

# Strukturanalyse viskoelastischer zementärer Suspensionen mittels Oszillationsrheometrie

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 60 (2021)

Autoren: Maximilian Prakesch, Mareike Thiedeitz

Arbeitsgruppe 2: Betontechnologie

## 1 Einleitung

Durch die Fortschritte der Betontechnologie und den Einsatz moderner Fließmittel rückt die Herstellung von Hochleistungsbetonen mit großen Packungsdichten bei gleichzeitig guter Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit zunehmend in den Vordergrund. Notwendige Frischbetoneigenschaften werden anhand der rheologischen Parameter Fließgrenze, Viskosität und Thixotropie eingestellt. Aufgrund des hohen Anteils kolloidaler Teilchen mit interpartikulären Wechselwirkungen wird das rheologische Verhalten zunehmend komplexer. Zur Charakterisierung des belastungs- und zeitabhängigen Materialverhaltens werden daher hochsensitive Messungen erforderlich. Die viskoelastische Strukturanalyse über den oszillatorischen Amplitudentest (LAOS) findet in den Polymerwissenschaften bereits breite Anwendung mit zahlreichen Möglichkeiten der Auswertung [1, 2]. In der Zementrheologie ist das Verfahren noch nicht etabliert, zeigt jedoch großes Potential [3]. Erkenntnisse zum zeitabhängigen Strukturaufbau gewinnen vor allem für dichtgepackte fließfähige Betone und Extrusionsverfahren in der Additiven Fertigung an Bedeutung [4, 5].

Die Quantifizierung über die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze mit dem „klassischen“ Thixotropiemodell von Roussel [4] wird zunehmend durch hochpräzise oszillatorische Messungen (Time-Sweep) und komplexere Modelle ergänzt [6–8]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Analyse des viskoelastischen Materialverhaltens mit LAOS und des Strukturaufbaus mit oszillatorischem Time-Sweep und rotatorischer Vane-Messung durchgeführt und verschiedene Auswerteverfahren angewandt.

## 2 Messmethoden / Methoden

Die untersuchten Zementsuspensionen wurden mit CEM II 42,5 N A-LL, entionisiertem Wasser und PCE-Fließmittel in fünf verschiedenen Packungsdichten  $\phi = 0,45/0,48/0,52/0,55/0,58$  und je drei verschiedenen Ausbreitfließmaßen (AFM) 200/250/300 mm hergestellt und im oszillatorischen Amplitudentest (LAOS), oszillatorischen Time-Sweep mit drei Deformationsvorgaben

(0,005 %/0,1 %/1 %) und im rotatorischen Vane-Versuch bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht.

Das Materialverhalten im LAOS-Versuch mit Deformationsvorgabe wurde über den Verlauf der Module erster Ordnung (Speichermodul  $G'_1$ , Verlustmodul  $G''_2$ ) vorcharakterisiert und die Linearitätsgrenze sowie der Gelpunkt bestimmt (siehe Abb. 1). Anhand komplexer Auswerteverfahren wurde das nichtlineare inter- und intrazyklische Verhalten bei drei verschiedenen Deformationen analysiert (I-III; siehe Abb. 2). Dazu wurden die qualitative Auswertungsmethode mittels Lissajous-Bowditch-Kurven sowie quantitative Auswertemethoden wie die Fouriertransformation, Chebyshevzerlegung, Module höherer Ordnung, Nichtlinearitätskoeffizienten, und Scherversteifungs- und -verdickungsindizes  $S$  und  $T$  in Anlehnung an [1] angewandt.

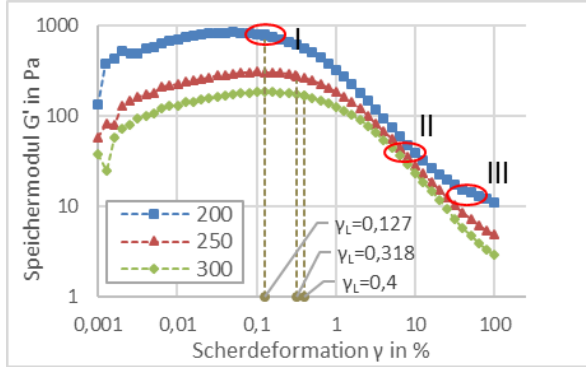
Im Time-Sweep wurde der zeitliche Strukturaufbau zerstörungsfrei (0,005 %) sowie nahe und über der Linearitätsgrenze (0,1 %/1 %) anhand der Entwicklung der Speichermodule erster Ordnung gemessen. Die qualitative Analyse wurde durch Anwendung zweier Kurvenanpassungsmodelle von Mostafa et al. [8] und Ma et al. [7] quantitativ ergänzt. In den rotatorischen Vane-Messungen wurde die Entwicklung der statischen Fließgrenze über das „klassische“ Thixotropiemodell [4] ausgewertet und mit den Ergebnissen des Time-Sweeps verglichen.

In allen Verfahren wurde insbesondere der Einfluss der Packungsdichte und der eingestellten Konsistenz untersucht.

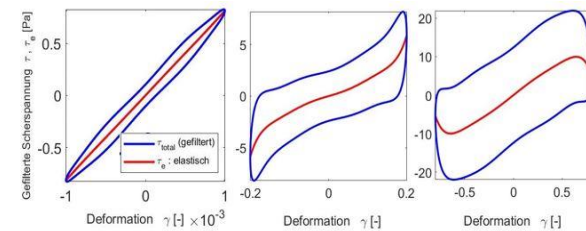
## 3 Ergebnisse

Im LAOS zeigen die Module erster Ordnung nach [1] ein starkes Überschwingen der Deformation. In der Grafik sind die Verläufe der Packungsdichte 0,55 mit Linearitätsgrenzen und den Bereichen I-III der komplexen Analyse dargestellt. Ursache des Überschwingens kann eine durch Trägheit verzögerte Partikel-Agglomeration sein. Mit zunehmendem Fließmittelgehalt vergrößert sich die Linearitätsgrenze; die Suspension wird elastischer. Steigende Packungsdichten bei ähnlichem Fließmittelgehalt erhöhen den Speichermodul und versteifen das System. Die nichtlineare Auswertung zeigt intrazyklisch elastisch scherversteifendes

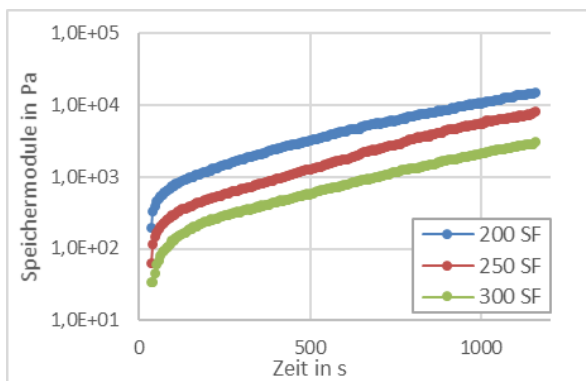
und viskos scherverdünnendes Verhalten in Bereich II. Bereich III wird von viskosen Eigenschaften dominiert mit elastisch schereweichendem und viskos scherverdünnendem Verhalten.



**Abb. 1:** Verlauf der Speichermodule 1. Ordnung im LAOS bei  $\Phi$  0,55 mit I: Linearitätsgrenze, II: Transienter Bereich und Gelpunkt, III: Nichtlinearerer Bereich



**Abb. 2:** Lissajous-Bowditch-Kurven der Bereiche I-III  
 Der ungestörte Strukturaufbau im Time-Sweep zeigt drei Bereiche: Perkolations mit umgekehrt exponentiellem Wachstum, Übergangsbereich mit exponential-ähnlichem Verlauf und lineare Verfestigung. Je geringer der Fließmittelgehalt bei gleicher Packung, desto größer sind der Speichermodule und die Steigung der Kurve. Die lineare Verfestigung nimmt maßgeblich mit steigender Packungsdichte zu, während die Entwicklung während der Perkolations und des Übergangsbereiches vom Fließmittelgehalt dominiert wird.



**Abb. 3:** Strukturaufbau im Time-Sweep bei Deformation von  $\gamma_L=0,005\%$

In den Versuchen nahe und über der Linearitätsgrenze zeigt sich eine signifikante Abnahme des Strukturaufbaus bei größerer Belastung und zunehmendem Fließmittelgehalt.

Die Bestimmung der Perkolationszeit anhand des Phasenverschiebungswinkels nach dem Modell von Mostafa et al. [8] war aufgrund deutlicher Schwankungen des Verlaufes nicht zuverlässig möglich. Das Modell von Ma et al [7] wurde mit getrennten Termen für Perkolations und lineare Verfestigung implementiert. Für den ungestörten Strukturaufbau konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Für 0,1 % und 1 % Deformation liefert lediglich die lineare Verfestigungsrate eine Einschätzung des Strukturaufbaus.

Die Thixotropierate des Vane-Versuchs während der Perkolations korreliert mit den Ergebnissen des Time-Sweeps. Die lineare Verfestigung wird im Time-Sweep deutlich besser widerspiegelt.

#### 4 Zusammenfassung

Der LAOS-Versuch liefert tiefgehende Erkenntnisse über das viskoelastische Materialverhalten von Zementsuspensionen. Über die zerstörungsfreie Untersuchung mit dem Time-Sweep wird der Strukturaufbau genau und mit deutlich geringerem Informationsverlust im Vergleich zu „klassischen“ Thixotropiemessungen beschrieben. Die einheitliche und vergleichbare Quantifizierung des Materialverhaltens stellt eine große Herausforderung dar und ist ein wichtiger Schritt zum „rheologischen Fingerabdruck“ von Zementsuspensionen.

#### 5 Literatur

- [1] *Hyun, K.; Wilhelm, M.; Klein, C.O. et al.:* A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *In: Progress in Polymer Science* 36 (2011), Heft 12, S. 1697-1753.
- [2] *Ewoldt, R.H.; Winter, P.; Maxey, J. et al.:* Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials. *In: Rheologica Acta* 49 (2010), Heft 2, S. 191-212.
- [3] *Conte, T.; Chaouche, M.:* Rheological behavior of cement pastes under Large Amplitude Oscillatory Shear. *In: Cement and Concrete Research* 89 (2016), S. 332-344.
- [4] *Roussel, N.:* A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *In: Cement and Concrete Research* 36 (2006), Heft 10, S. 1797-1806.
- [5] *Roussel, N.; Cussigh, F.:* Distinct-layer casting of SCC: The mechanical consequences of thixotropy. *In: Cement and Concrete Research* 38 (2008), Heft 5, S. 624-632.
- [6] *Yuan, Q.; Lu, X.; Khayat, K.H. et al.:* Small amplitude oscillatory shear technique to evaluate structural build-up of cement paste. *In: Materials and Structures* 50 (2017), Heft 2.
- [7] *Ma, S.; Qian, Y.; Kawashima, S.:* Experimental and modeling study on the non-linear structural build-up of fresh cement pastes incorporating viscosity modifying admixtures. *In: Cement and Concrete Research* 108 (2018), S. 1-9.
- [8] *Mostafa, A.M.; Yahia, A.:* New approach to assess build-up of cement-based suspensions. *In: Cement and Concrete Research* 85 (2016), S. 174-182.