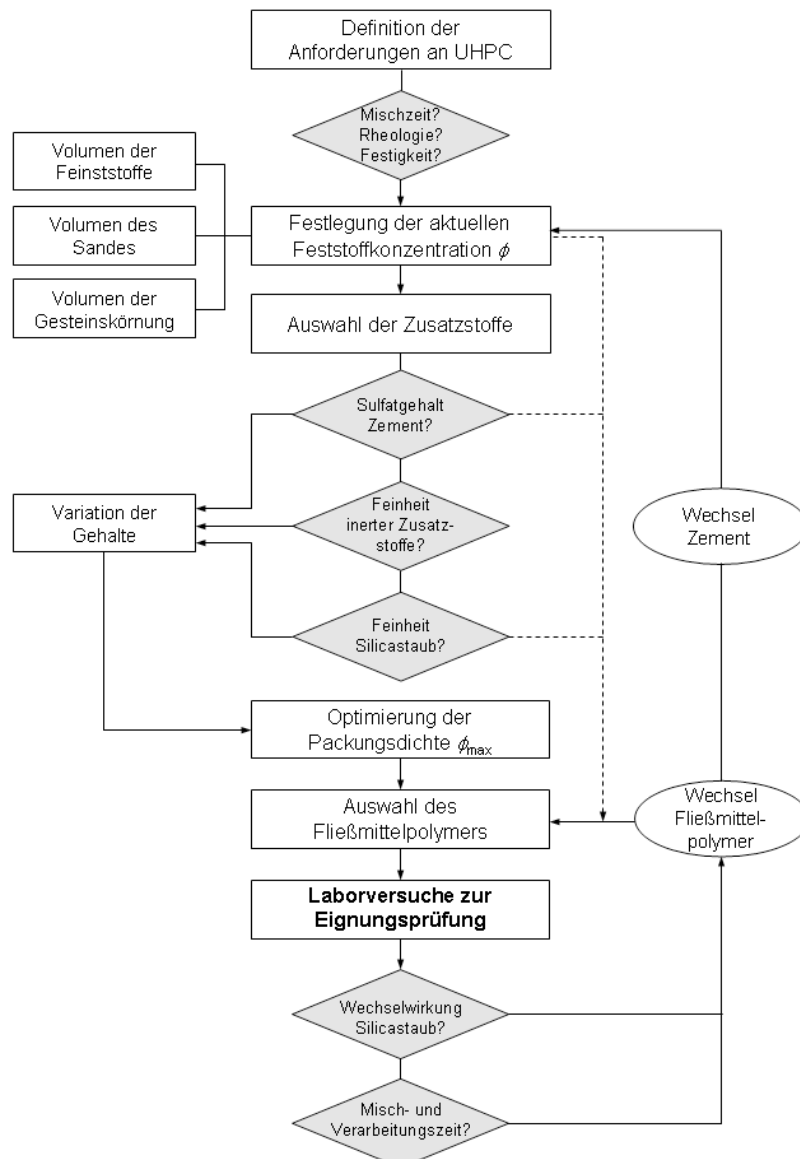


Abbildung 8.1: Empfohlene Vorgehensweise beim Entwurf von UHPC

8.2 Hinweise für den Entwurf von UHPC

8.2.1 Verkürzung der erforderlichen Mischzeit (Stabilisationszeit)

Erhöhung der Mischgeschwindigkeit (Kap. 6.4.2):

Durch eine Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs steigt die kinetische Energie der Partikel im Quadrat. Zum einen werden Wasser und Fließmittelpolymere schneller im Partikelgemisch verteilt. Fließmittelpolymere können so rascher auf den Partikeloberflächen adsorbieren. Zum anderen werden Partikelagglomerate während des Mischens durch die höhere Verdichtungsenergie stärker komprimiert (erzwungene Partikelbewegung). Wasser wird rascher aus den Hohlräumen freigesetzt, das zur Bildung eines Wasserfilms um die Partikel beiträgt. Die Partikel werden beweglicher. Die maximal mögliche Packungsdichte des UHPC (Stabilisationszeit t_S) wird so schneller erreicht.

Verringerung der aktuellen Feststoffkonzentration (Kap. 6.4.3.1):

Die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ ist bei UHPC mit über 0,75 sehr hoch. Sie ist dimensionslos und beschreibt den volumetrischen Anteil der Feststoffe im Beton. Entsprechend der Beziehung $\phi = (V_P + V_{Sand}) / (V_P + V_{Sand} + V_W)$ kann sie aus der Betonzusammensetzung abgeleitet werden. Durch Reduzierung von ϕ tritt folgendes ein: Die Wasserfilmdicke um die Partikel nimmt zu, sie werden nicht so dicht gepackt, wodurch die Anzahl direkter Partikelkontakte abnimmt. So wird es für die Partikel leichter sich während des Mischens in der Suspension frei zu bewegen. Dementsprechend werden Hohlräume zwischen den Partikeln während des Mischens schneller mit Wasser und Fließmittelpolymer gefüllt. Fließmittelpolymere können so rascher auf den Partikeloberflächen adsorbieren. Eine schnellere Verflüssigung des UHPC ist die Folge. Da eine Verringerung von ϕ , auch mit einem Rückgang der Druckfestigkeit einhergeht, ist ihre Variation jedoch nur in begrenztem Ausmaß möglich.

Erhöhung der Packungsdichte (Kap. 6.4.3.2):

Die Packungsdichte von UHPC wird durch seine Partikelgrößenverteilung bestimmt. Eine polydisperse Verteilung mit möglichst breiter Partikelgrößenverteilung packt enger, als eine monodisperse Probe. Eine möglichst breite Partikelgrößenverteilung lässt sich z. B. durch eine Erhöhung des Silicastaubgehalts erreichen. Mit zunehmender Packungsdichte, verringert sich der Hohlraumgehalt der Mischung. Das aus den Hohlräumen freigesetzte Wasser trägt zur Bildung eines Wasserfilms um die einzelnen Partikel bei. Infolgedessen steht bei Mischungen mit breiter Partikelgrößenverteilung im Verhältnis mehr freies Wasser während des Mischens zu Verfügung, wodurch die Partikel beweglicher sind und schneller ihre maximal mögliche Packung, d. h. den Zeitpunkt der Stabilisation t_S erreichen. Bei UHPC macht sich eine Erhöhung der Packungsdichte aufgrund des technologisch bedingten, sehr geringen Anmachwassergehalts besonders bemerkbar. Da mit der Optimierung der Packungsdichte i. d. R. auch eine Verbesserung der Festbetoneigenschaften einhergeht [Low12], ist sie eines der wirkungsvollsten Mittel zur Verringerung der Mischzeit von UHPC.

Verwendung von Fließmittelpolymeren mit geringer Molmasse (Kap. 6.4.4):

Allen untersuchten PCE liegt ein adsorptiver Wirkmechanismus zugrunde. Die Verflüssigung von UHPC während des Mischens ist somit auch von der Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelpolymere auf den Partikeloberflächen abhängig. Der Transport der Fließmittelpolymere zu den Partikeloberflächen wird maßgeblich durch deren Lösungsgeschwindigkeit und Molekülgröße in

der Porenlösung gesteuert. Polymere mit kurzer Hauptkette (< 7 nm) und geringer Molmasse (< 20.000 g/mol) besitzen einen kleinen hydrodynamischen Radius, woraus ein schneller Transport zu den Partikeloberflächen und eine kürzere Mischzeit resultiert.

8.2.2 Verlängerung der Verarbeitungszeit

Verwendung von Fließmittelpolymeren mit hoher Molmasse oder verzögerte Zugabe des Fließmittels (Kap. 6.4.4.2, 7.3 und 7.4.2.1):

Aufgrund des geringen Anmachwassergehalts und der hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung von UHPC ist die chemische Anfangsreaktion des Zements sehr ausgeprägt. Dementsprechend sind bei sofortiger Zugabe des Fließmittels mit dem Anmachwasser hochmolekulare Polymere mit geringer Ladungsmenge von Vorteil, da diese aufgrund der langsamen Adsorptionsgeschwindigkeit erst dann adsorbieren, wenn ein Großteil der chemischen Anfangsreaktion des Zements bereits abgeschlossen ist. Eine Überwachsung und/oder Interkalation durch erste Hydratationsprodukte wird so reduziert. Bei der Verwendung sehr feiner Silicastaube mit N_2 -BET-Oberflächen von über 20 m²/g sind bei V_W/V_P unter $0,60$ Allyl-ether-basierte Copolymere vorteilhaft, da sie den Silicastaub besser dispergieren als Methacrylat-basierte Copolymere. Um einer Interkalation vorzubeugen, sollte die Zugabe der Fließmittelpolymere wenn möglich verzögert (rd. 2 min nach der Wasserzugabe) erfolgen. Ebenfalls kann eine Kombination aus Methacrylat- und Allyl-ether-basierten Fließmittelmolekülen sinnvoll sein.

Einsatz von Zementen mit hohem Sulfatgehalt (Kap. 7.3):

Bei den untersuchten Zementen nahm die Intensität der chemischen Anfangsreaktion in der Induktionsperiode mit zunehmendem Sulfatgehalt in der Porenlösung ab. Dementsprechend verlängerte sich die Wirkungsdauer des jeweiligen Fließmittelpolymers (bei sofortiger Zugabe mit dem Anmachwasser) mit zunehmendem Sulfatgehalt des Zements.

8.2.3 Verringerung der plastischen Viskosität

Verringerung der aktuellen Feststoffkonzentration (Kap. 7.5.2.2 und 7.5.3.1):

Die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ ist bei UHPC sehr hoch, was eine ausgesprochen hohe plastische Viskosität von über 100 Pa·s zur Folge haben kann. Da die plastische Viskosität und die Stabilisationszeit t_S direkt miteinander korrelieren, gelten zur Verringerung der plastischen Viskosität die gleichen Zusammenhänge wie in Kapitel 8.2.1.

Erhöhung der Packungsdichte (Kap. 7.5.3.1, 7.5.4.1 und 7.5.5.1):

Da die plastische Viskosität und die Stabilisationszeit direkt miteinander korrelieren, gelten zur Verringerung der plastischen Viskosität die gleichen Zusammenhänge wie in Kapitel 8.2.1.

Austausch von Zement durch inerte Gesteinsmehle (Kap. 7.5.5.1):

Bei gleichbleibender Packungsdichte, verringert der Austausch von Zement durch inerte Gesteinsmehle die plastische Viskosität von UHPC. Grund hierfür ist, dass mit zunehmendem Austausch von Zement durch inerte Gesteinsmehle der Verbrauch von Anmachwasser durch die chemische Anfangsreaktion des Zements abnimmt. Mit anderen Worten: Der frei verfügbare Wassergehalt, ist bei UHPC mit wenig Zement größer, als bei UHPC mit viel Zement.

8.2.4 Verringerung der Fließgrenze und Thixotropie

Die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_0 (Thixotropie) kann sich positiv oder negativ auf das rheologische Verhalten von UHPC auswirken. Eine hohe Thixotropie verhindert z. B.

nach dem Einbau das Absinken von Fasern oder grober Gesteinskörnung in der UHPC Matrix. Demgegenüber kann ein ausgeprägtes thixotropes Verhalten in Verbindung mit der hohen plastischen Viskosität (sehr geringe Schergeschwindigkeit) den Fließvorgang und die Entlüftung des Frischbetons behindern. Da die Thixotropie von UHPC aufgrund der hohen aktuellen Feststoffkonzentration, gegenüber herkömmlichen Hochleistungsbetonen ohnehin deutlich erhöht ist, werden im folgenden Maßnahmen zur Verringerung der Fließgrenze und der Thixotropie vorgeschlagen. Durch Umkehr der Maßnahmen lassen sich die Fließgrenze und die Thixotropie erhöhen, was z. B. beim Einbau von ultrahochfesten Straßenbetonen mit Betonfertigern sinnvoll ist.

Erhöhung des Fließmittelgehalts (Kap. 7.5.2.3 und 7.5.3.2):

Durch die Erhöhung des Fließmittelgehalts nimmt die Polymerschichtdicke auf den einzelnen Partikeln zu. Dementsprechend steigt die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln, wodurch der Aufbau eines Partikelnetzwerks erschwert wird. Die Folge ist eine Abnahme der Fließgrenze und Thixotropie.

Erhöhung der Packungsdichte (Kap. 7.5.5.2):

Eine Steigerung der Packungsdichte führt zu einer Zunahme der Wasserfilmdicke um die einzelnen Partikel. Hierdurch reduziert sich die Anzahl direkter Partikelkontakte oder die Anzahl an Partikelwechselwirkungen. Der Aufbau eines Partikelnetzwerks wird folglich vermindert. Nach Möglichkeit ist die maximal mögliche Packungsdichte durch Variation von Zusatzstoffart und -gehalt zu erhöhen.

Verwendung von Fließmittelpolymeren mit hoher Molmasse (Kap. 7.5.2.3):

Zur Verringerung der Fließgrenze und Thixotropie haben sich Fließmittelpolymere mit hohem Adsorptionsgrad als effektiv erwiesen. Die Angabe einzelner Kenngrößen ist schwierig, da der Adsorptionsgrad und die daraus resultierende sterische Stabilisierung von der Molekülstruktur, d. h. der anionischen Ladungsmenge, der Hautkettenlänge, der Seitenkettenlänge und der Adsorptionskonformation abhängig ist. Als Richtwert tritt eine Verringerung mit zunehmender Molmasse des Fließmittelpolymers ein.

Einsatz von Zementen mit geringem Sulfatgehalt (Kap. 7.5.3.2):

Zemente mit hoher chemischer Anfangsreaktivität, d. h. geringem Sulfatgehalt, haben einen hohen Fließmittelbedarf. Hierdurch steigen die Oberflächenbelegung der einzelnen Partikel mit Fließmittelpolymer und die sterisch abstoßende Wechselwirkungsenergie. Die Anziehung zwischen den Partikeln wird verringert. Bei UHPC trifft dies jedoch aufgrund der einsetzenden Hydratation nur direkt nach dem Anmischen zu. In diesem Fall ist zu bedenken, dass sich die hohe chemische Anfangsreaktivität des Zements negativ auf die Verarbeitungszeit auswirkt (vgl. Kap. 8.2.2).

Erhöhung des Zusatzstoffgehalts (Kap. 7.5.5.2):

Dies stellt die effektivste Maßnahme dar, um die Thixotropie zu senken. Bei einem hohen Zusatzstoffgehalt sind im Verhältnis mehr Fließmittelpolymere auf den inerten Zusatzstoffpartikeln adsorbiert, die nicht durch die fortschreitende Zementreaktion überwachsen und/oder interkaliert werden können. Der Aufbau eines Partikelnetzwerks wird so durch die größere Anzahl an Zusatzstoffpartikeln, die mit einem wirksamen Polymerfilm überzogen sind, gestört.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Ultrahochfester Beton (UHPC) weist aufgrund eines sehr niedrigen w/z -Werts und durch eine optimierte Packungsdichte der Feinststoffe gegenüber Normalbeton ein extrem dichtes, nahezu kapillarporenfrees Gefüge auf. Er ist bis zu 10-mal fester als üblicher Beton und erreicht eine hohe Druckfestigkeit von bis zu 250 N/mm² und mit Stahlfasern eine Biegezugfestigkeit bis zu 40 N/mm². Dadurch lassen sich Konstruktionen mit UHPC bei gleicher Tragfähigkeit leichter und filigraner gestalten, wodurch auch neue Konstruktionsweisen erschlossen werden. Das dichte Gefüge macht UHPC zudem außerordentlich dauerhaft, was weitere neue Einsatzgebiete ermöglicht. Allerdings führt der aus rheologischer Sicht ungünstige, extrem niedrige w/z -Wert und der daraus resultierende sehr hohe erforderliche Fließmittelbedarf dazu, dass sich der Beton nur unter erschwerten Bedingungen herstellen, verarbeiten und entlüften lässt. Entsprechend war das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag zum Verständnis der Mechanismen beim Mischen und Verarbeiten von UHPC zu leisten, um die Mischzeit als auch die rheologischen Eigenschaften anhand der Betonrezeptur planbar zu machen.

Im Rahmen der Arbeit wurden herstelltechnische und betontechnologische Einflüsse auf die Mischzeit und die rheologischen Eigenschaften von UHPC untersucht. Um die erforderliche Mischzeit der einzelnen Betone miteinander objektiv vergleichen zu können, wurde ein Verfahren weiterentwickelt, mit dem sich eine sogenannte Stabilisationszeit t_S anhand der aufgezeichneten Leistungskurve des Mischwerkzeugs (Mischleistung) berechnen lässt. Die Stabilisationszeit ist als die Mischzeit definiert, bei der zum frühest möglichen Zeitpunkt optimale Betoneigenschaften erreicht werden.

Die Ermittlung der rheologischen Kenngrößen (Fließgrenze τ_0 , plastische Viskosität η und Thixotropie A_{thix}) erfolgte mittels eines Rotationsrheometers, das eine Messung auch bei sehr geringen Schergeschwindigkeiten, wie sie beim Fließen von UHPC auftreten, gestattet. Parallel wurde die Fließmitteladsorption mit der TOC-Methode erfasst.

Darauf aufbauend ließ sich der Einfluss verschiedener Parameter auf die Mischzeit und die rheologischen Eigenschaften von UHPC herausarbeiten. Hierbei handelte es sich um das volumetrische Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P , hier ausgedrückt durch die aktuelle Feststoffkonzentration ϕ , die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Zements, der Partikelgrößenverteilung oder der maximal möglichen Feststoffkonzentration bei dichtester Packung der Feststoffe ϕ_{max} , hier variiert durch Art und Gehalt der eingesetzten Zusatzstoffe sowie die Art und den Gehalt des Fließmittelpolymers.

Die wesentlichen Ergebnisse zur erforderlichen Mischzeit (Stabilisationszeit t_S) von UHPC, die in Kapitel 6 ausführlich dargestellt sind, werden in folgenden Stichpunkten zusammengefasst:

- Der technologisch bedingte Anmachwassergehalt von UHPC ist zu gering, um die einzelnen Partikel im Wasser zu dispergieren. Um das Partikelgemisch trotzdem zu verflüssigen, müssen die im Partikelgemisch vorhandenen Zwischenräume während des Mischens durch Platzwechsellvorgänge der Partikel (Partikelbewegungen) minimiert werden.
- Die Mischleistungskurve von UHPC zeigt ein Verhalten, das sich nach der Wasser- und Fließmittelzugabe (Zeitpunkt t_0) zunächst in einen weitgehend linear ansteigenden Bereich bis zum Erreichen der maximalen Mischleistung P_{max} (Zeitpunkt t_{max}) und in einen anschließend

exponentiell abnehmenden Bereich bis zum Erreichen der Stabilisation bei P_∞ (Zeitpunkt t_S) gliedert. Anhand dieses Verhaltens und der Entwicklung der rheologischen Eigenschaften wurde der Mischprozess in fünf Mischphasen (I - V) eingeteilt:

- *Entstehung von Flüssigkeitsbrücken (I)*: Während der Wasser- und Fließmittelzugabe steigt Mischleistung signifikant an. Durch die noch sehr ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilung bilden sich schnell Flüssigkeitsbrücken zwischen den feinen Partikeln. Erste Agglomerate entstehen.
- *Agglomeratwachstum und -verdichtung (II)*: Einzelne Agglomerate werden durch das Mischwerkzeug zerstört, andere zunehmend verdichtet. Durch die Verdichtung wird Wasser aus einzelnen Agglomeraten freigesetzt. Einzelne Agglomerate schließen sich durch Flüssigkeitsbrücken zu größeren Agglomeraten zusammen. Der Adsorptionsgrad der Fließmittelpolymere nimmt während dieser Mischphase signifikant, auf rd. 83 % des maximalen Adsorptionsgrads zu. Durch die Adsorption werden die feinen Partikel sterisch getrennt. Beides führt dazu, dass mit zunehmender Mischzeit Hohlräume zwischen den in Agglomeraten eingeschlossenen Partikeln für kleinere Partikel zugänglich werden. Der Hohlraumgehalt der Agglomerate wird so kontinuierlich verringert. Durch die Umverteilung des Wassers nimmt die Wasserfilmdicke um die einzelnen Partikel und um die noch vorhandenen Agglomerate zu. Am Ende der zweiten Mischphase erreicht die Mischleistungskurve ihr Maximum P_{\max} .
- *Agglomeratzusammenschluss und Verflüssigung (III)*: Nach dem Erreichen des Maximums nimmt die Mischleistungskurve exponentiell ab. Die Mischung wird jetzt fließfähig. Die Partikel können sich besser in der Mischung bewegen, was wiederum zu einer Umverteilung des Wassers und zu einer Abnahme des Hohlraumgehalts führt. Der interpartikuläre Zwischenraum ist am Ende der Mischphase III fast vollständig mit Wasser gefüllt.
- *Agglomeratauflösung (IV) und Dispersion (V)*: Durch weiteres Mischen werden das Wasser und die Partikel gleichmäßiger in der Mischung verteilt. Die Mischleistungskurve sinkt exponentiell und nähert sich der Asymptote bei P_∞ . Die maximale Feststoffkonzentration ϕ_{\max} ist erreicht. Optimale Betoneigenschaften liegen vor.

Im Rahmen einer Parameterstudie konnten die für die benötigte Mischzeit wesentlichen herstelltechnischen und betontechnologischen Einflussfaktoren verifiziert und in einem Modell beschrieben werden:

- Eine Erhöhung der Geschwindigkeiten des Mischwerkzeugs und eine damit einhergehende Erhöhung der Partikelbewegung sowie Wasser- und Fließmittelverteilung verkürzt insbesondere die Mischphase II (t_0 bis t_{\max}). Sie ist damit für die Stabilisationszeit t_S des UHPC von entscheidender Bedeutung.
- Aus betontechnologischer Sicht ist die Mischzeit von UHPC in erster Linie eine Funktion des zugegebenen Wassergehalts im Verhältnis zum Hohlraumgehalt des Partikelgemisches bzw. der Wasserfilmdicke um die Partikel. Im Modell konnte dies über das Verhältnis der aktuellen Feststoffkonzentration eines Betons ϕ zur maximal möglichen Feststoffkonzentration bei maximaler Packung des Feststoffgemisches ϕ_{\max} dargestellt werden. Das Verhältnis wird auch als relative Feststoffkonzentration ϕ/ϕ_{\max} bezeichnet. Mit zunehmendem Verhältnis von ϕ/ϕ_{\max} ist ein rationaler Anstieg der Stabilisationszeit t_S festzustellen. Beeindruckend ist, dass die Korre-

lation zwischen t_S und ϕ/ϕ_{\max} für alle untersuchten Mischungsvariationen gültig war. Ein Einfluss der Partikelform oder des Fließmittelgehalts konnte nicht beobachtet werden.

- Weiterhin ist t_S von der Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelpolymere während des Mischens abhängig. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird von dem Transportprozess der Fließmittelpolymere bei der Flüssigkeitsverteilung und der Kinetik des Anlagerungsprozesses auf den Partikeloberflächen kontrolliert. Für die Mischzeit ist vorwiegend der Transportprozess von Bedeutung. Dieser ist wiederum von der Molekül- und Lösungsstruktur des jeweiligen Copolymers in der Porenlösung abhängig. Mit abnehmender Hauptkettenlänge oder hydrodynamischem Radius R_h , nimmt dessen Lösungsgeschwindigkeit zu. Eine schnellere Adsorption ist die Folge.
- Der Transport der Fließmittelpolymere zu den Partikeloberflächen wird mit zunehmender Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs und abnehmender aktueller Feststoffkonzentration beschleunigt. Auch wird er von der Feinheit der Partikel beeinflusst. Je breiter die Partikelgrößenverteilung ist, desto schneller adsorbieren die Fließmittelpolymere. So ist bei Stoffen mit gleicher Partikelgrößenverteilung auch etwa die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich. Mit zunehmender Breite der Partikelgrößenverteilung werden interpartikuläre Zwischenräume verkleinert. Die Transportwege sind kürzer, was zu einer schnelleren Adsorption der Fließmittelpolymere führt.
- Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelpolymere wird im Modell über ihren hydrodynamischen Radius berücksichtigt.
- Auf Grundlage des Modells lässt sich die Mischzeit von fließfähigen Hochleistungsbetonen in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs, der Betonzusammensetzung und der Größe des eingesetzten Fließmittelpolymers prognostiziert. Eine Verkürzung der Mischzeit ist danach durch folgende Maßnahmen möglich:
 - Erhöhung der Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs
 - Erhöhung des Wassergehalts bzw. Verringerung der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ
 - Steigerung der maximal möglichen Feststoffkonzentration ϕ_{\max} durch Optimierung der Partikelgrößenverteilung (z. B. Austausch von Zement durch feineres Gesteinsmehl oder Silicastaub)
 - Verwendung niedermolekularer Fließmittelpolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge und kleinem hydrodynamischem Radius

Wesentliche Ergebnisse zur Dispergierwirkung und Adsorption von Fließmittelpolymeren sowie zum rheologischen Verhalten von UHPC sind (vgl. Kapitel 7):

- Die Dispergierwirkung der Fließmittelpolymere ist maßgeblich von deren Molekülstruktur und der aktuellen Feststoffkonzentration ϕ des UHPC abhängig.
- Während Methacrylat-basierte Fließmittelpolymere, HPC mit einer aktuellen Feststoffkonzentration ϕ unter 0,76 sehr effektiv verflüssigen, sind diese Fließmittelpolymere für UHPC mit ϕ über 0,76 ungeeignet. Grund ist eine unzureichende Adsorption der Fließmittelpolymere auf den mikrofeinen Silicastaubpartikeln. Hier sind Allyether-basierte Copolymere vorteilhaft, da sie den Silicastaub besser dispergieren.
- Im UHPC-Gemisch sind anionische Fließmittelpolymere in der Lage, auf allen Partikeloberflächen (Zement, Quarz- oder Kalksteinmehl und Silicastaub) zu adsorbieren.

- Die für eine Verflüssigung erforderliche Polymermenge resultiert maßgeblich aus der Molekülstruktur und der anionischen Ladungsmenge des Fließmittelpolymers sowie der chemischen Anfangsreaktivität des Zements in der Induktionsperiode. Weitere Parameter sind die spezifische Oberfläche des UHPC-Gemisches und die Oberflächenladung der Zusatzstoffe. Mit abnehmender Molekülgröße des Fließmittelpolymers sowie zunehmender chemischer Anfangsreaktivität des Zements, spezifischer Oberfläche des Partikelgemisches und mittlerer Oberflächenladung der Partikel in der Suspension steigen die erforderliche und adsorbierte Polymermenge an.
- Fließmittelpolymere mit hoher Adsorptionsgeschwindigkeit verlieren bei UHPC schnell ihre Wirkung, wenn sie sofort mit dem Anmachwasser zugegeben werden. Grund ist, dass ein Großteil der rasch adsorbierten Fließmittelpolymere während der chemischen Anfangsreaktion des Zements von ersten Ettringitkristallen überwachsen und/oder in frisch gebildete Calciumaluminathydratschichten chemisch eingebaut werden können.
- Wird eine lange Verarbeitbarkeit angestrebt, dann ist der Einsatz von Fließmittelpolymeren mit geringer Adsorptionsgeschwindigkeit (s. oben) empfehlenswert. Auch lässt sich die Überwachsung und/oder Interkalation durch den Einsatz von Zementen mit hohem Sulfatgehalt verringern. Eine weitere Möglichkeit ist das Fließmittelpolymer während des Mischvorgangs verzögert zu zugeben. Dies ist jedoch in der Praxis nicht bei allen Mischanlagen möglich und führt i.d.R. zu längeren Mischzeiten.
- Die plastische Viskosität η von UHPC wird wie die Stabilisationszeit t_S fast ausschließlich durch die bei Scherbeanspruchung zwischen den Partikeln entstehende Reibung beeinflusst. Mit zunehmender Annäherung der aktuellen Feststoffkonzentration an die maximal mögliche Feststoffkonzentration ($\phi/\phi_{\max} \rightarrow 1$) steigt die plastische Viskosität überproportionaler an. Zudem ist die chemische Anfangsreaktion des Zements zu berücksichtigen. Mit steigendem Zementgehalt und zunehmender Feinheit des Zements kommt es vermutlich zu einer ausgeprägteren Reaktivität der Zementpartikel (Veränderung der Oberflächengestalt) und zu einem erhöhten Verbrauch von Anmachwasser, der mit einer Veränderung der Packungsmechanismen verbunden ist (Anstieg von η). Ein Einfluss der Partikelform z. B. von Zusatzstoffen, lässt sich nicht verifizieren.
- Bei UHPC besteht eine Korrelation zwischen dem Fließmaß und der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} . Die dynamische Fließgrenze nimmt mit zunehmender adsorbierter Polymermenge und Ausdehnung der Polymerschicht in die Porenlösung ab.
- UHPC ist ein thixotroper ($A_{\text{thix}} \geq 0,25 \leq 0,50$) bis hoch thixotroper ($A_{\text{thix}} \geq 0,50$) Werkstoff. Unter Thixotropie wird im vorliegenden Fall die erste Ableitung der statischen Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ über die Zeit verstanden.
- Das thixotrope Verhalten von UHPC, das seine Entlüftung und Sedimentationsstabilität beeinflusst, ist wie seine Fließgrenze eine Funktion der adsorbierten Polymermenge, der Anzahl direkter Partikelkontakte bzw. des Partikelabstands H (ϕ/ϕ_{\max}) und der chemischen Anfangsreaktion des Zements. Je nach erforderlicher Polymermenge, aktueller Feststoffkonzentration, relativer Feststoffkonzentration und Zementgehalt tritt ein unterschiedliches thixotropes Verhalten auf. Tendenziell verringern sich die Fließgrenze und die Thixotropie mit zunehmendem Fließmittelgehalt, zunehmendem Zusatzstoffgehalt, abnehmender relativer Feststoffkonzentration und abnehmendem Zementgehalt.

9.2 Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurden die herstelltechnisch und betontechnologisch bedingten Auswirkungen auf die Mischzeit und die rheologischen Eigenschaften von UHPC untersucht. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf reine Scherbelastungszustände, wie sie bei Misch-, Fließ- und Verdichtungsvorgängen auftreten. Es hat sich gezeigt, dass die chemische Anfangsreaktion des Zements einen wesentlichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von UHPC mit w/z -Werten unter 0,25 ausübt. Die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Polymeren und der chemischen Anfangsreaktion des Zements wurde im Rahmen der Arbeit indirekt betrachtet. Zur Charakterisierung der Mechanismen und zur Abschätzung der Intensität einer möglichen Überwachung und/oder Interkalation von Fließmittelpolymer in wasserarmen Systemen besteht weiterer Forschungsbedarf. Zur Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit wäre der Einsatz von Rasterkraftmikroskopie (AFM) denkbar. Auch sind im Hinblick auf eine Vorhersage der plastischen Viskosität das Ausmaß der chemischen Anfangsreaktion des Zements und ein damit verbundener Verbrauch von Anmachwasser zu klären.

Anhand der rheologischen Eigenschaften wurden Rückschlüsse auf das Fließ- und Entlüftungsverhalten von UHPC abgeleitet. Es sollte allerdings noch die Frage geklärt werden: Wie wirken sich die rheologischen Eigenschaften auf das tatsächliche Fließ- und Entlüftungsverhalten von UHPC im Bauteil aus? Dazu müssen die bisherigen Erkenntnisse über praxisgeeignete Prüfverfahren mit den verschiedenen Anwendungen verknüpft werden.

Die Verknüpfung kann mit Hilfe von Modellschalungen erfolgen. Diese sollten die wesentlichen Merkmale verschiedener Bauteilarten und -geometrien simulieren. Die Modellschalungen sollten auf Basis der vorliegenden Untersuchungen mit einer größeren Bandbreite von UHPC-Rezepturen mit unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften gefüllt und das Fließ- und Entlüftungsverhalten (Fließgeschwindigkeit, homogene Verfüllung schwieriger Geometrien, Entlüftungsverhalten mit und ohne dynamischer Verdichtung, Sedimentation) in Beziehung zu den rheologischen Eigenschaften (Fließgrenze, plastische Viskosität und Thixotropie) gebracht werden. Um einen Praxisbezug herzustellen, sollten parallel praxisrelevante Kenngrößen (Fließmaß, Trichterauslaufzeit, zeitliche Änderung des Luftgehaltes) geprüft werden. Als Modellschalungen sind U-, L-, ebene und Wandschalungen mit verschiedenen Querschnittsabmessungen geeignet.

Am Ende könnte ein Klassifizierungssystem für den UHPC Frischbeton entstehen, das es ermöglicht, wie bei Normalbeton und SVB die Verarbeitungseigenschaften in der Eignungsprüfung anhand objektiver Kennwerte einzustellen und bei der Herstellung zu überwachen (Abbildung 9.1).

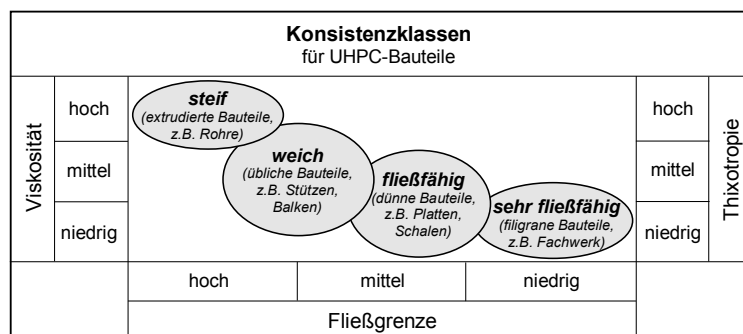


Abbildung 9.1: Rheologische Anforderungen an UHPC in Abhängigkeit der Bauteilart

Literaturverzeichnis

- [Ade98] Adeline, R.; Lachemi, M.; Blais, P.: Design and behaviour of the Sherbrooke footbridge, Proceedings of the International Symposium on High-Performance and Reaktive Power Concretes, Sherbrooke University, Canada 1998
- [Aia03] Aiad, I.: Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. Cement and Concrete Research, Nr. 33, 2003, S. 1229-1234
- [Ait96] Aitcin, P. C.; Richard, P.: The pedestrian bridge of Sherbrooke. 4th International Symposium on Utilization of High-Strength/High performance concrete, Paris, May 1996, S. 1399-1406
- [Ait98] Aitcin, P. C.; Lachemi, M.: The Sherbrooke Reactive Powder Concrete Footbridge. Structural Engineering International, 2/1998, S. 140-144
- [Art08] Artel, C.; Garcia, E.: Impact of superplasticizer concentration and ultrafine particles on the rheological behaviour of dense mortar suspensions. Cement and Concrete Research 38, 2008, S. 633-642.
- [Arn96] Arndt, K., Müller, G.: Polymercharakterisierung, München: Carl Hanser Verlag, 1996
- [Bar81] Barneyback, J.; Diamond, S.: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars. Cement and Concrete Research, Vol. 11, 1981, S. 279-285
- [Bar89] Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K.: An Introduction to Rheology. Elsevier Science B. V., Netherlands, 1989
- [Bau10] Baumert, C.; Garrecht, H.: Mischen von Hochleistungsbeton. Beton- und Stahlbetonbau 105, Heft 6, 2010, S. 371-378, DOI: 10.1002/best.201000011
- [Beh02] Behloul, M.; Lee, K. C.: Innovative Footbridge Design in Seoul, Seonyu Footbridge, fib 2002, Osaka Japan
- [Bei03] Beitzel, H.; Charonnat, Y.; Beitzel, M.: RILEM TC-150 ECM - Efficiency of Concrete Mixtures, Final Report - Assessment and Classification of Performance Mixers. Materials and Structures, Vol. 26, No. 256, 2003, S. 250-264
- [Bei07] Beitzel, H.: Qualitätssichere Herstellung von selbstverdichtendem Beton (SVB) durch Veränderung der maßgebenden Maschinenparameter im Betonmischer. Beton- und Fertigteiltechnik, Heft 1, 2007, S. 32-45
- [Bei81] Beitzel, Harald: Gesetzmäßigkeiten zur Optimierung von Betonmischern, Dissertation, 1981
- [Ber92] Bergström, L.; Schilling, C. H.; Aksay, I. A.: Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions. Journal of American Ceramic Society 75 (12), 1992, S. 3305-3314
- [Bla02] Blask, O.: Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen. Dissertation, Universität Siegen, 2002
- [Boc84] Bockris, J. O. M., Yeager, E.: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, The Double Layer, New York, London: Plenum Press, 1984, Vol. 1
- [Bon85] Bonzel, J.; Schmidt, M.: Verteilung und Orientierung von Stahlfasern im Beton und ihr Einfluss auf die Eigenschaften von Stahlfaserbeton. beton, Heft 11, S. 463-470, 1984 und Heft 12, 1984, S. 501 - 504 und Heft 1, 1985, S. 27-32,
- [Bon97] Bonneau, O.; Lachemi, M.; Dallaire, E.; Dugat, J.; Aitcin, P.-C.: Mechanical Properties and Durability of Two Industrial Reactive Powder Concretes. ACI Materials Journal, Juli-August 1997, S. 286-290
- [Bor02] Bornemann, R.; Fehling, E.: Ultrahochfester Beton - Entwicklung und Verhalten. Leipziger - Massivbau Seminar, Band 10, Titel des Seminars: Hybrides Bauen mit Hochleistungswerkstoffen - Höhere Effizienz durch geschicktes zusammenfügen; Leipzig 2002, S. 1-15
- [Bor05] Bornemann, R.: Untersuchungen zur Modellierung des Frisch- und Festbetonverhaltens erdfeuchter Betone. Dissertation, Universität Kassel, 2005
- [Bor06] Borghoff, M.: Die erste europäische Verbundbrücke mit UHPC in Kassel - Herstellung der ultrahochfesten Betonfertigteile. Beton + Fertigteil-Technik, Heft 9, 2006, S. 58-65

- [Bou02] Bournonville, B.; Nzihou, A.: Rheology of non-Newtonian suspensions of fly ash: effect of concentration, yield stress and hydrodynamic interactions. *Powder Technology* 128, S. 2002, S 148-158
- [Bre96] Bresson, J.: Mixing and Compacting Techniques for the Production of Very High Performance Precast Concrete Products. In: 4th International Symposium on Utilization of High-strength and High-performance concrete, Paris, 1996, S. 269-272
- [Bul11] Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingstaon, R. A.; Noat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J.: Mechanism of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, Volume 41, Issue 12, Dezember 2011, S. 1208-1223
- [Bun71] Butensky, M.; Hyman, D.: Rotary Drum Granulation. An Experimental Study of the Factors Affecting Granule Size. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 10 (2), 1971, S. 212–219
- [Cam98] Campbell, R.; Sr., O'Neil, E. F.; Dowd, W. M.; Dauriac, Chr., E.: Reactive Powder Concrete for Producing Sewers, Culvert, and Pressure Pipes; Technical Report CPAR SL 98 3; Verlag durch StormingMedia, 1998
- [Car76] Carstensen, J. T.; Lai, T.; Flickner, D. W.; Huber, H. E.; Zoglio, M. A.: Physical Aspects of Wet Granulations I: Distribution Kinetics of Water. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 65, No. 7, 1976, S. 992-997
- [Cas02] Casanova, P.; Durukal, A.: The Semaises footbridge: an fire-resistant ultra high performance fibre reinforced concrete footbridge without reinforcement. Footbridge 2002 International conference. Paris 20-22 November 2002
- [Caz09] Cazacliu, B.; Roquet, N.: Concrete mixing kinetics by means of power consumption. *Cement and Concrete Research*, 39, 2009, S. 182-194
- [Cha01] Chang, P.-K.; Peng, Y.-N.: Influence of mixing techniques on properties of high performance concrete. *Cement and Concrete Research* 31, 2001, S. 87-95
- [Cha13] Chapman, D. L.: *Phil. Mag.*, 25, 1913, S. 1913
- [Che07] Chen, H. Y. T.; Wei, W. C. J.; Hsu, K. C.; Chen, C. S.: Adsorption of PAA on the α - Al_2O_3 Surface, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (6), 2007, S. 1709-1716
- [Che80] Cheng, D.C.-H.: *Chemistry and Industry*. 10/1980
- [Chi01] Chibowski, S.; Paszkiewicz, M.: Studies of some properties and the structure of polyethylene glycol (PEG) macromolecules adsorbed on a TiO_2 surface. *Adsorption Science Technology*, Vol. 19(5), 2001, S. 397-407
- [Chi85] Chiochio, G.; Paolini, A. E.: Optimum for adding superplasticizer to Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 15, 1985, S. 901-908
- [Chi86] Chiochio, G.; Mangialardi, T.; Paolini, A.E.: "Influenza del Tempo di Aggiunta di Additivi Superfluidificanti sulla Lavorabilità di Paste di Cemento Portland a diversa Composizione Mineralogica". *Il Cemento* 2, 1986, S. 69-79
- [Cho04] Chopin, D.; de Larrad, F.; Cazacliu, B.: Why do HPC and SCC require a longer mixing time? *Cement and Concrete Research* 34, 2004, S. 2237-2243
- [Cho07] Chopin, D.; Cazacliu, B.; de Larrad, F.; Schell, R.: Monitoring of concrete homogenisation with the power consumption curve. *Materials and Structures*, 40, 2007, S. 897-907, DOI 10.1617/s11527-006-9187-8
- [Cho71] Chong, J. C.; Christiansen, E. B.; Baer, A. D.: Rheology of concentrated suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 1971, S. 2007-2021
- [Cla05] Claesson, P. M.; Potoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A.: Polyelectrolyte mediated surface interactions. *Advanced Colloid Interface Science* 144/155, 2005, S. 173-187
- [Cor06] Corradi, M.; Khurana, R.; Magarotto, R.: Tailor-made superplasticizer for modern concrete, American Concrete Institute, In: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, 2006, S. 231-247
- [DeGe87] De Gennes, P. G.: Polymers at an Interface: a simple view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27, 1987, S. 189-209

- [deL03] de Larrad, F.; Cazacliu, B.; Chopin, D.; Château, E.: Production of SCC. In: 3rd International Symposium on Self-Compacting Concrete, 17-20 August 2003, Reykjavik, Iceland, S. 481-494
- [deL94] de Larrard, F.; Sedran, T.: Optimization of Ultra-High-Performance Concrete by the use of a packing model. *Cement and Concrete Research*, 24, 1994, 6, S. 997-1009
- [deL99] de Larrad, F.: *Concrete Mixture Proportioning*. E & FN Spon, London, 1999
- [Dhu06] Dhumal, N. R.; Gejji, S. P.: Theoretical studies in local and vibrational spectra of $M^+CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ ($N = 2-7$) complexes ($M = Na, K, Mg$ and Ca), *Chemical Physics* 323, 2006, S. 595-605
- [Dia05] Diamond, S.: The patch microstructure. *Cement and Concrete Research*, 35, 2005, S. 1014-1016
- [Dör02] Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen und Colloid-disperse Systeme*. Springer Verlag, 2002, ISBN 3-540-42547-0
- [Duk00] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: Characterization of Concentrated Dispersions with Several Dispersed Phases by Means of Acoustic Spectroscopy. *Langmiur* 16, 2000, S. 7597-7604
- [Duk02] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: *Ultrasound for Characterizing Colloids - Particle Size, Zeta Potential, Rheology*. Elsevier, 2002
- [Duk05] Dukhin, A.; Dukhin, S.; Goetz, P.: Electrokinetics at High Ionic Strength and Hypothesis of the Double Layer with Zero Surface Charge, *Langmiur*, 21 (22), 2005, S. 9990-9997
- [Duk10] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: *Characterisation of Liquids, Nano- and Microparticulates and Porous Bones using Ultrasound*. *Sudies in Interface Science*, 2nd Edition, Elsevier, 2010
- [Egu91] Eguchi, H.; Nawa, T.; Okubo, M.: Effect of Mixing Time on the Fluidity and Strength of Mortar. In: *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, No. 13-I, 1991, S. 149-154
- [Eli01] Elias, H. G.: *Makromolekül Band 2*, Wiley-VCH, 2001
- [Enn97] Ennis, B. J.; Litster, J. D.: Particle size enlargement. In: R. Perry, D. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7th edn., MacGraw-Hill, New York, 1997, S. 20-56
- [Ere97] Eremenko, B. V.; Malysheva, M. L.; Bezuglaya, T. N.; Savitskaya, A. N.: Stability of Silicon Nitride Suspensions: 2. Adsorption of Poly(ethylene oxide) and Its Effect on the Stability of Aqueous Suspensions. *Colloid Journal*, Vol. 59, No. 1; 1997, S. 32-40
- [Eva73] Evans, R.; Napper, D. H.: Steric Stabilization I. Comparison of Theories with Experiment. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 251, S. 409-414
- [Eva73a] Evans, R.; Napper, D. H.: Steric Stabilization II. A generalization of Fischer's solvency theory. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 251, S. 329-336
- [Eva99] Evans, D. F.; Wennerström, H.: *The colloidal domain where physics, chemistry, biology, and technology meet*, 2nd ed. Wiley-VCH, New York, 1999
- [Far07] Farrington, S. A.: Evaluating the Effect of Mixing Method on Cement Hydration in the Presence of a Polycarboxylate High Range Water Reducing Admixture by Isothermal Conduction Calorimetry. In: *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, 2007
- [Feh08] Fehling, E.; Bunje, K.; Schmidt, M.; Schreiber, W.: The „Gärtnerplatzbridge“ - Design of First Steel Bridge across the River Fulda in Kassel Germany. In: *Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, March 05-07, 2008, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 10, S. 581-588
- [Fer01] Ferraris, C. F.: Concrete mixing methods and concrete mixtures: state of the art. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106 (2), 2001, S. 391-399
- [Fer01a] Ferraris, C. F.; Obla, K. H.; Hill, R.: The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research* 31, 2001, S. 245-255
- [Fer06] Fernández, V.; Casanova, I.: Influence of mixing sequence and superplasticizer dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 36, 2006, S. 1222-1230
- [Fih26] Fisher, R. A.: *On the capillary forces in an ideal soil*. *Journal of Agricultural Science*, 1926 - Cambridge Univ. Press

- [Fis58] Fischer, E. W.: Kolloid-Z. 160, 1958, S. 120
- [Fit08] Fitik, B.; Niedermeier, R.; Zilch, K.: Fatigue Behaviour of Ultra High-Performance Concrete under Cyclic Stress Reversal Loading. In: Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, March 05-07, 2008, S. 529-536, ISBN: 978-3-89958-376-2
- [Fla01] Flatt, R. J.; Houst, Y.F.: A simple view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. Cement and Concrete Research 31, 2001, S. 1169-1176
- [Fla02] Flatt, R. J.; Ferraris, C. F.: Acoustophoretic characterization of cement Suspensions. Materials and Structures 35, 2002, 11, S. 541-549
- [Fla03] Flatt, R. J.; Bowen, P.: Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson-Boltzmann equation for nonideal electrolytes. Cement and Concrete Research, 33, 2003, S. 781-791
- [Fla04] Flatt, R. J.: Dispersion forces in cement suspensions. Cement and Concrete Research 34, 2004, S. 399-408
- [Fla06] Flatt, R. J.; Bowen, P.: Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions. J. Am. Ceram. Soc. 89, 4, 2006, S. 1244-1256
- [Fla99] Flatt, R. J.: Interparticle Forces and Superplasticizer in Cement Suspensions. Dissertation, No. 2040, Lausanne, 1999
- [Fle93] Fleer, G. J., Cohen Stuart, M.; Scheutjens, J.; Cosgrove, T.; Vincent, B.: Polymers at an Interface. Chapman and Hall, London, 1993
- [Fli98] Flippova, N. L.; Kinetic-diffusion controlled adsorption and desorption kinetics on planar surfaces, Journal Colloid Interface Science 206 (2), 1998, S. 592-602
- [Foi98] Foissy, A.; Persello, J.: Surface Group Ionization on Silicas. In: A. P. Legrand (Ed.) The Surface Properties of Silicas, Wiley, Chichester, 1998, S. 365-414
- [Fra07] Franks, G. V.; Gan, Y.: Charging behaviour at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. Journal of the American Ceramic Society 90 (11), 2007, S. 3373-3388
- [Fra41] Franke, B.: Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 247, 1941, S. 180-184
- [Fuj99] Fujii, M.; Machida, K.; Takei, T.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.: Effect of Wettability on Adhesion Force between Silica Particles Evaluated by Atomic Force Microscopy Measurement as a Function of Relative Humidity. Langmuir, Nr 15 (13), 1999, S. 4584-4589
- [Gar31] Garbotz, G.; Graf, O.: Leistungsversuche an Mischmaschinen. Mitteilung des Forschungsbetriebs für Maschinenwesen und Baubetrieb, Heft 1, VDI-Verlag GmbH, Berlin 1931
- [Gay01] Gay, C.; Raphael, E.: Comb-like Polymers inside nanoscale pores. Advances in Colloid Interface Science 94 (1-3), 2001, S. 229-236
- [Gei07] Geiger, M. R.; Ekstrand, J. P.; Hansen, R.: Effect of Mixing on Properties of SCC. In: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete 3-5 September 2007, Gent, Belgium, S. 231-238
- [Gei09] Geisenhanslüke, C.: Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen. Dissertation, Kassel University Press, 2009
- [Ger08] Gerlicher, T.; Heinz, D.; Urbonas, L.: Effect of Finely Ground Blast Furnace Slag on the Properties of Fresh and Hardened UHPC. In: Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, March 05-07, 2008, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 10, S. 367-374
- [Ger09] Gerlicher, T.; Hilbig, H.; Heinz, D.: Einfluss des Hüttensandmehleinsatzes auf den Hydratationsverlauf von ultrahochfesten Beton. In: 17. Internationale Baustofftagung (ibaasil), Weimar, Band 2, 2009, S. 593-598
- [Glo09] Glotzbach, C.; Stephan, D.; Amrhein, K.; Fröhlich, S.; Schmidt, M.: Charakterisierung der interpartikulären Wechselwirkungen von Feinstoffleimen. In: 17. Internationale Baustofftagung (ibaasil), Weimar, Band 1, 2009, S. 319-324

- [Gol01] Goldszal, A.; Bousquet, J.: Wet agglomeration of powders: from physics toward process optimization. *Powder Technology* 117, 2001, S. 221-231
- [Gou10] Gouy, G. J.: *Journal of Physics*, 9, 1910, S. 457
- [Gru10] Gruber, M.: a-Allyl-w-Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat-basierte Polycarboxylat-Fließmittel für ultra-hochfesten Beton (UHPC): Synthese, Eigenschaften, Wirkmechanismus und Funktionalisierung. Dissertation, Technische Universität München, 2010
- [Hai09] Haist, M.: Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2009
- [Ham37] Hamaker, H. C.: The London Van der Waals Attraction between Spherical Particles. In: *Physica* IV 10, 1937, S. 1058-1072
- [Hat70] Hattori, K.: Mechanism of Slump Loss and Its Control. *Journal of Material Science*, 29 (318), 1970, S. 34-40
- [Hel97] Helmholtz, H.: *Lieb. Ann.*, 7, 1897, S. 337
- [Hen97] Henning, O.; Knöfel, D.: *Bauchemie: Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*, Verlag für Bauwesen, Berlin, 1997.
- [Hes71] Hesselink, F. Th.; Vrij, A.; Overbeek, J. Th. G.: On the Theory of the Stabilization of Dispersions by Adsorbed Macromolecules. II. Interaction between Two Flat Particles. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 75, No. 14, 1971, S. 2094-2103
- [Hew98] Odler, I.: Hydration, setting and hardening of Portland cement. Hewlett, P. C. (Hrsg.): *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998.
- [Hir05] Hirsch, C. M.; Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Dissertation, Technische Universität München, 2005
- [Hol02] Holappa, S.; Karesoja, M.; Shan, J.; Tenhu, H.: Solution Properties of Linear and Branched Block Copolymers Consisting of Acidic and PEO Blocks. *Macromolecules*, 35 (12), 2002, S. 4733-4738
- [Hol02] Holschemacher, K.; Dehn, F.: *Faserbeton - ein innovativer Baustoff auf dem Weg in die Zukunft* F. (Hrsg.); *Innovationen im Bauwesen: Faserbeton*, Berlin: Bauwerk Verlag 2002, S. 1-18
- [Hoo96] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J.: Polyelectrolyte adsorption on oxides - II. Reversibility and exchange. *Journal of Colloid Interface Science*. 182 (1), 1996, S. 146-157
- [Hor90] Horn, R. G.: Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. *Journal of American Ceramic Society*, 73 (5), 1990, S. 1117-1135
- [Hos96] Hoshino, M.; Kimachi, Y.: XPS measurement of lubricant layer thickness on magnetic recording disks. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 81(1), 1996, S. 79-85
- [Hou08] Houst, Y.F.; Bowen, P.; Perche, F.; Kauppi, A.; Borget, P.; Galmiche, L.; Le Meins, J.-F.; Lafuma, F.; Flatt, R. J.; Schober, I.; Banfill, P. F.G.; Swift, D. S.; Myrvold, B. O.; Petersen, B. G.; Reknes, K.: Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research* 38, 2008, S. 1197-1209
- [Hu96] Hu, C.; de Larrad, F.: The rheology of fresh high performance concrete. *Cement and Concrete Research* 26, 1996, S. 283-294
- [Isr91] Israelachvili, J.: *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, California, USA, 2nd edition, 1991
- [Ive01] Iveson, S. M.; Litster, J. D.; Hapsgood, K.; Ennis, B. J.: Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology* 117, 2001, S. 3-39
- [Jen51] Jenckel, E.; Rumbach, B.: Adsorption of high polymers from solution. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 55, 1951, S. 612-618
- [Jes03] Jespen, M. T.; Galvind, M.; Rasmussen, T. H.; Bager, D. H.: Experimental testing of a model for concrete workability. 2003

- [Jia99] Jiang, S.; Kim, B.-G.; Aitcin, P. C.: Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility. *Cement and Concrete Research* 29, 1999, S. 71-78
- [Kau05] Kauppi, A.; Andersson, K. M.; Bergström, L.: Probing effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using colloidal probe AFM technique. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, S. 133-140
- [Kje05] Kjeldsen, A. M.; Geiger, M.: Modelling inter-particle forces and resulting agglomerate sizes in cement-based materials. In: *SCC 2005* ISBN 0-924659-64-5, S. 105-111
- [Kje06] Kjeldsen, A. M.; Flatt, J. R.; Bergström, L.: Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions. *Cement and Concrete Research* 36, 2006, S. 1231-1239
- [Kim08] Kim, S. W.; Kang, S. T.; Park, J. J.; Ryu, G. S.: Effect of Filling Method on Fibre Orientation & Dispersion and Mechanical Properties of UHPC. In: *Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, March 05-07, 2008, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 10, S. 185-192
- [Kni98] Knight, P. C.; Instone, T.; Pearson, J. M. K.; Hounslow, M. J.: An investigation into the kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration. *Powder Technology* 97, 1998, S. 246-257
- [Kor04] Korodts, S.; Breit, W.: Kombiniertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit von SVB - Auslaufkegel. beton, Heft 4, 2004, S. 213-219
- [Kra03] Kraume, M.: *Mischen und Rühren - Grundlagen und moderne Verfahren*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30709-5
- [Kre85] Krell, J.: *Die Konsistenz von Zementleim, Mörtel und Beton und ihre zeitliche Veränderung*. Dissertation, RWTH Aachen, 1985
- [Kri59] Krieger I. M., Dougherty, T.J.: A mechanism for non-Newtonian flow suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 1959, S. 137-148
- [Kru67] Krupp, H.: Particle Adhesion: Theory and Experiment. *Advances Colloid Interface Science* 1, Nr. 2, 1967, S. 111-239
- [Küt00] Kützing, L.: *Tragfähigkeitsermittlung stahlfaserverstärkter Betone*. Dissertation, Universität Leipzig, Teubner GmbH, Stuttgart•Leipzig•Wiesbaden, 2000
- [Küt02] Kützing, L.: *Wirkung von Stahlfasern in Hochleistungsbetonen*. Innovationen im Bauwesen: Faserbeton, Berlin: Bauwerk Verlag 2002, S. 45-62
- [Laa01] Laarz, E.; Meurk, A.; Yanez, J. A.; Bergström, L.: Silicon nitride colloidal probe measurements: interparticle forces and the role of surface-segment interactions in poly(acrylic acid) adsorption from aqueous solution. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 84(8), 2001, S. 1675-1682
- [Lar92] Larrad, F.: *Ultrafine particles for making very high performance concretes*. LCPC, Paris, Frankreich, 1992 veröffentlicht von E & FN Spon, 2-6 Boundary Row, London SE 8HN. ISBN 0419 176004
- [Les10] Lesti, M.; Ng, S.; Plank, J.: Ca²⁺-Mediated Interaction between Microsilica and Polycarboxylate Comb Polymers in a Model Cement Pore Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 93 [10], 2010, S. 3493-3498
- [Leu79] Leuenberger, H.; Bieri H. P.; Sucker, H.: The Theory of Granulating Liquid Requirement in the Conventional Granulation Process. *Pharmaceutical Technique* 3, 1979, S. 60-68
- [Leu94] Leuenberger, H.: Moist agglomeration of pharmaceutical powders: the production of granules by moist agglomeration of powders in mixers/kneaders. *Handbook Powder Technology* 9, 1994, S. 377-389
- [Lew00] Lewis, J. A.; Matsuyama, H.; Kirby, G.; Morissette, S.; Young, F.: Polyelectrolyte Effects on the Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions. *Journal of American Ceramic Society*, 83 (8), S. 1905-1913
- [Lia93] Lian, G.; Thornton, C.; Adams, M. J.: A theoretical study of liquid bridge forces between two rigid spherical bodies. *Journal of Colloid Interface Science*, 161, 1993, S. 138-147

- [Lin02] Linsel, S.; Dehn, F.: Selbstverdichtender Stahlfaserbeton. Faserbeton - Innovation im Bauwesen, Beiträge aus Praxis und Wissenschaft, Bauwerk Verlag GmbH, 2002, S. 177-188
- [Loc00] Locher, F. W.: Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2000
- [Lom06] Lombois-Burger, H.; Colombet, P.; Halary, J. L.; Van Damme, H.: Kneading and extrusion of dense polymer-cement pastes. Cement and Concrete Research 36, 2006, S. 2086-2097
- [Lot06] Lothenbach, B.; Winnefeld, F.: Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research 36, Heft 2, 2006, S. 209-226.
- [Low05] Lowke, D.; Schießl, P.: Effect of Mixing Energy on Fresh Properties of SCC. In: SCC 2005, Proceedings of the 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Hanley Wood Publication 2005, Addison, ISBN 0-924659-64-5
- [Low05a] Lowke, D.; Pötz, M.; Schießl, P.: Optimierung des Mischablaufs für selbstverdichtende Betone. Beton 12, 2005, S. 2-5
- [Low09] Lowke, D.: Interparticle Forces and Rheology of Cement Based Suspensions. In: Bittnar, Z.; Bartos, P.J.M.; Zeman, J.; Nemecek, J.; Smilauer, V. (Eds.): Nanotechnology in Construction, Proceedings of the NICOM3. Springer, Berlin 2009. ISBN: 978-3-642-00979-2, S. 295-301
- [Low09a] Lowke, D.; Gehlen, C.; Schießl, P.: Thixotropie und Fließgrenze zementbasierter Suspensionen - Eine Mehrskalentrachtung am Beispiel selbstverdichtender Betone. In: Beiträge zum 50. Forschungskolloquium des DAfStb am 8./9. Oktober 2009 an der Technischen Universität München, 2009, S. 103-111
- [Low10] Lowke, D.: Sedimentationsverhalten & Robustheit Selbstverdichtender Betone - Optimierung auf Basis der Modellierung interpartikulärer Wechselwirkungen. In: Doktorrandensymposium 2010 und 51. Forschungskolloquium des DAfStb am 11. und 12. November an der TU Kaiserslautern, Berlin 2010, S. 513-526
- [Low10a] Lowke, D.; Kränkel, T.; Gehlen, C.; Schießl, P.: Effect of Cement Type and Superplasticizer Adsorption on Static Yield Stress, Thixotropy and Segregation Resistance. In: Khayat, K.; Feys, D. (Eds.): Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete. Springer 2010, Heidelberg, S. 91-101
- [Low12] Lowke, D.; Stengel, T.; Schießl, P.; Gehlen, C.: Control of Rheology, Strength and Fibre Bond of UHPC with Additions - Effect of Packing Density and Addition Type. HiPerMat 2012, 3rd International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and Nanotechnology for High Performance Construction Materials, Kassel, March 7th - 9th, 2012
- [Man93] Mandel, M.: Some properties of polyelectrolyte solutions and the scaling approach. Polyelectrolytes, 1993, S. 1-75
- [Man99] Mansoutre, S.; Colombet, P.; Van Damme, H.: Water retention and granular rheological behaviour of fresh C₃S paste as a function of concentration. Cement and Concrete Research 29, 1999, S. 1441-1453
- [Mar00] Marchuk, V.: Dispergierbarkeit der Silicastaub-Suspension im Zementleim und Mörtel. Beton 7, 2000, S. 393-398
- [Maz05] Mazanec, O.: Untersuchung zum Verhalten unbewehrten und faserbewehrten Ultrahochleistungsbetons (UHLB) unter dynamischer Belastung. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Baustoffe, 2005
- [Maz08] Mazanec, O.; Schießl, P.: Mixing Time Optimisation for UHPC. Ultra High Performance Concrete (UHPC). In: Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, March 05-07, 2008, S. 401-408, ISBN: 978-3-89958-376-2
- [Maz08a] Mazanec, O.; Schießl, P.: Improvement of UHPC Properties through an Optimized Mixing Procedure. Proceedings of 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High-Performance Concrete, October 27th - 29th, 2008, Tokyo, Japan, S. 307-313

- [Maz09] Mazanec, O.; Gruber, M.; Schießl, P.: Die zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC in Abhängigkeit des Fließmittelzugabezeitpunkts und dem Adsorptionsverhalten von Polycarboxylatfließmitteln. In: 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2009, S. 615-620
- [Maz09a] Mazanec, O.; Gehlen, C.: Auswirkung der Fließmitteladsorption auf die Mischzeit und das Ansteifen von UHPC. In: Beiträge zum 50. Forschungskolloquium des DAfStb am 8./9. Oktober 2009 an der Technischen Universität München, 2009, S. 121-130
- [Maz10] Mazanec, O.; Schießl, P.; Gehlen, C.: Fibre Dispersion, Rheology and Mixing Time of Fibre Reinforced UHPC. In: The Third International fib Congress incorporating the PCI Annual Convention and Bridge Conference. Washington D.C., United States, May 29 - June 2, 2010
- [McC03] McCarthy, J. J.: Micro-modeling of cohesive mixing processes. *Powder Technology* 138, 2003, S. 63-67
- [McG61] McGeary, R. K.: Mechanical Packing of Spherical Particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 44, 10, 1961, S. 513-522
- [Mor79] Morton, J.: The Work of fracture of random fibre reinforced Cement. *Matériaux et Constructions* 12, Nr. 71, 1979, S. 393-396
- [Mut04] Muthukumar, M.: Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism. *Journal Chem. Phys.* 120 (19), 2004, S. 9343-9350
- [Mül96] Müller, R. H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, Vol. 17, 1996
- [Nad08] Naderi, A.; Iruthayaraj, J.; Petterson, J.; Makuska, R.; Claesson, P. M.: Effect of Polymer Architecture on the Adsorption Properties of a Nonionic Polymer. *Langmuir* 24 (13), 2008, S. 6676-6682
- [Näg85] Nägele, E.: The zeta-potential of cement. *Cement and Concrete Research* 15, 1985, S. 453-462
- [Näg86] Nägele, E.: The zeta-potential of cement, Part II: Effect of pH-Value. *Cement and Concrete Research* 16, 1986, S. 853-863
- [Näg89] Nägele, E.: The Transient Zeta-Potential of Hydrating Cement. *Chemical Engineering Science* 44, 1989, Nr. 8, S. 1637-1645
- [Nap70a] Napper, D. H.: Steric stabilization and the Hofmeister series. *Journal of Colloid Interface Science*, 33 (3), 1970, S. 385-393
- [Nap70b] Napper, D. H.: Flocculation studies of sterically stabilized dispersions. *Journal of Colloid Interface Science* 32 (1), 1970, S. 106-114
- [Nap77] Napper, D. H.: Steric stabilization. *Journal of Colloid Interface Science*, 58 (2), 1977, S. 390-407
- [Nap83] Napper, D. H.: *Polymeric stabilization of colloid surfaces*. Academic Press, London, 1983, ISBN 0-12-513980-2
- [Naw90] Nawa, T.; Eguchi, H.; Suzuki, M.; Fukaya, Y.: Effect of Mixing Condition on the Fluidity of Mortar containing a Superplasticizer. In: *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, No. 12-I, 1990, S. 285-290
- [Neh98] Nehdi, M.; Mindess, S.; Aitcin, P.-C.: Rheology of high-performance concrete: Effect of ultrafine Particles. *Cement and Concrete Research* 28, 1998, S. 687-697
- [Ngu83] Nguyen, Q. D.; Boger, D. V.: Yield Stress Measurement for Concentrated Suspensions. The Society of Rheology, Published by John Wiley & Sons in *Journal of Rheology*, 27 (4), 1983, S. 321-349
- [Ngu85] Nguyen, Q. D.; Boger, D. V.: Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method. The Society of Rheology, Published by John Wiley & Sons in *Journal of Rheology*, 29 (3), 1985, S. 335-347
- [Nol92] Nolan, G. T.; Kavanagh, P. E.: Computer simulation of random packing of hard spheres. *Powder technology*, 1992, 72, S. 149-155
- [Nyl06] Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B.: Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces. *Advanced Colloid Interface Science*, 123-126, 2006, S. 105-123

- [Oht97] Otha, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y.: Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. American Concrete Institute, 173 "Superplasticizer and other Chemical Admixtures in Concrete", 1997, S. 359-378
- [Ono90] Onoda, G. Y.; Liniger, E. G.: Random loose packings or uniform spheres and the dilatancy onset. Phys. Rev. Lett., 64, 1990, S. 2727-2730
- [Org06] Orgass, M.; Dehn, F.: Einfluss der Mischtechnik bei Hochleistungsbetonen. Beton- und Fertigteiltechnik, 1, 2006, S. 22-28
- [Ouc98] Ouchi, M.; Hibino, M.; Ozawa, K.; Okamura, H.: A Rational Mix-Design Method for Mortar in Self-Compacting Concrete. In: Proceedings of the 6th East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, Vol. 2, 14-16 January 1998, Taipei, S. 1307-1312
- [Ova06] Ovarlez, G.; Bertrand, F.; Rodts, S.: Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. Journal of Rheology 50, 2006, S. 259-292
- [Ova07] Ovarlez, G.; Roussel, N.: Structuration rate of fresh SCC: Influence of the state of shear during rest. In: 5th International RILEM Symposium of Self-Compacting Concrete, 3-7 September 2007, Ghent, Belgium, S. 285-290
- [Pad08] Pade, C.; Chatterji, S.: Aspects of Particle-Dispersant Interaction - Mode of Attachment of Dispersants to Particles. The Open Construction and Building Technology Journal, 2, 2008, S. 46-52
- [Pah88] Pahl, M. H.; Wicke, R.: Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern. Aufbereitungstechnik. Nr. 7, 1988, S. 371-380
- [Pap04] Papo, A.; Piani, L.: Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. Cement and Concrete Research, 34, 2004, S. 2097-2101
- [Pel03] Pelke, E.: Erneuerung der Gärtnerplatzbrücke mit UHPC - Randbedingungen und Aufgaben des bauträgers. Tagungsbeitrag zu den 3. Kasseler Baustoff- und Massivbautagen, September 2003, S. 79-88
- [Per00] Perry, V.: Ultra High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) - more than a new material - a solution for the construction chain! Österreichischer Betonverein - Schriftenreihe, Heft 43, S. 25-31, 2000.
- [Pla03] Plank, J.; Hirsch, C.: Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite, American Concrete Institute, SP-217(Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), 2003, S. 283-297.
- [Pla06] Plank, J.; Sachsenhauer, B.: Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene glycol-maleic anhydride superplasticizers, J. Advanced Concrete Technology, 4(2), 2006, 233-239.
- [Pla07] Plank, J.; Dai, Z.; Keller, H.: "Organo-mineral phases formed during cement hydration", In: Proceedings of the 12th ICCI International Congress on the Chemistry of Cement, contribution M6-05-1, Montreal/Canada, 2007
- [Pla07a] Plank, J.; Hirsch, C.: Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. Cement and Concrete Research 37, 2007, S. 537-542
- [Pla09] Plank, J.; Schröfl, C.; Gruber, M.; Lesti, M.; Sieber, R.: Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizer in Ultra-High Strength Concrete: the Importance of PCE Compactibility with Silica Fume. Journal of Advanced Concrete Technology 7, 2009, S. 5-12
- [Pla09a] Plank, J.; Habbaba, A.; Sieber, R.: Wechselwirkung von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln mit Hüttensandmehlen. In: 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Band 1, Weimar, 2009, S. 369-374
- [Pun02] Puntke, W.: Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken. beton, 2002, 15, S. 242-248
- [Rab02] Rabinovich, Y. I.; Adler, J. J.; Esayanur, M. S.; Ata, A.; Singh, R. K.; Moudgil, B. M.: Capillary Forces between Surfaces with Nanoscale Roughness. Advances in Colloid and Interface Science 96, Nr. 1-3, 2002, S. 213-230

- [Ree88] Reed, J.: The Adhesion of Small Particles to a Surface. In: Mittal, K. L. (Hrsg.): Particles on Surfaces 2: Detection, Adhesion and Removal. New York: Plenum Press, 1988
- [Rei08] Reichel, M., Sparowitz L.: UHPFRC Segmentbrücken - Konstruktionsprinzipien, Bemessungsansätze und Machbarkeit. In: Tagungsband Strassen- und Brückentag 2008, Strassen- und Brückentag 2008, Spittal a. d. Drau 2008, S. 87 - 99
- [Rei49] Reiner, M.: Deformation and Flow - An Elementary Introduction to Theoretical Rheology. H. K. Lewis & Co. Limited, Great Britian, 1949
- [Res00] Reschke, T.: Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügenetwicklung und Festigkeit von Beton. Dissertation, Schriftenreihe Zementindustrie 62, Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf, 2000
- [Ric89] Richter, F. H.; Winkler, E. W.; Baur, R. H.: The calcium binding capacity of polycarboxylates. Journal of American Oil Chemistry Soc. 66 (11), 1989, S. 1666-1672
- [Ric95] Richard, P.; Cheyrezy, M.: Composit of Reactive Powder Concretes.; Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 7, Elsevier Science Ltd 1995, S. 1501-1511
- [Rie69] Rietveld, H. M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography 2, 1969, S. 65-71
- [Rim94] Rimai, D. S.; Demejo, L. P.; Bowen, R.: Mechanics of Particle Adhesion. Journal of Adhesion Science Technology 8, Nr. 11, 1994, S. 1333-1355
- [Rot07] Rotureau, E.; Thomas, F.; Duval, J. F. L.: Relationship between Swelling and the Electrohydrodynamic Properties of Functionalized Carboxymethyl dextran Macromolecules. Langmuir, 23, 2007, S. 8460-8473
- [Rou05] Roussel, N.; Stefani, C.; Leroy, R.: From mini-cone test to Abrams cone test. Cement and Concrete Research 35, (5), 2005, S. 817-822
- [Rou10] Roussel, N.; Lemâtre, A.; Flatt, R. J.; Coussot, P.: Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. Cement and Concrete Research, 40, 2010, S. 77-84
- [Roy79] Roy, D. M.; Asaga, K.: Rheological Properties of Cement Mixes: III. Effect of Mixing Procedures on Viscometric Properties of Mixes Containing Superplasticizer. Cement and Concrete Research, Vol. 9, 1979, S. 731-739
- [Roy83] Roy, D. M.; Gouda, G. R.: Cement and Concrete Research. Vol 3, 1983, No. 6. S. 261-266
- [Rum74] Rumpf, H.; Die Wissenschaft des Agglomerierens. Chemie-Ing.-Techn., 46 (1), 1974, S. 1-10
- [Rus91] Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R.: Colloidal Dispersions. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1991
- [Sac09] Sachsenhauser, B. K.: Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von α -Allyl-w-methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit CaCO_3 und Portlandzement. Dissertation, Technische Universität München, 2009
- [Sak95] Sakai, E.; Daimon, M.: Mechanism of superplastification. In: J. Skalny. S. Mindess (Eds.), Material Science of Concrete IV, American Ceramic Society, Westerville, 1995, S. 91-111
- [Scha03] Schachinger, I.: Hochleistungs-Feinkorn-Beton. Forschungsbericht, Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Verkehr und Technologie, 2003
- [Scha04] Schachinger, I.; Schubert, J.; Mazanec, O.: Effect of Mixing and Placement Methods on Fresh and Hardened Ultra High Performance Concrete (UHPC). International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Kassel, 13-15 September 2004, S 575-586
- [Scha05] Schachinger, I.: Maßnahmen zu Herstellung von rissefreien Bauteilen aus ultrahochfestem Beton mit hoher Duktilität. Ph.D. Dissertation, TU München, 2005
- [Scha08] Schachinger, I.; Hilbig, H.; Stengel, T.: Effect of Curing Temperature at an Early Age on the Long-Term Strength Development of UHPC. In: Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, March 05-07, 2008, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 10, S. 205-212

- [Schi07] Schießl, P.; Mazanec, O.: DFG-Abschlussbericht: Optimierung des Mischprozesses ultrahochfester Betone (DFG-Projekt Nr.: 253/36-1), 2007
- [Schi10] Schießl, P.; Mazanec, O.; Lowke, D.; Plank, J.; Schröfl, C.; Gruber, M.; Schmidt, M.; Glotzbach, C.; Stephan, D.: Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit und Gefügeentwicklung von UHPC - Einfluss von Fließmittel und Silikastaub auf das Mischen und die Verarbeitbarkeit von UHPC. CementInternational, Heft 4 (8), 2010, S. 60-71
- [Schm02] Schmidt, G.; Schlegel, E.: Rheological characterization of C-S-H phases-water suspensions. Cement and Concrete Research, 32, 2002, S. 593-599
- [Schm03a] Schmidt, M.: Ultra-Hochleistungsbeton - Ausgangsstoffe, Eigenschaften und Leistungsfähigkeit; Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Nr. 2; S. 5-20, Universität Kassel 2003
- [Schm07] Schmidt, M.; Stephan, D.; Krelaus, R.; Geisenhanslücke, C.: The promising dimension in building and construction: Nanoparticles, nanoscopic structures and interface phenomena pt. 1. CementInternational 5, 2007, S. 86-100
- [Schn06] Schnittger, A.: Optimierung der Korngrößenverteilung des Mehlkorns für Hochleistungsbetone hinsichtlich der Verarbeitbarkeitseigenschaften. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2006
- [Schr08] Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: Adsorption von Polycarboxylat-Fließmitteln auf Mikrosilika. GDCh-Monographie 39, 2008, S. 101-111
- [Schr09] Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: Einfluss des pH-Wertes der Zementleimporenlösung auf die Wechselwirkung zwischen Polycarboxylat-Fließmitteln und Mikrosilika. GDCh-Monographie 41, 2009, S. 177-180
- [Schr10] Schröfl, C.: ω -Methoxypoly(ethylenoxid)-Methacrylsäureester-co-Methacrylsäure-co-Methallylsulfonsäure-Polycarboxylate als Fließmittel für ultra-hochfesten Beton - Synthese, Wirkmechanismus und Untersuchungen zum selektiven adsorbierenden Polymergemischen. Dissertation, Technische Universität München, 2010
- [Schu72] Schubert, H.: Untersuchungen zur Ermittlung von Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1972
- [Schu82] Schubert, H.: Kapillarität in porösen Feststoffsystemen. Berlin: Springer, 1982
- [Schu93] Schultz, M. A.; Struble, L.: Use of oscillatory shear to study flow behaviour of fresh cement paste. Cement and Concrete Research, 23, 1993, S. 273-282
- [Schw59] Schwanda, F.: Der Hohlraumgehalt von Korngemischen. Ein Vergleich rechnerisch gewonnener Werte mit versuchsmäßig ermittelten. beton 9, Heft 1, 1959, S. 12-19
- [Schw60] Schwanda, F.: Das rechnerische Verfahren zur Bestimmung des Hohlraums und Zementleiman-spruchs von Zuschlägen und seine Bedeutung für den Spannbetonbau. Zement und Beton, 1960, S. 8-17
- [Sco60] Scott, G. D.: Packing of spheres. Nature, 1960, 188, S. 908-909
- [She81] Sherrington, P. J.; Oliver, R.: Granulation. Heydon and Son. London 1981, S. 175 f.
- [Shi10] Shihada, S.; Arafa, M.: Effects of Silica Fume, Ultrafine and Mixing Sequences on Properties of Ultra High Performance Concrete. Asian Journal of Materials Science, 2 (3), 2010, S. 137-146, ISSN 1996-3394
- [Skv81] Skvára, F.; Kolár, K.; Novotny, J.; Zadák, Z.: Effect of Cement Particle Size Distribution upon Properties of Pastes and Mortars with Low Water-To Cement Ratio. Cement and Concrete Research, 2, 1981
- [Sta01] Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: Zementhydratation - neue Ansätze. Zement Kalk Gips International. Hefte 01/2001 und 02/2001
- [Sta98] Stark, J.; Wicht, B.: Anorganische Bindemittel, Zement - Kalk - Spezielle Bindemittel, Schriften der Bauhaus-Universität Weimar 109, Weimar 1998.
- [Ste10] Stengel, T.: Optimierung des Verbundverhaltens von Stahlfasern in UHPC. In: Doktoranden-symposium 2010 und 51. Forschungskolloquium des DAfStb am 11. und 12. November an der TU Kaiserslautern, Berlin 2010, S. 589-600

- [Ste11] Stengel, T.; Lowke, D.; Mazanec, O.; Schießl, P.; Gehlen, C.: UHPC mit alternativen Zusatzstoffen - Rheologie und Faserverbund. *Beton- und Stahlbetonbau* 106, Heft 1, 2011, S. 31-38
- [Ste24] Stern, O.: *Z. Electrochem.*, 30, 1924, S. 58
- [Str78] Stroeven, P.: Use of radiography-image analysis for steel fibre reinforced concrete. in Swamy, N.: *Testing and Test Methods of Fibre Cement Composites*, RILEM Symposium, 1978
- [Str79] Stroeven, P.: Morphometry of fibre reinforced cementitious materials. *Matériaux et Constructions* 11, 1978, Nr. 61, S. 31-38, und 12, 1979, Nr. 67, S. 6-20
- [Str95] Struble, L.; Sun, G. K.: Viscosity of Portland cement pastes as a function of concentration. *Advanced Cement Based Materials* 2, 1995, S. 62-69
- [Stu97] Stuart, M. A. C.; Hoogendam, C. W.; de Keizer, A.: Kinetics of polyelectrolyte adsorption. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (37), 1997, S. 7767-7783
- [Sug02] Sugamata, T.: Quantitative Evaluation on the Particle Dispersion Effect of a Superplasticizer when Mixing Time is varied. *Self-Compacting Concrete*, edited by H. Okamura, COMS Engineering Corporation, 2002, Kochi, Japan
- [Sug03] Sugamata, T.; Edamatsu, Y.; Ouchi, M.: A Study of Particle Dispersing Retention Effect of Polycarboxylate-based Superplasticizers. In: *3rd International Symposium on Self-Compacting Concrete*, 17-20 August, 2003, Reykjavik, Iceland, S. 420-431
- [Sug03a] Sugiyama, T.; Otha, A.; Uomato, T.: The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers, *International Congress on the Chemistry of Cement*, 11th, Durban, South Africa, May 11-16, 2003, S. 225-232
- [Sum86] Summer, M. S.; Herpher, N. M.; Moir, G. K.: In: *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, 1986
- [Tai02] Taisei Corp.; Taiheiyo Cement Corp.; Maeta Concrete Industry Ltd.: *Sakata-Mirai Bridge Project Brochure*, 2002
- [Tak01] Takada, K.; Walraven, J. C.: Influence of mixing efficiency on the properties of flowable cement pastes. In: *Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete*. 22-25 October, 2001
- [Tak04] Takada, K.: *Influence of Admixtures and Mixing Efficiency on the Properties of Self Compacting Concrete*. PhD-Thesis, TU Delft, 2004
- [Tak98] Takada, K.; Pelova, G. I.; Walraven, J. C.: Influence of Mixing Efficiency on the Fresh Properties of Self-Compacting Concrete. In: *International Workshop on Self-Compacting Concrete*. 23-26 August, 1998
- [Tan02] Tanaka, Y.; Ootake, A.; Uzawa, T.; Tsuka, T.; Kano, K.; Shimoyama, Y.: Structural Performance of a 50 m Footbridge Applying Fiber Reinforced Reactive Powder Concrete. *Proceedings of the JCI International Workshop on Ductile Fiber Reinforced Cementitious Composites (DFRCC) - Application and Evaluation*. October 2002, S. 209-218
- [Tat83] Tattersall, G. H.; Banfill, P. F. G.: *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman Advanced Publish Programm: London, 1983, S. 27-52 und 254-305
- [Tay97] Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 2nd edition, 1997
- [Tei91] Teillet, R.; Bruneaud, S.; Charonnat, Y.: Suivi et contrôle de la fabrication des mélanges. Une nouvelle jeunesse pour le wattmètre différentiel. *Bull Liaison des Lab Ponts et Chaussées* 174, 1991, S. 5-16
- [Tho81] Thomas, N. L.; Double, D. D.: Calcium and silicon concentration in solution during early hydration of Portland cement and tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 11, 1981, S. 675-687
- [Tou06] Toutou, Z.; Roussel, N.: Multi scale experimental study of concrete rheology: from water scale to gravel scale. *Materials and Structures* 37 (2), 2006, S. 167-176
- [Uch92] Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Shirasaka, T.; Sawaki, D.: Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixtures and fluidity and setting of fresh cement paste. *Cement and Concrete research* 22, 1992, S. 1115-1129

- [Uch95] Uchikawa, H.: Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture. *Chichibu Onoda Kenkyu Hkoku*, 46 (1), 1995, S. 3-47
- [Uch95a] Uchikawa, H.; Sawaki, D.; Hanehara, S.; "Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste". *Cement and Concrete Research*, Nr. 25, 1995, S. 353-364
- [Uch97] Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawakai, D.: The role of steric repulsive forces in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research*, 27 (1), 1997, S. 37-50
- [Ver98] Vernet, C.; Lukasik, J.; Prat, E.: Nanostructure, porosity, and diffusivity of Ultra High Performance Concretes (UHPC). *Proceedings - International Symposium on HPC and RPC, Sherbrooke Canada 1998*, S. 17-35
- [Vog07] Vogel, R.: Eine Messzelle für Spezialmörtel. Vortrag zum Regensburger Kolloquium rheologische Messungen an mineralischen Baustoffen. 14. März 2007
- [Vov00] Vovk, A. I.: Hydration of tricalcium aluminate C_3A and C_3A -gypsum mixtures in the presence of surfactants: Adsorption or surface phase formation? *Colloid Journal* 62, 2000, S. 24-31
- [Wal03] Wallevik, J. E.: Rheology of Particle Suspensions - Fresh Concrete, Mortar and Cement Paste with Various Types of Lignosulfonates. PhD-Thesis, The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2003
- [Wan05] Wang, K.; Hu, J.: Use of a Moisture Sensor for Monitoring the Effect of Mixing Procedure on Uniformity of Concrete Mixtures. *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 3, No. 3, 2005, S. 371-384
- [Was97] Waseda, Y.; Sakai, E.; Honda, S.; Itoh, A.; Daimon, M.: Adsorption of comb macromolecule on fused silica particles and the calculation of interparticle potential energy. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 105, 1997, S. 1007-1011
- [Wee28] de Weerd, H. E.: Fehlerfreie Betonmischungen, Die Mischung und die Verteilung der Rohstoffe im Mengprozeß. Sonderdruck aus der „Westdeutschen Bauzeitung Köln“, Nr. 32, 8. September 1928
- [Wef10] Wefer, M.: Materialverhalten und Bemessungswerte von ultrahochfestem Beton unter einaxialer Ermüdungsbeanspruchung. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Baustoffe, 2010
- [Wei01] Weiß, J.: Ionenchromatographie. Wiley VCH, Weinheim, 2001
- [Wei04] Weigl, B.: Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen. Dissertation Technische Universität München, 2004
- [Wei95] Weinekötter, R.; Gericke, H.: Mischen von Feststoffen - Prinzipien, Verfahren, Mischer. Springer Verlag Berlin, 1995, ISBN 3-540-58567-2
- [Wil99] Williams, D. A.; Saak, A. W.; Jennings, H. M.: Influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29 (9), 1999, S. 1491-1496
- [Wis10] Wisniewska, M.: Influences of polyacrylic acid adsorption and temperature on the alumina suspension stability. *Powder Technology*, Vol. 198, 2010, S. 258-266
- [Wis63] Wischers, G.: Einfluß langen Mischens oder Lagerns auf die Betoneigenschaften. *Beton* 13, 1963, 1, S. 23 30 und *Beton* 13, 1963, 2, S. 86-90
- [Wit80] Wittneben, U.: Untersuchung der Partikeleigenschaften suspendierter Kalkhydrate, Zement-Kalk-Gips, 10, 1980
- [Yam03] Yamada, K.; Hanehara, S.: Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics. In: 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban South Africa, May 11-16, 2003, S. 538-549
- [Yan95] Yang, M.; Jennings, H. M.: Influence of Mixing Methode on the Microstructure and Rheological Behaviour of Cement Paste. *Advanced Cement Based Materials*, 2, 1995. S. 70-78
- [Yan97] Yang, M.; Neubauer, C. M.; Jennings, H. M.: Interparticle Potential and Sedimentation Behaviour of Cement Suspensions. *Advanced Cement Based Materials*, 5, 1997, S. 1-7

- [Yos02] Yoshioka, K.; Tazawa, K.; Kawai, K.; Enohata, T.: Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component materials. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, S. 1507-1513
- [Yos97] Yoshioka, K.; Sakai, E.; Diamon, M.; Kitahara, A.: Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizer for Concrete. *Journal of American Ceramic Society*, 80 (10), 1997, S. 2667-2671
- [You85] Young, J. F.: Hydration of portland cement. In: D. Roy, editor, *Instructional Modules in Cement Science*. Pennsylvania State University, Pennsylvania, USA, 1985
- [Yu03] Yu, A. B.; Feng, C. L.; Zou, R. P. Yang, R. Y.: On the relationship between porosity and interparticle forces. *Powder technology*, 130, 2003, S. 70-76
- [Zho01] Zhou, Z.; Scales, P.; Boger, D. V.: Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxid suspensions. *Chemistry Engineer Science* 56, 2001, S. 2901-2920
- [Zho99] Zhou, Z.; Solomon, M. J.; Scales, P.; Boger, D. V.: The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *Journal of Rheology* 43, 1999, S. 651-671
- [Zhu07] Zhu, X.; Uchikoshi, T.; Suzuki, T. S.; Sakka, Y.: Effect of polyethyleneimine on hydrolysis and dispersion properties of aqueous Si_3N_4 suspensions. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 90(3), 2007, S. 797-804
- [Zim04] Zimmermann, I.; Eber, M.; Meyer, K.: Nanomaterials as flow regulators in dry powders. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 218(1), 2004, S. 51-102
- [Zin08] Zingg, A.: *Cement - Superplastizier Interactions: Link between Macroscopic Phenomena and Microstructural data of the Early Cement Hydration*. Dissertation ETH No. 17645, Zürich 2008
- [Zin09] Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzner, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Figi, R.; Gauckler, L.: Interactions of polycarboxalate-based superplasticizers with cement containing different C_3A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31 (3), 2009, S. 153-162
- [Zou07] Zouaoui, N.; Lesti, M.; Sieber, R.; Plank, J.: Zur Wechselwirkung zwischen PCE-Fließmitteln und Mikrosilika. In: *GDCh-Monographie*, Band 37, S. 313-320

Normen und Richtlinien

- [N1] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*. Ausgabe 2008-08, Beuth Verlag, Berlin 2008
- [N2] Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau (Hrsg.): *DAfStb - Sachstandsbericht Ultrahochfester Beton*. Entwurf vom 24. April 2003, Berlin, 2003
- [N3] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *DIN 459 Teil 1 und 2 - Mischer für Beton und Mörtel*. Beuth Verlag, Berlin 1995/96
- [N4] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *DIN 66137 Teil 2 - Bestimmung der Dichte fester Stoffe*. Ausgabe 2004-12, Beuth Verlag, Berlin, 2004
- [N5] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *DIN 66145 - Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen, RRSB-Netz*. Ausgabe 1976-04, Beuth Verlag, Berlin 1976
- [N6] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *DIN EN 196: Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*, Ausgabe 2009-02, Beuth Verlag, Berlin 2009
- [N7] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *DIN EN 196: Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfineinheit*. Ausgabe 2010-05, Beuth Verlag, Berlin 2010
- [N8] Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau (Hrsg.): *DAfStb - Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie)*. Berlin, 2003
- [N9] Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau (Hrsg.): *DIN EN 12350: Prüfung von Frischbeton - Teil 2: Setzmaß*. Ausgabe 2009-08, Beuth Verlag, Berlin 2009

ANHANG

A1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

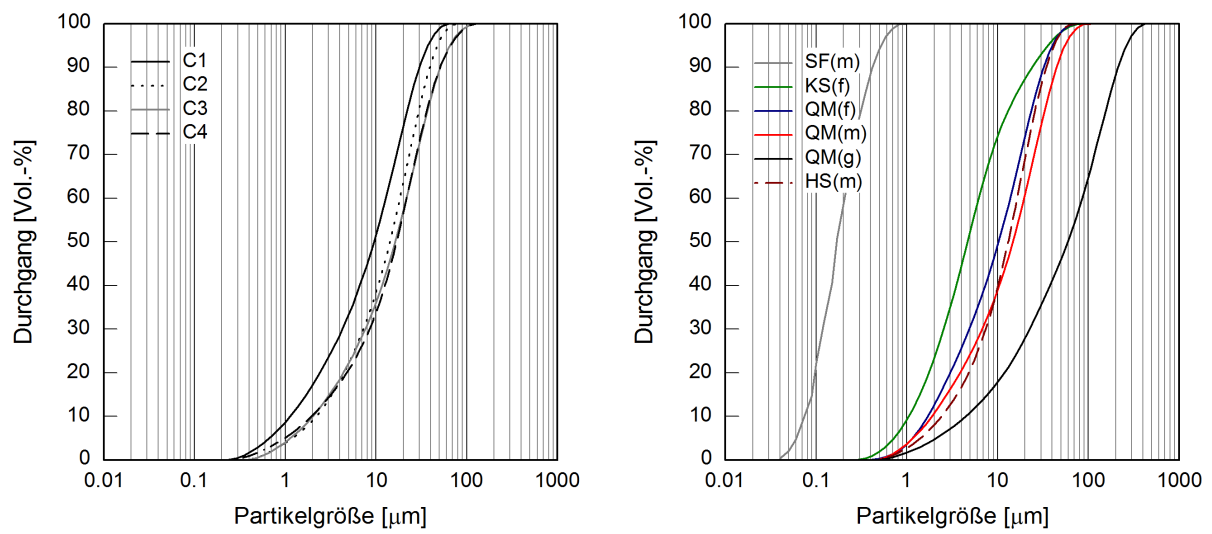


Abbildung A1.1: Partikelgrößenverteilung der Zemente (links) und Zusatzstoffe (rechts)

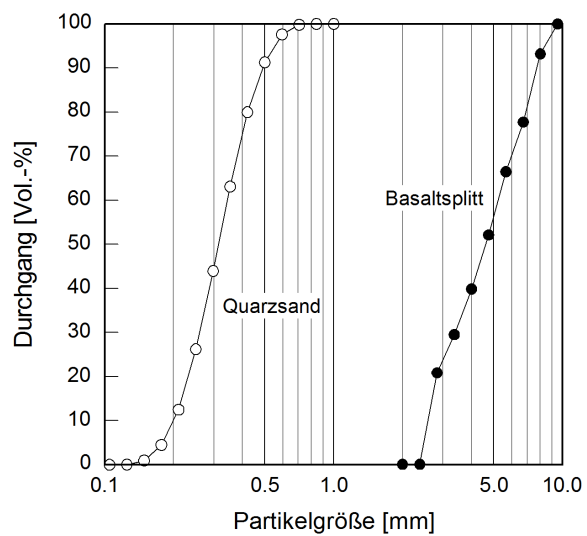


Abbildung A1.2: Partikelgrößenverteilung des Quarzsandes und Basaltsplitts

Tabelle A1.1: Chemische Zusammensetzung der Zusatzstoffe

Zusatzstoff Kurzbezeichnung	Einheit	Silicastaube		Quarzmehle			Kalksteinmehl	Hüttensand
		SF(<i>m</i>)	SF(<i>f</i>)	QM(<i>g</i>)	QM(<i>m</i>)	QM(<i>f</i>)	KS(<i>f</i>)	HS(<i>m</i>)
SiO ₂	[M.-%]	97,9	98,5	99,8	99,7	98,6	0,27	-
Al ₂ O ₃	[M.-%]	0,20	0,30	0,50	0,50	0,31	0,11	-
Fe ₂ O ₃	[M.-%]	0,10	0,00	0,05	0,05	0,56	0,09	-
CaO	[M.-%]	0,20	0,20	0,16	0,15	0,07	56,3	-
MgO	[M.-%]	0,20	0,10	0,06	0,06	0,01	0,20	-
SO ₃	[M.-%]	0,08	0,00	0,06	0,03	0,04	0,02	-
Na ₂ O ₃	[M.-%]	0,20	0,10	0,00	0,00	0,00	0,01	-
K ₂ O	[M.-%]	0,19	0,20	0,00	0,00	0,00	0,01	-
Glühverlust	[M.-%]	1,13	0,60	0,00	0,00	0,41	43,0	-

A2 Zusammensetzungen von UHPC mit Zusatzstoffen

Tabelle A2.1: Zusammensetzung von UHPC mit unterschiedlichen volumetrischen Silicastaubgehalten bezogen auf den volumetrischen Feinststoffgehalt (Zement C1, Silicastaub SF(*f*), Quarzmehl QM(*m*)). Der Silicastaub wurde volumetrisch zu gleichen Teilen gegen den Zement und das Quarzmehl ausgetauscht¹⁾.

Gehalt [Vol.-%]	V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	$\phi_{\max}^{2)}$ [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]
9,7	0,47	0,157	79,0	80,5	913,5	91,3	227,3	181,3	1010,7
14,9	0,47	0,161	78,0	82,7	859,3	139,4	213,8	178,9	1007,4
17,7	0,47	Verflüssigung mit dem eingesetzten Fließmittel PCE-M1 nicht möglich							
21,2	0,47								
27,4	0,47								
30,1	0,47								
9,7	0,60								
14,9	0,60	0,203	76,1	82,7	825,1	133,9	205,3	229,8	967,3
17,7	0,60	0,204	75,4	83,9	796,3	159,3	198,1	228,5	964,9
21,2	0,60	0,206	75,3	85,4	760,9	190,2	189,3	226,1	962,1
27,4	0,60	0,210	75,1	87,2	700,1	245,1	174,2	224,3	959,1
30,1	0,60	0,212	74,8	87,2	671,4	268,6	167,1	221,3	955,2

¹⁾ der benötigte Fließmittelgehalt ist für alle im Anhang A2 dargestellten Zusammensetzungen in Kapitel 7.4.2 angegeben

²⁾ berechnet nach Kapitel 5.3 mit: C1, SF(*f*), QM(*m*) und Quarzsand

Tabelle A2.2: Zusammensetzung von UHPC mit unterschiedlichen volumetrischen Quarzmehlgehalten bezogen auf den volumetrischen Feinststoffgehalt (Zement C1, Silicastaub SF(*f*), Quarzmehl QM(*g*)). Das Quarzmehl wurde volumetrisch gegen den Zement ausgetauscht.

Gehalt [Vol.-%]	V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	$\phi_{\max}^{1)}$ [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]
10	0,47	0,157	77,4	83,0	969,2	137,1	107,0	164,0	990,2
20	0,47	0,159	78,0	83,0	850,5	138,0	211,6	170,0	997,0
30	0,47	0,163	78,2	82,8	718,5	138,4	323,2	172,5	999,8
40	0,47	0,166	78,5	82,4	589,9	138,9	432,7	175,2	1003,2
10	0,60	0,200	75,3	83,0	942,6	133,3	104,1	227,3	963,0
20	0,60	0,203	75,5	83,0	823,5	133,6	204,9	228,5	965,4
30	0,60	0,207	75,6	82,8	694,7	133,8	312,5	229,7	966,6
40	0,60	0,211	75,6	82,4	568,8	133,9	417,3	230,6	967,4

¹⁾ berechnet nach Kapitel 5.3 mit: C1, SF(*f*), QM(*g*) und Quarzsand

Tabelle A2.3 Zusammensetzung von UHPC mit unterschiedlichen volumetrischen Quarzmehlgehalten bezogen auf den volumetrischen Feinststoffgehalt (Zement C1, Silicastaub SF(*f*), Quarzmehl QM(*m*)). Das Quarzmehl wurde volumetrisch gegen den Zement ausgetauscht.

Gehalt [Vol.-%]	V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	$\phi_{\max}^{1)}$ [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]
10	0,47	0,157	77,8	82,8	974,6	137,8	107,6	169,8	995,6
20	0,47	0,159	78,8	82,6	859,3	139,4	213,8	178,9	1007,4
30	0,47	0,162	78,9	82,4	724,6	139,8	327,5	180,6	1009,9
40	0,47	0,165	79,1	82,2	593,9	140,1	437,6	181,9	1012,0
10	0,60	0,199	75,3	82,8	943,0	133,4	104,1	226,7	963,4
20	0,60	0,203	76,1	82,7	825,1	133,9	205,3	229,0	967,3
30	0,60	0,206	75,6	82,4	693,8	133,8	313,6	229,0	967,0
40	0,60	0,210	75,7	82,2	568,6	134,1	418,9	230,1	968,8

¹⁾ berechnet nach Kapitel 5.3 mit: C1, SF(*f*), QM(*m*) und Quarzsand

Tabelle A2.4: Zusammensetzung von UHPC mit unterschiedlichen volumetrischen Quarzmehlgehalten bezogen auf den volumetrischen Feinststoffgehalt (Zement C1, Silicastaub SF(*f*), Quarzmehl QM(*f*)). Das Quarzmehl wurde volumetrisch gegen den Zement ausgetauscht.

Gehalt [Vol.-%]	V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	$\phi_{\max}^{1)}$ [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Quarzmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]
10	0,47	0,157	77,0	83,2	963,1	136,4	107,5	160,0	985,2
20	0,47	0,160	77,6	83,2	847,1	137,5	210,8	166,5	993,1
30	0,47	0,162	78,2	83,3	716,2	138,6	326,8	172,6	1001,6
40	0,47	0,165	78,5	83,2	587,9	139,2	436,9	172,2	1005,9
10	0,60	0,199	75,3	83,2	942,1	133,4	105,1	226,5	963,6
20	0,60	0,202	75,5	83,2	824,5	133,8	205,1	228,4	966,6
30	0,60	0,206	75,6	83,3	692,4	134,0	315,9	229,6	968,3
40	0,60	0,210	75,7	83,2	567,0	134,3	421,4	229,9	970,1

¹⁾ berechnet nach Kapitel 5.3 mit: C1, SF(*f*), QM(*f*) und Quarzsand

Tabelle A2.5: Zusammensetzung von UHPC mit unterschiedlichen volumetrischen Kalksteinmehlgehalten bezogen auf den volumetrischen Feinststoffgehalt (Zement C1, Silicastaub SF(*f*), Kalksteinmehl KS(*f*)). Das Kalksteimehl wurde volumetrisch gegen den Zement ausgetauscht.

Gehalt [Vol.-%]	V_W/V_P [-]	w/b [-]	ϕ [Vol.-%]	$\phi_{\max}^{1)}$ [Vol.-%]	Zement [kg/m ³]	Silicastaub [kg/m ³]	Kalksteinmehl [kg/m ³]	Wasser [kg/m ³]	Quarzsand [kg/m ³]
10	0,47	0,156	77,0	83,3	965,0	136,6	107,7	159,4	987,1
20	0,47	0,159	77,5	83,5	848,3	137,6	211,0	163,4	994,4
30	0,47	0,159	77,9	83,7	716,6	138,7	327,0	168,5	1002,1
40	0,47	0,159	78,0	83,8	587,5	139,1	436,7	168,8	1005,3
10	0,60	0,199	75,3	83,3	944,1	133,7	105,4	227,8	965,7
20	0,60	0,202	75,4	83,5	825,8	134,0	205,5	228,5	968,1
30	0,60	0,206	75,5	83,7	693,1	134,2	326,2	228,5	969,2
40	0,60	0,210	75,4	83,8	567,7	134,5	421,9	228,5	971,3

¹⁾ berechnet nach Kapitel 5.3 mit: C1, SF(*f*), KS(*f*) und Quarzsand

A3 Ionenkonzentration in der Porenlösung

Tabelle A3.1: Ionenkonzentration nach 10 min, berechnete Ionenstärke I_C und elektrochemische Doppelschichtdicke l/κ für den Referenz-UHPC-Leim mit Zement C1 und PCE-M1 für verschiedene Verhältnisse von V_W/V_P

Ionen	Einheit	Verhältnis V_W/V_P [-]					
		0,47	0,55	0,60	0,65	0,75	1,00
K^+	[mmol]	217,58	197,65	178,57	166,79	147,17	104,30
Na^+		236,26	152,83	129,94	113,10	101,77	70,96
Ca^{2+}		32,08	21,48	17,30	16,94	20,65	20,00
SO_4^{2-}		147,70	119,99	106,45	96,74	91,38	66,10
Cl^-		65,02	55,85	51,62	47,53	42,31	29,62
Si^{4+}		2,65	1,95	1,01	0,96	0,84	0,73
Mg^{2+}		0,31	0,19	0,11	0,07	0,13	0,15
Al^{3+}		0,10	0,05	0,05	0,02	0,05	0,02
OH^-		48,80	52,10	54,60	54,90	39,80	35,90
pH	[-]	12,69	12,72	12,74	12,74	12,60	12,56
I_C	[mmol/l]	672,98	513,26	455,43	419,03	390,10	275,08
l/κ	[nm]	0,368	0,421	0,447	0,466	0,483	0,575

Tabelle A3.2: Ionenkonzentration nach 10 min, berechnete Ionenstärke I_C und elektrochemische Doppelschichtdicke l/κ für den Referenz-UHPC-Leim mit Zement C2 und PCE-M1 für verschiedene Verhältnisse von V_W/V_P

Ionen	Einheit	Verhältnis V_W/V_P [-]					
		0,47	0,55	0,60	0,65	0,75	1,00
K^+	[mmol]	346,15	312,65	292,40	273,70	242,42	176,68
Na^+		103,50	61,58	66,77	59,92	50,92	35,93
Ca^{2+}		14,25	11,37	12,37	12,66	11,66	12,06
SO_4^{2-}		189,50	162,31	148,65	135,83	115,03	87,81
Cl^-		19,46	15,37	14,39	12,88	11,33	8,38
Si^{4+}		0,98	1,36	1,17	1,27	2,21	1,35
Mg^{2+}		0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Al^{3+}		0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
OH^-		27,40	24,90	44,20	43,30	42,20	36,50
pH	[-]	12,44	12,54	12,65	12,64	12,63	12,56
I_C	[mmol/l]	565,26	560,30	531,15	492,50	427,92	329,16
l/κ	[nm]	0,372	0,403	0,414	0,430	0,461	0,526

Tabelle A3.3: Ionenkonzentration nach 10 min, berechnete Ionenstärke I_C und elektrochemische Doppelschichtdicke l/κ für den Referenz-UHPC-Leim mit Zement C4 und PCE-M1 für verschiedene Verhältnisse von V_W/V_P

Ionen	Einheit	Verhältnis V_W/V_P [-]					
		0,47	0,55	0,60	0,65	0,75	1,00
K^+	[mmol]	149,77	127,11	116,41	108,34	100,22	74,79
Na^+		163,05	81,46	66,08	59,73	48,61	32,69
Ca^{2+}		26,88	16,12	17,68	17,56	17,31	19,18
SO_4^{2-}		104,11	76,99	69,28	67,58	58,40	47,71
Cl^-		35,12	27,22	24,96	23,41	20,73	15,23
Si^{4+}		0,98	0,69	0,60	0,64	0,57	0,43
Mg^{2+}		0,08	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00
Al^{3+}		0,11	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01
OH^-		54,10	46,20	46,80	39,90	38,60	30,90
pH		[-]	12,73	12,67	12,67	12,60	12,59
I_C	[mmol/l]	463,58	327,60	301,36	286,30	255,78	210,82
l/κ	[nm]	0,443	0,527	0,550	0,564	0,597	0,657

A4 Fließmittelanspruch von UHPC

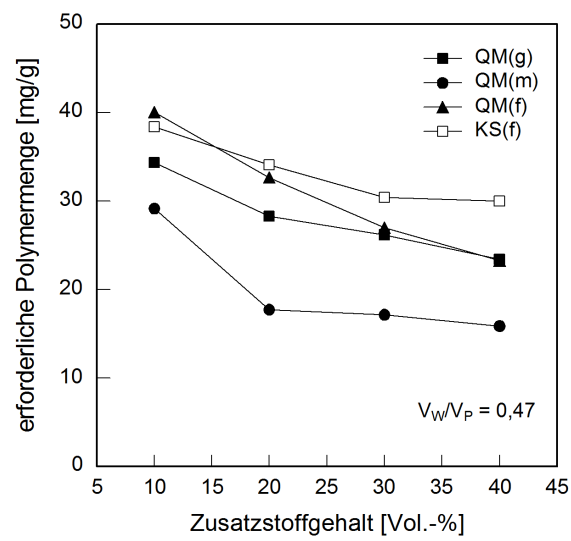


Abbildung A4.1: Erforderliche Polymermenge für ein Fließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm als Funktion von Zusatzstoffart und -gehalt für V_W/V_P von 0,47

A5 Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen

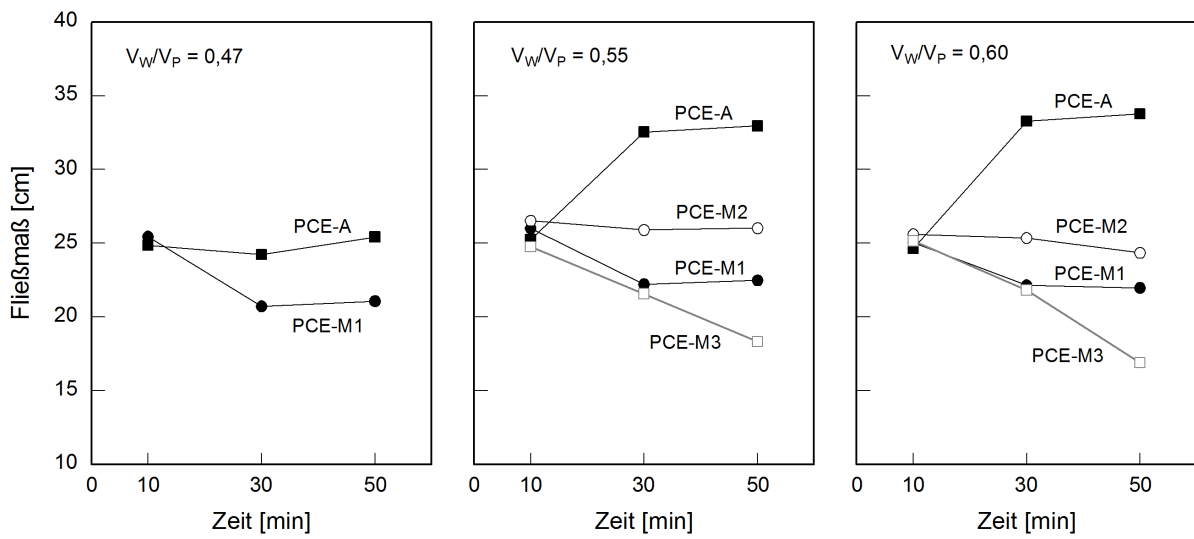


Abbildung A5.1: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC mit Zement C1 und verschiedenen Fließmittelpolymeren für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 (links), 0,55 (Mitte) und 0,60 (rechts), Zement C1, Fließmittelgehalt für ein Anfangsfließmaß von $a = 255 \pm 10$ mm (vgl. Abbildung 7.12)

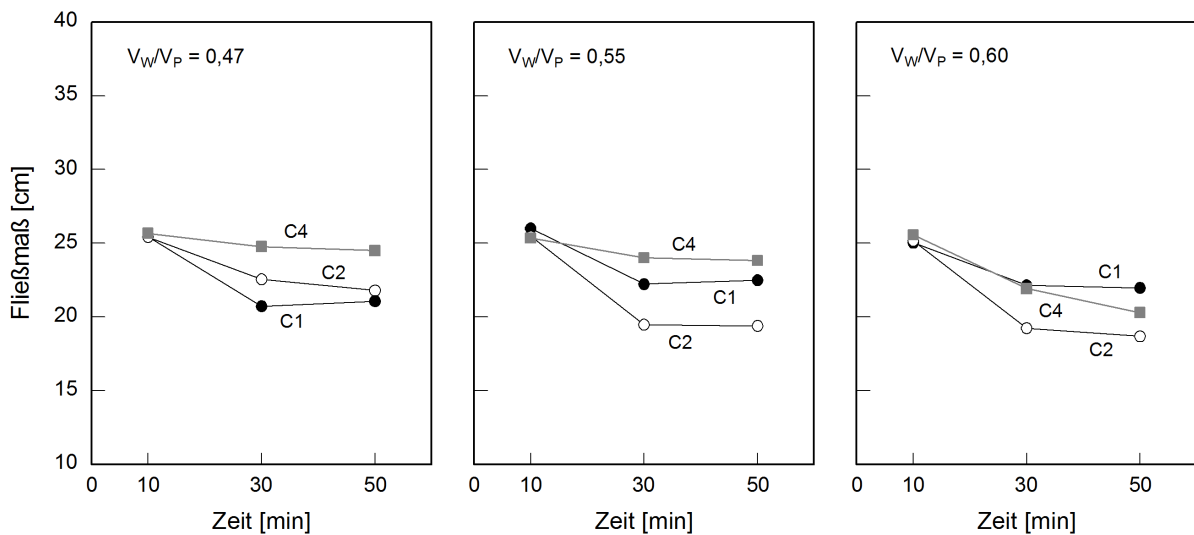


Abbildung A5.2: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Zementen für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47 (links), 0,55 (Mitte) und 0,60 (rechts)

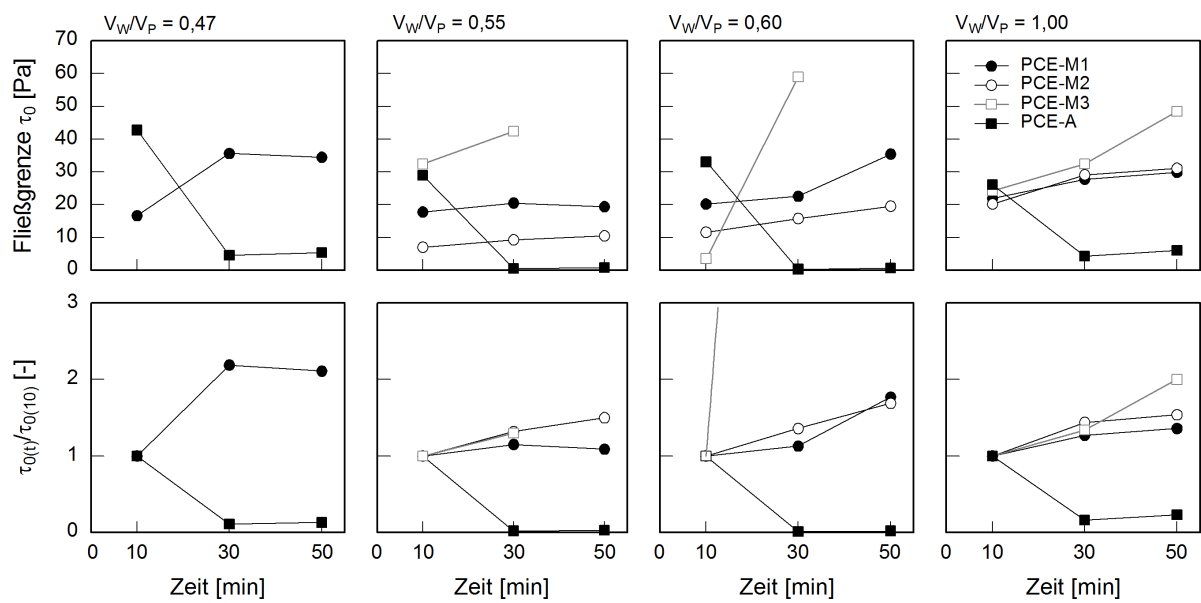


Abbildung A5.3: Zeitliche Entwicklung der Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ von UHPC als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Zement C1 und verschiedenen Fließmittelpolymeren für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47; 0,55; 0,60 und 1,00 (von links nach rechts)

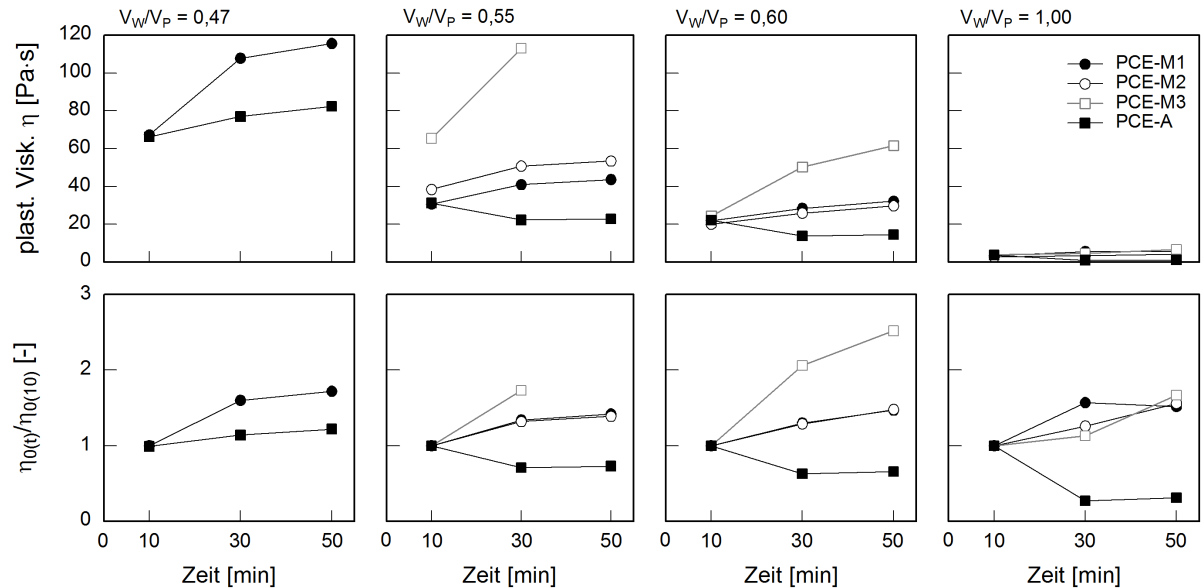


Abbildung A5.4: Zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität η von UHPC (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Zement C1 und verschiedenen Fließmittelpolymeren für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47; 0,55; 0,60 und 1,00 (von links nach rechts)

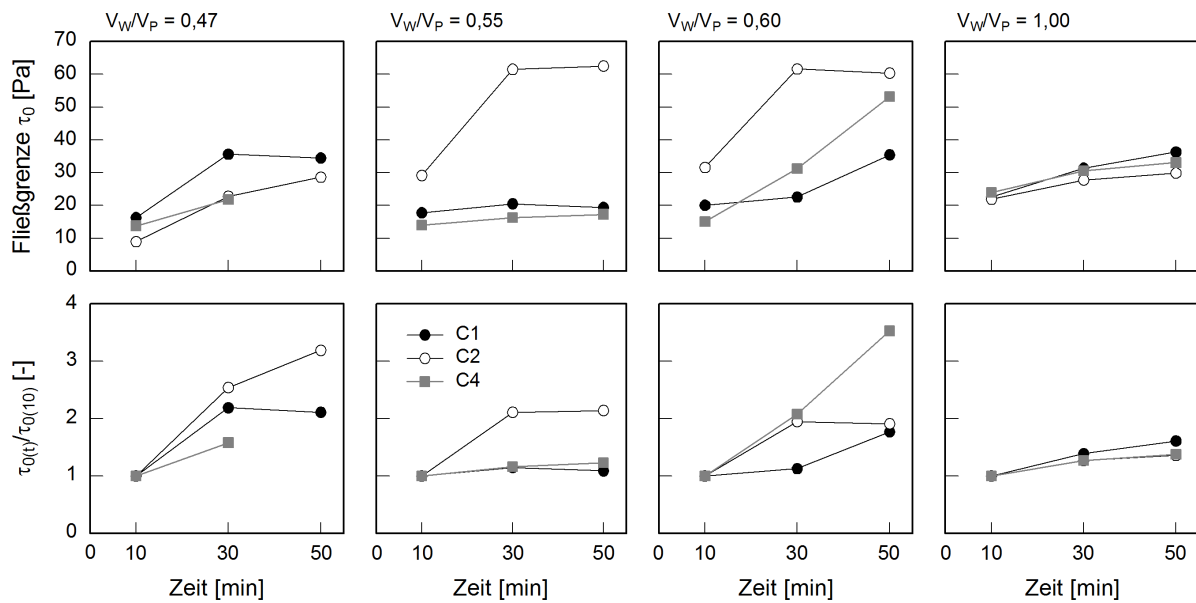


Abbildung A5.5: Zeitliche Entwicklung der Fließgrenze $\tau_{0(t)}$ von UHPC als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Zementen für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47; 0,55; 0,60 und 1,00 (von links nach rechts)

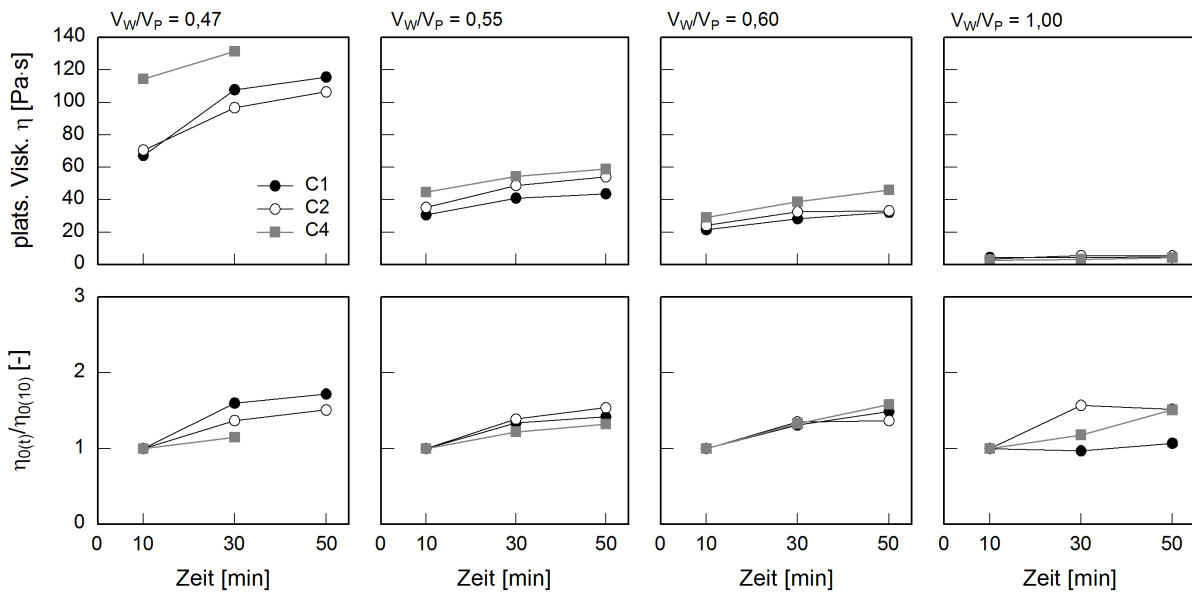


Abbildung A5.6: Zeitliche Entwicklung der plastischen Viskosität η von UHPC als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Zementen für das Verhältnis von Wasser zu Feinststoffen V_W/V_P von 0,47; 0,55; 0,60 und 1,00 (von links nach rechts)

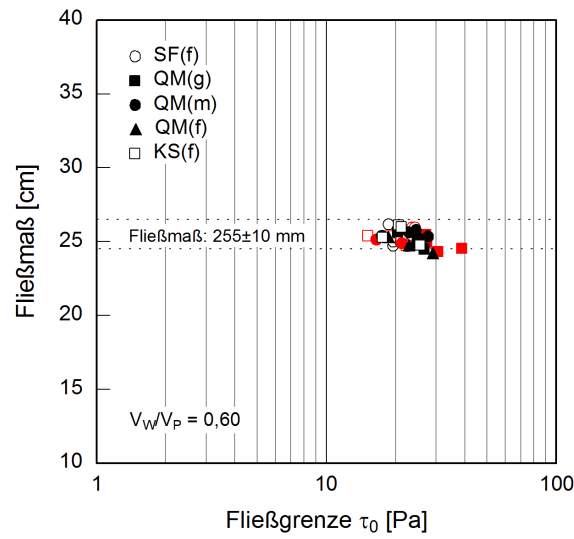


Abbildung A5.7: Zusammenhang zwischen Fließmaß und dynamischer Fließgrenze τ_{0D} für UHPC mit verschiedenen Zusatzstoffarten und -gehalten (schwarze Symbole: Vane-Messzelle, rote Symbole: Doppelringspalt-Messzelle)

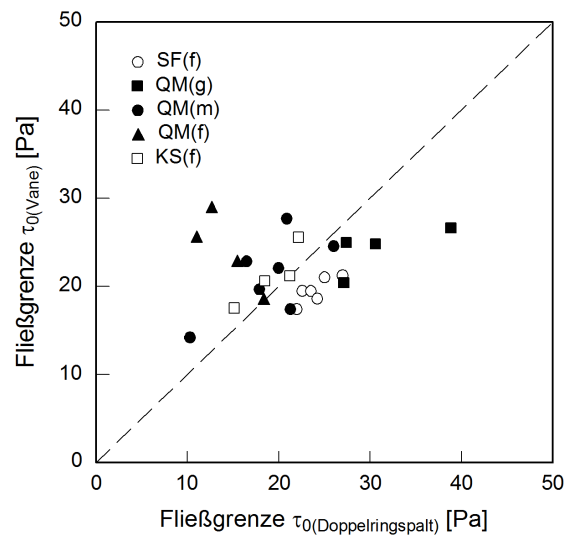


Abbildung A5.8: Gegenüberstellung der Fließgrenzen τ_0 die mit der Vane- und der Doppelringspalt-Messzelle gemessenen wurden für UHPC mit verschiedenen Zusatzstoffen und V_W/V_P von 0,60

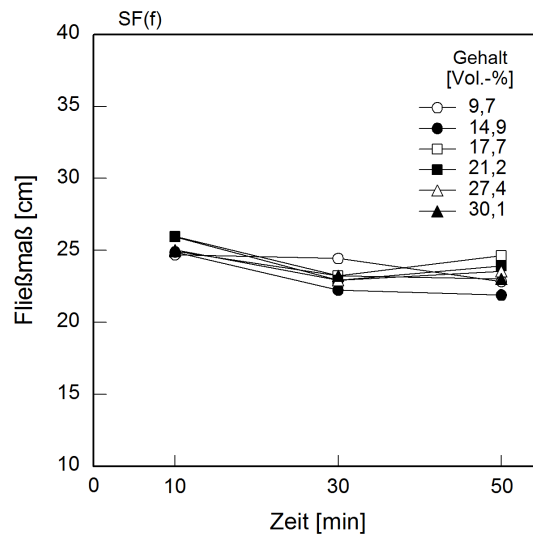


Abbildung A5.9: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und Zement C1 in Abhängigkeit des volumetrischen Silicastaubgehalts für V_W/V_P von 0,60

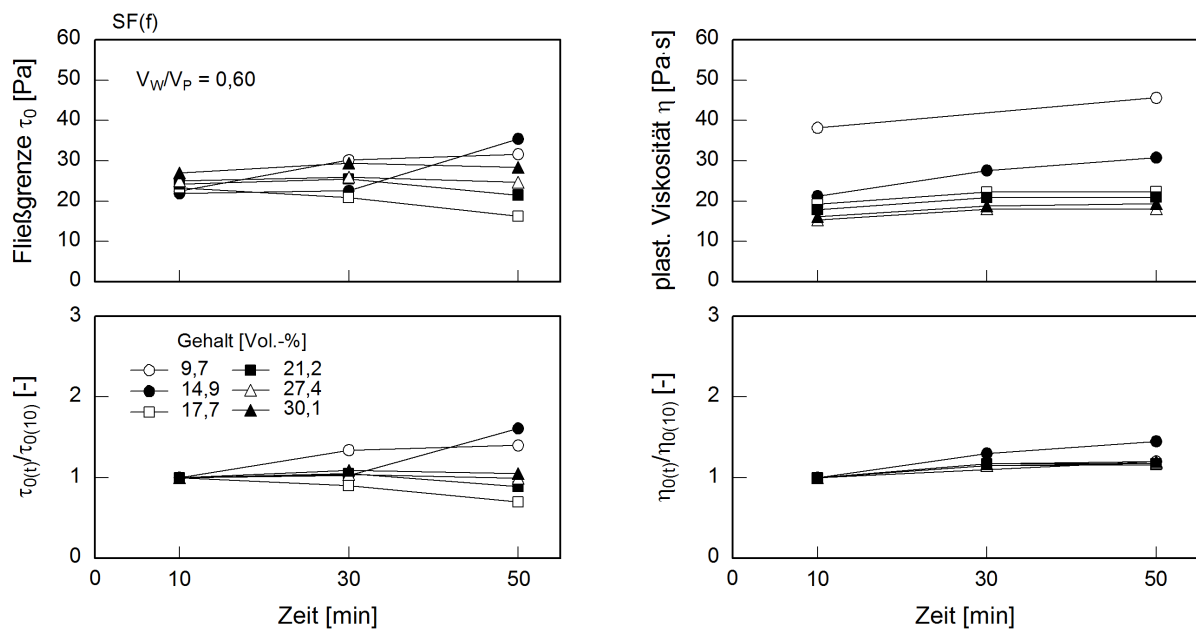


Abbildung A5.10: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Silicastaubs SF(f) für V_W/V_P von 0,60

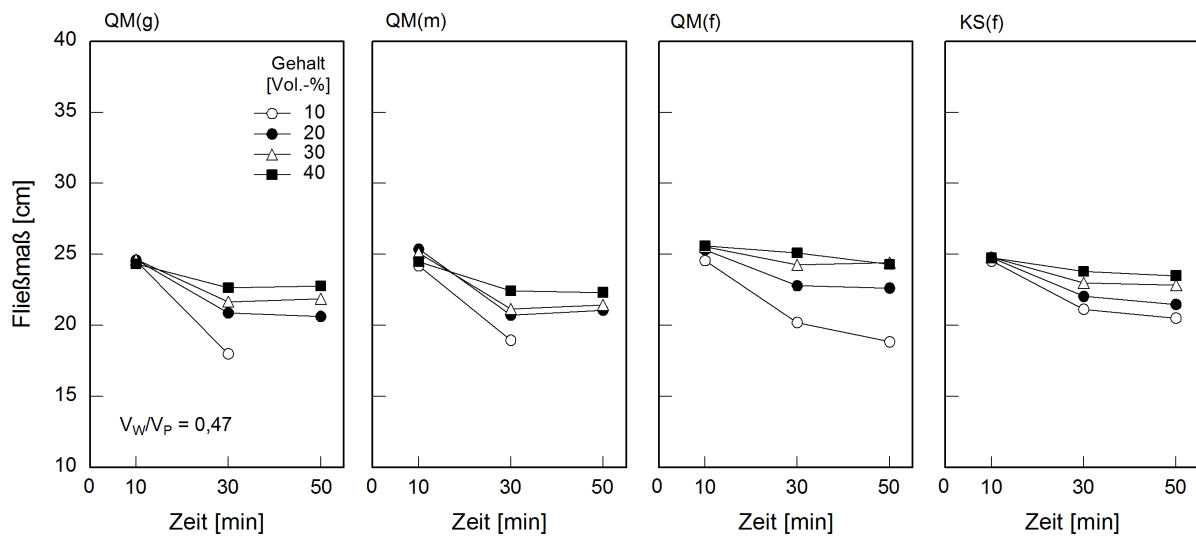


Abbildung A5.11: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1, Zement C1 und verschiedenen Gesteinsmehlarten und volumetrischen Gesteinsmehlgehalten für V_W/V_P von 0,47

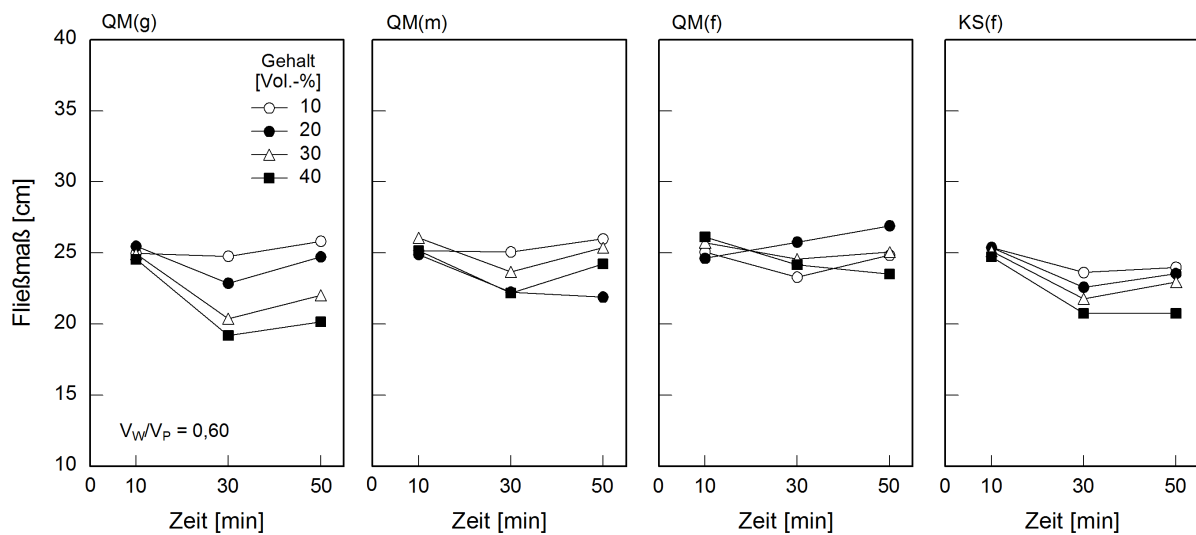


Abbildung A5.12: Zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC mit Fließmittelpolymer PCE-M1, Zement C1 und verschiedenen Gesteinsmehlarten und volumetrischen Gesteinsmehlgehalten für V_W/V_P von 0,60

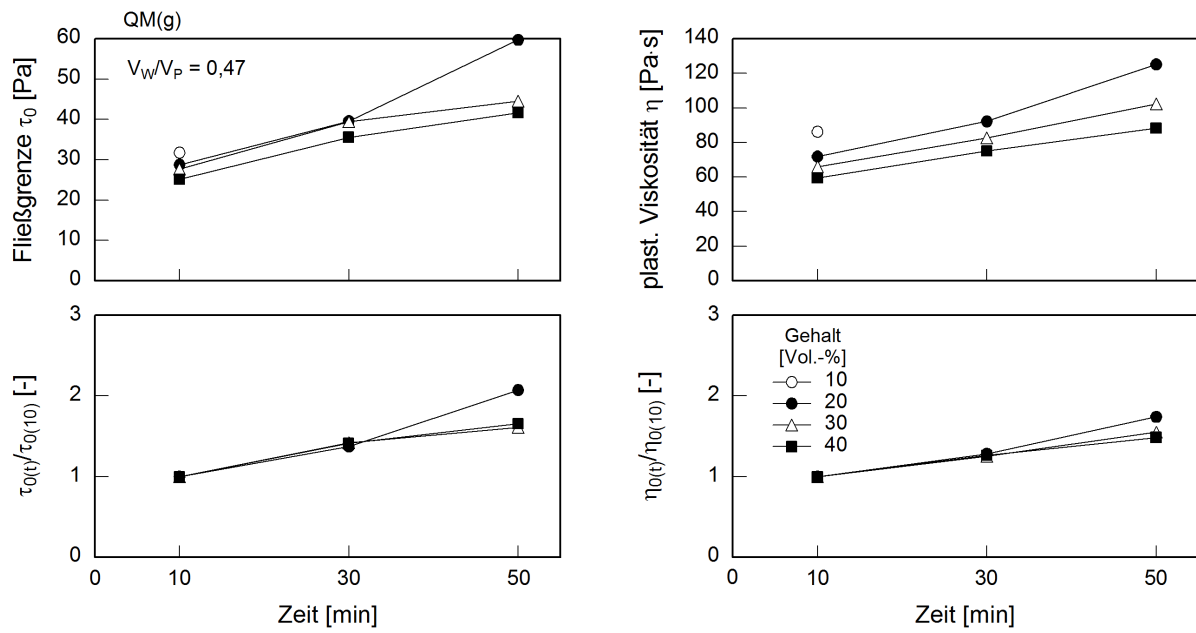


Abbildung A5.13: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarzmehls QM(g) für V_W/V_P von 0,47

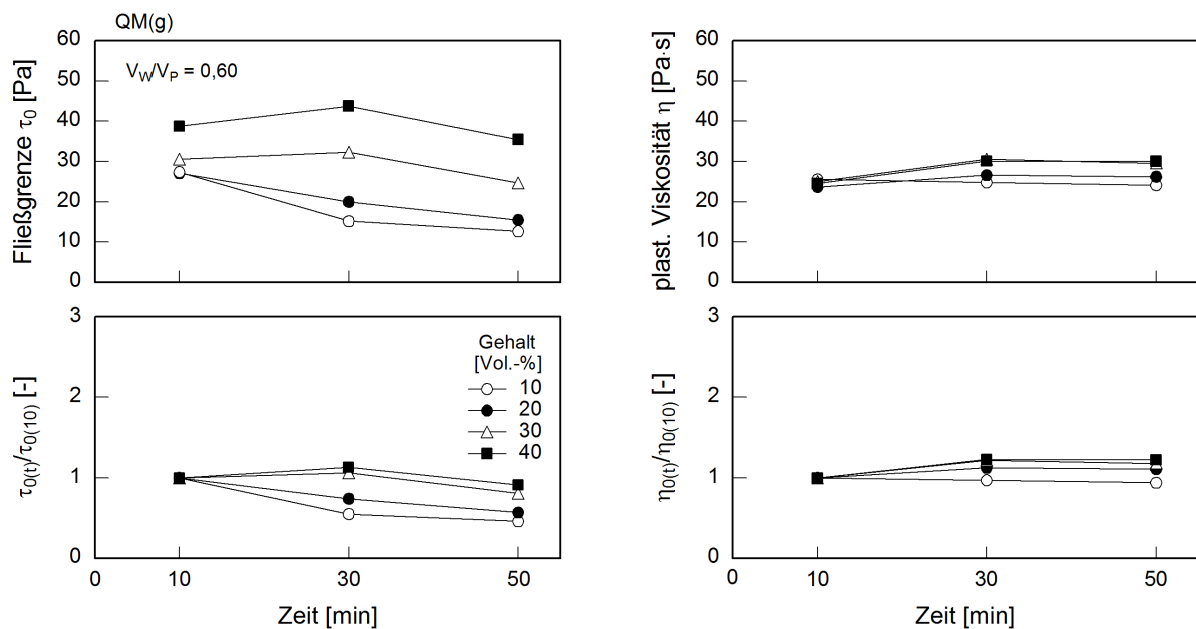


Abbildung A5.14: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarzmehls QM(g) für V_W/V_P von 0,60

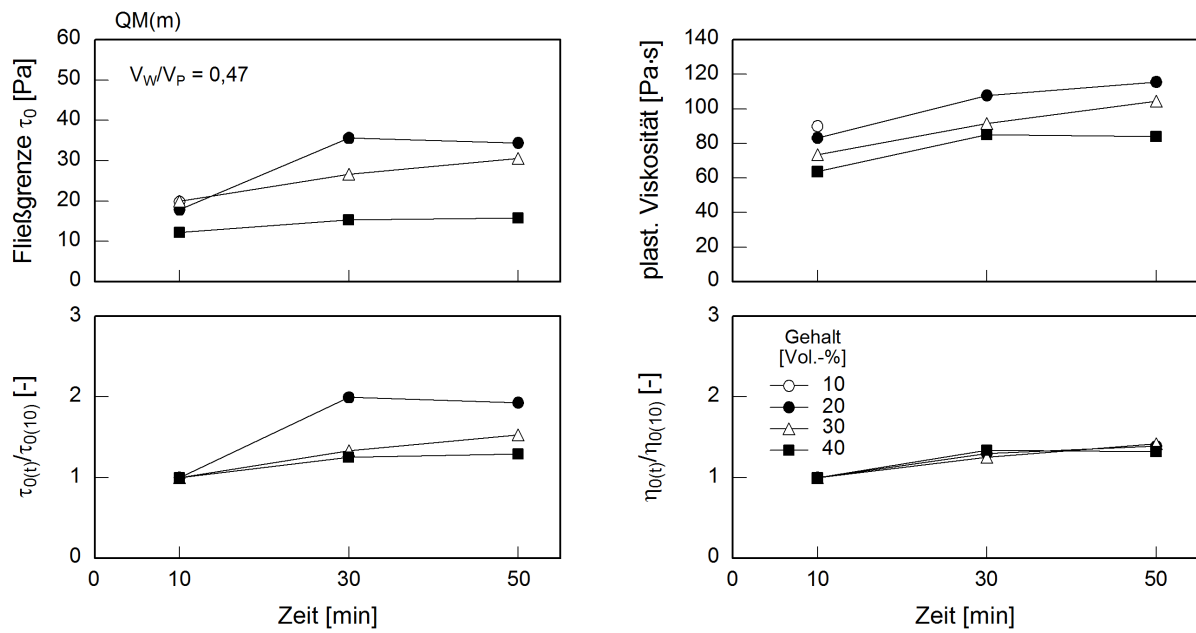


Abbildung A5.15: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarzmehls $QM(m)$ für V_W/V_P von 0,47

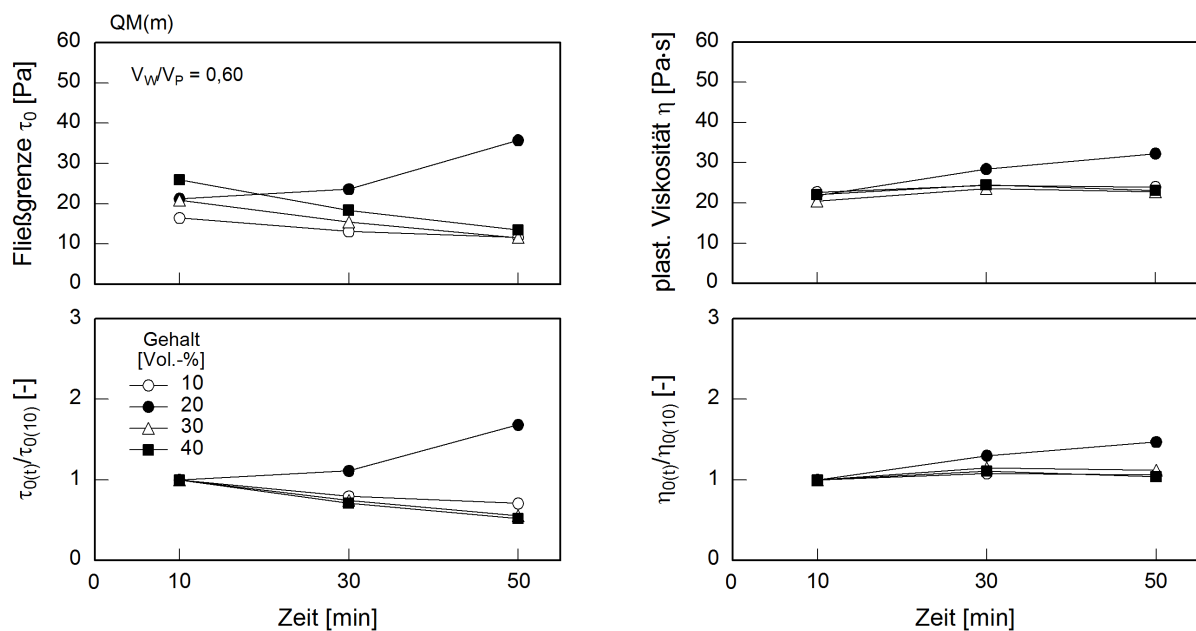


Abbildung A5.16: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarzmehls $QM(m)$ für V_W/V_P von 0,60

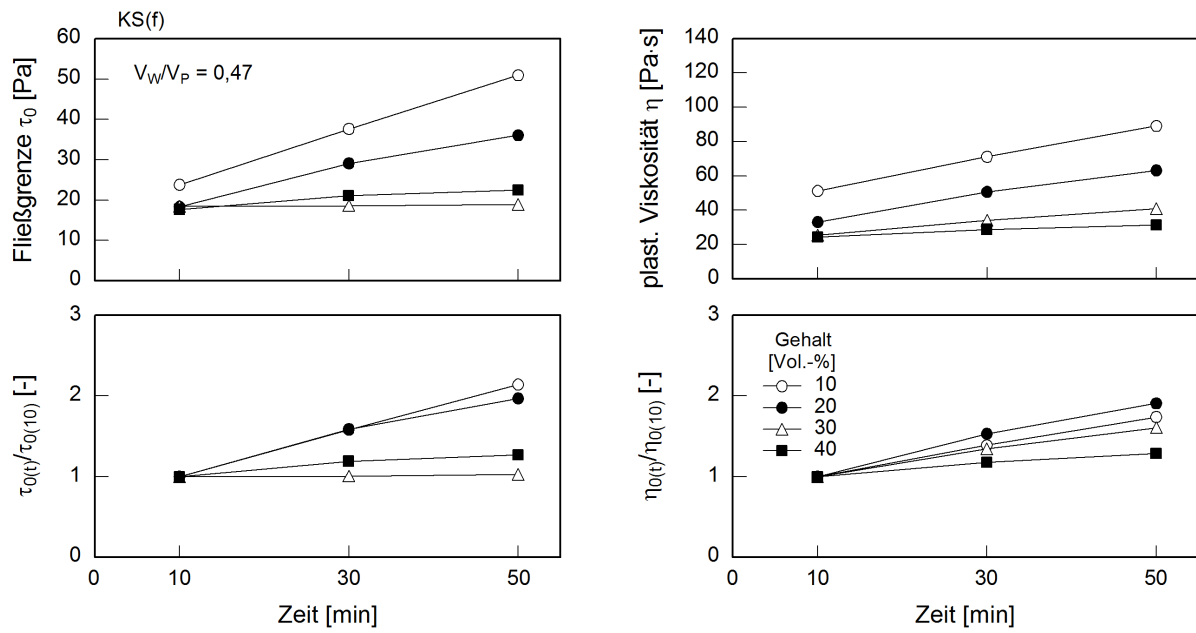


Abbildung A5.17: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarmehls QM(f) für V_W/V_P von 0,47

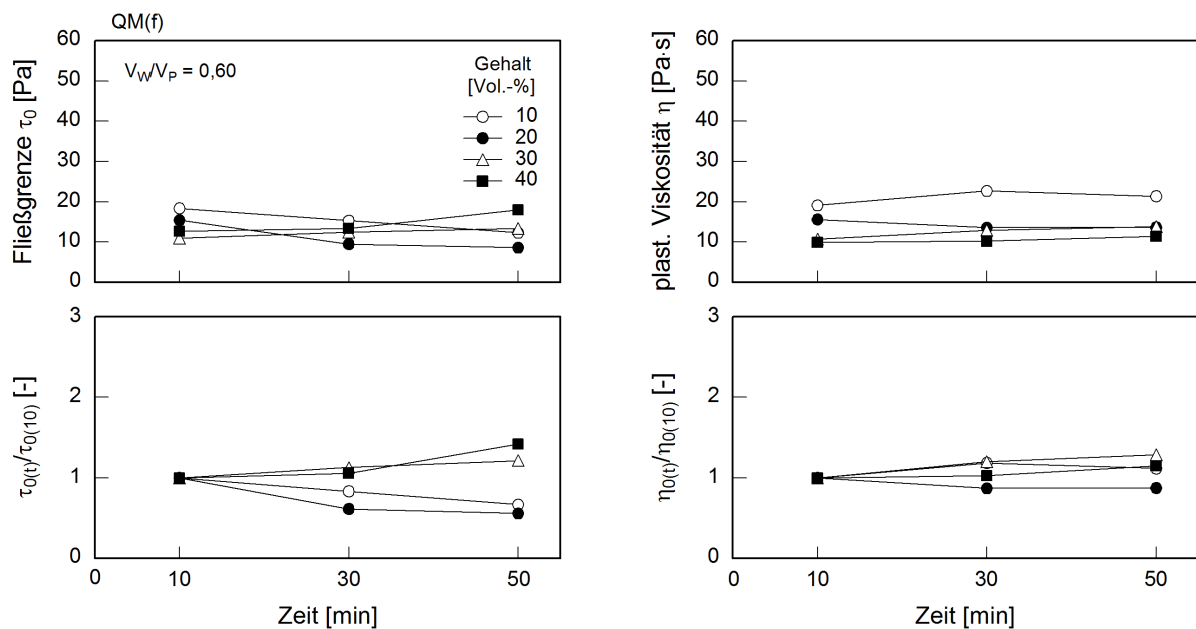


Abbildung A5.18: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarmehls QM(f) für V_W/V_P von 0,60

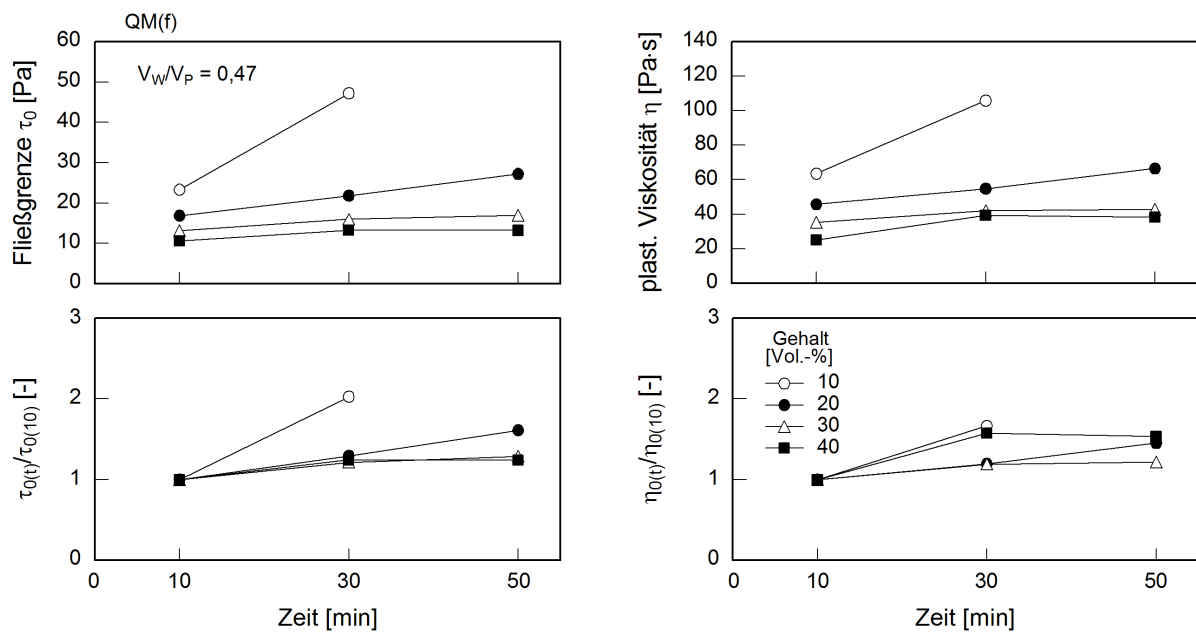


Abbildung A5.19: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarzmehls KS(f) für V_W/V_P von 0,47

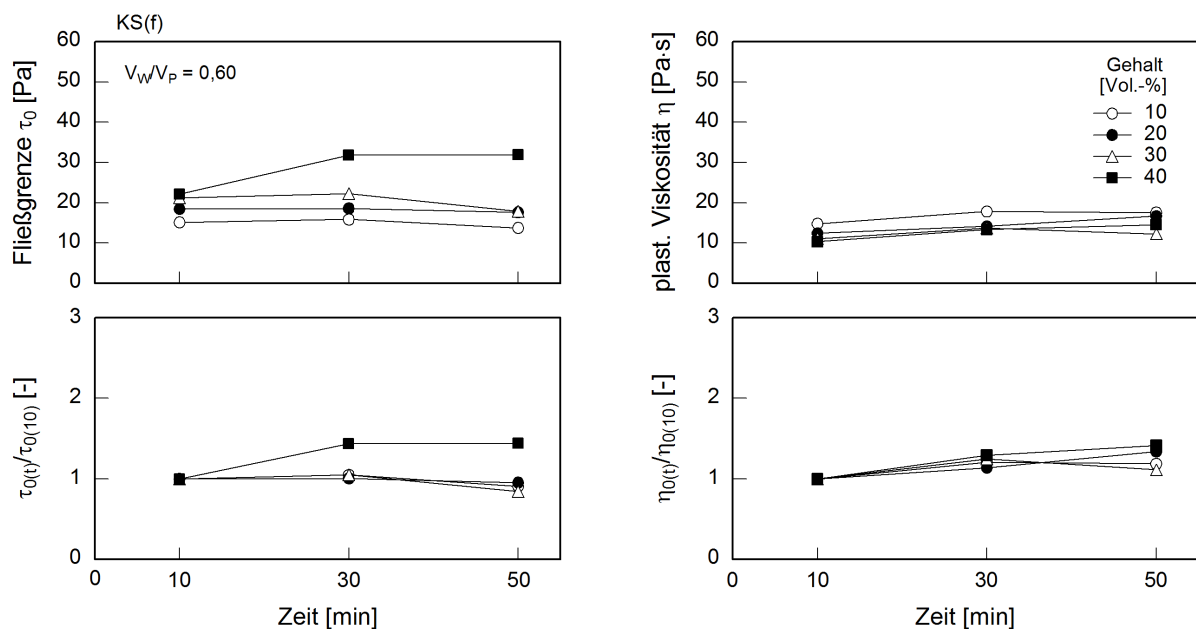


Abbildung A5.20: Zeitliche Entwicklung der Fließeigenschaften (Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität η) als Absolutwerte (oben) und normiert auf den Ausgangswert im Alter von 10 min (unten) mit Fließmittelpolymer PCE-M1 und verschiedenen Gehalten des Quarzmehls KS(f) für V_W/V_P von 0,60