

# Fließmitteladsorption und deren Auswirkung auf die Misch- und Verarbeitungszeit ultrahochfester Betone

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 30 (2011)

Oliver Mazanec M.Sc., Dipl.-Ing. D. Lowke, Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Arbeitsgruppe 2: Beton

## 1 Einleitung

Die Herstellung ultrahochfester Betone ist mit einem optimierten Mischablauf in nur 120 s möglich [1]. Die anschließende Verarbeitungszeit beträgt oftmals jedoch nur wenige Minuten. Auch in der Literatur [2] wird von sehr kurzen Verarbeitungszeiten bei UHPC berichtet. Nach Untersuchungen von Sakai et al. [3] verlieren Polycarboxylatfließmittel im Laufe der Zementhydratation ihre Wirkung, weil die für die Wirksamkeit entscheidenden Seitenketten durch die Hydratphasen „überwachsen“ werden. Dieser Verbrauch an Fließmittel wird von Plank [4] u. a. auch damit erklärt, dass die Fließmittel in die Hydratphasen des Zements interkalieren, d. h. fest eingebaut werden und somit nicht weiter für eine verflüssigende Wirkung zur Verfügung stehen. Die Menge an überwachsenem und/oder interkaliertem Fließmittel hängt dabei maßgeblich von der Reaktivität des verwendeten Zements und der Fließmittelstruktur ab. Diese Ansätze sollten für die eigenen Untersuchungen aufgegriffen und insbesondere der Einfluss von Fließmittel, Zement und Fließmittelzugabezeitpunkt auf die Misch- und Verarbeitungszeit betrachtet werden. Um die Einflussgrößen und den Wirkmechanismus zu erforschen, sollte neben Fließversuchen der Adsorptionsgrad der Fließmittel nach unterschiedlichen Misch- und Standzeiten bestimmt werden.

## 2 Untersuchungen

Im Rahmen der Untersuchungen wurde gezielt der Einfluss von Fließmitteladsorption, Zementart, Zusatzstoffen, Partikelgrößenverteilung und Packungsdichte sowie des Fließmittelzugabezeitpunktes auf die Misch- und Verarbeitungszeit von UHPC untersucht. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der Ergebnisse ist in [5-8] enthalten. Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst.

## 3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die benötigte Mischzeit (Stabilisationszeit  $t_s$ ) von UHPC ist maßgeblich von der Packung der Partikel und der Adsorptionsgeschwindigkeit des verwendeten Fließmittelmoleküls abhängig. Die

Erfassung des Einflusses der Partikelpackung ist mit der relativen Feststoffkonzentration möglich ( $\phi/\phi_{max}$ ) [8]. Diese beschreibt das Verhältnis zwischen dem volumetrischen Anteil von Feststoffpartikeln ( $\phi$ ) und der maximalen Packungsdichte der Feststoffpartikel in einer Suspension ( $\phi_{max}$ ). Mit zunehmender relativer Feststoffkonzentration ist eine exponentielle Zunahme der Stabilisationszeit und der plastischen Viskosität zu verzeichnen [8, 9]. Gleichzeitig bestehen jedoch signifikante Unterschiede zwischen einzelnen Fließmitteln. Exemplarisch ist der Unterschied am Beispiel eines UHPC für drei, chemisch grundlegend verschiedene Arten von Polycarboxylat-Fließmittel in Bild 1, unten dargestellt. Bei PCE-A handelt es sich um ein Methacrylat-basiertes Copolymer mit langer Hauptkette. Demgegenüber sind PCE-B und PCE-C Methacrylat- und Vinyl-/Allylether-basierte Copolymere deren Hauptkette gegenüber PCE-A weniger als halb so lang ist. Aufgetragen sind die normierten Leistungskurven sowie die bezogene Adsorption der Fließmittel über die Mischzeit. Zudem ist die Zeit bis zur Stabilisation ( $t_s$ ) angegeben.

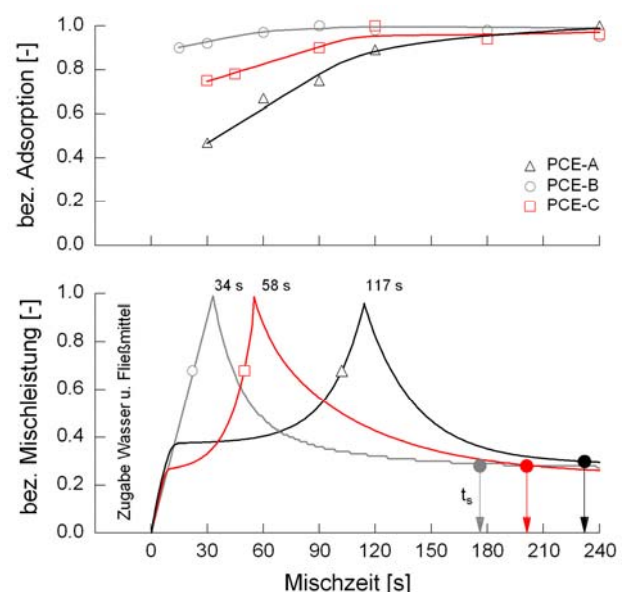


Bild 1: Aufgezeichnete und normierte Leistungskurven des UHPC sowie Adsorption ( $\Gamma$ ) bezogen auf die maximale Adsorption ( $\Gamma_{max}$ ) der Fließmittel

Während die Leistungskurven der Mischungen mit PCE-B und PCE-C nach der Zugabe von Wasser und Fließmittel signifikant ansteigen und nach 34 oder 58 s ihr Maximum erreichen, d. h. den Punkt an dem die Mischungen verflüssigt werden, benötigt die Mischung mit PCE-A 117 s. Grund hierfür ist die unterschiedliche Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelmoleküle, die durch die 1. Ableitung der bezogenen Adsorption über die Mischzeit ausgedrückt werden kann (Bild 1, oben). Erst wenn die Fließmittelmoleküle hinreichend auf den Partikeloberflächen adsorbiert sind und sterisch abstoßende Effekte die anziehenden van-der-Waals Kräfte zwischen den Partikeln übersteigen, tritt eine Verflüssigung des UHPC ein.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird maßgeblich von der chemischen Struktur des Polycarboxylats bestimmt. Die Porenlösung von UHPC enthält eine hohe Konzentration von Kationen, die mit den negativ geladenen Carboxylgruppen der Fließmittelmoleküle wechselwirken, wodurch diese elektrostatisch abgeschirmt werden. Hierdurch sinkt die anionische Ladungsmenge, was zu einem vermehrten Verknäulen des Polymers führt [10]. Zudem nimmt die für den Adsorptionsprozess wichtige konformative Beweglichkeit des Polymers ab. Das Verknäulen verstärkt sich mit zunehmender Hauptkettenlänge und abnehmender Seitenkettendichte. Für eine schnelle Verflüssigung von UHPC sind daher kleine Copolymere mit kurzer Hauptkette von Vorteil.

Weiterhin wurden Anfangsfließmaß und zeitliche Entwicklung der Fließwirkung in Relation zur PCE-Adsorption untersucht. Hinsichtlich der Verflüssigungswirkung über die Zeit zeigen sich bei den Fließmitteln deutliche Unterschiede. So wurde bei PCE-A eine Zunahme und bei PCE-B sowie PCE-C eine signifikante Abnahme des Fließmaßes nach 30 min gegenüber dem Anfangsfließmaß nach 5 min festgestellt. Dies war unabhängig vom Fließmittelgehalt. Grund hierfür war wiederum die Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelmoleküle. Die Mischungen mit schnell adsorbierenden Fließmittelmolekülen steiften schnell an, wohingegen die Mischungen mit langsam adsorbierenden Fließmittelmolekülen lange verarbeitbar waren. Es konnte ein direkter Zusammenhang zur Reaktivität des Zements in der nur wenige Minuten andauernden Induktionsperiode gefunden werden.

Durch den geringen  $w/z$ -Wert, kommt es bei UHPC zur frühzeitigen Entstehung erster Hydratationsprodukte. Bei Fließmittelmolekülen mit hoher Adsorptionsgeschwindigkeit ist bereits während der Induktionsperiode des Zements die maximale Adsorption erreicht. Ein Großteil der

auf dem Zement adsorbierten Fließmittelmoleküle mit einer Hauptkettenlänge zwischen 2 und 15 nm wird besonders bei Zementen mit geringem Sulfatgehalt von längeren Aluminat-ferrit-Monosulfat-Phasen (AFm) überwachsen oder es erfolgt ein chemischer Einbau in frisch gebildete Hydratphasen (sog. Interkalation zu Organo-Mineral-Phasen [4]). Die noch verbliebene wirksame Fließmittelmenge ist für eine räumliche Trennung der Partikel nicht mehr ausreichend. Die Partikel koagulieren, was sich in einem Ansteifen des UHPC äußert. Der Zusammenhang zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließmittelmoleküle und der Fließmittelüberwachung ist in Bild 2 dargestellt. Für die Herstellung von UHPC erweist sich demnach ein Fließmittelgemisch aus Fließmittelmolekülen mit hoher (kurze Mischzeit) und geringer Adsorptionsgeschwindigkeit (lange Verarbeitungszeit) als besonders sinnvoll.

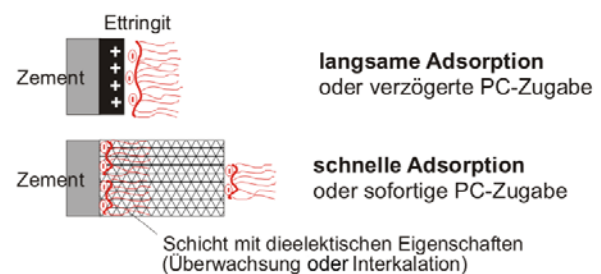


Bild 2: Skizze der Fließmittelüberwachung und/oder Interkalation für Fließmittel mit unterschiedlicher Adsorptionsgeschwindigkeit

#### 4 Literatur

- [1] Mazanec, O.; Schießl, P., In: Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, March 05-07, 2008, pp. 401-408, ISBN: 978-3-89958-376-2
- [2] Borghoff, M., Beton + Fertigteil-Technik, Heft 9, S. 58 - 65, 2006
- [3] Sakai, E.; Hoshino, S.; Ohba, Y.; Daimon, M., In: Proceedings of the 10<sup>th</sup> Int. Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 10, Band 2, Goeteborg, S. 208 f., 1997
- [4] Plank, J.; Dai, Z.; Keller, H., In: Proceedings of the 12th ICCI, Montreal/Canada, 2007
- [5] Mazanec, O.; Gruber, M.; Schießl, P., In: 17. Ibausil, Weimar, Band 2, 2009, S. 615-620
- [6] Mazanec, O.; Gehlen, C., In: Beiträge zum 50. Forschungskolloquium des DAfStb am 8./9. Oktober 2009 an der TUM, 2009, S. 121-130
- [7] Schießl, P.; Mazanec, O.; Lowke, D.; Plank, J.; Schröfl, C.; Gruber, M.; Schmidt, M.; Glotzbach, C.; Stephan, D., In: CementInternational, Heft 4, 2010, S. 60-71
- [8] Mazanec, O.; Lowke, D.; Schießl, P.: Materials and Structures, Volume 43, Issue 3, 2010, S. 357
- [9] Mazanec, O.; Lowke, D.; Gehlen, C.: In: Proceedings of 9<sup>th</sup> International Symposium of HPC, Neuseeland, 2011
- [10] Rotureau, E.; Thomas, F.; Duval, J. F.L.; Langmuir, 23 (16), 2007, S. 8460-8473

Die Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1182 „Nachhaltiges Bauen mit ultrahochfestem Beton“ gefördert.