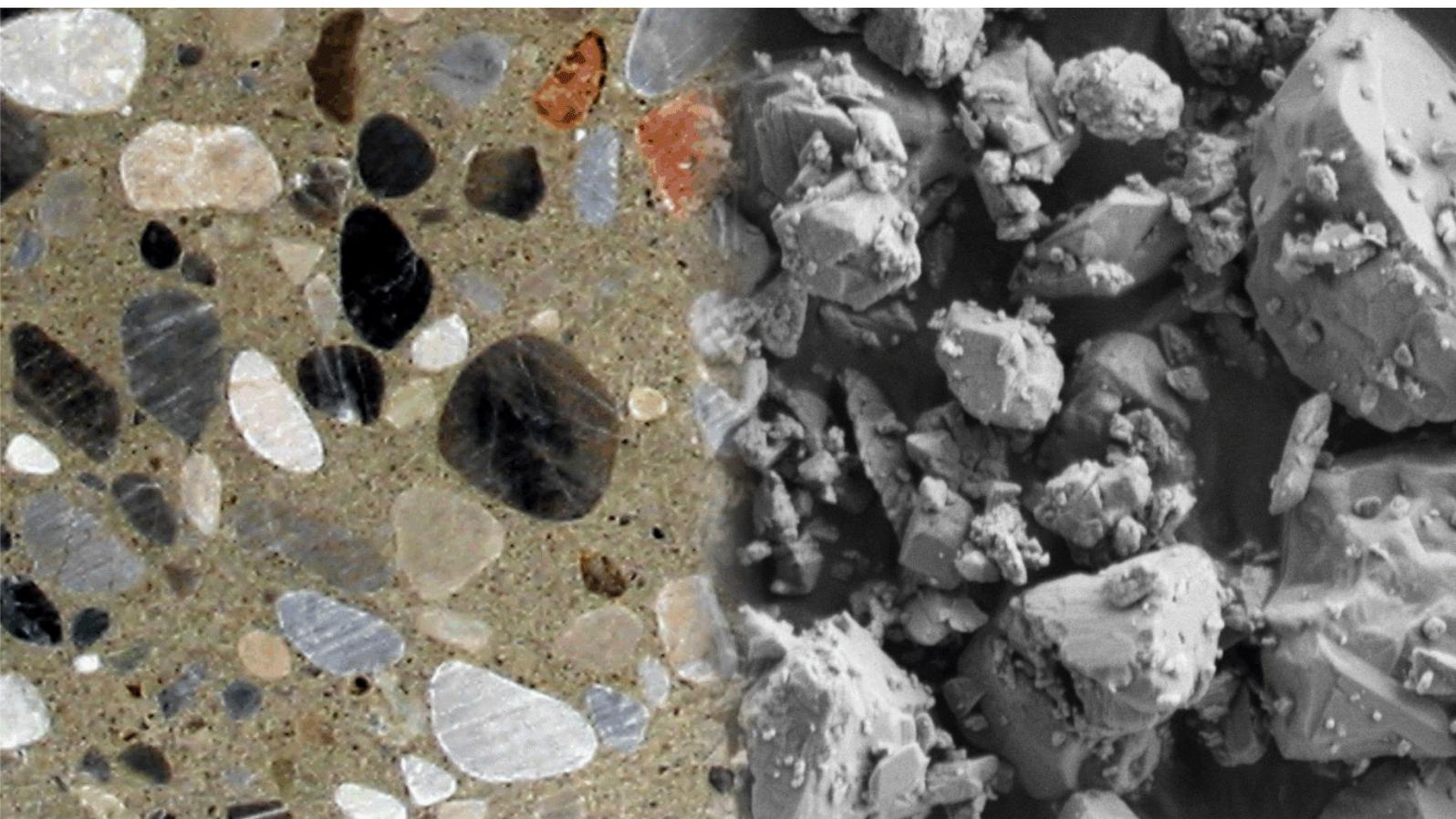


Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone

Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären
Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen



Dirk Lowke
München

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung

Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone

Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in
zementbasierten Suspensionen

Dirk Lowke

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor - Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Heinz
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. P. Schießl (i.R.)
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Budelmann, TU Braunschweig
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. C. Gehlen

Die Dissertation wurde am 14.03.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen am 06.06.2013 angenommen.

Lowke, D.:
Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone - Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen. Dissertation. München, 2013

There is always a way to do it better... find it!

Thomas A. Edison

Inhaltsverzeichnis

1	Selbstverdichtender Beton – Möglichkeiten und Grenzen eines innovativen Baustoffs	1
1.1	Eigenschaften Selbstverdichtender Betone	1
1.2	Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone	3
1.3	Betontechnologische Einflüsse auf die Sedimentationsbeständigkeit und die Robustheit von SVB - Stand der Forschung und Technik	6
2	Strategie der Arbeit	10
2.1	Ausgangssituation	10
2.2	Optimierungsziel	10
2.3	Grundlegende Modellvorstellung und wissenschaftliche Zielstellungen	10
2.4	Aufbau der Arbeit	13
3	Interpartikuläre Wechselwirkungen in zementbasierten kolloidalen Systemen – Charakteristik und rheophysikalische Klassifizierung	14
3.1	Einleitung und Zielstellung	14
3.2	Elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen	14
3.3	Van der Waals Wechselwirkungen	33
3.4	Sterische Wechselwirkungen infolge adsorbierter Polymere	43
3.5	Superposition der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen	60
3.6	Kontakt-Wechselwirkungen	66
3.7	Brown'sche Wechselwirkungen	73
3.8	Hydrodynamische Wechselwirkungen	73
3.9	Zusammenfassung – Die maßgebenden interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen	75
4	Rheologie und Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone – Eine makroskopische Annäherung	77
4.1	Einleitung	77
4.2	Makrorheologische Beschreibung des Verformungs- und Fließverhaltens	77
4.3	Relevanz der rheologischen Eigenschaften für die Frischbetoneigenschaften Selbstverdichtender Betone	78
4.4	Ein Stabilitätskriterium für die Sedimentation der groben Gesteinskörnung in Selbstverdichtenden Betonen	80
4.5	Strategien zur Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit	83
5	Mikrostrukturelle Beschreibung des Verformungs- und Fließverhaltens unter Berücksichtigung der interpartikulären Wechselwirkungen	85
5.1	Notwendigkeit der Berücksichtigung der Mikrostruktur	85
5.2	Fließgrenze	85
5.3	Thixotropie	88
5.4	Zusammenfassung	96
6	Experimentelle Untersuchungen und Modellierung – Konzept und Versuchsprogramm	97
6.1	Mehrskalensansatz	97
6.2	Ausgangsstoffe und Zusammensetzung	98
7	Interpartikuläre Wechselwirkungen – Experimentelle Untersuchungen am Bindemittelleim	102
7.1	Ziele und Untersuchungsmethoden	102
7.2	Charakterisierung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen	102
7.3	Charakterisierung der sterischen Wechselwirkungen	104
7.5	Charakterisierung der Kontakt-Wechselwirkungen	110



7.6	Charakterisierung der Wechselwirkungen infolge der Nukleation früher Hydratphasen auf den Partikeloberflächen	111
8	Rheologie – Experimentelle Untersuchungen am Mörtel	113
8.1	Ziele und Untersuchungsmethoden	113
8.2	Experimentelle Bestimmung eines Stabilitätskriteriums	115
8.3	Rheologie der Mörtel – Betontechnologische Einflüsse auf Thixotropie und Robustheit	116
8.4	Schlussfolgerungen	121
9	Modellierung von thixotropem Strukturaufbau und Robustheit auf Basis interpartikulärer Wechselwirkungen und betontechnologische Optimierungsstrategien – Theoretische Betrachtungen am Mörtel	122
9.1	Ausgangssituation und Ziele	122
9.2	Modellierungsansatz	122
9.3	Quantifizierung der interpartikulären Wechselwirkungen im Bindemittleim Selbstverdichtender Betone (A)	123
9.4	Strukturkinetische Modellierung der thixotropen Eigenschaften (B)	126
9.5	Robustheit bei einer Variation des Wassergehalts (C)	132
9.6	Strategien für die betontechnologische Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen (D)	133
9.7	Zusammenfassung	139
10	Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit – Experimentelle Untersuchungen am Selbstverdichtenden Beton	140
10.1	Ziele und Untersuchungsmethoden	140
10.2	Betontechnologische Einflüsse auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone – Verifizierung der Optimierungsstrategien	141
10.3	Einfluss der Rheologie des Mörtels auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone	142
11	Baupraktische Empfehlungen zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone	144
12	Zusammenfassung	146
	Literaturverzeichnis	1
	Anhang	1
A	Ergänzungen und weiterführende Erläuterungen	1
A.1	Festigkeits- und Verformungseigenschaften Selbstverdichtender Betone	1
A.3	Elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen	7
A.4	Van der Waals Wechselwirkungen	16
A.5	Sterische Wechselwirkungen	22
A.6	Experimenteller Nachweis kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen	26
A.7	Kontakt-Wechselwirkungen	27
A.8	YODEL – Einfluss der Partikelgrößenverteilung	28
A.9	Coagulation Rate Theory nach Hattori und Izumi	29
A.10	Einbindung der Perikinetischen Koagulationsrate nach Verwey und Overbeek in das Viskositätsmodell nach Hattori und Izumi	30
B	Experimentelle Methoden	31
B.1	Zetapotential	31
B.2	Ionenkonzentration in der Porenlösung	32
B.3	Polymercharakterisierung	32
B.4	Fließmitteladsorption	34
B.5	Gebundenes Wasser infolge der frühen Hydratationsreaktion	35
B.6	Wärmefluss infolge Hydratationsreaktion	35

C	Ergänzende Ergebnisdarstellung	36
C.1	Dynamische und statische Fließgrenze der Mörtel A/KS(m), B/KS(m) und B(f)/KS(m)	36
D	Konstanten, Einheiten und chemische Formeln	37
D.1	Physikalische Konstanten	37
D.2	Einheiten im SI-System	37
D.3	Chemische Formeln - Polycarboxylate	37
D.4	Zementchemische Kurzschreibweise	38



Symbolverzeichnis

❖ Lateinische Symbole klein

a	Radius des Partikels [m]	h_v	Partikelabstand der van der Waals Wechselwirkungen [m]
a_{r50}	Mittlerer Radius des Partikels [m] $r = n \dots$ Anzahl, $s \dots$ Oberfläche, $v \dots$ Volumen	$h_{v,min}$	Minimaler Partikelabstand der van der Waals Wechselwirkungen [m]
a_N	Länge einer Methacrylsäure-Einheit der Hauptkette	h_p	Planck'sches Wirkungsquantum
a_P	Länge einer Ethylenoxideinheit der Seitenkette	k_B	Boltzmannkonstante [$J K^{-1}$]
a^*	Radius der Kontaktpunkte / Repräsentativer Partikelradius [m]	Δm	Maximale Abweichung des Grobkorngehalts [%]
c_i	Molare Konzentration der Ionen [mol/m^3]	n	Anzahl der Hauptkettensegmente
$c_{i,0}$	Mittlere Konzentration der Ionen [mol/m^3]	n_{RI}	Brechungsindex
c_2	Gewichtskonzentration des Polymers in der Polymerschicht [g/m^3]	$n_{RI,vis}$	Brechungsindex im sichtbaren Bereich
d_{r50}	Mittlerer Durchmesser des Partikels [m] $r = n \dots$ Anzahl, $s \dots$ Oberfläche, $v \dots$ Volumen	q	Anzahl der Atome je Volumeneinheit
e_0	Elementarladung [C]	r_g	Gyrationsradius
e	Sedimentationstiefe	r_h	Hydrodynamischer Radius
$f_{hyd} f_{sa}$	Skalierungsfaktoren	t_p	Ruhezeit, Zeit nach Strukturbruch
$f_R(h_v)$	Retardierungsfunktion der nicht-statischen höherfrequenten Anteile der Hamaker-Konstante	v_2	Partielles spezifisches Volumen des Polymers [m^3/g]
h	Partikelabstand / Minimaler Abstand der Sternschichten zweier Partikel [m]	v_s	Sedimentationsgeschwindigkeit [m/s]
h_{eq}	Kraft-äquivalenter Partikelabstand [m]	w_{hyd}	Chemisch gebundenes Wasser

❖ Lateinische Symbole groß

A	Hamaker-Konstante	F_r	Reibungskraft
A_0	Statischer Term der Hamaker-Konstante	$F_{r,v}$	Viskose Reibungskraft einer Kugel nach Stokes bzw. dynamischer Anteil infolge der plastischen Viskosität
A_S	Abgeschirmte Hamaker-Konstante	$F_{r,\tau 0}$	Statischer Anteil der Reibungskraft infolge der Fließgrenze
$A(\zeta)$	Frequenzabhängiger Term der Hamaker-Konstante	G_{att}	Maximale Anziehung
A_{thix}	Thixotropierate [Pa/s]	G_{br}	Brown'sche Wechselwirkungsenergie
A_{thix}^{col}	Kolloidale Anteile der Thixotropie	G_c	Kolloidale Gesamt-Wechselwirkungsenergie
A_{thix}^{hyd}	Chemisch Anteile der Thixotropie aus der Zement-Hydratation	$G_{c,max}$	Energiemaximum
A_{struc}	Strukturnormierte Thixotropie	$G_{c,min}$	Sekundäres Energieminimum
B_2	Zweiter Virialkoeffizient	G_{ed}	Elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie
B_n	Bingham-Zahl	G_{kin}	Kinetische Energie
F	Farradaykonstante	G_{tot}	Gesamt-Wechselwirkung
F_a	Auftriebskraft	G_{vdw}	Van der Waals Wechselwirkungsenergie
F_{att}	Maximale Anziehungskraft $F_{att} = -F_{vdw}(h_{eq})$ bei Superposition der sterischen und der van der Waals Wechselwirkungen	G_{st}	Sterische Wechselwirkungsenergie
F_c	Kolloidale Gesamt-Wechselwirkungskraft	H	Geometrieterm der van der Waals Wechselwirkungen
F_{ed}	Kraft infolge elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen	I	Ionenstärke
F_g	Gewichtskraft	I_m	Wärmefluss [W/g]
F_m	Antriebskraft Sedimentation	K	Stabilitätsfaktor [-]
F_{vdw}	Kraft infolge van der Waals Wechselwirkungen	K_S	Kontakt-Wechselwirkungen [-]
F_{st}	Kraft infolge sterischer Wechselwirkungen	M_n	Zahlenmittlere Molmasse [g/mol]

N	Anzahl der Methacrylsäure-Einheiten / Methacrylsäure-Ester-Einheiten der Hauptkette	R_{τ}	Robustheit Fließgrenze
N_I	Anzahl der Lösungsmittelmoleküle	S_m	Spez. Oberfläche (massebezogen) [m^2/g]
N_C	Koordinationszahl	S_v	Spez. Oberfläche (volumenbezogen) [m^2/cm^3]
N_A	Avogadrozahl [$n \text{ mol}^{-1}$]	T	Temperatur [K]
P	Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten (EO) der Seitenketten	V_{m1}	molares Volumen des Lösungsmittels [m^3/mol]
P_{cou}	Coloumbsche Anziehung	V_{m2}	molares Volumen des Polymers [m^3/mol]
P_{os}	Osmotischer Druck	V_{m3}	molares Volumen des Lösungsmittels im Bereich des Polymers [m^3/mol]
P_{ex}	Osmotischer Druck bei erhöhter Ionenkonzentration	V_{N1}	Volumen eines Lösungsmittelmoleküls [m^3]
P_S	Partikelpackung in der Suspension	V_{ges}	Volumen gesamt
$Q_r(a_i)$	Partikelgrößenverteilung $r = n \dots$ Anzahl, $s \dots$ Oberfläche, $v \dots$ Volumen	V_b	Volumen Bindemittel
R_{thix}	Robustheit der Thixotropie	V_h	Volumen Hohraum
		V_p	Volumen Feststoff im Bindemittelleim
		V_w	Volumen Wasser
		V_w/V_p	Wasser/Feststoff-Volumenverhältnis

✧ Griechische Symbole klein

α	Elektrische Polarisierbarkeit	κ	Reziproke Debye-Hückel-Länge [m^{-1}]
β_i	maximale Packungsdichte der einzelnen Korngruppen eines Gemisches	κ^{-1}	Debye-Hückel-Länge [m]
γ	Packungsdichte / Partikelpackung [-]	λ	Strukturierungsgrad / Strukturparameter [-]
γ_m	Maximale Packungsdichte [-]	μ	Plastische Viskosität [Pa·s]
γ_r	Experimentell erreichbare maximale Packungsdichte [-]	$\Delta\mu_1$	Chemisches Potential des Lösungsmittels
γ	Scherverformung [-]	ρ	ρ -Verhältnis, Lösungskonformation
γ_c	Charakteristische / kritische Scherverformung	ρ_Q	Ladungsdichte
$\dot{\gamma}$	Scherrate [s^{-1}]	ρ_1	Dichte des Feststoffs [g/m^3]
δ	Dicke der adsorbierten Polymerschicht [m]	ρ_2	Dichte des Fließmittels / Polymers [g/m^3]
δ_0	Differenz des Nullpunkts zwischen van der Waals Wechselwirkungen und den elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen sowie den sterischen Wechselwirkungen	ρ_{2w}	Dichte der wässrigen Polymerlösung [g/m^3]
δ_{ac}	Rechnerische, strukturbedingte Polymerschichtdicke [m]	ρ_3	Dichte der flüssigen Phase [g/m^3]
δ_{ec}	Abstand der Atomkerne zur Oberfläche	ρ_f	Dichte des Fluids
δ_{eff}	Effektive Polymerschichtdicke [m]	ρ_s, ρ_p	Partikeldichte
δ_s	Dicke der Sternschicht [m]	ν	Orbitalfrequenz der Elektronen
ε	Relative Permittivität / Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels	τ_0	Fließgrenze [Pa]
ε_0	Permittivität des Vakuums / Elektrische Feldkonstante	$\tau_{0,c}$	Kritische Fließgrenze Sedimentation
$\varepsilon_{0,1}$	Statische relative Permittivität	τ_{0D}	Dynamische Fließgrenze [Pa]
$\varepsilon(i\zeta)$	Relative Permittivität bei der imaginären Frequenz ζ	τ_{0S}	Statische Fließgrenze [Pa]
$[\eta]$	Intrinsische Viskosität [-]	$\tau_{0,t}$	Statische Fließgrenze zum Zeitpunkt t_p
η	Dynamische Viskosität [Pa·s]	$\tau_{0(0)}$	Fließgrenze bei Soll-Wassergehalt
η_F	Dyn. Viskosität der flüssigen Phase [Pa·s]	$\tau_{0(\Delta w)}$	Fließgrenze bei Wasserüberdosierung
η_S	Dyn. Viskosität der Suspension [Pa·s]	τ_c	Spannung infolge kolloidaler Oberflächenwechselwirkungen [Pa]
θ	Oberflächenbelegung [-]	τ_i	Spannung infolge Trägheit
		τ_v	Spannung infolge viskoser Effekte [Pa]
		χ	Flory-Huggins-Parameter [-]
		ψ_0	Ausgangspotential an der Partikeloberfläche
		ψ_x	Potentialverlauf in Abhängigkeit des Abstands von der Partikeloberfläche / Sternschicht
		ψ_S	Sternpotential an der Grenze zur diffusen Schicht [mV]
		ψ_Z	Zetapotential [mV]

✧ **Griechische Symbole groß**

Γ_2	Spezifische Masse des adsorbierten Polymers (je Flächeneinheit) [g/m ²]	Φ_{RLP}	Packungsdichte der Zufällig Losen Packung (Random Loose Packing)
Γ_{2m}	Spezifische Masse des adsorbierten Polymers (massebezogen) [g/g _p]	Φ_{RCP}	Packungsdichte der Zufällig Dichten Packung (Random Close Packing)
$\Gamma_{2m,S}$	Sättigungsadsorption (massebezogen) [g/g _p]	Φ_{OCP}	Packungsdichte der Geordnet Dichten Packung (Ordered Close Packing)
Π	Osmotischer Druck	Φ_m	Maximale Packungsdichte des Bindemittels bzw. Maximal möglicher vol. Feststoffanteil der Suspension
Φ	Feststoff-/Partikelkonzentration [-]	Φ_m^{floc}	Maximale Packungsdichte / Maximal möglicher vol. Feststoffanteil - Flockuliert
$\Phi_{(0)}$	Vol. Feststoffanteil bei Soll-Wassergehalt	Φ_m^{disp}	Maximale Packungsdichte / Maximal möglicher vol. Feststoffanteil - Dispergiert
$\Phi_{(\Delta w)}$	Vol. Feststoffanteil bei Wasserüberdosierung	Φ_{div}	Kritischer vol. Feststoffanteil bei welchem die Fließgrenze divergiert
Φ_2	Mittelwert der volumetrischen Segmentdichte [-]	Ψ_{el}	Elektrischer Fluss
$\Phi_2(\delta)$	Segmentdichteverteilung in der Polymerschicht $\Phi_2(\delta) = \Phi_2 \cdot f(\delta)$		
Φ_{hyd}	Volumenanteil chemisch gebundenes Wasser		
Φ_{perc}	Vol. Perkulations-Feststoffanteil		

✧ **Notation van der Waals Wechselwirkungen**

1	Feststoff 1
2	Feststoff 2
3	Dispersionsmedium / flüssige Phase

✧ **Notation sterische Wechselwirkungen**

1	Dispersionsmedium
2	Polymer
3	Dispersionsmedium in der Polymerschicht

1 Selbstverdichtender Beton – Möglichkeiten und Grenzen eines innovativen Baustoffs

1.1 Eigenschaften Selbstverdichtender Betone

✧ *Frischbeton*

Die besondere Leistungsfähigkeit Selbstverdichtender Betone (SVB) liegt maßgeblich in den Frischbetoneigenschaften begründet. Selbstverdichtende Betone zeichnen sich durch eine sehr hohe Fließfähigkeit mit Setzfließmaßen von bis zu 750 mm aus, vgl. Bild 1. Sie sind in der Lage, ohne Zufuhr externer Verdichtungsenergie die Schalung hohlraumfrei auszufüllen und sich selbst zu entlüften. Der Verdichtungsprozess kann daher beim Einsatz von SVB entfallen. Die Bewehrung wird beim Fließvorgang ohne Blockieren der groben Gesteinskörnung durchdrungen und vollständig umschlossen. SVB ist zudem in der Lage, sich nahezu vollständig auszunivellieren, was Verteilungsarbeiten minimiert¹.



Bild 1: Selbstverdichtender Beton

Ein weiteres wesentliches Merkmal stellt die Mischungstabilität dar. Der Beton muss in der Lage sein, die grobe Gesteinskörnung zunächst während des Fließvorgangs mitzutransportieren und anschließend in der Schalung gleichmäßig verteilt in ihrer Lage zu halten. Dies ist Voraussetzung, um die planmäßigen Festbetoneigenschaften gleichmäßig über die Höhe des Bauteilquerschnitts zu gewährleisten. Für den Praxiseinsatz ist zudem eine hohe Robustheit gegenüber Schwankungen in Quantität und Qualität der Ausgangsstoffe erforderlich.

Die Fähigkeit zur Selbstentlüftung, ohne Zufuhr äußerer Verdichtungsenergie, wird durch eine Reduzierung der Fließgrenze der Leimphase mit Hilfe leistungsfähiger Fließmittel erreicht. Um darüber hinaus die hohe Fließfähigkeit ohne ein Blockieren der groben Gesteinskörnung an der Stahlbewehrung zu gewährleisten, wird zudem der Gehalt der groben Gesteinskörnung reduziert, d.h. der Mörtelgehalt er-

höht^{2,3}. Dies kann bei konstantem Zementgehalt (a) durch Substitution der groben Gesteinskörnung mit Zusatzstoffen oder (b) durch Erhöhung des Sand- und Wassergehalts⁴ erfolgen. Im letztgenannten Fall ist die Verwendung eines stabilisierenden Zusatzmittels notwendig, um die Mischungstabilität des SVB zu gewährleisten. In Abhängigkeit der gewählten Strategie werden Selbstverdichtende Betone üblicherweise in (a) den Mehlkorntyp oder (b) den Stabilisierertyp, sowie (c) einen Kombinationstyp bei gleichzeitiger Anwendung beider Strategien unterschieden⁵.

✧ *Festbeton*

Selbstverdichtende Betone werden zwar in erster Linie mit ihren außergewöhnlichen Frischbetoneigenschaften in Verbindung gebracht. Die ursprüngliche Intention, die zur Entwicklung dieser Technologie führte, lag jedoch in einer Verbesserung der Qualität und Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken. So konstatiert Okamura⁶, der als Entwickler des SVB gilt, dass es durch den zunehmenden Einsatz ungelerten Personals vermehrt zu einer fehlerhaften Verdichtung⁷ und damit zu Dauerhaftigkeitsproblemen kommt. Durch den Wegfall des Verdichtungsprozesses bei Verwendung Selbstverdichtender Betone werden potentielle Verdichtungsfehler und daraus resultierende Beeinträchtigungen der Qualität und Dauerhaftigkeit eliminiert.

Auch aus den betontechnologischen Randbedingungen lassen sich Vorteile hinsichtlich der Dauerhaftigkeitseigenschaften ableiten. So führen der in der Regel erhöhte Mehlkorngelalt sowie die hohen Fließmitteldosierungen (sehr gute Dispergierung, geringe Agglomeration) zu einer Erhöhung der Packungsdichte mit der Folge einer Verdichtung der Zementsteinstruktur. Beim Einsatz reaktiver Zusatzstoffe kommt es zusätzlich zu einer Verringerung des kapillaraktiven Porenraums⁸. Durch den Wegfall der Vibration während des Verdichtens verringert sich zudem die Porosität insbesondere in der Verbundzone zwischen Gesteinskörnung und Zementsteinmatrix (ITZ)^{9,10}. Da die Beweglichkeit flüssiger oder

¹ vgl. DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

² Okamura: Mix-Design for Self-Compacting Concrete (1995)

³ vgl. auch Breit: SVB – Technologie und Anwendung *Prüfingenieur* (2000)

⁴ Hierbei weisen die Betone im Vergleich zu (a) meist geringfügig höhere Grobkorngehalte sowie niedrige Mehlkorngelalte auf.

⁵ Walraven: SCC in the Netherlands (1998)

⁶ Okamura: Self-Compactable High-Performance Concrete (1994)

⁷ Der Verdichtungsprozess erzeugt vielfach Probleme und signifikante Fehlerquellen. Neben unzureichender Reichweite und Verdichtungswirkung sind in erster Linie Schäden infolge direkten Kontakts des Rüttlers mit der Schalungshaut oder der Bewehrung zu nennen.

⁸ Ludwig: Dauerhaftigkeit SVB (2001)

⁹ Trängårdh: Microstructural Features of SCC (1999)



auch gasförmiger Phasen und damit der physikalische und chemische Angriff entscheidend von der Porosität abhängen, kann indirekt auf gute Dauerhaftigkeitseigenschaften der Selbstverdichtenden Betone geschlossen werden^{11,12}.

In zahlreichen Untersuchungen konnte dementsprechend nachgewiesen werden, dass Selbstverdichtende Betone im Vergleich zu üblichen Rüttelbetonen vergleichbare bzw. oft auch erhöhte Widerstände gegen Wassereindringen^{12,13,14}, Frost- und Frost-Tausalz-Beanspruchung^{11,12,13,15,16,17,18,19}, Carbonatisierung^{11,12,13,18,20}, Chlorid-Diffusion^{13,17,20,21}, Sulfatbeanspruchung¹⁷ oder gegen eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion^{12,22} aufweisen.

In Abhängigkeit der Zusammensetzung Selbstverdichtender Betone können die Festigkeits- und Verformungseigenschaften geringfügig von denen eines Rüttelbetons abweichen, vgl. Anhang A.1. Diese Abweichungen bewegen sich jedoch im Streubereich der für die Bemessung zugrunde liegenden Materialkennwerte, so dass SVB für einen Großteil der baulichen Anwendungen ohne Einschränkungen einsetzbar ist.

✧ Personalaufwand und Kosten

Die Kosten für die Verarbeitung und den Einbau des Betons können reduziert werden, da durch den Wegfall des Verdichtungsvorgangs der Betoneinbau mit weniger Personal realisiert werden kann und gleichzeitig die Aufwendungen für Arbeitsgerät, Wartung sowie Baustellensicherheit geringer ausfallen. Da mit dem Verdichtungsvorgang auch die Notwendigkeit des lagenweisen Einbaus entfällt, sind zudem höhere Betoniergeschwindigkeiten möglich^{23,24}. Das Einbringen des SVB wird insbesondere bei horizontalen Bauteilen zusätzlich durch die selbstnivellierenden Eigenschaften vereinfacht, da das Umsetzen des Betonverteilers bzw. des Pumpenschlauchs reduziert wird und der Beton nur geringfügig manuell verteilt werden muss. So kann bei den Betonierzeiten von einer Verkürzung von 20 - 80 % ausgegangen werden^{25,26,27,28}. Nach Berger-Böcker²⁹

kann der Personaleinsatz um 50 % bei Wänden und bis zu 75 % bei Deckenbauteilen reduziert werden.

Den Vorteilen stehen eine Erhöhung der Stoffkosten um ca. 5 bis 20 % aufgrund der höheren Zusatzstoff- und Zusatzmittelgehalte^{30,31,32,33,34}, längere Mischzeiten^{35,36,37}, höhere Aufwendungen für die Nachbearbeitung ungeschalter Flächen sowie höhere Aufwendungen für die Produktionskontrolle³⁸ entgegen. Bei der Herstellung hoher Bauteile mit hohen Betoniergeschwindigkeiten wird zudem ein erhöhter Schalungsaufwand notwendig^{39,40,41,42}.

Unter Berücksichtigung der höheren Stoffkosten können nach Skarendahl⁴³ die Gesamtkosten im Brückenbau um ca. 5 % bei Verwendung eines SVB reduziert werden. Auch in Fertigteilwerken sind Walraven⁴⁴ zufolge ökonomische Vorteile mit der Anwendung von SVB verbunden. Kostenanalysen von Uebachs⁴⁵ zeigen, dass bei Berücksichtigung der höheren Aufwendungen für Mischen und Produktionskontrolle vergleichbare Herstellkosten zu Bauteilen aus Rüttelbeton realisierbar sind.

✧ Arbeitsbedingungen und Gesundheitsschutz

Ein wesentlicher Vorteil aus Sicht der Arbeitsbedingungen und des Gesundheitsschutzes stellt der Wegfall der durch Innenrüttler übertragenen Teilkörperschwingungen auf das Hand-Arm-System der Arbeitskraft dar. Weiterhin entfällt die durch das Verdichten verursachte hohe Geräuschentwicklung mit Schalldruckpegeln von bis zu 115 dB(A)^{46,47}, was insbesondere in Fertigteilwerken von hoher Relevanz ist, vgl. Bild 2. Ein Schalldruckpegel L_{pAeq} dieser Größenordnung überschreitet bereits nach einer kurzen Einwirkungsdauer t_e den zulässigen Tages-Lärmexpositionspegel $L_{ex,8h}$ ⁴⁸ von 85 dB(A)⁴⁹ und wird als gehörschädigend⁵⁰ eingestuft. Der Entfall des Verdichtungsvorgangs bringt damit einerseits deutliche Verbesserungen der Arbeitsbedingungen (Lärmschutz) mit sich, andererseits werden mit SVB, der auch als „stillere Beton“ bezeichnet wird⁵¹, Beto-

¹⁰ Walraven: Selbstverdichtender Beton (1999)

¹¹ Brameshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) S.49

¹² Lowke: Dauerhaftigkeitspotentiale SVB (2008)

¹³ Ludwig: Dauerhaftigkeit SVB (2001)

¹⁴ Zhu: Permeation Properties of SCC *Cem Con Res* (2003)

¹⁵ Persson: Frost resistance and salt scaling of SCC *Cem Con Res* (2003)

¹⁶ Brameshuber: Anrechnung von Flugasche auf den w/z-Wert (2005)

¹⁷ Nehdi: Durability of SCC *Cem Con Res* (2004)

¹⁸ Grube: Selbstverdichtender Beton *Beton* (1999)

¹⁹ Friebert und Stark: Dauerhaftigkeit SVB *Beton* (2004)

²⁰ Assié: SCC and vibrated concrete (2005)

²¹ Loser: Chloridwiderstand von SVB *BFT* (2007)

²² Schmidt: Prevention of alkali silica reaction in SCC (2007)

²³ vgl. Cussigh: SCC in practice (2007)

²⁴ vgl. Breitenbücher: SVB Chancen u. Voraussetzungen *Beton* (2001)

²⁵ Khayat: Use of SCC in Canada (1998)

²⁶ Emborg: Industrial Casting of Bridges (2007) S.487

²⁷ Uebachs: Economical Aspects of SCC (2005) S.1207

²⁸ Motzko: Baubetriebliche Betrachtungen SVB (2002)

²⁹ Berger-Böcker: Selbstverdichtender Transportbeton (2001)

³⁰ Breit: SVB – Technologie und Anwendung *Priifingenieur* (2000)

³¹ Skarendahl: SCC in Sweden (1998) S.69

³² Rise: Selbstverdichtender Beton (2001)

³³ Nehdi: Cost-Effective SCC *Con Int* (2003)

³⁴ Uebachs: Economical Aspects of SCC (2005) Fig.2

³⁵ Takada: Influence of mixing efficiency (2001)

³⁶ Lowke: Optimierung des Mischablaufs für SVB (2005)

³⁷ Lowke: Effect of mixing energy (2005)

³⁸ DAfStb: SVB-Richtlinie, Schlusssentwurf (2012)

³⁹ Proske: Frischbetondruck SVB (2007)

⁴⁰ Graubner: Frischbetondruck SVB *BuSt* (2009) Bild 13

⁴¹ Graubner: Formwork pressure *StrucCon* (2012) Fig.12

⁴² DIN 18218: Frischbetondruck auf lotrechte Schalungen (2010)

⁴³ Skarendahl: SCC in Sweden (1998) S.69

⁴⁴ Walraven: SCC, Challenge for Designer and Researcher (2005) S.444

⁴⁵ Uebachs: Economical Aspects of SCC (2005)

⁴⁶ Brameshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) S.51

⁴⁷ Kretschmer: Lärmarme Betonverdichtung. (1998), bis 110 dB(A)

⁴⁸ $L_{ex,8h} = L_{pAeq} + 10 \lg(t_e / 8h)$ [dB]

⁴⁹ Lärm- und Vibrations-Arbeitsschutzverordnung (2007)

⁵⁰ Ab ca. 90 dB(A) wirkt Lärm gehörschädigend.

⁵¹ Khayat: Use of SCC in Canada (1998) S.20

nagen in innerstädtischen Bereichen während der nächtlichen Ruhezeiten möglich.

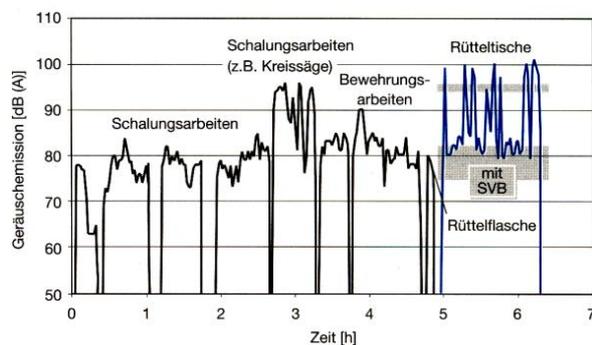


Bild 2: Geräuschemission im Fertigteilwerk⁵²

❖ *Neue Einsatzmöglichkeiten und Ästhetik*

Die außergewöhnlichen Fließigenschaften verleihen Selbstverdichtenden Betonen die Fähigkeit selbst schwierige und enge Geometrien, z.B. für Verstärkung⁶⁴, Instandsetzung und Rehabilitation^{53,54,55} bestehender Konstruktionen hohlraumfrei auszufüllen. Zudem können für Rüttler schwer zugängliche Bauteile, wie massive Decken von Tunnelbauwerken, Bauteile mit hohem Bewehrungsgrad oder architektonisch anspruchsvolle Formen betoniert werden⁵⁶. Von der außergewöhnlichen Formensprache, die mit Selbstverdichtendem Beton realisierbar ist, zeugen u.a. das Phæno Science Centre^{57,58} der Architektin Zaha Hadid in Wolfsburg oder das Seebad im Lido am Kalterer See⁵⁹.



Bild 3: Phæno Science Centre, Architektin: Zaha Hadid

Selbstverdichtende Betone bilden bei entsprechender Zusammensetzung zudem sehr glatte, farblich gleichmäßige und porenarme Oberflächen aus^{60,61}, was den Beton auch für anspruchsvolle

Sichtbetonanwendungen prädestiniert^{62,63}. Aufgrund der mehlkornreichen Zusammensetzung sowie der rheologischen Eigenschaften ist SVB zudem in der Lage sehr filigrane Strukturen scharfkantig auszubilden⁶⁴. Ein gelungenes Sichtbetonbauwerk aus SVB stellt ohne Zweifel das Kunst- und Ausstellungshaus der Langen Foundation⁶⁵ des Architekten Tadao Ando auf der Insel Hombroich bei Neuss dar. Aber auch zahlreiche kleinere Projekte wie z.B. der Schulneubau Pfeuferstraße⁶⁶ in München zeugen von der hohen Sichtbetonqualität die mit SVB erreicht werden kann.

Durch seine hervorragenden Verarbeitungs- und Sichtbetoneigenschaften kann SVB seine Stärken in besonderem Maße bei hochbewehrten Bauteilen mit komplizierten Geometrien und hohen Anforderungen an die Oberflächenqualität ausspielen. Es wäre jedoch zu kurz gegriffen, SVB ausschließlich als Spezialbeton für besondere Anwendungsfelder zu verstehen. Die außergewöhnlichen Materialeigenschaften, die sich durch betontechnologische Maßnahmen in ihrer Ausprägung steuern und damit an die jeweilige Anwendung anpassen lassen, verleihen Selbstverdichtenden Betonen vielmehr das Potential herkömmliche Rüttelbetone in ihrer ganzen Breite als Massenbaustoff zu ergänzen.

1.2 Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone

❖ *Robustheit*

Die Achillesverse des Selbstverdichtenden Betons stellt die mitunter ungenügende Robustheit dar. Die Robustheit beschreibt die Empfindlichkeit der Frisch- und Festbetoneigenschaften eines SVB gegenüber Schwankungen in der Qualität und Quantität der Ausgangsstoffe, wie Sand, Zement, Zusatzmittel oder Wasser. Bei einer geringen Robustheit können die üblichen Schwankungen während der laufenden Produktion unter baupraktischen Bedingungen zum Verlust der designierten Eigenschaften des SVB im Hinblick auf die Fließfähigkeit, die Selbstverdichtungsfähigkeit und die Mischungsstabilität führen. Zahlreiche Anwendungen belegen, dass dies das Hauptproblem bei der Verwendung Selbstverdichtender Betone, insbesondere im Bereich des Transportbetons, darstellt^{67,68,69,70,71,72,73,74,75,76}.

⁵² Brameshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) Bild 3.21

⁵³ vgl. Khayat: Use of SCC in Canada (1998)

⁵⁴ vgl. Zappe: Instandsetzung von Fehlstellen im Tunnel (2002)

⁵⁵ vgl. Brux: Tunnelwand im resistenten Gewand (2003)

⁵⁶ vgl. Cussigh: SCC in practice (2007)

⁵⁷ Budnik: Science-Center Wolfsburg (2003)

⁵⁸ Budelmann: SCC for the Science Center Phaeno (2005)

⁵⁹ Taferner: Seebad Kaltern (2006)

⁶⁰ Skarendahl: SCC in Sweden (1998) S.69

⁶¹ Lohaus: Robuste Betonzusammensetzungen Sichtbeton (2007)

⁶² Motzko: Baubetriebliche Betrachtungen SVB (2002) S.4

⁶³ Berger-Böcker: Selbstverdichtender Transportbeton (2001) S.493

⁶⁴ vgl. Walraven: SCC in the Netherlands (1998)

⁶⁵ Fiala: Sichtbeton auf japanische Art (2005)

⁶⁶ Lüttek: Sichtbeton – eine Teamleistung (2009)

⁶⁷ vgl. Wagner: SVB aus Sicht des Bauausführenden (2001)

⁶⁸ vgl. Härdtl: SVB in Europa (2003)

⁶⁹ vgl. Brandl: SVB beim Bau eines U-Bahnhofs *Beton* (2003)

⁷⁰ vgl. Breitenbücher: SVB Chancen u. Voraussetzungen *Beton* (2001)

⁷¹ vgl. Budnik: Science-Center Wolfsburg (2003)

⁷² vgl. Spengler: Sedimentation SVB (2003)

Bereits bei den ersten Anwendungen des neuen Werkstoffs in Europa in den 1990er Jahren kristallisierte sich die geringe Robustheit gegenüber Abweichungen der Mischungszusammensetzung als problematisch heraus, vgl. Walraven^{77,78}. So führten Schwankungen im Wassergehalt von 5 bis 10 l/m³ zu schlechter Verarbeitbarkeit bzw. zur Entmischung, vgl. auch Bild 6. Dies macht den SVB besonders empfindlich hinsichtlich des Feuchtegehalts der Gesteinskörnung⁷⁹. Auch Änderungen in Menge und Form der feinen Gesteinskörnung führen zu großen Unterschieden in den Frischbetoneigenschaften. Untersuchungen von Kubens⁸⁰ und Wallevik⁸¹ zeigen darüber hinaus den signifikanten Einfluss verschiedener Zementchargen auf die Frischbetoneigenschaften Selbstverdichtender Betone.

Eine geringe Robustheit stellt vor allem ein Hindernis für den sicheren baupraktischen Einsatz Selbstverdichtender Betone dar^{67,70,71,72,78}. Dies schadet der Akzeptanz des SVB und führt letztendlich dazu, dass die zuvor beschriebenen Potentiale z.B. in Hinblick auf erhöhte Dauerhaftigkeitseigenschaften oder eine verbesserte Oberflächenqualität ungenutzt bleiben. Aus der geringen Robustheit resultiert derzeit zudem ein erhöhter Aufwand für die Qualitätssicherung^{82,83} bei der Herstellung und Verarbeitung. Der damit verbundene Personalaufwand erzeugt zusätzliche Kosten, welche die Wirtschaftlichkeit des SVB ernsthaft in Frage stellen können.

Von besonderer baupraktischer Relevanz ist die Robustheit gegenüber **Schwankungen des Wassergehalts**, Bild 4. Dieser kann aufgrund fehlender bzw. ungenauer Bestimmung des Feuchtegehalts der feinen Gesteinskörnung stark variieren. So liegt die Genauigkeit bei der Bestimmung des Feuchtegehalts des Sandes in Abhängigkeit des Messverfahrens und der Messhäufigkeit im Bereich von 1 bis 2%^{84,85}. Bei einem Sandgehalt von 800 kg/m³ resultiert daraus bereits eine Schwankung des Wassergehalts von bis zu 16 l/m³. Im Vergleich dazu fallen Schwankungen im Zement-, Zusatzstoff- oder Fließmittelgehalt in automatisierten Mischanlagen aufgrund der hohen Einwaagepräzision gering aus. Untersuchungen von Billberg⁸⁶ zeigen zudem, dass eine Variation des Wassergehalts deutlich größere Auswirkungen auf

die rheologischen Eigenschaften hat, als eine Variation des Gehalts feiner Partikel < 125 µm.

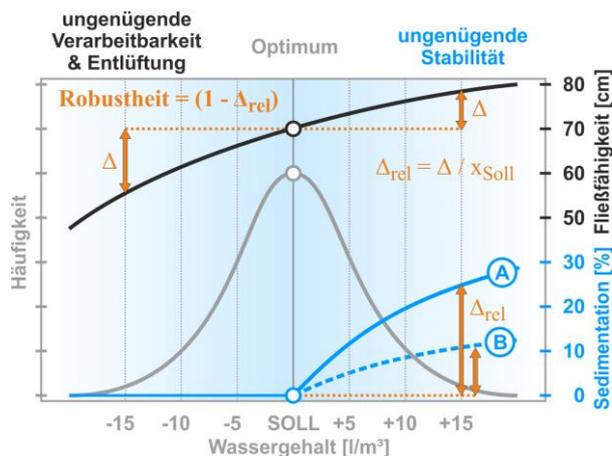


Bild 4: Robustheit

Die Schwankungen im Wassergehalt beeinflussen nahezu alle Frischbetoneigenschaften eines SVB, wie die Fließfähigkeit, das Entlüftungsverhalten oder die Mischungsstabilität, Bild 4. Veränderungen in den Fließ- und Entlüftungseigenschaften können jedoch meist schon visuell erkannt oder mit Hilfe einfacher Testverfahren auch unter baupraktischen Bedingungen schnell nachgewiesen werden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die designierten Eigenschaften z.B. durch die Nachdosierung von Fließmittel (wieder) herzustellen.

Im Gegensatz dazu lässt sich die Mischungsstabilität im Sinne einer gleichmäßigen Verteilung der groben Gesteinskörnung visuell kaum erkennen. Entsprechende aussagekräftige Prüfverfahren sind zwar vorhanden, aber aufwendig und zeitintensiv in ihrer Anwendung, vgl. Anhang A.2 - Prüfverfahren zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens von SVB. Hinzu kommt, dass der Übergangsbereich zwischen stabilen und instabilen Betonen sehr schmal ist. Im baupraktischen Einsatz stellt eine geringe **Robustheit** daher insbesondere **im Hinblick auf die Mischungsstabilität** ein enormes Problem dar.

✧ Mischungsstabilität

Die Mischungsstabilität bzw. der Entmischungswiderstand beschreibt die Fähigkeit des SVB eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Bestandteile sowohl während der Verarbeitung als auch in der Schalung bis zum Ansteifen des Betons zu gewährleisten. Dabei ist zwischen einer *dynamischen Stabilität* und einer *statischen Stabilität* zu unterscheiden.

⁷³ vgl. Zappe: Instandsetzung von Fehlstellen im Tunnel (2002)

⁷⁴ vgl. Cussigh: SCC in practice (2007) S.25f.

⁷⁵ vgl. Emborg: Industrial Casting of Bridges (2007)

⁷⁶ vgl. Asmus: SCC in Asia Pacific (2009)

⁷⁷ Walraven: SCC in the Netherlands (1998)

⁷⁸ Walraven: Selbstverdichtender Beton (1999)

⁷⁹ vgl. auch Emborg: Industrial Casting of Bridges (2007) S.488

⁸⁰ Kubens: Influence of cement deliveries (2006)

⁸¹ Wallevik: Influence of cement-admixture interaction (2007) Fig.3,4

⁸² z.B. entsprechend der DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton

⁸³ vgl. Cussigh: SCC in practice (2007) S.26

⁸⁴ Cussigh: SCC in practice (2007)

⁸⁵ vgl. Auch Sonneberg: Feuchtemessung Beton (2003)

⁸⁶ Billberg: Increase of SCC Robustness (2009) Fig.1

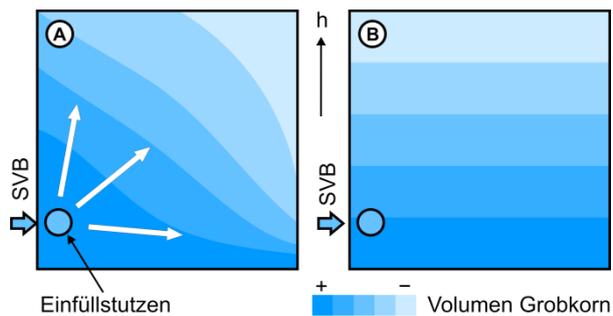


Bild 5: Dynamische (A) und statische (B) Entmischung in einem Wandelement (schematisch)

Die *dynamische Stabilität* beschreibt den Widerstand gegen eine durch Vibration oder den Fließvorgang induzierte Migration des Grobkorns während des Transports, des Pumpens, des Betonierens oder des Verteilens in der Schalung^{87,88,89,90}, Bild 5 A. Eine dynamische Entmischung kann auch bei hohen Fallhöhen auftreten, was insbesondere bei tiefen Bauteilen, wie vorgespannten Trägern sowie Wand- und Säulenelementen kritisch werden kann.

Die *statische Stabilität* hingegen bezieht sich auf den Widerstand gegen eine durch die Dichtedifferenz von Gesteinskörnung und der umgebenden Leim- bzw. Mörtelphase verursachte Sedimentation des Grobkorns nach dem Einbringen in die Schalung, wenn sich der noch plastische Beton in Ruhe befindet^{91,92,93,94,95,96,97,98}, Bild 5 B und Bild 6. Diese Eigenschaft wird nachfolgend als **Sedimentationsbeständigkeit** bezeichnet. Der statischen Entmischung können zudem Phänomene wie Blüten (infolge der Dichtedifferenz zwischen Bindemittel und Wasser) oder das Absinken der frischen Oberflächen zugeordnet werden.

❖ *Robustheit im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit bei einer Wasserüberdosierung*

Im Fokus dieser Arbeit steht die Sedimentationsbeständigkeit des SVB, d.h. der Widerstand gegen die Sedimentation der groben Gesteinskörnung während der Ruhephase des Betons in der Schalung. Dynamische Entmischungsphänomene sowie Blüten und Oberflächenabsenkung werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Bei der Wahl eines geeigneten SVB-Entwurfsverfahrens - z.B. mithilfe der japanischen Methode von

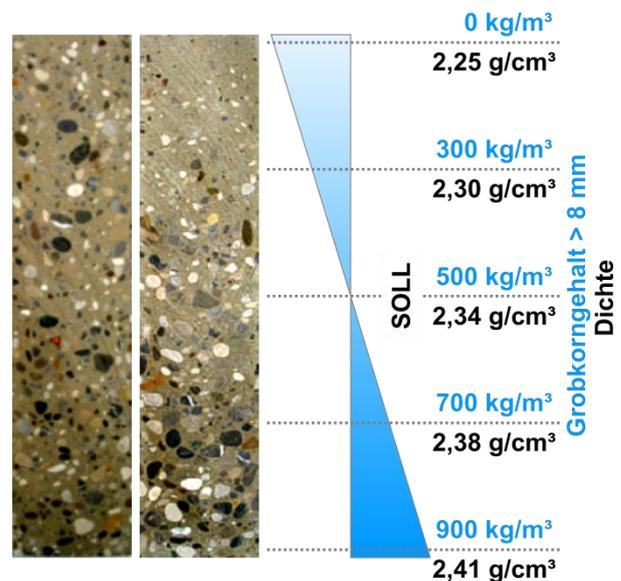


Bild 6: Sedimentation bei einer Wasserüberdosierung von +10 l/m³, links: robuster SVB, rechts: wenig robuster SVB

Okamura⁹⁹ - kann die Sedimentationsbeständigkeit bei Soll-Zusammensetzung des Betons zielsicher eingestellt werden. Dies stellt zwar ein notwendiges, jedoch kein hinreichendes Kriterium für die Eignung eines SVB dar. **Für den sicheren baupraktischen Einsatz ist die Sedimentationsbeständigkeit immer im Kontext mit der Robustheit zu bewerten.** Von Interesse ist dabei in erster Linie die Robustheit der Sedimentationsbeständigkeit gegenüber einer Wasserüberdosierung, was einer *Verringerung* des Widerstands gegen Sedimentation entspricht.

Kommt es aufgrund einer ungenügenden Sedimentationsbeständigkeit schließlich zum Entmischen, kann dies unbemerkt zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Grobkorns und infolge dessen zu inhomogenen Werkstoffeigenschaften im Bauteil führen, Bild 6. Dies kann eine lokale Beeinträchtigung der Festigkeits-, Gebrauchstauglichkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften des SVB zur Folge haben. So zeigen Untersuchungen von Tang^{100,101}, dass es mit zunehmender Sedimentation zu einer Verringerung der Druckfestigkeit sowie zu einer Abnahme des Chlorideindringwiderstands in Bereichen mit verringertem Grobkorngehalt kommt. Der geringe Grobkorngehalt bedingt Panesar¹⁰² zufolge ebenfalls eine erhöhte Wasseraufnahme im oberen Bauteilbereich. Darüber hinaus werden der Stahl-Beton-Verbund¹⁰³, der Elastizitätsmodul sowie das Kriech- und Schwindverhalten beeinflusst. Bei verformungsbehinderten Bauteilen kann es durch die aus der Sedimentation der groben Gesteinskörnung

⁸⁷ vgl. Thrane: Flow induced Segregation (2007)

⁸⁸ vgl. Shen: Dynamic Segregation *ACI Mat J* (2009)

⁸⁹ vgl. Spangenberg: Flow ind. particle migration *Cem Con Res* (2012)

⁹⁰ vgl. Safawi: Vibration in high fluidity concrete. *Cem Con Res* (2005)

⁹¹ vgl. Khayat: Stability of Fluid Concrete *ACI Mat J* (1997)

⁹² vgl. Saak: Designing SCC *ACI Mat J* (2001)

⁹³ vgl. Bethmont: Stability Criterion (2003)

⁹⁴ vgl. Brameshuber: Sedimentationsstabilität von SCC (2003)

⁹⁵ vgl. Roussel: Stability of fresh concrete *Mat Struc* (2006)

⁹⁶ vgl. Bethmont: Role of granular lattice (2007)

⁹⁷ vgl. Shen: Static Segregation *ACI Mat J* (2009)

⁹⁸ vgl. Ramge: Segregation SCC (2010)

⁹⁹ Okamura: Mix-Design for Self-Compacting Concrete (1994)

¹⁰⁰ Tang: A Comparison of two methods (2007) Fig.4

¹⁰¹ Tang: Prüfung des Entmischungswiderstandes von SVB (2008)

¹⁰² Panesar: Effect of segregation *Cem Con Res* (2012)

¹⁰³ Boel: Bond Behavior of SCC (2010)

resultierenden ungleichmäßigen Schwindverformungen zu hohen Eigenspannungen und Rissen im Bauteilquerschnitt kommen, vgl. Lange¹⁰⁴, Bild 7.

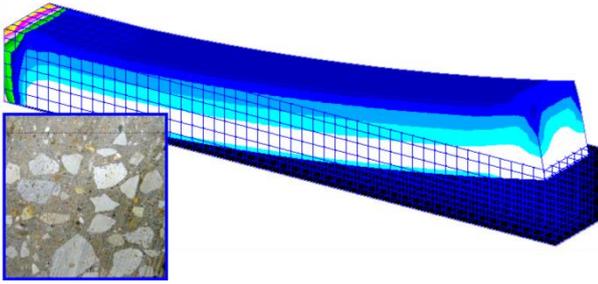


Bild 7: Verformungen infolge Schwindens bei ungleichmäßiger Grobkornverteilung, aus Lange¹⁰⁴

1.3 Betontechnologische Einflüsse auf die Sedimentationsbeständigkeit und die Robustheit von SVB - Stand der Forschung und Technik

Die betontechnologischen Einflüsse auf das Sedimentationsverhalten und die Robustheit Selbstverdichtender Betone sind vielfältig. Nahezu jede Veränderung der Betonzusammensetzung zieht eine Veränderung der Sedimentationsbeständigkeit und der Robustheit nach sich. Die Erkenntnisse beruhen häufig auf Praxiserfahrungen, welche auf Basis qualitativer, visueller und damit subjektiver Bewertungen des Sedimentationsverhaltens gewonnen wurden. Die Aussagen bleiben daher oft vage oder stehen mitunter sogar im Widerspruch zueinander.

In den letzten Jahren wurde die Bedeutung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit für eine erfolgreiche Anwendung Selbstverdichtender Betone erkannt, so dass diese Eigenschaften folgerichtig verstärkt in den Fokus der Forschung gerückt sind. Die Mehrzahl der veröffentlichten Untersuchungen beschäftigte sich mit den betontechnologischen Einflussgrößen auf das Sedimentationsverhalten bei Soll-Zusammensetzung des Betons ohne dabei jedoch Aspekte der Robustheit zu berücksichtigen. Untersuchungen zur Robustheit wiederum wurden überwiegend mit Fokus auf die Fließfähigkeit bzw. die rheologischen Eigenschaften wie Fließgrenze und Viskosität durchgeführt. Da die Fließgrenze das Sedimentationsverhalten maßgeblich steuert (vgl. Abschnitt 4.3) sind diese Erkenntnisse aber auch für die Sedimentationsbeständigkeit von Interesse. Nur sehr wenige Untersuchungen beschäftigten sich schließlich mit der Robustheit im Hinblick auf die Eigenschaft der Sedimentationsbeständigkeit.

Eine Übersicht über die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen zur Robustheit und Se-

dimmentationsbeständigkeit ist in Tabelle 1 (S.9) zusammengestellt und soll im Folgenden kurz diskutiert werden. Als wesentlich kristallisierten sich die folgenden betontechnologischen Einflüsse heraus:

✧ *Zusatzmittel*

Ein Großteil der Untersuchungen beschäftigt sich im Zusammenhang mit der Sedimentationsbeständigkeit^{105,106,107,108,109,110,111,112} und der Robustheit^{113,114,115,116,117,118,119,120} Selbstverdichtender Betone mit dem Einfluss **stabilisierender Zusatzmittel**. Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen, dass stabilisierende Zusatzmittel sowohl die Sedimentationsbeständigkeit als auch die Robustheit (hinsichtlich Rheologie und Sedimentationsbeständigkeit) positiv beeinflussen können. Voraussetzung dafür ist jedoch eine optimale Dosierung der Stabilisierer. Bei zu hoher oder zu niedriger Dosierung kann es zu einer Verringerung von Stabilität¹²¹ und Robustheit¹²² kommen. Zudem hängt die Wirksamkeit auch von der Art des stabilisierenden Zusatzmittels ab. Nicht alle Stabilisierer sind in der Lage, die Robustheit zu erhöhen. Billberg¹²² zufolge eignen sich natürliche und modifizierte Polysaccharide im besonderen Maße zur Steigerung der Robustheit.

Jeknavorian¹²³ zeigt in seinen Untersuchungen, dass die Robustheit auch durch die Art des **Fließmittels** gesteuert werden kann. So wies der untersuchte SVB mit einem polycarboxylatbasierten Fließmittel A bei einer Wasserüberdosierung von ca. 17 l/m³ lediglich eine geringe Sedimentation¹²⁴ auf, während die Sedimentation bei Verwendung zweier weiterer polycarboxylatbasierter Fließmittel B und C deutlich anstieg. Jeknavorian führt dies auf die erhöhte Thixotropie des SVB bei Verwendung des Fließmittels A zurück.

✧ *Gesteinskörnung*

Auch die Gesteinskörnung selbst hat einen Einfluss auf die Sedimentationsbeständigkeit eines SVB. So belegen mehrere Untersuchungen einen Einfluss

¹⁰⁵ Khayat: Stability of Fluid Concrete *ACI Mat J* (1997)
¹⁰⁶ Nehdi: Durability of SCC *Cem Con Res* (2004)
¹⁰⁷ Grünwald: Effect of Viscosity Agents (2005) Fig.4,5
¹⁰⁸ Ye: Fesh Properties and Segregation Resistance (2005) S.625f.
¹⁰⁹ El-Chabib: Effect of Mixture Design *ACI Mat J* (2006) Fig.5
¹¹⁰ Shen: Testing Static Segregation (2005)
¹¹¹ Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007)
¹¹² Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011)
¹¹³ Brameshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) S.25f.
¹¹⁴ Grünwald: Effect of Viscosity Agents (2005)
¹¹⁵ Höveling: Robustheit SVB (2006) S.116, Bild 53
¹¹⁶ Bonen: Robustness of SCC (2007) Fig.4
¹¹⁷ Shen: Modelling Static Segregation of SCC *ACI Mat J* (2009)
¹¹⁸ Billberg: Increase of SCC Robustness (2009)
¹¹⁹ Grünwald: Optimization of SCC with viscosity agents (2009)
¹²⁰ Brumaud: Cellulose Ethers and Robustness (2010) Fig.3,4
¹²¹ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011) S.457 SCC2,6,11
¹²² Billberg: Increase of SCC Robustness (2009)
¹²³ Jeknavorian: Multifunctional Chemical Admixture (2009) Fig.11
¹²⁴ Column Segregation Test ASTM C 1610, vgl. Anhang A.2

¹⁰⁴ Lange: Performance and Acceptance of SCC (2008)

der **Sieblinie der Gesteinskörnung**. Dies kann Wallevik¹²⁵ zufolge auf den sogenannten Netzeffekt zurückgeführt werden, welcher eine positive Wirkung kleinerer, nicht sedimentierender Partikel auf die Stabilität großer Partikel beschreibt, vgl. Abschnitt 4.4.2. Daher sollte die Sieblinie möglichst fein aufgebaut sein, was durch Untersuchungen von Wallevik^{126,127}, Lohaus/Schießl¹²⁸, Zhang¹²⁹ oder Ng¹³⁰ bestätigt wird. Wallevik empfiehlt in diesem Zusammenhang zudem eine stetige Sieblinie zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit, vgl. auch Mesbah¹³¹ und Shen^{132,133}. Nach Wallevik und Ng sollte das Volumen einer Korngruppe i immer geringer als das Volumen der nächst kleineren Partikel $i-1$ sein (dies entspricht ca. einer Regelsieblinie B bis C). Dabei darf der Sandanteil des Mörtels jedoch einen kritischen Wert nicht überschreiten¹³⁴. Untersuchungen von Kränkel¹³⁵ zeigen zudem, dass insbesondere die Korngruppe 4/8 mm zur Stabilität des Grobkorns > 8 mm beiträgt. So erhöhte sich die Sedimentationsbeständigkeit eines SVB bei konstanter Fließfähigkeit mit zunehmendem Gehalt der Korngruppen 4/8 und 8/16 im Bereich zwischen 30 und 45 Vol.% bei gleichzeitig abnehmendem Mörtelgehalt.

Darüber hinaus beeinflusst auch die **Kornform** die Sedimentationsbeständigkeit. So belegen Forschungsarbeiten von Graubner¹³⁶ und Kränkel¹³⁵, dass gebrochene Gesteinskörnung mit geringer Sphärizität den Widerstand gegen Sedimentation erhöht. Die Robustheit wird Emborg¹³⁷ zufolge jedoch negativ durch die Verwendung gebrochener Gesteinskörnung beeinflusst.

❖ Wasser/Feststoff-Verhältnis und Fließmitteldosierung des Bindemittelleims

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zum kombinierten Einfluss von **Wasser-Feststoff-Verhältnis w/b** und **Fließmittelgehalt** des Bindemittelleims auf die Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone ergeben ein diffuses Bild. Während Grünwald¹³⁸ und Ng¹³⁹ mit zunehmendem w/b -Wert bei abnehmendem Fließmittelgehalt eine Erhöhung der Robustheit feststellen

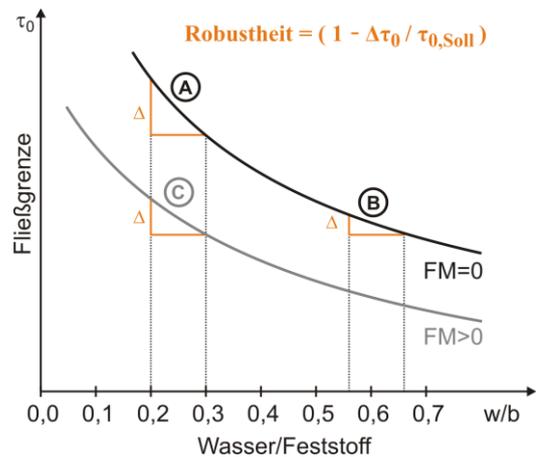


Bild 8: Einfluss von Wasser-Feststoff-Verhältnis und Fließmitteldosierung auf die Robustheit zementbasierter Suspensionen (schematisch)

konnten, zeigte sich bei Untersuchungen von Billberg¹⁴⁰ kein Einfluss. Untersuchungen von Höveling¹⁴¹ hingegen zeigen einen positiven Einfluss bei sinkendem w/b -Wert und steigendem Fließmittelgehalt.

Da die Sedimentationsbeständigkeit durch die rheologischen Eigenschaften des Betons gesteuert wird, können zusätzliche Rückschlüsse auf die Robustheit aus allgemeingültigen Zusammenhängen zwischen dem Wasser-Feststoff-Verhältnis w/b des Bindemittelleims und der Fließfähigkeit bzw. Fließgrenze τ_0 von Bindemittelleims, Mörteln und Betonen gezogen werden. Aus zahlreichen Arbeiten^{142,143,144} ist bekannt, dass die Fließgrenze mit zunehmendem Wassergehalt exponentiell abfällt, Bild 8. Die Steigung der Kurve $d\tau_0/d(w/b)$ gibt indirekt Aufschluss über den Einfluss des Wasser-Feststoff-Verhältnisses auf die Robustheit (der Fließgrenze) gegenüber einer Wasserüberdosierung. Bei konstanter Wasserüberdosierung fällt die τ_0 -(w/b)-Kurve im Bereich kleiner w/b -Werte deutlich steiler ab als bei höheren w/b -Werten. Die Robustheit gegenüber einer Wasserüberdosierung steigt somit bei zunehmendem w/b -Wert an¹⁴⁵, Bild 8 A & B. Gleichzeitig verschieben sich die Kurven mit zunehmender Fließmitteldosierung hin zu geringeren w/b -Werten. Bei konstantem w/b -Wert steigt demnach mit zunehmender Fließmitteldosierung die Robustheit, Bild 8 A & C. Beide Szenarien sind jedoch von geringer Relevanz für die Optimierung der Robustheit Selbstverdichtender Betone, da in der Regel die Fließgrenze den maßgebenden Parameter für die Entlüftungs- und Fließigenschaften des Betons darstellt und somit nicht beliebig veränderbar ist. Ver-

¹²⁵ Wallevik, O.H.: Rheology - A Scientific Approach (2003) S.29

¹²⁶ Wallevik: ECO-SCC (2010)

¹²⁷ Wallevik: Introduction to Rheology of Fresh Concrete (2009) S.6-43

¹²⁸ Lohaus/Schießl: Eigenschaften SVB (2004)

¹²⁹ Zhang: Investigation on static segregation (2008) S.305, Stabilität steigt mit abnehmendem Feinheitsmodul (Körnungsziffer)

¹³⁰ Ng: Segregation stability of SCC *Mag Con Res* (2006) Fig.6

¹³¹ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011) SCC1/4/6 & 3/5

¹³² Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007)

¹³³ Shen: Modelling Static Segregation of SCC *ACI Mat J* (2009)

¹³⁴ Rings: SCC, Grenzen der Betonzusammensetzung *Beton* (2002) Taf.3

¹³⁵ Kränkel: Effect of coarse aggregate on SCC properties (2009) Fig.7

¹³⁶ Graubner: Einfluss von Form und Größe (2004) S.71

¹³⁷ Emborg: Industrial Casting of Bridges (2007) Fig.4

¹³⁸ Grünwald: Optimization of SCC with viscosity agents (2009)

¹³⁹ Ng: Segregation stability of SCC *Mag Con Res* (2006) Fig.5,6

¹⁴⁰ Billberg: Increase of SCC Robustness (2009)

¹⁴¹ Höveling: Robustheit SVB (2006) S.98,112 & Bild 51

¹⁴² z.B. Wallevik: Introduction to Rheology (2009) S.6-43

¹⁴³ z.B. Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.5&6

¹⁴⁴ z.B. Brumaud: Cellulose Ethers and Robustness (2010) Fig.4

¹⁴⁵ vgl. Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.6 & S.202

gleichet man die Robustheit bei konstanter Fließfähigkeit, so zeigt sich, dass die Robustheit gegenüber einer Wasserüberdosierung mit zunehmendem w/b -Wert bei gleichzeitig abnehmendem Fließmittelgehalt steigt, Bild 8 C & B. Bei niedrigen w/b -Werten verursachen somit bereits kleine Abweichungen im Wassergehalt große Änderungen in der Fließfähigkeit. Das ist der Grund, warum fließfähige Betone unter baupraktischen Bedingungen nicht immer ziel-sicher herstellbar sind. So können bereits kleine Schwankungen der Oberflächenfeuchte des Sandes deutliche Änderungen der Fließfähigkeit bewirken.

Bei Untersuchungen von Yamada¹⁴⁶ zeigt sich darüber hinaus, dass die Robustheit gegenüber einer Variation des Fließmittelgehalts mit sinkendem w/b -Wert steigt. Schwankungen der Fließmitteldosierung können somit insbesondere bei hohen w/b -Werten problematisch sein.

✧ *Leimvolumen*

Auch das **Volumen der Leimphase** beeinflusst die Sedimentationsbeständigkeit und die Robustheit. So zeigen Untersuchungen von Rings¹⁴⁷, El-Chabib¹⁴⁸, Sonebi¹⁴⁹, Bonen¹⁵⁰, Ramakrishnan¹⁵¹ sowie eigene Untersuchungen, dass sich eine Erhöhung des Leimgehalts positiv auswirkt.

✧ *Zusatzstoffe*

Durch die Zugabe von **Silikastaub** kann die Robustheit von Fließfähigkeit und Selbstentlüftung gegenüber einer Wasserüberdosierung erhöht werden. Eine positive Wirkung ist jedoch nur bei geringen Silikastaubgehalten (< 6 M.% v.Z.) vorhanden. Bei darüber hinausgehenden Gehalten kann sich die Robustheit wieder verringern, vgl. Schrumpf¹⁵². Untersuchungen von Mesbah¹⁵³ zeigen, dass bei einem Silikastaubgehalt von 9 M.% auch die Sedimentationsbeständigkeit bei Soll-Wassergehalt deutlich abnimmt. Dies wird u.a. mit einem erhöhten Fließmittelanspruch bei Silikastaubzugabe begründet¹⁵⁴. Eine Zugabe von 9 M.% v.Z. Silikastaub in Kombination mit 0,5 M.% Nanosilika führte wiederum trotz erhöhtem Fließmittelbedarf zu einer Erhöhung der Stabilität. Nehdi^{155,156} stellte fest, dass sich die Sedimentationsbeständigkeit beim Austausch von 50 M.% des Portlandzements durch **Hüttensand**,

Flugasche sowie Gemischen aus Flugasche und Hüttensand bzw. **Kalksteinmehl** erhöht. Untersuchungen von Ramakrishnan¹⁵⁷ zeigen zudem, dass es mit zunehmender Austauschrate (Zement mit Flugasche) zwischen 15 und 45 Vol.% zu einer stetigen Steigerung der Stabilität kommt. Durch die Zusatzstoffe kann offensichtlich die Korngrößenverteilung des Bindemittels im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit optimiert werden. Wahrscheinlich ist, dass die maximale Packungsdichte des Bindemittels bei Zugabe eines Zusatzstoffes erhöht wurde (was im Rahmen der Untersuchungen jedoch nicht nachgewiesen wurde)¹⁵⁸. Höveling¹⁵⁹ stellte darüber hinaus fest, dass die Robustheit durch Verwendung eines sehr feinen Kalksteinmehls bzw. einer feinen Flugasche deutlich gesteigert werden kann.

Bonen^{160,161} empfiehlt die Verwendung von Zusatzstoffen mit hoher Dichte, wie Hüttensand oder Gesteinsmehle, um die Dichtedifferenz zwischen Leimphase und Gesteinskorn zu minimieren. Dementsprechend weisen SVB mit Flugasche aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Dichte eine verringerte Sedimentationsbeständigkeit auf.

✧ *Zusammenfassung*

Die Robustheit Selbstverdichtender Betone im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit bei einer Wasserüberdosierung kann in vielfältiger Art und Weise gesteuert werden. Im Wesentlichen lassen sich vier betontechnologische Optimierungsstrategien ableiten:

- ✧ Einsatz stabilisierender Zusatzmittel,
- ✧ Optimierung der Korngrößenverteilung der Gesteinskörnung,
- ✧ Optimierung des Bindemittels (Zement & Zusatzstoffe) und
- ✧ Optimierung des Bindemittelleims (w/b -Wert und Fließmittel).

Die Robustheit eines Selbstverdichtenden Betons sollte im Idealfall auf allen zuvor genannten Strategien basieren. Zielsicher kann die Robustheit nach heutigem Stand der Technik durch die Verwendung stabilisierender Zusatzmittel sowie die Optimierung der Sieblinie der Gesteinskörnung zur Erhöhung des Netzeffekts erreicht werden, vgl. Abschnitt 4.4.2.

Im Hinblick auf den Einfluss der Zusammensetzung der Leimphase und der Fließmitteldosierung zeigt sich hingegen ein diffuses Bild. Bislang liegen nur wenige und teilweise auch widersprüchliche Erkenntnisse vor, vgl. Tabelle 1. Zudem sind die Er-

¹⁴⁶ Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.5 & S.202

¹⁴⁷ Rings: SCC, Grenzen der Betonzusammensetzung *Beton* (2002)

¹⁴⁸ El-Chabib: Effect of Mixture Design *ACI Mat J* (2006) Fig.5

¹⁴⁹ Sonebi: Medium strength SCC containing fly ash (2004)

¹⁵⁰ Bonen: Robustness of SCC (2007) Fig.4

¹⁵¹ Ramakrishnan: Segregation Behaviour of SCC (2007)

¹⁵² Schrumpf: Stabilisierende Wirkung von Mikrosilika (2002)

¹⁵³ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011) SCC6/8

¹⁵⁴ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011) S.456f.

¹⁵⁵ Nehdi: Cost-Effective SCC (2003) S.100 Abb. 6 konstanter Fließmittelgehalt bei erhöhter Fließfähigkeit

¹⁵⁶ Nehdi: Durability of SCC (2004) S.2106, angepasste Fließmitteldosierung bei konstanter Fließfähigkeit

¹⁵⁷ Ramakrishnan: Segregation Behaviour of SCC (2007)

¹⁵⁸ Bei Nehdi wurde durch den massebezogenen Austausch zudem das Leimvolumen erhöht.

¹⁵⁹ Höveling: Robustheit SVB (2006) S.113 & Bild51,52

¹⁶⁰ Bonen: Robustness of SCC (2007) Fig.4 & S.41

¹⁶¹ Bonen: Robustness, www.selfconsolidatingconcrete.org, Fig.10

Tabelle 1: Experimentelle Untersuchungen zu betontechnologischen Einflüssen auf die Sedimentationsbeständigkeit und die Robustheit von SVB bei konstanter Fließfähigkeit

Einfluss auf die Sedimentationsbeständigkeit bzw. die Robustheit bei Erhöhung der/des											
Autor	Eigenschaft	Bindemittel - Gehalt Stabilisierer	- Gehalt Fließmittel	- w/b-Wert	- Breite der Korn- größenverteilung	- Volumen Leim	Gesteinskörnung - Volumen Grobkorn (Sand/Leim konst.)	- Volumen Sand	- Sphärität Grobkorn	- Kontinuität Sieblinie	- Feinheit Sieblinie
Nehdi (2003/04) ^{162,163}	S	+			+						
Sonebi (2004) ¹⁶⁴	S					(+)					
El-Chabib (2006) ¹⁶⁵	S					+ / o					
Mesbah (2011) ¹⁶⁶	S	+ / -	-		+ / -					+	
Shen (2005/07/09) ^{167,182,168}	S	+				+ / -				+	
Ramakrishnan (2007) ¹⁶⁹	S	+			(+)	+					
Ng (2006) ¹⁷⁰	S										+
Kränkell (2009) ¹⁷¹	S						+		-		
Graubner (2004) ¹⁷²	S								-		
Wallevik (2009) ^{173,174}	S									+	+
Lohaus/Schießl (2004) ¹⁷⁵	S	+									+
Rings (2002) ¹⁷⁶	S		-			+					
Khayat (1997) ¹⁷⁷	S	+	(-)		-						
Ye (2005) ¹⁷⁸	S	+									
Zhang (2008) ¹⁷⁹	S										+
Lowke (2003) ^{180,181}	RS	+				+		-			
Shen (2007) ¹⁸²	RS	+	(-)	(+)						+	
Bramshuber (2004) ¹⁸³	RR/RS	+									
Grünewald (2005/09) ^{184,185}	RR/RS	+		+							
Höveling (2006) ¹⁸⁶	RR/RS	+	+	-	+						
Schrimpf (2002) ¹⁸⁷	RR				+ / -						
Emborg (2007) ¹⁸⁸	RR								+		
Billberg (2009) ¹⁸⁹	RR	+ / -		o							
Brumaud (2010) ¹⁹⁰	RR	+	-								
Bonen (2007) ^{191,192}	RR/S	+		-		+					
Zementbasierte Suspensionen	RR		(-)	(+)							
Zusammenfassung	S/RR/RS	+	+ / -	+ / -	+ / -	+	+	-	+ / -	+	+

+ / o / - ... Erhöhung/kein Einfluss/Verringerung, (+) / (-) ... weiterführende Interpretation der experimentellen Daten: Erhöhung/Verringerung, RR... Robustheit Rheologie, RS... Robustheit Sedimentationsbeständigkeit, S... Sedimentationsbeständigkeit

kenntnisse überwiegend empirischer Natur. Die ursächlichen Mechanismen wurden nur ansatzweise erfasst. So kann zwar der Einfluss eines Einzelparameters auf die Robustheit abgeschätzt werden, die sichere Prognose der Auswirkungen, die eine gleichzeitige Änderung mehrerer Bestandteile der Leimphase nach sich zieht, ist allerdings nicht möglich. Letzteres stellt in der Baupraxis jedoch das relevante Szenario dar.

So bedingt eine Erhöhung der Feinheit des Bindemittels oder eine Verringerung des w/b-Werts in der Regel einen erhöhten Fließmittelbedarf, sofern die Verarbeitungseigenschaften vergleichbar bleiben sollen. Eine Optimierung von Bindemittel und Bindemittel-Leim zur Steigerung der Robustheit Selbstverdichtender Betone kann somit aktuell nicht zielsicher durchgeführt werden.

¹⁶² Nehdi: Cost-Effective SCC *Con Int* (2003)

¹⁶³ Nehdi: Durability of SCC *Cem Con Res* (2004)

¹⁶⁴ Sonebi: Medium strength SCC containing fly ash (2004)

¹⁶⁵ El-Chabib: Effect of Mixture Design *ACI Mat J* (2006) Fig.5

¹⁶⁶ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011)

¹⁶⁷ Shen: Testing Static Segregation (2005)

¹⁶⁸ Shen: Modelling Static Segregation of SCC *ACI Mat J* (2009)

¹⁶⁹ Ramakrishnan: Segregation Behaviour of SCC (2007)

¹⁷⁰ Ng: Segregation stability of SCC *Cem Con Res* (2006)

¹⁷¹ Kränkel: Effect of coarse aggregate on SCC properties (2009)

¹⁷² Graubner: Einfluss von Form und Größe (2004) S.71

¹⁷³ Wallevik: ECO-SCC (2010)

¹⁷⁴ Wallevik: Introduction to Rheology of Fresh Concrete (2009) S.3-18

¹⁷⁵ Lohaus/Schießl: Eigenschaften SVB (2004)

¹⁷⁶ Rings: SCC, Grenzen der Betonzusammensetzung *Beton* (2002)

¹⁷⁷ Khayat: Stability of Fluid Concrete *ACI Mat J* (1997)

¹⁷⁸ Ye: Fresh Properties and Segregation Resistance (2005) S.625f.

¹⁷⁹ Zhang: Investigation on static segregation (2008) S.305

¹⁸⁰ Lowke: Segregation test for SCC (2003), Einfluss Stabilisierer

¹⁸¹ Unveröffentlicht, Einfluss Sand/Leim-Verhältnis (Grobkorn konst.)

¹⁸² Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007)

¹⁸³ Bramshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) S.25f.

¹⁸⁴ Grünewald: Effect of Viscosity Agents (2005)

¹⁸⁵ Grünewald: Optimization of SCC with viscosity agents (2009)

¹⁸⁶ Höveling: Robustheit SVB (2006)

¹⁸⁷ Schrimpf: Stabilisierende Wirkung von Mikrosilika (2002)

¹⁸⁸ Emborg: Industrial Casting of Bridges (2007) Fig.4

¹⁸⁹ Billberg: Increase of SCC Robustness (2009)

¹⁹⁰ Brumaud: Cellulose Ethers and Robustness (2010) Fig.4

¹⁹¹ Bonen: Robustness of SCC (2007) Fig.4 & S.41

¹⁹² Bonen: Robustness of SCC www.selfconsolidatingconcrete.org (2008)



2 Strategie der Arbeit

2.1 Ausgangssituation

Ungeachtet seiner zahlreichen betontechnologischen Vorteile hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Ausführungsqualität, die sich bei fachgerechter Anwendung auch wirtschaftlich niederschlagen, ist es den Selbstverdichtenden Betonen in Europa bisher nicht gelungen, in großem Umfang zur Anwendung zu kommen. Während Selbstverdichtende Betone in Fertigteilwerken bereits regelmäßig Verwendung finden, lag der Anteil im Bereich des Transportbetons im Jahr 2010 unter 5% der Gesamtproduktion¹.

Die geringe Akzeptanz des Baustoffs, insbesondere als Transportbeton, ist vor allem den Schwierigkeiten geschuldet, die designierten Eigenschaften des SVB - Fließfähigkeit, Selbstverdichtungsfähigkeit und Mischungsstabilität - in einer laufenden Produktion, unter baupraktischen Bedingungen reproduzierbar herzustellen. Zwar können SVB nach derzeitigem Stand der Technik zielsicher entworfen werden², bislang offenbaren sie jedoch oft eine geringe Robustheit gegenüber Schwankungen der Mischungszusammensetzung oder Schwankungen der Eigenschaften der Ausgangsstoffe. Dadurch wird ein erhöhter Überwachungsaufwand notwendig, der zu einer Erhöhung von Personalaufwand und Kosten führt. Eine geringe Robustheit stellt somit das Haupthindernis für den sicheren baupraktischen Einsatz Selbstverdichtender Betone dar.

Die Erhöhung der Robustheit Selbstverdichtender Betone ist der Schlüssel für eine erfolgreiche Anwendung dieses innovativen Baustoffs und damit gleichzeitig eine der wichtigsten Optimierungsaufgaben, vgl. Walraven³, Shah⁴ oder De Schutter⁵.

Von hoher baupraktischer Relevanz ist die Robustheit im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit bei Schwankungen des Wassergehalts. Bereits eine Wasserüberdosierung von wenigen Litern infolge ungenauer oder unregelmäßiger Bestimmung der Eigenfeuchte der Gesteinskörnung kann zum Verlust der Stabilität des SVB führen. Für die baupraktische Anwendung stellt dies eine besondere Problematik dar, da kein geeignetes Prüfverfahren existiert, das die Sedimentationsbeständigkeit unter Baustellenbedingungen im Sinne eines Abnahmekriteriums unmittelbar vor dem Einbau einfach, schnell und direkt quantifizieren kann, vgl. Anhang A.2. Zudem ist der Bereich zwischen einem gerade noch stabilen

und einem nicht stabilen SVB sehr schmal ausgeprägt. Dies birgt die Gefahr, dass nicht sedimentationsbeständige SVB in die Schalung eingebracht werden.

Eine Erhöhung der Robustheit und Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone kann nach aktuellem Wissenstand mithilfe von stabilisierenden Zusatzmitteln oder einer optimierten Korngrößenverteilung der Gesteinskörnung erfolgen. Zum Einfluss der Leimphase liegen hingegen nur wenige Erkenntnisse vor. Bislang ist es nicht gelungen, einen systematischen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der mehlfeinen Ausgangsstoffe (Feinheit von Zement und Zusatzstoffen, Zementzusammensetzung) oder der Zusammensetzung des Bindemittelleims (w/b -Wert, Fließmitteldosierung) und der Robustheit Selbstverdichtender Betone herzustellen, vgl. Abschnitt 1.3.

2.2 Optimierungsziel

Im Fokus dieser Arbeit steht die **Erhöhung der Robustheit** Selbstverdichtender Betone im Hinblick auf die **Sedimentationsbeständigkeit** bei Überdosierung des Wassergehalts. Die Erhöhung der Robustheit soll durch eine **Optimierung der Leimphase** des Selbstverdichtenden Betons erfolgen. Dabei sollen zwei Strategien verfolgt werden:

1. Optimierung der Feststoffe (Zement & Zusatzstoffe) mithilfe der Materialparameter Korngrößenverteilung, Packungsdichte und Reaktivität
2. Optimierung der Zusammensetzung der zementbasierten Suspension (w/b -Wert und Fließmittel)

Der Einfluss stabilisierender Zusatzmittel stellt in dieser Arbeit keinen Untersuchungsgegenstand dar.

Die Optimierung soll auf Basis der zugrunde liegenden Mechanismen unter besonderer Berücksichtigung der instationären rheologischen Eigenschaften sowie der interpartikulären Wechselwirkungen erfolgen. Nur so ist es möglich, generell gültige Optimierungsansätze zu erarbeiten. Neben dem Optimierungsziel leiten sich somit weitere wissenschaftliche Zielstellungen ab.

2.3 Grundlegende Modellvorstellung und wissenschaftliche Zielstellungen

2.3.1 Mehrskalentrachtung des Sedimentationsverhaltens Selbstverdichtender Betone

Frischbeton kann als Suspension von Partikeln verschiedenster Größenordnungen (von wenigen nm bis cm) in einer stetigen flüssigen Phase definiert werden. Die ausgeprägte Polydispersität erfordert ei-

¹ ERMCO: Ready-Mixed Concrete Industry Statistics Year 2010 (2011)

² z.B. Okamura: Mix-Design for Self-Compacting Concrete (1994)

³ Walraven: SCC, Challenge for Designer and Researcher (2005)

⁴ Shah: Research on SCC, Some Emerging Themes (2007)

⁵ De Schutter: Closing Session SCC 2010 Montreal (2010)

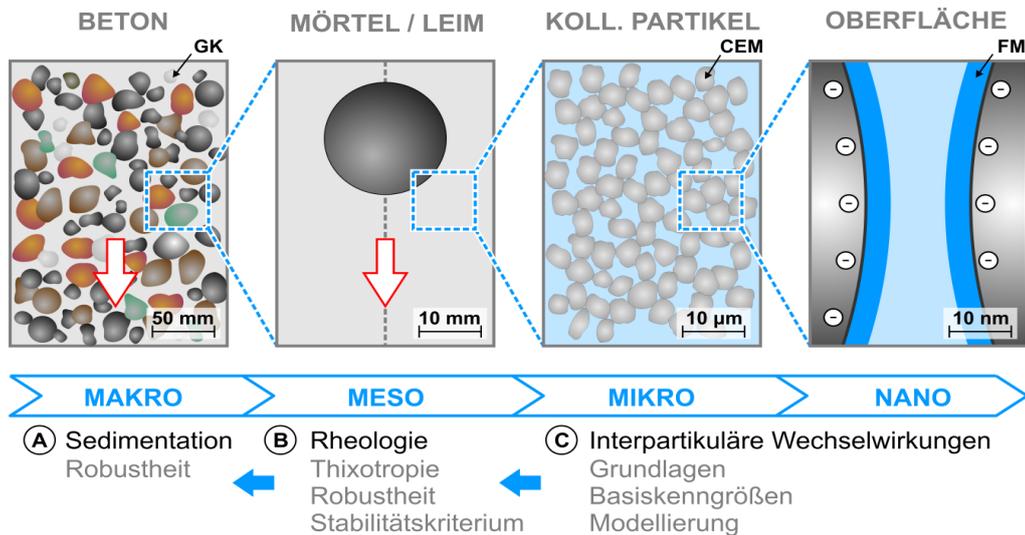


Bild 9: Mehrskalentrachtung der Sedimentation der groben Gesteinskörnung in SVB

ne differenzierte Betrachtung der verschiedenen Größenordnungen. Hierbei ist es zielführend, die in der Betontechnologie gebräuchlichen Abgrenzungen zwischen Beton, Mörtel und Leim heranzuziehen, vgl. Tabelle 2. Die Suspension der nach unten angrenzenden Größenordnung kann modellhaft als flüssige Phase in der aktuell betrachteten Größenordnung definiert werden, vgl. Bild 9. Die rheologischen Eigenschaften bestimmen sich nun jeweils aus den Eigenschaften der modellhaften flüssigen Phase sowie von Art und Konzentration der Partikel in der betrachteten Größenordnung.

Tabelle 2: Betontechnologische Definitionen nach Größenordnung

Größenordnung	Suspension	Partikel	Minimum	Maximum
10^0 m	Beton	Grobkorn	5 mm	-
10^{-3} m	Mörtel	Sand	100 µm	5 mm
10^{-6} m	Leim	Zement & Zusatzstoffe	100 nm	100 µm
10^{-9} m		Silika-Staub & Erste Hydratationsprodukte	-	100 nm

Die Sedimentation der groben Gesteinskörnung im SVB kann im Sinne eines Mehrskalensatzes als Sedimentation von Partikeln mit einer Größenordnung von mehreren Millimetern in der Leim- bzw. Mörtelphase betrachtet werden, Bild 9 (A) & (B). Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Leimphase mit einer Größenordnung von $d_{max} < 100 \mu\text{m}$. Die Leimphase stellt eine Suspension aus Zement, Zusatzstoffen, ersten Hydratationsprodukten und Zusatzmitteln in der flüssigen Phase Wasser dar, Bild 9 (C).

Das Sedimentationsverhalten eines SVB (A) wird somit durch die rheologischen Eigenschaften der das Grobkorn umgebenden Leim- bzw. Mörtelmatrix (B) gesteuert, welche ihrerseits

durch die Wechselwirkungen der kolloidalen Partikel bestimmt werden (C), Bild 9.

2.3.2 Instationäre Materialeigenschaften

Ein wesentliches Merkmal zementbasierter Suspensionen stellt die Instationarität der rheologischen Eigenschaften infolge kolloidaler Oberflächenwechselwirkungen und der Hydratationsreaktion des Zements dar. Makroskopisch wird dies durch Thixotropie und Ansteifen des Betons sichtbar. Die Thixotropie beschreibt den reversiblen Prozess der Verringerung von Fließgrenze und Viskosität bei einer Scherbelastung mit anschließender Regenerierung nach Beendigung der Scherbelastung.

Für die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone ist dabei in erster Linie die thixotrope (Re)-Generierung von Fließgrenze und Viskosität nach Beendigung der Scherbelastung von Relevanz. Bei der Herstellung, dem Transport im Fahrzeugmischer und der Verarbeitung auf der Baustelle unterliegt der Beton einer hohen Scherbelastung, Bild 10. Während dieser Vorgänge weist der Beton eine geringe Fließgrenze und Viskosität und somit gute Verarbeitungseigenschaften, aber u.U. eine ungenügende Sedimentationsbeständigkeit auf.

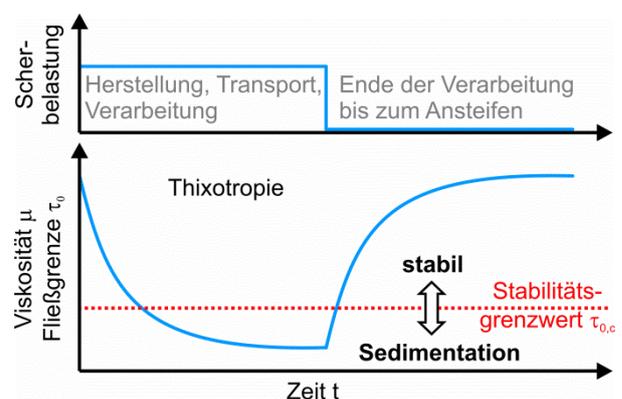


Bild 10: Thixotropie im Verarbeitungsprozess eines SVB

Nach dem Einbau in die Schalung erfolgt keine weitere Scherbelastung, Fließgrenze und Viskosität steigen nun innerhalb weniger Sekunden bis Minuten kontinuierlich an und hindern die grobe Gesteinskörnung zunehmend am Sedimentieren. Findet ein ausgeprägter thixotroper Aufbau statt, kann dies zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit beitragen. Nur durch die explizite Berücksichtigung der instationären Entwicklung der rheologischen Eigenschaften ist es möglich, die Sedimentation der groben Gesteinskörnung vollständig zu beschreiben. **Die Beschreibung der Thixotropie zementbasierter Suspensionen und die zugrunde liegenden Mechanismen stellen daher einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar.**

2.3.3 Interpartikuläre Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen

Der Begriff Kolloid leitet sich vom griechischen Begriff $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ ab und bedeutet Leim. Die Verteilung eines Stoffes in einem Dispersionsmedium wird als kolloidal bezeichnet, wenn mindestens eine Dimension der dispersen Phase $\leq 1 \mu\text{m}$ ist⁶. Die Abgrenzung gegenüber echten Lösungen findet bei ca. 1 nm statt. Die Korngrößenverteilung eines üblichen Portlandzements bewegt sich im Bereich zwischen 0,1 μm bis 100 μm , wobei über 80 % (bezogen auf die Anzahl der Partikel) einen Durchmesser von weniger als 1 μm aufweisen. Die sich in den ersten Minuten bildenden Hydratationsprodukte wie kurzprismatischer Ettringit bewegen sich gar in Größenbereichen kleiner 500 nm^{7,8,9}. Eine Dispersion aus Wasser, Zement und ersten Hydratationsprodukten stellt daher ein kolloidales System dar. Dies gilt umso mehr bei der Betrachtung von Hochleistungsbetonen, wie Selbstverdichtenden oder Ultra-Hochfesten Betonen, bei denen feine Zusatzstoffe wie Gesteinsmehle oder Silikastaub zum Einsatz kommen.

Bedingt durch die geringe Partikelgröße der Kolloidteilchen werden die Eigenschaften der Suspension wesentlich durch *kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen* zwischen den Partikeln bestimmt. Daher ist es notwendig und sinnvoll, die Gesetzmäßigkeiten der Kolloidchemie anzuwenden.

Die Wechselwirkungen der mikroskaligen Partikel der Leimphase - untereinander sowie mit der flüssigen Phase - bestimmen die rheologischen Eigenschaften der Leimsuspension (Fließgrenze τ_0 , Viskosität η , Thixotropie A_{thix}) und damit schließlich die Verarbeitbarkeit des Gesamtsystems Selbstverdichtender Beton. So konnte Uchikawa^{10,11} einen direk-

ten Zusammenhang zwischen den experimentell mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmten *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und der Fließfähigkeit von Zementleimen nachweisen, Bild 11.

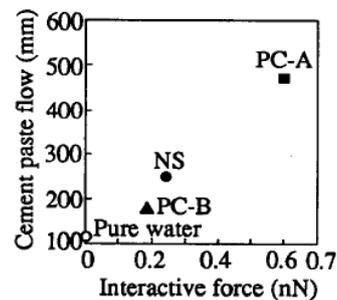


Bild 11: Einfluss der experimentell bestimmten kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkung bei Verwendung verschiedener Fließmittel auf die Fließfähigkeit von Zementleimen¹²

Die **kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen** lassen sich im Falle zementbasierter Suspensionen unterscheiden in:

- ✧ abstoßende elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen
- ✧ anziehende van der Waals Wechselwirkungen sowie
- ✧ abstoßende sterische Wechselwirkungen infolge adsorbierter Polymere

Neben den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* können die rheologischen Eigenschaften einer Suspension durch weitere **interpartikuläre Wechselwirkungen** beeinflusst werden. In zementbasierten Suspensionen können im Wesentlichen drei weitere Hauptinteraktionen unterschieden werden¹³:

- ✧ Brown'sche Wechselwirkungen
- ✧ Hydrodynamische Wechselwirkungen
- ✧ Kontakt-Wechselwirkungen

Bisher findet die quantitative Betrachtung der interpartikulären Wechselwirkungen im Bereich zementbasierter Baustoffe kaum Beachtung. Dementsprechend liegen nur wenige gesicherte Erkenntnisse hinsichtlich der besonderen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen, wie dem Einfluss der Hydratationsreaktion, der hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung, der vergleichsweise geringen Oberflächenbelegung mit Fließmittelpolymeren oder dem hohen Feststoffgehalt, vor. Erste Arbeiten zeigen jedoch die grundsätzliche Anwendbarkeit und Relevanz dieser Vorgehensweise für zementbasierte Baustoffe, sowohl hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften^{14,15,16,17,18,19} als auch hinsichtlich der Ge-

⁶ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.1

⁷ vgl. Möser: Frühe Hydratation (1999) S.126

⁸ vgl. Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.129

⁹ vgl. Rößler: Hydratation Portlandzement (2006) S.26

¹⁰ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997)

¹¹ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)

¹² Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997) Fig.6

¹³ vgl. Roussel: Steady state flow, *Cem Con Res* (2010)

¹⁴ Yoshioka: Role of Steric Hindrance (1997)

¹⁵ Yang: Interparticle Potential and Sedimentation Behavior (1997)

fügebildung^{20,21,22} und der Transporteigenschaften²³ der erhärteten Zementsteinmatrix.

Nach Auffassung des Autors kann die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf der Nano- und Mikroebene einen wesentlichen Beitrag zum tieferen Verständnis des makroskopischen Materialverhaltens leisten. Dies trifft im besonderen Maße auf die hier betrachteten Aspekte der Rheologie zementbasierter Suspensionen und des Sedimentationsverhaltens Selbstverdichtender Betone zu.

Daher verfolgt diese Arbeit neben der ingenieurwissenschaftlichen Zielstellung der Optimierung gleichberechtigt das Ziel, die maßgebenden interpartikulären Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der besonderen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen qualitativ und quantitativ zu beschreiben und im Hinblick auf ihre rheologische Relevanz zu klassifizieren. Durch die Verknüpfung mit den rheologischen Eigenschaften eröffnet sich schließlich die Möglichkeit der quantitativen Prognose der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone.

2.4 Aufbau der Arbeit

Der Aufbau der vorliegenden Arbeit folgt der Mehrskalentrachtung - ausgehend von den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf Mikro- und Nanoebene, über die rheologischen Eigenschaften auf der Mesoebene bis hin zum makroskopischen Phänomen der Sedimentation im Beton, vgl. Bild 9.

Den theoretischen Schwerpunkt dieser Arbeit stellt eine umfassende Aufbereitung der Berechnungsansätze zur Beschreibung interpartikulärer Wechselwirkungen und deren Herleitung in **Kapitel 3** dieser Arbeit dar. Diese Aufbereitung beschränkt sich bewusst nicht auf die bloße Erklärung der Berechnungsansätze und deren Eingangsparameter. Vielmehr soll die Herleitung aus den zugrundeliegenden physikalischen Grundgesetzen für den Ingenieur nachvollziehbar dargestellt werden. Dies geschieht mit dem Ziel ein „Gefühl“ für die Sinnhaftigkeit der Anwendung der Rechenansätze und deren Grenzen zu erlangen. Um die Berechnungsansätze dann wiederum leichter anwendbar zu gestalten, erfolgt am Ende eines jeden Abschnitts die Darstellung der wichtigsten Parameter sowie eine ingenieurmäßige Vereinfachung des Formelapparats.

Da die Beschreibung der interpartikulären Wechselwirkungen zum Großteil auf Erkenntnissen an inerten Systemen basiert, werden die Ausführungen an gegebener Stelle durch eigene experimentelle Untersuchungen zur Berücksichtigung der besonderen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen ergänzt. Abschließend erfolgt eine Klassifizierung der interpartikulären Wechselwirkungen im Hinblick auf die Rheologie zementbasierter Suspensionen.

In **Kapitel 4** werden dann die theoretischen Grundlagen zur Rheologie und dem Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone dargestellt. Dabei erfolgt zunächst ausschließlich die Betrachtung der makroskopischen Phänomene. In **Kapitel 5** werden die Mechanismen auf der Nano- und Mikroebene mit den makroskopischen rheologischen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen verknüpft, um so letztendlich die Problematik der Sedimentation der groben Gesteinskörnung in Selbstverdichtenden Betonen ganzheitlich betrachten zu können.

In den **Kapiteln 6 bis 10** folgen die Darstellung und die Diskussion der experimentellen Untersuchungen zur Optimierung der Robustheit Selbstverdichtender Betone im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit. Bei den Untersuchungen kamen drei Portlandzemente CEM I 32,5 R (Notation: CEM.A,B,C), ein Portlandzement CEM I 52,5 R (CEM.B(f)), drei Kalksteinmehle derselben Herkunft aber unterschiedlicher Feinheit (KS(c),(m),(f)) sowie eine Steinkohlenflugasche (FA) zum Einsatz. Zu Beginn werden die experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung der interpartikulären Wechselwirkungen in **Kapitel 7** sowie der rheologischen Eigenschaften der Mörtelmatrix in **Kapitel 8** dargestellt. In **Kapitel 9** werden die interpartikulären Wechselwirkungen dann mit den rheologischen Eigenschaften des Mörtels durch ein Modell miteinander verknüpft und Optimierungsstrategien zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit abgeleitet. Die Verifizierung der Erkenntnisse erfolgt schließlich durch experimentelle Untersuchungen zum realen Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone in **Kapitel 10**. In **Kapitel 11** werden abschließend die wichtigsten Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen und der Modellierung in baupraktische Empfehlungen zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone übersetzt.

¹⁶ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)

¹⁷ Flatt: Interparticle forces (1999)

¹⁸ Flatt: Prediction of concrete rheology (2004)

¹⁹ Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009)

²⁰ Kjeldsen: Consolidation behavior of cement-based systems (2007)

²¹ Kjeldsen: Modeling inter-particle forces (2005)

²² Fennis: Design of Ecological Concrete (2011)

²³ Friedmann: Electrical double layer effects on ion transport (2008)

3 Interpartikuläre Wechselwirkungen in zementbasierten kolloidalen Systemen – Charakteristik und rheophysikalische Klassifizierung

3.1 Einleitung und Zielstellung

Dieses Kapitel stellt die theoretische Basis dieser Arbeit im Hinblick auf die Berücksichtigung interpartikulärer Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen dar. Dabei handelt es sich jedoch nicht ausschließlich um eine Darstellung des Stands des Wissens. Im Wesentlichen werden fünf Hauptziele verfolgt:

1. Darstellung der grundlegenden Mechanismen und Beschreibung der theoretischen Berechnungsansätze basierend auf inerten Modellsystemen
2. Integration der besonderen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen und Darstellung des Stands der Forschung
3. Verifizierung, Präzisierung und Erweiterung der Erkenntnisse durch eigene experimentelle Untersuchungen
4. Ingenieurmäßige Vereinfachung der Berechnungsansätze
5. Rheophysikalische Klassifizierung der Wechselwirkungen

Zunächst erfolgt die **detaillierte Erläuterung der grundlegenden Mechanismen** sowie die Beschreibung der **theoretischen Berechnungsansätze**, soweit diese zum Verständnis der Problematik notwendig sind. Da die theoretischen Grundlagen sowie die diskutierten Ergebnisse oft auf inerten Modellsystemen basieren, werden die Erkenntnisse anschließend mit den **speziellen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen** verknüpft. Besondere Berücksichtigung finden dabei die Hydrationsreaktion des Zements, die hohe Ionenkonzentration in der Porenlösung, die Zugabe verflüssigender Zusatzmittel sowie der hohe Feststoffgehalt. Neben der Darstellung des Stands der Forschung werden die Erkenntnisse an gegebener Stelle immer wieder durch eigene **experimentelle Untersuchungen** mit besonderem Fokus auf die in dieser Arbeit untersuchten Zement/Zusatzstoff-Suspensionen verifiziert, präzisiert und erweitert. Die experimentellen Untersuchungen werden jeweils im unmittelbaren Zusammenhang mit den theoretischen Erläuterungen dargestellt. Zur besseren Erkennbarkeit sind die entsprechenden Überschriften mit dem Zusatz „Experimenteller Nachweis“ versehen.

Die Berechnungsansätze werden dann hinsichtlich der für den Anwendungsfall **wesentlichen Parameter** untersucht. Dadurch sollen die komplizierten Formelapparate weitestgehend vereinfacht und

somit ingenieurmäßig verständlich und anwendbar gestaltet werden.

Aufbauend auf den zuvor gewonnenen Erkenntnissen erfolgt abschließend eine **Bewertung der Relevanz** der jeweiligen interpartikulären Wechselwirkungen im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften hochkonzentrierter zementbasierter Suspensionen bei - für die Sedimentation der groben Gesteinskörnung im SVB maßgebenden - geringen Scherraten.

3.2 Elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen

3.2.1 Elektrolytische Doppelschicht

Unter einer elektrolytischen Doppelschicht versteht man ganz allgemein die Phasengrenze zwischen elektrisch geladenen Schichten. In einer Suspension bildet sich diese an der Phasengrenze zwischen den geladenen Oberflächen der Feststoffpartikel und den Ionen in der flüssigen Phase aus. Das aus der Oberflächenladung resultierende Potential ψ an der Grenzfläche ist ursächlich für die vorrangige Anziehung von Ionen entgegengesetzter Ladung und führt zur Ausbildung der Doppelschicht^{1,2,3,4}. In Bild 12 ist schematisch die Ausbildung der Doppelschicht eines Partikels mit negativer Oberflächenladung in Wasser und der entsprechende Potentialverlauf dargestellt.

Das Modell der elektrolytischen Doppelschicht entwickelte sich historisch gesehen aus dem Modell nach *Helmholtz* (1879), das die Phasengrenze durch die Oberflächenladung und eine auf wenige Moleküllagen beschränkte starre Schicht adsorbierter Gegenionen beschreibt und dem Modell nach *Gouy und Chapman*, (1910/13), das von einer diffusen Verteilung mobiler Gegenionen in einer über mehrere Moleküllagen ausgedehnten Schicht ausgeht. *Stern* (1924) vereinigte schließlich beide Theorien^{5,6,7}. Er geht davon aus, dass sich die Phasengrenze sowohl aus einer starren Schicht mit einer endlichen Dicke δ_s auf der Oberfläche, der nach ihm benannten Sternschicht, als auch aus einer diffusen Schicht nach dem Gouy-Chapman-Modell zusammensetzt, Bild 12. Zudem wird die endliche Größe der Ionen berücksichtigt, wodurch die Anzahl der Ionen, die unmittelbar an

¹ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.96ff.

² vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.16ff.

³ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.213ff.

⁴ vgl. Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) S.1ff.

⁵ Stern: Theorie elektrolytische Doppelschicht. *Z. Elektrochem* (1924)

⁶ vgl. Koetz : Polyelectrolytes and Nanoparticles (2007) S.75f.

⁷ vgl. Friedmann: EDL in cement-based materials *Cem Con Res* (2008)

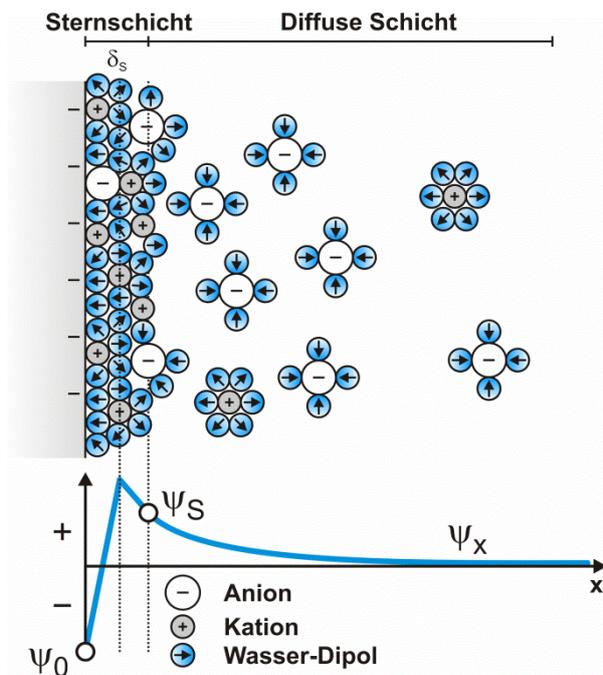


Bild 12: Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelschicht nach Eagland¹⁸

der Grenzfläche liegen, einen Sättigungswert nicht überschreiten können.

Die Sternschicht kann sowohl aus Gegenionen, d.h. Ionen, welche eine zur Partikeloberfläche entgegengesetzte Ladung aufweisen als auch aus gleichartig geladenen Coionen bestehen. Aus rein elektrostatischen Überlegungen erscheint eine Adsorption von Gegenionen wahrscheinlicher. Die Adsorption in der Sternschicht unterliegt jedoch nicht ausschließlich Coulomb'schen Gesetzmäßigkeiten, sondern kann auch spezifisch über van der Waals Wechselwirkungen erfolgen^{8,9,10,11}. Eagland¹² verfeinerte das Modell, indem er zusätzlich Wasser-Dipole zwischen den adsorbierten Ionen in der Sternschicht berücksichtigt, die entsprechend der Oberflächenladung ausgerichtet sind. Eine Erweiterung des Modells nach Stern stellen die sog. Dreischichtenmodelle^{13,14,15,16} dar. Dabei wird die Sternschicht in einen inneren und einen äußeren Bereich (der inneren Helmholtzschicht IHP bzw. äußeren Helmholtzschicht OHP) unterteilt¹⁷.

In der diffusen Schicht sind die Gegenionen nicht fest fixiert sondern beweglich und unterliegen der

Diffusion. Die Konzentration der Gegenionen $c_{i,x}$ ist in geringem Abstand zur Partikeloberfläche zunächst sehr hoch. Da die elektrostatische Anziehung zwischen der geladenen Oberfläche und der diffusen Schicht mit größer werdender Distanz abnimmt, verringert sich die Konzentration der Gegenionen mit zunehmender Entfernung. Schließlich liegen in einer neutralen Zone negative und positive Ionen gleichmäßig vor^{19,20,21}.

Das Potential ψ verläuft innerhalb der starren Sternschicht aufgrund der regelmäßig angeordneten Ionen linear^{22,23,24}. Im hier dargestellten Beispiel (Bild 12) liegt ein negatives Ausgangspotential ψ_0 auf der Partikeloberfläche vor. Infolge der in der Sternschicht adsorbierten Kationen steigt das Potential zunächst auf ein positives Maximum an. Anschließend sinkt das Potential infolge der im äußeren Bereich der Sternschicht adsorbierten Anionen geringfügig auf das weiterhin positive Stern-Potential ψ_s am Übergang zur diffusen Schicht ab. In Abhängigkeit des Potentials der Sternschicht ψ_s kommt es schließlich zur Ausbildung der diffusen Schicht aus Gegenionen um das Partikel. Innerhalb der diffusen Schicht sinkt das Potential ψ_x dann exponentiell (inhomogene Ionenverteilung) ab und verläuft asymptotisch gegen Null²⁴.

3.2.2 Ursprung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen

Für das bessere Verständnis der nachfolgenden Ausführungen sollte man sich zunächst über die Natur der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* im Klaren sein. Die Wechselwirkung basiert nicht auf der direkten elektrostatischen Anziehung bzw. Abstoßung zweier geladener Oberflächen, da die Partikel durch die sie umgebende Doppelschicht von außen neutral erscheinen. Bei Annäherung zweier geladener Partikeloberflächen kommt es vielmehr zur Überlappung der diffusen Schichten, was eine Erhöhung der Gegen-Ionenkonzentration zwischen den Partikeln zur Folge hat. Aus der erhöhten Gegen-Ionenkonzentration resultiert schließlich ein osmotischer Druck, der zur Abstoßung der Partikeloberflächen führt.

Für die Berechnung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* muss daher die Verteilung der Ionen $c_{i,x}$ in der diffusen Schicht sowie die Entwicklung des Potentials ψ_x mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche bekannt sein. Ionenverteilung und Potentialverlauf innerhalb der diffusen Schicht werden durch das Sternpotential ψ_s gesteuert, wel-

⁸ Hingston: Specific Adsorption of Anions *Nature* (1967)

⁹ Habib: Specific Adsorption of Ions (1980) S.141ff.

¹⁰ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.32,81,325

¹¹ Divet: Interaction Sulphate and CSH *Cem Con Res* (1998) S.361

¹² Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) S.10

¹³ Yates: Site-binding model (1974)

¹⁴ Grahame: The Electrical Double Layer (1947) S.444ff.

¹⁵ vgl. auch Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) S.10

¹⁶ vgl. auch Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.326

¹⁷ So können bspw. spezifisch adsorbierte Ionen durch Anordnung in der IHP näher an die Oberfläche herangerückt werden als die elektrostatisch gebundenen Ionen, welche dann in der OHP liegen.

¹⁸ Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) Fig.4, 5

¹⁹ vgl. Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) S.3, 9f.

²⁰ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.30

²¹ vgl. Müller: Zetapotential und Partikelladung (1996) S.26

²² Stern: Theorie elektrolyt. Doppelschicht. *Z Elektrochem* (1924) S.510

²³ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.31

²⁴ vgl. Müller: Zetapotential und Partikelladung (1996) S.21, 28f.

ches seinerseits vom Oberflächenpotential ψ_0 abhängig ist. Das Oberflächen- und das Sternpotential hängen wiederum von der chemischen Natur der Partikeloberfläche, dem *pH*-Wert und der Ionenkonzentration der Porenlösung ab.

In den folgenden Abschnitten soll daher zunächst auf die Ausbildung der Oberflächenladungen, des Oberflächenpotentials, der Sternschicht und des Sternpotentials in zementbasierten Suspensionen sowie die wesentlichen Einflussgrößen eingegangen werden. Anschließend erfolgt in Abschnitt 3.2.10 die Beschreibung der Modelle für die Ionenverteilung und den Potentialverlauf sowie darauf aufbauend die Herleitung des Berechnungsansatzes für die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen*.

3.2.3 Die Ausbildung von Oberflächenladung und Sternschicht mineralischer Stoffe in wässriger Suspension

✧ *Surface Complexation Theory*

Atome oder Atomgruppierungen, die sich an der Oberfläche einer festen Phase befinden, unterscheiden sich grundlegend von denen im Inneren der Phase, da sie nicht symmetrisch, sondern nur einseitig mit Nachbaratomen in Wechselwirkung treten können. Deshalb weisen sie sehr oft nicht abgesättigte Valenzen auf, die eine Bindung von Fremdatomen oder -molekülen an der Oberfläche ermöglichen²⁵. Die Oberfläche nahezu jedes Feststoffs wird elektrisch geladen sobald sie in Kontakt mit einem wässrigen Medium tritt. Die Mechanismen, die zur Ausbildung von Oberflächenladungen führen, sind vielschichtig^{26,27,28}. Bei in Wasser dispergierten Partikeln können Oberflächenladungen bspw. durch die Adsorption von Protonen, die Dissoziation von Verbindungen im Oberflächenbereich oder etwa die Substitution von Ionen an der Partikeloberfläche entstehen.

Die Entstehung von Oberflächenladungen von Mineralen in Kontakt mit Wasser kann mit Hilfe der Surface Complexation Theory erklärt werden. Das zentrale Konzept dieser Theorie ist, dass Wassermoleküle und aus dem Kristallgitter gelöste Ionen chemische Verbindungen mit den freiliegenden Ionen des Kristallgitters an der Oberfläche eingehen. Dabei wird zunächst davon ausgegangen, dass eine geringe Ionenkonzentration vorliegt und keine Fremdionen²⁹ in der flüssigen Phase gelöst sind.

Bild 13 zeigt schematisch die Bildung von primären hydratisierten Oberflächenplätzen infolge der

Adsorption und Dissoziation von Wassermolekülen an frischen freiliegenden mineralischen Oberflächen. Die freiliegenden Kristallgitterionen an der Oberfläche eines Minerals sind zunächst ungesättigt. Sobald diese mit Wasser in Kontakt kommen, füllen Sauerstoffatome der chemisorbierten Wassermoleküle die vakanten Oberflächenplätze. Die Oberflächenanionen werden gleichzeitig durch den Transfer der dissoziierten Protonen des chemisorbierten Wassers stabilisiert. Im Ergebnis dieses Hydratationsprozesses entstehen schließlich hydroxylierte kationische Plätze $>Kat-OH^0$ sowie protonierte anionischen Plätze $>An-H^0$ auf der Oberfläche, wobei $>$ das Kristallgitter des Minerals darstellt³⁰.

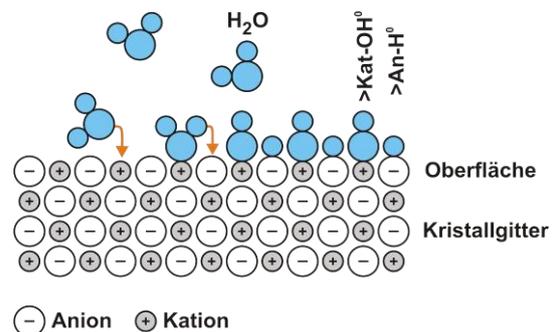


Bild 13: Hydratation frischer mineralischer Oberflächen

✧ *Oberfläche und Sternschicht mineralischer Stoffe*

Aufgrund der soeben beschriebenen Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen gestaltet sich eine scharfe Abgrenzung der Oberfläche bei mineralischen Stoffen als schwierig.

Sinnvoll ist, die infolge von Protonierung bzw. Deprotonierung der hydratisierten Oberflächenplätze entstandenen Ladungen formal der Oberflächenladung zuzuschreiben^{31,32}. Diese Ladungen bestimmen somit definitionsgemäß das Oberflächenpotential ψ_0 . Eine nachfolgende Adsorption weiterer Ionen erfolgt dann in der Sternschicht und bestimmt das (Stern-)Potential ψ_s an der Grenze zur diffusen Schicht. Dieses Potential ist schließlich maßgebend für die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* der Partikel in der Suspension.

✧ *Oxidische Minerale*

Der Mechanismus der Entstehung von Oberflächenladungen oxidischer Minerale ist von besonderem Interesse, da dieser sowohl auf den Zement als auch auf Zusatzstoffe wie Silikastaub, Quarzmehl, Flugasche oder Hüttensand übertragen werden kann. Der Zementklinker setzt sich aus einer Vielzahl von Oxiden, wie z.B. Ca_3SiO_5 (**C₃S**), Ca_2SiO_4 (**C₂S**), $Ca_3Al_2O_6$ (**C₃A**) oder $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ (**C₄AF**) zusammen.

²⁵ Wedler: Adsorption (1970) S.1

²⁶ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.97

²⁷ vgl. Lagaly: Dispersions und Emulsionen (1997) S.16ff.

²⁸ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.213

²⁹ Ionen, welche nicht den Kristallgitterionen an der Oberfläche der dispergierten Partikel entsprechen.

³⁰ Capellen: Surface complexation model (1993) S.3505f.

³¹ Stipp: Model of the calcite surface. *Geoch et Cosmoch* (1999) Fig.8

³² vgl. Lagaly: Dispersions und Emulsionen (1997) S.323,326

Die Hauptbestandteile der Flugasche sind SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 sowie verschiedene Alkalien.

Da im Falle von oxidischen Mineralen Sauerstoff das Anion darstellt, bestehen die primären hydratisierten Oberflächenplätze ausschließlich aus hydroxylierten Oberflächen-Kationen $>MeOH^0$, wobei Me für ein metallisches Kation steht. Die entsprechende Oberflächenladung entsteht in diesem Fall durch Protonierung bzw. Deprotonierung der Hydroxygruppen^{33,34,35,36,37}.

Tabelle 3: Ausbildung der Oberflächenladung von Oxiden durch Protonierung bzw. Deprotonierung der hydroxylierten Oberflächenplätze

Positive Oberflächenplätze:			
$>MeOH^0 + H_3O^+$	\rightarrow	$>MeOH_2^+$	$+ H_2O$
Negative Oberflächenplätze:			
$>MeOH^0 + OH^-$	\rightarrow	$>MeO^-$	$+ H_2O$

Es wird sofort ersichtlich, dass die Oberflächenladung vom pH -Wert abhängig ist. Bei hohen pH -Werten, wie sie in zementbasierten Suspensionen vorliegen, stellt sich diese demnach negativ dar. Bei den silikatischen Klinkerphasen (C_3S , C_2S) bilden sich dabei sogenannte negativ geladene Silanolatgruppen (SiO_x^{n-}) aus³⁸.

Die Oberflächenladung von Zementpartikeln wird sich jedoch nicht homogen über die Partikeloberfläche ausbilden. Zunächst wird sich die Oberflächenladung der verschiedenen Klinkerphasen unterscheiden. Bild 14 zeigt den Anschliff und die Bruchfläche eines Portlandzementklinkers. Darin lassen sich die verschiedenen Klinkerphasen deutlich unterscheiden. Die Alit-Kristalle (a) zeigen Kanten und Ecken, Belit-Kristalle (b) sind eher rund. Zwischen den Silicaten befindet sich die Grundmasse aus Aluminat (c) und Ferrit (d). Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Klinkerphasen werden sich die Oberflächenladungen entsprechend unterscheiden. So ist SiO_2 bereits bei pH -Werten über 2,0 negativ geladen^{39,40}, während der Ladungsnulldpunkt von Fe_2O_3 - und Al_2O_3 -Partikeln bei $pH_{pzc} = 6,2$ ⁴¹ bzw. $pH_{pzc} = 9,0$ ⁴² liegt.

In Bereichen gleicher Klinkerphasen wird sich die Oberflächenladung zudem auch auf atomarer Ebene ausbilden. Im Zement liegen die Klinkerphasen in kristalliner Struktur vor, wobei die Elementarzellen

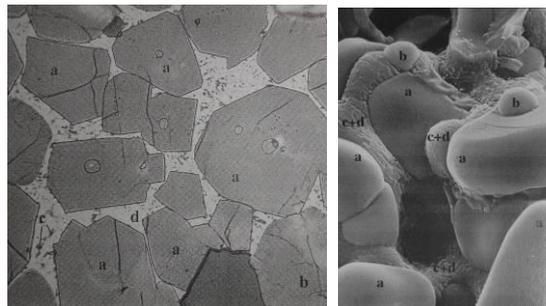


Bild 14: Anschliff sowie Bruchfläche eines Portlandzementklinkers⁴³

der Kristalle eine Größe von ca. 0,5 bis 3 nm aufweisen⁴⁴. Der Radius eines ladungserzeugenden Hydroxyd- oder Sauerstoffions liegt in einer Größenordnung von 100 pm. Ähnlich wie von den Tonmineralen bekannt, werden sich innerhalb der Kristallstruktur nur an diskreten, örtlich begrenzten Bereichen entsprechende Ladungsplätze ausbilden, während andere Bereiche elektrostatisch neutral bleiben oder eine Gegenladung aufweisen, vgl. auch Bild 15. So kann bspw. die Anzahl der Ladungsplätze auf CSH-Oberflächen zu 4,8 je nm^2 abgeschätzt werden⁴⁵. In der Folge bildet sich in Abhängigkeit des pH -Werts und der in der Porenlösung gelösten Ionen ein Ladungsmuster bzw. eine Ladungsverteilung auf der Oberfläche aus^{46,47}. Zusätzlich können Defekte in der Kristallstruktur zu einem Ladungsmuster führen⁴⁸.

✧ Carbonatische Minerale

Zur Gruppe der carbonatischen Minerale gehört das oft als Zusatzstoff im Selbstverdichtenden Beton verwendete Kalksteinmehl. Kalksteinmehl ist ein hochreines Gesteinsmehl, welches hauptsächlich aus Calciumcarbonat $CaCO_3$ in Form des Minerals Calcit⁴⁹ besteht. Die Oberflächenchemie dieses carbonatischen Minerals stellt sich sehr komplex dar. Neben der Protonierung bzw. Deprotonierung von hydratisierten Oberflächenplätzen spielt dabei die Adsorption von Ionen eine wesentliche Rolle, die aus dem $CaCO_3$ selbst und dem CO_2 der Luft gelöst werden.

Bei nichtoxidischen salzartigen Mineralen führt die Hydratation sowohl zu hydroxylierten kationischen Plätzen als auch zu protonierten anionischen Plätzen auf der Oberfläche. Im Falle des Calciumcarbonats liegen in wässriger Lösung demnach Oberflächenplätze in Form von $>CaOH^0$ und $>CO_3H^0$ vor, vgl. Capellen⁵⁰. Wie zuvor beschrieben,

³³ Li: Electrokin. & adsorption studies on quartz. *Surf.Sci* (1966) S.213

³⁴ Capellen: Surface complexation model (1993) S.3505f.

³⁵ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.17,95,322

³⁶ vgl. auch Pearsons: Electrochemical Interphases (1980) S.41

³⁷ vgl. auch Mollah: Cement-superplasticizer interactions (2000) S.157

³⁸ vgl. Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.92

³⁹ Li: Electrokin. & adsorption studies on quartz. *Surf.Sci* (1966) S.209

⁴⁰ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.83ff.

⁴¹ Mustafa: Surface charge Fe_2O_3 . *J. Coll Int Sci* (2004) Tab.1

⁴² Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.85

⁴³ Locher: Zement (2000) Bild 3.19 & 3.20

⁴⁴ Taylor: Cement chemistry (1997) S.6ff.

⁴⁵ Labbez: Surface Charge & Electrokin. *Pot. J Phys Chem* (2006) S.9220

⁴⁶ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.254

⁴⁷ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.123,328

⁴⁸ Fitts: Surface Charge $\alpha-Al_2O_3$. *J. Phys Chem B* (2005) Fig. 3 & S.7985

⁴⁹ Neben dem Calcit kann Calciumcarbonat auch in Form der Minerale Aragonit und Vaterit vorkommen. Die beständigste Form stellt jedoch das Calcit dar.

⁵⁰ Capellen: Surface complexation model. *Geoch Cosmoch* (1993) S.3506

können sich nun infolge der Protonierung bzw. Deprotonierung der Oberflächenplätze in Abhängigkeit des *pH*-Werts Oberflächenladungen ausbilden.

Tabelle 4: Ausbildung der Oberflächenladung von Calciumcarbonat durch Protonierung bzw. Deprotonierung der hydroxylierten Oberflächenplätze⁵¹

Positive Oberflächenplätze:		
$>CaOH^0 + H_3O^+$	$\rightarrow >CaOH_2^+$	$+ H_2O$
	$(\rightarrow >Ca^+$	$+ H_2O)$
Negative Oberflächenplätze:		
$>CaOH^0 + OH^-$	$\rightarrow >CaO^-$	$+ H_2O$
$>CO_3H^0 + OH^-$	$\rightarrow >CO_3^-$	$+ H_2O$

Bild 15 zeigt die AFM-Aufnahme einer $CaCO_3$ -Oberfläche, woraus die Anordnung der verschiedenen Oberflächenplätze ersichtlich wird. Die hell erscheinenden Erhöhungen stellen die hydroxylierten $>CaOH^0$ -Plätze dar. In den dazwischen liegenden Vertiefungen sind die $>CO_3H^0$ -Plätze angeordnet⁵³. Dieses Bild verdeutlicht noch einmal, dass die Oberflächenladung an diskreten Plätzen der Oberfläche entsteht⁵². Je nach Grad der Protonierung, Deprotonierung oder der Adsorption von Ionen kann sich somit eine Ladungsstruktur auf der Oberfläche ausbilden.

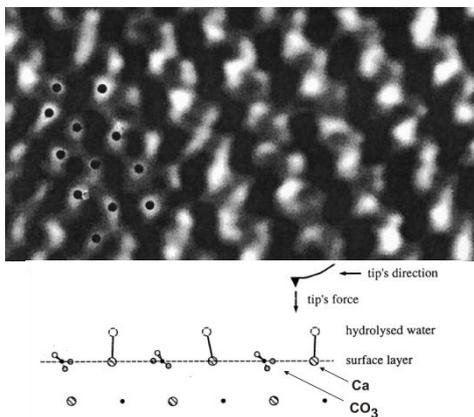


Bild 15: AFM-Aufnahme einer $CaCO_3$ -Oberfläche $6 \times 3 \text{ nm}^2$, aus Stipp⁵³, Die schwarzen Punkte markieren eine Elementarzelle des Calcit-Kristallgitters.

Die Ladung eines $CaCO_3$ -Partikels wird zusätzlich durch die Adsorption von Ca^{2+} , HCO_3^- (Hydrogencarbonat-) und CO_3^{2-} (Carbonat-) Ionen bestimmt^{54,55,56}. Diese Ionen stammen aus der Kohlensäure (H_2CO_3) sowie aus geringfügig gelösten Mengen an Calciumcarbonat (14 mg/l bei 20°C). Das Vorhandensein der verschiedenen Ionenarten in der

Lösung ist dabei stark vom *pH*-Wert abhängig. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Dissoziationsstufen wobei $-\log K$ den negativen dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstante darstellt. Dieser Wert ist numerisch gleich dem *pH*-Wert der Lösung, wenn die Reaktion im Gleichgewicht steht, d.h. dissoziierte und nicht dissoziierte Spezies in gleicher Konzentration vorliegen.

Tabelle 5: Ionenarten in einer $CaCO_3$ -Suspension in Abhängigkeit des *pH*-Werts und entsprechende Ausbildung der Ladung durch Ionenadsorption^{51,57,58,59}

Reaktion	$-\log K$	Oberflächenladung
Calcium-Ionen		
$CaCO_3(s) + H_2O$		
$\rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$		$>CO_3-Ca^+, >CaO-Ca^+$
$\rightleftharpoons CaOH^+ + CO_3^{2-} + H_3O^+$	11,5	
Kohlensäure und Carbonat-Ionen		
$CO_2(g) + 3H_2O \rightleftharpoons CO_2(aq) + 3H_2O$		
$\rightleftharpoons H_2CO_3 + 2H_2O$		
$\rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ + H_2O$	3,5*	$>Ca-HCO_3^0$
$\rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H_3O^+$	10,3	$>Ca-CO_3^-$
* $CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$ mit $-\log K = 6,35$ ⁵⁷		

In Bild 16 ist zusätzlich die Entwicklung der Ionenkonzentrationen mit zunehmendem *pH*-Wert in Calciumhydroxid- bzw. Kohlensäuresystemen aufgetragen. Die Berücksichtigung der in Abhängigkeit des *pH*-Werts adsorbierenden Ionen ermöglicht schließlich eine qualitative Abschätzung der Ladungsverteilung in der Sternschicht. Im neutralen Bereich liegen in der Lösung überwiegend Hydrogencarbonat-Ionen sowie Calcium-Ionen vor. Die einwertigen Hydrogencarbonat-Ionen adsorbieren auf den kationischen Calciumplätzen und neutralisieren diese ($>Ca-HCO_3^0$). Durch Adsorption der zweiwertigen Calcium-Ionen auf die anionischen Carbonatplätze der Oberfläche kommt es hingegen zur Ausbildung positiver Ladungen ($>CO_3-Ca^+$). Bei ausreichender Calciumkonzentration weist $CaCO_3$ demnach in Wasser (mit Kontakt zu atmosphärischen CO_2) ein positives (Stern-)Potential an der Grenze zur diffusen Schicht auf^{60,61}. Das beschriebene System ist jedoch vergleichsweise fragil. Bei geringerer Calciumkonzentration^{60,62} oder organischen Verunreinigungen^{61,62} kann sich das Sternpotential der $CaCO_3$ -Partikel auch negativ ausbilden^{63,64}.

Mit steigendem *pH*-Wert nimmt die Anzahl der Carbonat-Ionen zu und erreicht bei *pH* 10,3 das Ni-

⁵¹ Capellen: Surface complexation model. *Geoch Cosmoch* (1993) S.3505
⁵² vgl. auch Israelachvili: Surface Forces (2000) S.254
⁵³ Stipp: Model of Calcite Surface. *Geoch Cosmoch* (1999) Fig.3 & 7
⁵⁴ Capellen: Surface complexation model. *Geoch Cosmoch* (1993)
⁵⁵ Porovsky: Surface Speciation Model. *Langmuir* (2000)
⁵⁶ Eriksson: Calcite/water interface. *Col Int Sci* (2007) S.186

⁵⁷ Adameczyk: Real-Time Observation of H_2CO_3 *Science* (2009)
⁵⁸ Holleman: Anorganische Chemie (2007)
⁵⁹ Grimm: www.wissenschaft-technik-ethik.de (2011)
⁶⁰ Foxall: Charge Determination. *J Chem Soc Faraday Trans* (1979)
⁶¹ Smallwood: Surf. Chem. of Calcite & Aragonite. *Col Pol Sci* (1975)
⁶² Cicerone: Calcite/Water Interface. *J Col Int Sci* (1992)
⁶³ Vdović: Electrokinetic behaviour of calcite. *Chem Geo* (2001)
⁶⁴ Rickert: Zeta-Potential und Rheologie. *Beton* (2010) Tafel 1

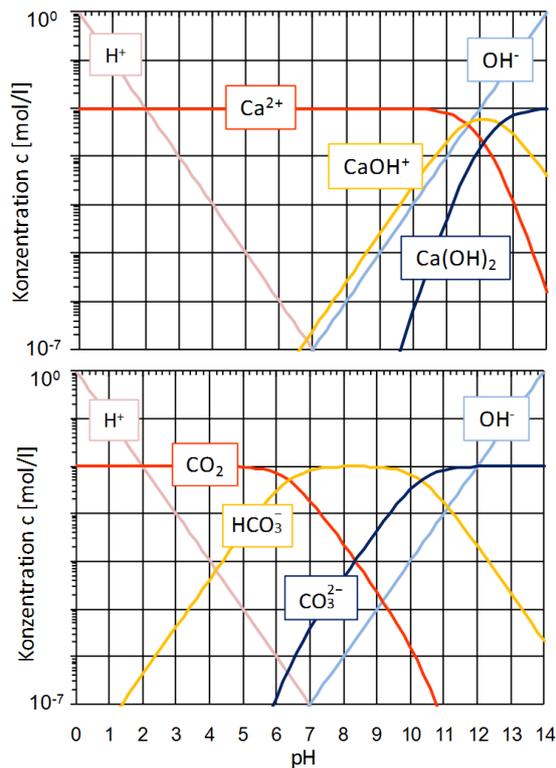


Bild 16: Hägg-Diagramme für Calciumhydroxid (oben) und Kohlensäure (unten), Konzentration 0,01 mol/l

veau der Hydrogencarbonat-Ionen. Durch Adsorption der zweiwertig negativen Carbonat-Ionen an den kationischen Calciumplätzen der Oberfläche bilden sich so zunehmend negative Ladungen ($>Ca-CO_3^-$) in der Sternschicht aus. Bei pH 12,5 haben die Carbonat-Ionen einen Anteil von ca. 99 % (im Kohlensäuresystem), Bild 16. Gleichzeitig nimmt die Zahl der Calcium-Ionen ab, was zu einer Verringerung positiver Plätze in Form von $>CO_3-Ca^+$ oder $>CaO-Ca^+$ führt. Darüber hinaus kommt es zur Ausbildung zusätzlicher negativer Oberflächenladungen durch Deprotonierung der hydroxylierten Calcium- und Carbonatplätze ($>CaO^- / >CO_3^-$) der Oberfläche. Im alkalischen Milieu weist Calciumcarbonat somit ein zunehmend negatives Sternpotential auf.

3.2.4 Die Ausbildung von Oberflächenladung und Sternschicht in zementbasierten Suspensionen - Adsorption von Ionen bei hoher Ionenkonzentration

✧ Die Adsorption anorganischer Ionen bei hoher Ionenkonzentration

Die Porenlösung zementbasierter Suspension zeichnet sich typischerweise durch einen hohen pH -Wert > 12 sowie eine hohe Ionenstärke von > 100 mmol/l auf. Sie enthält neben den pH -Wert bestimmenden Hydroxyd-Anionen hauptsächlich Sulfat und Chlorid als weitere Anionen sowie Calcium, Kalium und Natrium als Kationen. Der wesentliche Unterschied von zementbasierten Suspensionen

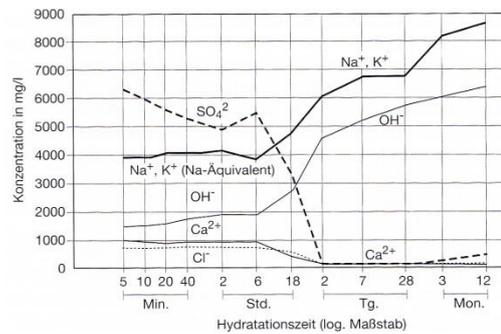


Bild 17: Typische Zusammensetzung der Porenlösung zementbasierter Suspensionen ($w/z = 0,65$), aus Locher⁶⁵

zu den zuvor beschriebenen Mechanismen stellt die hohe Konzentration an Ionen dar. Beim Calciumcarbonat wurde zuvor bereits gezeigt, dass die Adsorption von anorganischen Ionen (selbst bei geringen Konzentrationen) eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung des Sternpotentials spielt. In zementbasierten Suspension ist die Ionenkonzentration um ein Vielfaches höher. Zudem liegen nicht nur aus dem Kristallgitter der Partikeloberflächen gelöste Ionen vor, sondern zusätzlich weitere Ionenspezies aus den leicht löslichen Bestandteilen des Zements. So gehen in den ersten Minuten nach der Wasserzugabe Alkalisulfate (Na_2SO_4 , K_2SO_4), Freikalk (CaO) und Anteile des Erstarrungsreglers ($CaSO_4 \cdot xH_2O$) in Lösung⁶⁵. Zusätzliche Ca^{2+} und OH^- -Ionen resultieren aus der Hydrolyse der Tricalciumaluminat- und Tricalciumsilicat-Oberflächen⁶⁶, Bild 17.

Für die Ausbildung der Sternschicht von Partikeln in typischen zementbasierten Suspensionen kommen in erster Linie unhydratisierte Sulfat- und Carbonat-Ionen sowie Calcium-, Natrium- und Kalium-Ionen in Frage. Für die unspezifische und spezifische Adsorption dieser Ionen spielen neben der Ionenkonzentration im Wesentlichen die Art der Ladung, die Ladungsdichte des Ions (Valenz⁶⁷ und Ionengröße) und die Größe der Hydrathülle um das Ion⁶⁸ eine entscheidende Rolle. Basierend auf diesen Prinzipien kann die relative Adsorptionsfähigkeit eines Ions im Vergleich zu anderen Ionen (bei gleicher Ionenkonzentration) durch sog. lyotrope Reihen beschrieben werden, Tabelle 6.

Beim Vergleich der aus verschiedenen Quellen zusammengestellten lyotropen Reihen fällt zunächst auf, dass die Adsorption mit steigender Wertigkeit der Ionen zunimmt. Bei gleicher Wertigkeit wird die Größe des Ions maßgebend. So kommt es mit steigendem Ionenradius (Radius ohne Hydrathülle vgl. z.B. Israelachvili⁶⁹) zu einer bevorzugten Adsorption.

⁶⁵ Locher: Zement (2000) S.204

⁶⁶ Odler: Zusammensetzung Porenflüssigkeit TIZ (1982) S.398&401

⁶⁷ Schulze-Hardy-Regel,

vgl. z.B. Scheffer: Lehrbuch Bodenkunde (2002) S.173f.

⁶⁸ Habib: Specific Adsorption of Ions (1980) S.141

⁶⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.55 Tab.4.2

Ursache hierfür ist die schwächer werdende Hydrathülle, da mit zunehmender Ionengröße die Ladungsdichte (Ladung je Volumen) abnimmt. Je kleiner die Hydrathülle, desto näher können sich die Ionen der Oberfläche nähern und über van der Waals Wechselwirkungen gebunden werden.

Tabelle 6: Lyotrope Reihen

Ionenart & Oberfläche	Lyotrope Reihe
Kationen auf Mineralien ^{70,71} :	$Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
Kationen der Alkali-Metalle auf C-S-H ⁷² :	$Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
Anionen Hofmeister-Reihe ^{73,75} :	$SO_4^{2-}, CH_3COO^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$
Anionen auf Al_2O_3/Fe_2O_3 ^{74,75} :	$SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-$

✧ *Adsorption anorganischer Ionen an Kalksteinmehl in künstlicher Porenlösung - Experimenteller Nachweis*

In eigenen Untersuchungen wurde die Adsorption anorganischer Ionen an Kalksteinmehl bestimmt. Dazu wurden eine Kalksteinmehl-Wasser-Suspension (KS/H₂O; pH 8,9; w/f = 0,36) und eine weitere Suspension aus Kalksteinmehl und künstlicher Porenlösung eines Zementleims (KS/KPL; pH 12,7) mit jeweils identischem Fließmittelgehalt hergestellt. Aus beiden Suspensionen wurde 15 min nach Wasserzugabe die Porenlösung ausgepresst. Durch den Vergleich der Ionenzusammensetzung der künstlichen Porenlösung des Zementleims (KPL), der aus der Kalksteinmehl-Wasser-Suspension gewonnenen Porenlösung (KS/H₂O) und der Porenlösung der mit künstlicher Porenlösung hergestellten Kalksteinmehlsuspension (KS/KPL) wurde die Menge der adsorbierten Ionen (ΔPL) bestimmt, Tabelle 7.

Erwartungsgemäß trat eine Reduzierung der Hydroxyd-Ionen ein, was durch die zuvor gemachten Aussagen hinsichtlich der Deprotonierung der hydroxylierten Oberflächenplätze (Tabelle 4) sowie der Bildung von CO_3^{2-} und $CaOH^+$ begründet werden kann. Darüber hinaus kann beim Vergleich der Ionenkonzentrationen eine deutliche Reduzierung der Calcium- und Kalium-Ionen festgestellt werden. Dies lässt auf eine Adsorption dieser Ionen an der Partikeloberfläche schließen⁷⁶. Natrium- und Sulfat-Ionen hingegen wurden kaum adsorbiert⁷⁷.

Tabelle 7: Adsorption anorganischer Ionen an Kalksteinmehl, Wertigkeit, Radius und Hydratationsnummer

	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻
	Konzentration [mmol/l]				
Künstl. Porenlsg. KPL	20,6	87,3	7,8	40,5	45,7
+ Porenlsg. KS/H ₂ O	2,1	0,4	2,9	0,0	<0,1
- Porenlsg. KS/KPL	7,5	79,5	9,7	38,5	20,0
= Differenz ΔPL	15,2	8,2	1,0	2,0	25,7
Valenz	2	1	1	2	1
Ionenradius ^{78,79,80,81} [pm]	99	133	95	215	135
Hydratationsradius ^{79,80,81} [pm]	260	130	178	200	175
Hydratationsnummer ⁸⁰	6	3-4	4-5	-	3

Bei Betrachtung der Adsorption der Kationen in der Sternschicht bestätigt sich zunächst, dass vor allem die Wertigkeit der Ionen von Bedeutung ist. So werden trotz der geringeren Konzentration in der Porenlösung mehr zweiwertige Calcium- als einwertige Kalium-Ionen adsorbiert. Dass trotz gleicher Wertigkeit Kalium-Ionen adsorbiert werden, während kaum eine Bindung von Natrium-Ionen erfolgt, lässt sich neben der höheren Kaliumkonzentration mit dem Radius der hydratisierten Ionen erklären^{82,83}.

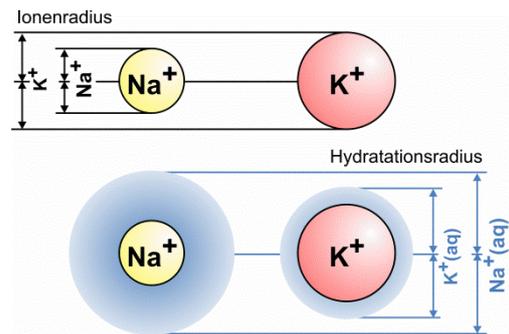


Bild 18: Ionenradius und Hydratationsradius

Infolge des größeren Ionenradius weist Kalium eine geringere Ladung im Verhältnis zum Ionenvolumen auf, was zu einer geringeren Hydratisierung des Ions (verminderte Anlagerung von Wasserdipolen, vgl. Hydratationsnummer Tabelle 7) und somit zu einem geringeren Hydratationsradius führt⁸⁴, Bild 18. Durch den geringeren Hydratationsradius gelangt das Kalium-Ion näher an die Partikeloberfläche als das größere hydratisierte Natrium-Ion und kann so bevorzugt adsorbieren.

Adsorptionsmessungen von Sallinger⁸⁵ zeigen ebenfalls, dass das hier beobachtete Adsorptionsver-

⁷⁰ vgl. z.B. Scheffer: Lehrbuch Bodenkunde (2002) S.173f.
⁷¹ vgl. z.B. Mikkelsen: Cations and Fertility (2006) S.3
⁷² Iwaida: Sorption of Alkaline Metal Ions onto C-S-H (2001), S.23
⁷³ vgl. z.B. Fuchs: Hydrophobic Interaction Chromatog. (1994) S.122
⁷⁴ Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) S.58
⁷⁵ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.79f.
⁷⁶ vgl. auch Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)
⁷⁷ Die Adsorption von Anionen kann entweder auf den wenigen verbliebenen positiven Oberflächenplätzen oder spezifisch infolge anziehender van der Waals Kräfte stattfinden. Vgl. auch Divet: Interaction Sulphate and CSH *Cem Con Res* (1998) Fig.1&S.361. Die Adsorption von SO_4^{2-} -Ionen auf CSH liegt mit ca. 1mmol/g CSH bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 50 mmol/l in einer vergleichbaren Größenordnung.

⁷⁸ Holleman: Anorganische Chemie (2007) S.2002ff.
⁷⁹ Kiriukhin: Hydration numbers. *Biophys Chem* (2002) Tab.1
⁸⁰ Tansel: Significance of hydrated radius. *Sep Pur Tech* (2006) Tab.2
⁸¹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.55 Tab.4.2
⁸² Sallinger: Adsorption aus verdünnten Lösungen (1927) S.412
⁸³ Iwaida: Sorption of Alkaline Ions (2001) S.23
⁸⁴ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.55f.
⁸⁵ Sallinger: Adsorptionsmessungen an Quarz (1927)

halten der Ca^{2+} , K^+ und Na^+ -Ionen auf $CaCO_3$ -Partikeln in gleicher Weise für SiO_2 -Partikel maßgebend ist.

✧ *Auswirkungen der Adsorption von Calcium-Ionen auf das Sternpotential von Partikeln in zementbasierten Suspensionen – „Umladung“ von Partikeloberflächen*

Insbesondere die Adsorption der Calcium-Ionen spielt eine wesentliche Rolle für die Ausbildung des Sternpotentials von Partikeln in zementbasierten Suspensionen. Dies ist sowohl im Hinblick auf die *elektrostatistischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* zwischen den Partikeln als auch hinsichtlich der Wirksamkeit anionischer Fließmittel von besonderer Bedeutung.

Die zuvor gemachten Ausführungen haben gezeigt, dass in Suspensionen mit niedriger Ionenstärke sowohl oxidische als auch carbonatische Minerale bei hohen *pH*-Werten eine negative Oberflächenladung besitzen. Weist die Suspension jedoch, wie für zementbasierte Suspensionen typisch, eine hohe Konzentration von zweiwertigen Kationen (z.B. Ca^{2+}) auf, können diese zusätzlich an der Oberfläche adsorbiert werden. So führt die Adsorption der zweiwertigen Calcium-Ionen in zementbasierten Suspensionen zur Ausbildung neuer positiver Oberflächenladungen in der Sternschicht ($>MeOCa^+$, $>CO_3Ca^+$), was eine wesentliche Voraussetzung für die Adsorption anionischer Fließmittel darstellt.

Das Sternpotential hängt wesentlich von der Konzentration der Calcium-Ionen ab. Je mehr Calcium-Ionen in der Sternschicht adsorbieren, desto höher fällt der Ladungsausgleich bis hin zu einer Ladungsumkehr aus. Calcium-Ionen stellen damit eine potentialbestimmende Spezies dar.

Die Möglichkeit einer Ladungsumkehr wurde bereits von Stern in seinem Originalmodell berücksichtigt⁸⁶, vgl. Bild 12. In zahlreichen Arbeiten wurde später experimentell nachgewiesen, dass bei Adsorption hochwertiger Ionen eine derartige Ladungsumkehr möglich ist^{87,88,89,90,91,92-100}. Für Calciumcarbonat-Suspensionen konnte experimentell nachgewiesen werden, dass der Einfluss der Calcium-Konzentration von größerer Bedeutung als der Einfluss des *pH*-Werts ist^{92,93}. So besitzen $CaCO_3$ -Partikel bei einer Calcium-Konzentration von 8 mmol/l unabhängig vom *pH*-Wert immer ein positives Potential. Auch bei Oxiden allgemein^{94,95,96,97,98}

und CSH-Partikeln^{99,100} wurde eine positive Umladung einer ursprünglich negativen Oberflächenladung infolge der Adsorption von Ionen bei ausreichend hohen Konzentrationen experimentell nachgewiesen.

Das bedeutet, dass durch die Adsorption von Calcium-Ionen bei (a) ausreichender Konzentration und (b) einer untergeordneten spezifischen Adsorption von Anionen grundsätzlich eine Umladung negativ geladener Oberflächen möglich ist.

3.2.5 Das Zetapotential

✧ *Lage der Scherebene*

Für die Betrachtung der *elektrostatistischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* in zementbasierten Suspensionen stellt sich nun die Frage, welches Potential der Zement, die ersten Hydratationsprodukte des Zements oder Zusatzstoffe aufweisen. Dabei ist weniger das Oberflächenpotential ψ_0 von Interesse als vielmehr das Sternpotential ψ_S an der Grenze zur diffusen Schicht^{101,102}, vgl. Bild 12.

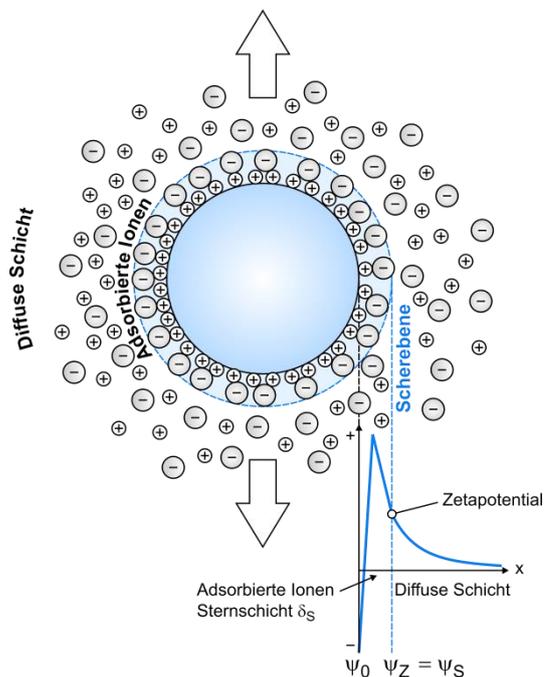


Bild 19: Zetapotential ψ_Z

Während das Oberflächenpotential ψ_0 in zementbasierten Suspensionen aufgrund der Adsorption von Ionen experimentell nicht direkt zugänglich ist, lässt die Bestimmung des Zetapotentials ψ_Z Rückschlüsse auf das Sternpotential ψ_S zu^{103,104}. Bei

⁸⁶ Stern: Theorie elektrolyt. Doppelschicht. *Z Elektrochem* (1924) S.514
⁸⁷ Mollah: Cement-superplasticizer interactions (2000) S.158
⁸⁸ Labbez: Surface Charge & Electrokin. Potential *J Phys Chem* (2006)
⁸⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.228&237
⁹⁰ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S. S.32,83f.,384
⁹¹ Müller: Zetapotential und Partikelladung (1996) S.191
⁹² Foxall: Charge Determination. *J Chem Soc Faraday Trans* (1979)
⁹³ Cicerone: Calcite/Water Interface. *J Col Int Sci* (1992)
⁹⁴ James: Charge reversal of SiO_2 & TiO_2 . *J Col Int Sci* (1972)
⁹⁵ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.83f.
⁹⁶ Plank: Interactions in UHPC (2008) Fig.8,9
⁹⁷ Zouaoui: Wechselwirkung PC und Mikrosilica. *GDCb-Mon* (2007)

⁹⁸ Li: Electrokinetic & adsorption studies on quartz. *Surf Sci* (1966)
⁹⁹ Labbez: Surface Charge & Electrokin. Potential *J Phys Chem* (2006)
¹⁰⁰ Nachbaur: Electrokinetic Properties *J Col Int Sci* (1998) S.265
¹⁰¹ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.349
¹⁰² vgl. Flatt: Electrostatic Repulsion *Cem Con Res* (2003) S.783,788
¹⁰³ Stern: Theorie elektrolyt. Doppelschicht. *Z Elektrochem* (1924) S.514

der Messung des Zetapotentials ψ_Z wird nach allgemeiner Definition das Potential an einer Scherebene bestimmt, die bei entsprechender Bewegung eines Partikels entsteht, vgl. Bild 19 und Anhang B.1. Über die tatsächliche Lage der Scherebene wird in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert.

Die entscheidende Frage ist, ob sich die Scherebene (I) innerhalb der diffusen Schicht mit einem Abstand x_{Shear} zur Sternschicht, oder (II) direkt an der äußeren Grenze der Sternschicht δ_s , ausbildet.

I) Die Ausbildung einer derartigen unbeweglichen und „starr“ Schicht zwischen Sternschicht und Scherebene wird im Wesentlichen durch (a) veränderte Eigenschaften des oberflächennahen Wassers infolge von Wechselwirkungen mit der Oberfläche^{105,106}, (b) die Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit) der Partikel^{107,108} oder (c) die Hydrathülle adsorbierter Ionen^{109,110} begründet. Mit abnehmender Geschwindigkeit der Partikel entfernt sich die Scherebene von der Oberfläche¹¹¹.

Läge die Scherebene innerhalb der diffusen Schicht, würde das Zetapotential ψ_Z das Potential an der Grenze zur diffusen Schicht ψ_s unterschätzen. Dies würde insbesondere bei hohen Ionenkonzentrationen, wie sie in zementbasierten Suspensionen vorliegen, signifikante Auswirkungen haben, da der Potentialabfall mit zunehmender Ionenkonzentration steiler ausfällt, vgl. Bild 27.

II) Andere Untersuchungen^{112,113,114} zeigen jedoch, dass das Zetapotential ψ_Z mit dem Sternpotential ψ_s übereinstimmt. Smith¹¹⁵ zeigt, dass diese Annahme auch für oxidische Minerale zutreffend ist. Lyklema¹¹² schließt darüber hinaus explizit das Vorhandensein unbewegter Wasserschichten an der Sternschicht aus. Die Untersuchungen von Lyklema sind für diese Arbeit zudem von besonderem Interesse, da kolloidchemische Berechnungsansätze für die Kräfte infolge *elektrostatistischer Doppelschicht-Wechselwirkungen* und *van der Waals Wechselwirkungen* verwendet werden, vgl. Abschnitt 3.2.10 & 3.3.2 ff. Bei Berücksichtigung der Dicke der Sternschicht mit $\delta_s = 0,54$ nm war es möglich, die experimentell bestimmten Zetapotentiale der untersuchten Silberjodid-Suspensionen theoretisch nachzuweisen.

Zur Überprüfung der Relevanz der Hypothese I bzw. II unter Randbedingungen, wie sie in zementbasierten Suspensionen auftreten, wurden eigene

Messungen des Zetapotentials mittels Elektroakustik an Kalksteinmehlsuspensionen durchgeführt (zum Messprinzip vgl. Anhang B.1). In Bild 20 ist die Abhängigkeit des Zetapotentials von der Konzentration der Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} und OH^- -Ionen dargestellt. Diese Ionen repräsentieren die wichtigsten Spezies, welche in der Porenlösung zementbasierter Suspensionen vorhanden sind. Dabei zeigte sich, dass es im Falle von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 bei Ionenkonzentrationen >75 mol/m³ zu keiner betragsmäßigen Verringerung des Zetapotentials kommt¹¹⁵. Dies steht im Widerspruch zur Hypothese I (Scherebene innerhalb der diffusen Schicht), da sich das Zetapotential in diesem Fall mit zunehmender Ionenkonzentration infolge des zunehmend steileren Potentialabfalls gegen null entwickeln müsste¹¹⁶. Dieses Ergebnis steht jedoch im Einklang mit der Hypothese II von Lyklema oder Smith, die davon ausgehen, dass die Scherebene unmittelbar an der Sternschicht liegt. **Somit scheint die Annahme zulässig, dass das mittels Elektroakustik bestimmte Zetapotential ψ_Z das Potential an der Grenze zur diffusen Schicht ψ_s repräsentiert und somit direkten Eingang in die Berechnung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen finden kann**^{117,118,119}.

✧ *Einfluss von pH-Wert und Ionenadsorption auf das Zetapotential - Experimenteller Nachweis*

Mit der Bestimmung des Zetapotentials eröffnet sich nun die Möglichkeit, die zuvor diskutierten Mechanismen zum Einfluss von pH-Wert und Ionenadsorption auf die Ladung der Partikel experimentell zu quantifizieren. Dazu soll noch einmal die in eigenen Messungen quantifizierte Abhängigkeit des Zetapotentials von der Konzentration der Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} und OH^- -Ionen bei Kalksteinmehlparkeln in wässriger Suspension betrachtet werden, Bild 20. Wie schon erwähnt, stellen diese Ionen die wesentlichen Spezies dar, welche in zementbasierten Suspensionen vorhanden sind. Die Ergebnisse spiegeln daher annähernd die reale Ladungscharakteristik von Partikeln in Zementleimen wieder.

In wässriger Suspension weist das verwendete Kalksteinmehl ohne die Anwesenheit zusätzlicher Ionenspezies im Mittel ein Zetapotential von +12,2 mV auf. Bei Erhöhung des pH-Werts mittels Kalium- bzw. Natriumhydroxid kommt es infolge der abnehmenden Ca^{2+} -Konzentration bei gleichzeitig zunehmender CO_3^{2-} -Konzentration sowie der zunehmenden Deprotonierung der hydroxylierten

¹⁰⁴ Foxall: Charge Determination. *J Chem Soc Far Trans* (1979) S.1035

¹⁰⁵ vgl. Lyklema: Water at interfaces. *J Col Int Sci* (1977) S.244

¹⁰⁶ Sprycha: Electrokinetics of Coll. Dispersions *Langmuir* (1989) S.483

¹⁰⁷ Blesa: Oxide-Electrolyte Solution Interface. *Adv Col Int Sci* (1988)

¹⁰⁸ vgl. Lyklema: Water at interfaces. *J Col Int Sci* (1977) S.244

¹⁰⁹ Müller: Zetapotential und Partikelladung (1996) S.32

¹¹⁰ vgl. auch Li: Position of shear plane. *J Col Int Sci* (2003) Fig.1

¹¹¹ vgl. Koetz: Polyelectrolytes and Nanoparticles (2007) S.77

¹¹² Lyklema: Water at interfaces. *J Col Int Sci* (1977) S.248f.

¹¹³ Smith: Oxide-Solution Interface. *J Col Int Sci* (1976)

¹¹⁴ Sprycha: Electrokinetics of Coll. Dispersions *Langmuir* (1989) S.484

¹¹⁵ Die Abnahme des Zetapotentials bei $CaSO_4$, $NaCl$ oder KCl ist durch die spezifische Adsorption erklärbar, vgl. folgenden Abschnitt.

¹¹⁶ vgl. z.B. Müller: Zetapotential und Partikelladung (1996) S.32 & 43

¹¹⁷ vgl. Schubert: Emulgiertechnik (2005) S.218

¹¹⁸ vgl. Labbez: Surface Charge & Elec. Pot. *J Phys Chem* (2006) S.9222

¹¹⁹ vgl. Haist: Rheologie und physik. Wechselwirkungen (2009) S.14

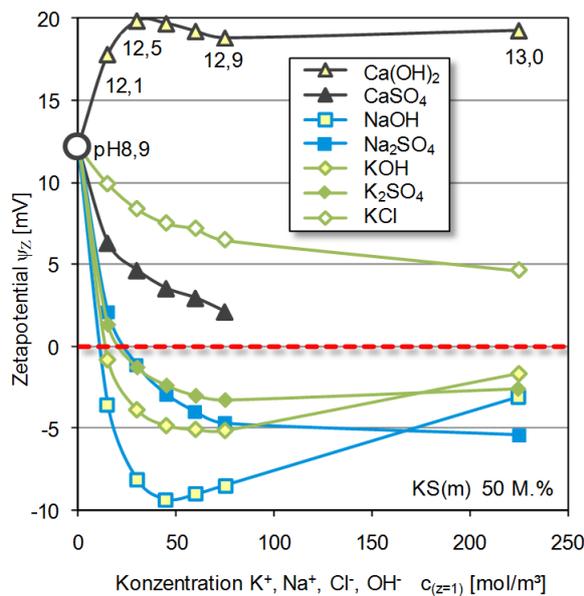


Bild 20: Zetapotential von Kalksteinmehlparkeln in Abhängigkeit des *pH*-Werts und der Adsorption von Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} -Ionen, Feststoffgehalt 50 M.%

Oberflächenplätze $>CaO^-$ / $>CO_3^-$ zu einer Ladungsumkehr auf $-4,8$ bis $-9,3$ mV, vgl. 3.2.3. Nach Erreichen eines Minimums bei ca. 50 mol/m^3 nimmt das negative Zetapotential mit weiter zunehmender Konzentration schließlich wieder im Betrag ab. Dies ist auf die gleichzeitig stattfindende Adsorption von positiven K^+ - und Na^+ -Ionen zurückzuführen, die einen Teil der negativen Oberflächenplätze neutralisieren. Die Ladungsumkehr ist im Falle des KOH weniger stark ausgeprägt als bei $NaOH$, da die K^+ -Ionen aufgrund ihres geringen Hydratationsradius im erhöhten Maße adsorbieren, vgl. Bild 18. Bei Ionenkonzentrationen, wie sie typischerweise in Zementleimen Selbstverdichtender Betone vorliegen ($>200 \text{ mol/m}^3$), beträgt das Zetapotential schließlich nur noch wenige mV. Das Sternpotential der Partikel wird demnach auch im realen Zementleim eines SVB nur schwach ausgeprägt sein.

Der Tatsache, dass mit zunehmender Adsorption Γ_S von Ionen auf der Partikeloberfläche (infolge einer Erhöhung der Ionenkonzentration) eine Reduzierung des Zetapotentials ψ_Z einhergeht, belegen Untersuchungen von Li¹²⁰ an negativ geladenen Quarzmehlsuspensionen bei *pH*-Werten von 7 und 10. Verknüpft man die Daten der Adsorptionsmessungen mit den Zetapotentialmessungen, so kann eine nahezu linearere Beziehung zwischen diesen beiden Größen konstatiert werden, Bild 21.

Doch zurück zum Kalksteinmehl - Im Gegensatz zu $NaOH$ bzw. KOH kommt es bei der Erhöhung der $Ca(OH)_2$ -Konzentration zu einer Zunahme des Zetapotentials auf $+19,9$ mV. Hier zeigt sich deutlich

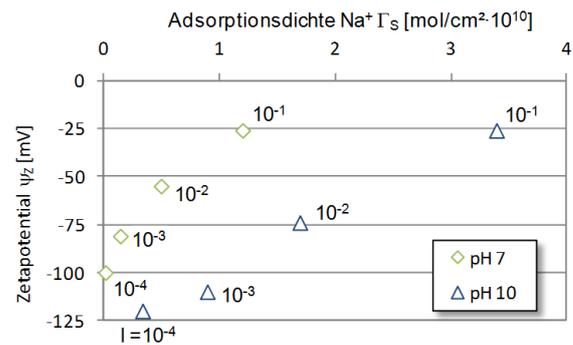


Bild 21: Adsorption Γ_S von Natriumionen auf negativ geladenen Quarzoberflächen und Zetapotential ψ_Z bei Erhöhung der Ionenkonzentration I ¹²⁰

der potentialbestimmende Charakter der Ca^{2+} -Ionen. Durch die spezifische Adsorption der Ca^{2+} -Ionen kommt es zur Ausbildung positiver Oberflächenplätze in Form von $>CO_3-Ca^+$ und $>CaO-Ca^+$, was zu einer weiteren Erhöhung des Zetapotentials führt¹²¹.

Bei der Erhöhung der SO_4^{2-} - oder der Cl^- -Konzentration kommt hingegen es zu einer Reduzierung des Zetapotentials infolge der bevorzugten Adsorption der Anionen auf die positiven Oberflächenplätze¹²². Dabei spielt das Verhältnis der Wertigkeit von Kation/Anionen eine wesentliche Rolle. Während die Reduzierung bei gleicher Wertigkeit ($CaSO_4$, KCl) vergleichsweise gering ausfällt, führt die höhere Wertigkeit der Anionen im Falle des K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 gar zu einer negativen Umladung der Partikeloberfläche¹²³. **Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass insbesondere die zweiwertigen Ionen Ca^{2+} und SO_4^{2-} als stark potentialbestimmende Ionen eingestuft werden können.**

3.2.6 Das Zetapotential von Zusatzstoffen in zementbasierten Suspensionen – Literaturauswertung und experimenteller Nachweis

In den vorangegangenen Ausführungen wurden die Einflussgrößen auf die Ausbildung des Zetapotentials ganz grundlegend diskutiert. Für die Berechnung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen gilt es nun konkret zu klären, wie sich das Zetapotential der verschiedenen Zement- und Zusatzstoffpartikel bei für zementbasierte Suspensionen typischen hohen *pH*-Werten und Ionenkonzentrationen in Vorzeichen und Betrag ausbildet. Dazu sollen in den folgenden Abschnitten sowohl Ergebnisse aus der Literatur als auch aus eigenen Messungen an den in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsstoffen diskutiert werden.

¹²¹ vgl. auch Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

¹²² vgl. auch Smallwood: Surf. Chem. of Calcite. *Col Pol Sci* (1975)

¹²³ Dabei ist zu beachten, dass im Unterschied zu den vorherigen Ergebnissen in Abschnitt 3.2.3 hier keine Veränderung des *pH*-Werts erfolgt, in der Sternschicht demzufolge zunächst positive Oberflächenplätze vorhanden sind.

¹²⁰ Li: Electrokinetic & adsorption studies on quartz. *Surf Sci* (1966)

In Tabelle 8 sind die typischen Bereiche des Zetapotentials der wichtigsten in Betonen verwendeten Zusatzstoffe zusammengestellt. Ein Vergleich der Zetapotentiale ist nur dann zielführend, wenn die Randbedingungen der Messungen wie *pH*-Wert und Ionenkonzentration Berücksichtigung finden. In Tabelle 8 sind die Angaben daher in Zetapotentiale in reinem Wasser (Spalte 2) und Zetapotentiale bei erhöhten *pH*-Werten und Ionenstärken *I* ohne Calcium-Ionen (Spalte 3) und mit Calcium-Ionen (Spalte 4) unterteilt. Zusätzlich ist in Spalte 5 die Ausprägung des Zetapotentials in einer künstlichen Porenlösung einer zementbasierten Suspension ersichtlich. Detaillierte Angaben zu den Zetapotentialen, *pH*-Werten und Ionenkonzentrationen können Anhang A.3.10 entnommen werden.

Tabelle 8: Zetapotential von Zusatzstoffen
(Quellen 124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141)

Zusatzstoffart	H ₂ O	ζ-Potential ψ _Z [mV]		Porenlösung
		H ₂ O (<i>pH</i> ≥ 10)	OH ⁻ /Ca ²⁺	
1	2	3	4	5
Quarzmehl	-45	-73	+21	-5,2
Kalksteinmehl	-35 ... +37	-26 ... -1	+36	-2,7 ... +0,6
Silikastaub	-39 ... -18	-35 ... -20	+17	+5
Flugasche	-30 ... -1	-22 ... +16	+35	-3,3 ... -5,9
Hüttensand	-30 ... +5	-	-	-

✧ *Wässrige Suspension ohne Fremdionen*

Beim Quarzmehl repräsentiert das Zetapotential in Wasser die Ladungsverhältnisse der Oberfläche selbst, da nahezu keine Ionen aus den *SiO₂*-Partikeln gelöst werden. Das Zetapotential stellt sich erwartungsgemäß negativ im Bereich von ca. -45 mV dar, Tabelle 8, Spalte 2. Kalksteinmehl hingegen kann in wässriger Suspension sowohl positive als auch negative Zetapotentiale aufweisen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass organische Bestandteile im Kalksteinmehl sowie geringe Mengen des *CaCO₃* selbst in Wasser löslich sind. Negative Zetapotentiale können z.B. auf die Adsorption löslicher organischer Bestandteile zurückgeführt werden, vgl. Abschnitt 3.2.3. Im Falle von Silikastaub, Flugasche oder Hüt-

tensand ist zu berücksichtigen, dass in wässriger Suspension und insbesondere im alkalischen Milieu bereits *Na⁺*, *Ca²⁺* oder *Al³⁺* in Lösung gehen können¹⁴². In Abhängigkeit der Löslichkeit und des Feststoffgehalts wird das Zetapotential signifikant durch die Adsorption der zuvor gelösten „eigenen“ Ionen in der Sternschicht geprägt werden. Das Zetapotential ohne die Anwesenheit von Fremdionen liegt daher im Bereich zwischen -39 und -18 mV für den Silikastaub, -30 und -1 mV für die Flugasche und -30 bis +5 mV für den Hüttensand.

✧ *Wässrige Suspension mit erhöhtem pH-Wert und Fremdionen*

Bei Erhöhung des *pH*-Werts mit einwertigen Basen wie *NaOH* (ohne die Anwesenheit zusätzlicher *Ca²⁺*-Ionen) ist sowohl beim Quarzmehl als auch beim Kalksteinmehl der Trend zu einer Verringerung des Zetapotentials bis hin zu einer Ladungsumkehr positiver Partikel vorhanden, Tabelle 8, Spalte 3. Beim Quarzmehl kann dies durch die zusätzliche Deprotonierung von *Si-OH⁰*-Plätzen auf der Oberfläche erklärt werden, während bei Kalksteinmehl neben der Deprotonierung der hydroxylierten Calcium- und Carbonatplätze (*>CaOH⁰* / *>CO₃H⁰*) insbesondere die Adsorption der zweiwertig negativen *CO₃²⁻* an den kationischen Calciumplätzen ursächlich ist, vgl. Abschnitt 3.2.3.

Sobald zweiwertige Anionen wie *Ca²⁺* in der flüssigen Phase vorliegen, kommt es bei allen Zusatzstoffen zu einer deutlichen Zunahme des Zetapotentials bis hin zu einer positiven Umladung zuvor negativer Oberflächen, Tabelle 8, Spalte 4. Die Ursache ist die Adsorption der *Ca²⁺*-Ionen in der Sternschicht der Partikel, vgl. Abschnitt 3.2.4. Untersuchungen von Malek¹⁴³ zeigen darüber hinaus, dass das Zetapotential von Flugaschen linear mit zunehmender *Ca²⁺*-Konzentration steigt (Ergebnisse hier nicht dargestellt).

✧ *Suspension in Porenlösung*

In der Porenlösung zementbasierter Suspension liegen verschiedene Ionenspezies gleichzeitig und in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Das Verhältnis der verschiedenen Ionenspezies und vor allem die Konzentration der *Ca²⁺*- und *SO₄²⁻*-Ionen ist für das Potential der Sternschicht von entscheidender Bedeutung und kann somit in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Suspension (*w/z*-Wert, Zementart, etc.) in Betrag und Vorzeichen unterschiedlich ausfallen. So lag das Zetapotential des in dieser Arbeit verwendeten Kalksteinmehls KS(m) in Porenlösung in Abhängigkeit des verwendeten Zements

¹²⁴ Nägele: Zeta Potential mineralischer Baustoffe. *TIZ int* (1988)

¹²⁵ Nägele: Zeta-Potential of Cement. *Cem Con Res* (1985)

¹²⁶ Rickert: Zeta-Potential und Rheologie. *Beton* (2010) Tafel 1

¹²⁷ Smallwood: Surf. Chem. of Calcite & Aragonite. *Col Pol Sci* (1975)

¹²⁸ Cicerone: Calcite/Water Interface. *J Col Int Sci* (1992)

¹²⁹ Lowke: Bild 20 (S.23)

¹³⁰ Sachsenhauser: α-Allyl-ω-MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Abb.65

¹³¹ Sachsenhauser: α-Allyl-ω-MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Abb.57

¹³² Bassioni: Kompetitive Adsorption (2006) S. 228f.

¹³³ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006)

¹³⁴ Vdović: Electrokinetic behaviour of calcite. *Chem Geo* (2001)

¹³⁵ Mangialardi: Zeta Potential of Microsilica II *Cemento* (1987)

¹³⁶ Nagataki: Fly Ash-Cement Paste with SP. *Cem Con Res* (1984) Fig.5

¹³⁷ Zouaoui: Wechselwirkung PC und Mikrosilica. *GDCb-Mon* (2007)

¹³⁸ Plank: Interactions in UHPC (2008) Fig.8,9

¹³⁹ Glotzbach: Interpartikuläre Wechselwirkungen (2009) Abb.4

¹⁴⁰ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) S.102ff.

¹⁴¹ Malek: Electrokinetic Phenomena of Fly Ash. *Mat Res Soc* (1985)

¹⁴² Heinz: Effect of TEA on fly ash solubility. *Cem Con Res* (2010)

¹⁴³ Malek: Electrokin. Phenomena of Fly Ash. *Mat Res Soc* (1985) Fig.11

und der daraus resultierenden Calcium- und Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung zwischen -2,7 und +0,6 mV, Tabelle 8, Spalte 5. Die betragsmäßig vergleichsweise geringen Zetapotentiale lassen sich durch die hohe Ionenstärke der Porenlösungen erklären, die zwischen 220 und 330 mmol/l lag. Bei hoher Ionenkonzentration kommt es zu einer verstärkten Adsorption auch von einwertigen Ionen¹⁴⁴ was zur Neutralisierung von geladenen Oberflächenplätzen und damit zu einer betragsmäßigen Verringerung des Zetapotentials führt. Auch bei Quarzmehl, Silikastaub und Flugasche ist das Zetapotential bei hohen, zementleimtypischen Ionenstärken infolge der zunehmenden Adsorption der Ionen nur noch sehr gering ausgeprägt.

Zusammenfassend bleibt im Hinblick auf die Berechnung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen für die hier betrachteten Zusatzstoffe festzuhalten, dass das Zetapotential - bei für zementbasierte Suspensionen typischen hohen pH-Werten und Ionenkonzentrationen - (a) einen geringen Betrag aufweist und (b) wesentlich durch die Adsorption von Ionen auf der Partikeloberfläche bestimmt wird.

3.2.7 Das Zetapotential von Zementklinker und Hydratphasen

Bei Messungen des Zetapotentials im Zementleim muss berücksichtigt werden, dass sich die Oberfläche eines Zementpartikels aus verschiedenen Klinkermineralen zusammensetzt. Beim Zement stellt sich somit die Frage, inwiefern die verschiedenen Klinkerminerale verschiedene Zetapotentiale aufweisen und zu einer mosaikartigen Ladungsstruktur auf der Oberfläche der Zementpartikel führen. Für ein differenziertes Bild ist daher eine isolierte Betrachtung der einzelnen Klinkerminerale sinnvoll.

Yoshioka¹⁴⁵ bestimmte die Zetapotentiale ψ_Z einzelner Klinkerphasen. Er stellte fest, dass die Aluminat- und Ferritphasen (**C₃A**, **C₄AF**) ein positives Zetapotential besitzen während die silikatischen Phasen (**C₂S**, **C₃S**) ein negatives Zetapotential aufweisen, Tabelle 9.

Tabelle 9: Zetapotential Klinker nach Yoshioka¹⁴⁵

Material	ζ -Potential ψ_Z [mV]	w/f	
C ₃ S / C ₂ S	- 5	>>100	Herstellung
C ₃ A	+13	>>100	w/f = 20 ¹⁴⁶
C ₄ AF	+ 5	>>100	

Angaben über pH-Wert oder Calciumkonzentration sind leider nicht vorhanden, was die Interpretation

¹⁴⁴ Labbez: Surface Charge & Elec. Pot. *J Phys Chem* (2006) S.9228

¹⁴⁵ Yoshioka: Adsorption on cement component minerals (2002)

¹⁴⁶ Herstellung mit w/f=20 Messung in entionisiertem Wasser bei 1500facher Verdünnung

tion der Ergebnisse erschwert. Die Messungen wurden jedoch in sehr stark verdünnten wässrigen Suspensionen (Verdünnung 1500fach) durchgeführt, so dass aufgrund der geringen Ionenkonzentration im Lösungsmittel nur eine schwach ausgeprägte Sternschicht vorliegt (geringe Ionenadsorption). Als Ursache für die verschiedenen Zetapotentiale können die unterschiedlichen Ladungsnullpunkte der Hauptbestandteile der Klinkerphasen angesehen werden, vgl. Abschnitt 3.2.3. Vergleicht man vereinfacht die Ladungsnullpunkte von SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 mit den Zetapotentialen der Klinkerphasen **C₃S**, **C₂S**, **C₃A** oder **C₄AF**, so kann ein deutlicher Zusammenhang konstatiert werden, Bild 22.

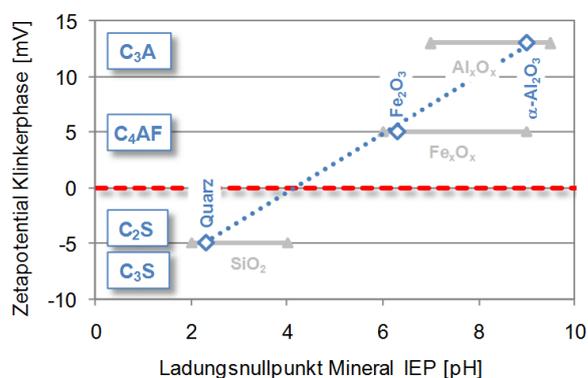


Bild 22: Vergleich Zetapotential der Klinkerphasen nach Yoshioka¹⁴⁵ und Ladungsnullpunkte oxidischer Minerale (als Bestandteil der Klinkerphasen) nach ^{147,148,149,150,151}

Aufgrund der unterschiedlichen Potentiale der Klinkerphasen bildet sich demnach tatsächlich eine mosaikartige Ladungsstruktur¹⁵² auf der Oberfläche der Zementpartikel aus, vgl. 3.2.3. Diese Tatsache bleibt jedoch auf stark verdünnte Systeme mit geringer Ionenkonzentration beschränkt. In hochkonzentrierten zementbasierten Suspensionen, bei entsprechend hohem Angebot an K^+ - oder Ca^{2+} -Ionen kommt es hingegen zur Ausbildung eines positiven Sternpotentials. So beträgt das Zetapotential von **C₃S** in künstlicher Porenlösung Untersuchungen von Zingg¹⁵³ zufolge +6mV, Tabelle 10.

Tabelle 10: Zetapotential Klinker nach Zingg¹⁵³

Material	ζ -Potential ψ_Z [mV]	
C ₃ S	≈ + 6	Künstliche Porenlösung
C ₃ S	≈ +10	0,1M KOH
C ₃ A	≈ + 9	0,1 M KOH

¹⁴⁷ Mustafa: Surface charge Fe_2O_3 . *J. Coll Int Sci* (2004) Tab.1

¹⁴⁸ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.85

¹⁴⁹ Li: Elektrokin. & adsorption studies on quartz. *Surf.Sci* (1966) S.209

¹⁵⁰ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.83ff.

¹⁵¹ Heinrich: Grundlagen keramische Formgebung

¹⁵² vgl. auch Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006)

¹⁵³ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J. Col Int Sci* (2008) Fig.2

Auch bei Untersuchungen von Nachbaur¹⁵⁴ konnte eine positive Umladung bei silikatreichem Klinker und C_3S nachgewiesen werden, Bild 23. Mit zunehmender Calciumkonzentration steigt das Zetapotential stetig an und beträgt bei einer für SVB-Leime durchaus üblichen Konzentration von 20 mmol/l¹⁵⁵ ca. +10 mV. Der Ladungsnullpunkt der C_3S -Partikel liegt bei einer Calciumkonzentration ca. 4 mmol/l. Hier zeigt sich nochmals deutlich die potentialbestimmende Wirkung der adsorbierten Calciumionen.

Auch in 0,1 M KOH-Lösung kommt es nach Zingg¹⁵⁶ zu einer positiven Umladung der C_3S -Oberflächen, Tabelle 10. Das Zetapotential gleicht unter diesen Bedingungen nun in etwa dem Zetapotential des C_3A . Dies zeigt, dass sich die Ladungsverhältnisse der verschiedenen Klinkerphasen aufgrund der potentialbestimmenden Wirkung adsorbierter Ionen in realen Zementleimen in einer gemeinsamen Porenlösung und somit bei identischen Ionenkonzentrationen einander angleichen werden. Für die Beschreibung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen im Zementleim Selbstverdichtender Betone scheint es somit zulässig zu sein, von einer nahezu gleichmäßigen Ladungsverteilung auf der gesamten Zementkornoberfläche auszugehen.

Da das Tricalciumsilikat den Hauptbestandteil des Portlandzements darstellt, ist weiterhin davon auszugehen, dass das Zetapotential im Gesamtsystem Zementleim maßgeblich durch das C_3S bestimmt wird.

3.2.8 Das Zetapotential früher Hydratationsprodukte

Unmittelbar nach der Wasserzugabe kommt es zur Bildung früher Hydratationsprodukte, welche das Zetapotential des Zementleims beeinflussen. Auch das Zetapotential der frühen Hydratationsprodukte wird durch Adsorption von Ionen aus der Porenlösung bestimmt. Neben dem großen Einfluss der Ca^{2+} -Ionen konnte bei Untersuchungen von Zingg¹⁵⁷, Labbez¹⁵⁸ und Nachbaur¹⁵⁹ zudem die potentialbestimmende Wirkung adsorbierter SO_4^{2-} -Ionen nachgewiesen werden.

Bei niedrigen Ionenkonzentrationen fällt das Zetapotential der C-S-H-Phasen zunächst negativ aus, Tabelle 11. Sind ausreichende Gehalte an Calcium- oder Kalium in der Porenlösung vorhanden,

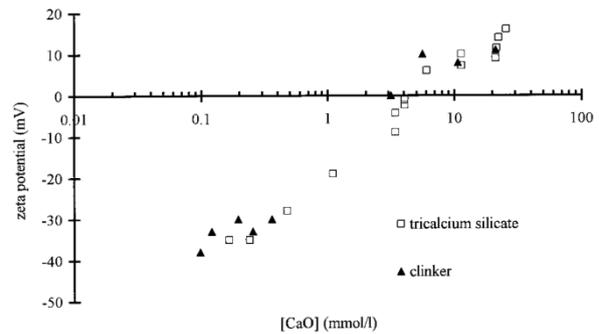


Bild 23: Zetapotential als Funktion der CaO-Konzentration für silikatreichen Klinker und C_3S ¹⁵⁴

weisen sowohl C-S-H als auch Ettringit ein positives Zetapotential auf. Nach den oben vorgestellten Theorien zur elektrischen Doppelschicht ist das Sternpotential somit positiv. Befinden sich jedoch zusätzlich Sulfat-Ionen in der Suspension, so sinkt das Zetapotential wiederum deutlich ab und wird im Falle des Ettringits sogar negativ.

Tabelle 11: Zetapotential von frühen Hydratationsprodukten und C-S-H Phasen

Material	ζ -Potential ψ_z [mV]	w/f	
C-S-H ¹⁶⁰	-22	5000	$c_{Ca} = 1$ mmol/l
C-S-H	+18	5000	$c_{Ca} = 10$ mmol/l
C-S-H ¹⁶¹	-12	5000	$c_{Ca} = 1$ mmol/l ¹⁶²
C-S-H	+18	5000	$c_{Ca} = 10$ mmol/l
C-S-H	+2	5000	$c_{Ca} = 10$ mmol/l $c_{SO_4} = 10$ mmol/l
Ettringit ¹⁶³	$\approx +18$	50	$c_{Ca(OH)_2} = 100$ mmol/l
Ettringit	$\approx +4$	50	$c_{KOH} = 100$ mmol/l
Ettringit	≈ -7	50	$c_{KOH} = 100$ mmol/l $c_{K_2O_4} = 100$ mmol/l
Ettringit ¹⁶⁴	+4,15	50,0	pH 12, $Ca(OH)_2$
Monosulfat	+2,84	13,4	
Syngenit	+0,49	18,6	
Portlandit	-4,40	2,0	

Neben Ettringit können nach Hirsch¹⁶⁴ auch Monosulfat und Syngenit positive Zetapotentiale aufweisen, Tabelle 11. Das positive Zetapotential kann wiederum auf die Adsorption von Ca^{2+} -Ionen in der Sternschicht zurückgeführt werden¹⁶⁵. Portlandit zeigte hingegen ein negatives Zetapotential. Der vergleichsweise niedrige Betrag des Zetapotentials deutet aber auch hier auf die Adsorption von

¹⁵⁴ Nachbaur: Electrokinetic Properties *J Col Int Sci* (1998) Fig.2

¹⁵⁵ Die Calciumkonzentration der in dieser Arbeit untersuchten Zementleime lag 15 min nach Wasserzugabe zwischen 10 und 50 mmol/l (und damit teilweise im übersättigten Bereich), vgl. auch Tabelle 7.

¹⁵⁶ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) S.309

¹⁵⁷ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) Fig.3

¹⁵⁸ Labbez: Surface Charge & Electrokin. Pot. *J Phys Chem* (2006) Fig.18

¹⁵⁹ Nachbaur: Electrokinetic Properties *J Col Int Sci* (1998) Fig.1

¹⁶⁰ Labbez: Surface Charge & Electrokin. Pot. *J Phys Chem* (2006) Fig.18

¹⁶¹ Nachbaur: Electrokinetic Properties *J Col Int Sci* (1998) Fig.1

¹⁶² Der Ladungsnullpunkt für die C-S-H-Partikel liegt bei einer Calciumkonzentration von 4,4 mmol/l. Die Zetapotentiale wurden in 10 mmol/l NaOH bzw. KOH mit vergleichbaren Ergebnissen bestimmt. vgl. Nachbaur: Electrokinetic Properties *J Col Int Sci* (1998) Fig. 4,5.

¹⁶³ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) Fig.3

¹⁶⁴ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.140ff.

¹⁶⁵ Beim Ettringit erfolgte die Bestimmung des Zetapotentials in der bereits calciumhaltigen Synthese-Suspension (pH 12). Im Falle des Syngenits und des Monosulfats kann von einer ausreichenden Lösung der Ca^{2+} -Ionen aus dem Kristallgitter ausgegangen werden. Ein quantitativer Nachweis der Ionenkonzentration erfolgte in der Arbeit von Hirsch jedoch nicht.

Ca^{2+} -Ionen hin. Offensichtlich reichte die Calciumkonzentration im Verhältnis zum relativ hohen Feststoffgehalt (und der damit verbunden großen Oberfläche [$m^2/m^3_{SUSPENSION}$]) jedoch nicht aus, um eine Umladung der Oberfläche zu bewirken.

Somit bleibt auch bei den frühen Hydratationsprodukten zunächst insbesondere die potentialbestimmende Wirkung der adsorbierten Ionen festzuhalten. Im Hinblick auf die interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen mit verschiedenartigen Stoffen kommt den frühen Hydratationsprodukten jedoch selbst eine maßgebliche Rolle zu. So zeigen u.a. Untersuchungen von Zingg¹⁶⁶, dass sich bereits unmittelbar nach Wasserzugabe eine dünne Schicht aus Ettringit und C-S-H-Nadeln auf der Oberfläche der Zement- und Zusatzstoffpartikel bildet, Bild 24. **Bei Wechselwirkung zweier Partikel kommt es nun in weiten Bereichen der Oberfläche weniger zu einer Wechselwirkung der Partikeloberflächen selbst als vielmehr zur Wechselwirkung der auf der Oberfläche abgelagerten Hydratationsprodukte. Somit kann eine vergleichsweise dünne Schicht auf der Oberfläche abgelagerter Hydratationsprodukte die Eigenschaften des gesamten Partikels dominieren. Da sich die Hydratationsprodukte sowohl auf Zement- als auch auf Zusatzstoffen ablagern können, gleichen sich die Oberflächeneigenschaften der stofflich unterschiedlichen Partikel einander an.**

3.2.9 Ausbildung des Zetapotentials in zementbasierten Suspensionen mit mehreren verschiedenartigen Bestandteilen und Quantifizierung der wesentlichen Einflussgrößen - Experimenteller Nachweis

Das in der Leimphase eines Betons bestimmte Zetapotential beinhaltet schließlich integrativ die Potentiale aller in der Suspension enthaltenen Stoffe, d.h. sowohl der verschiedenen Klinkerminerale als auch der ersten Hydratationsprodukte und ggf. der Zusatzstoffe.

Im Hinblick auf die Berechnung der *elektrostativen Doppelschicht-Wechselwirkungen* gilt es daher in diesem Zusammenhang zu klären, inwiefern sich die Zetapotentiale der Zement- und Zusatzstoffpartikel sowie der ersten frühen Hydratationsprodukte in einer „gemeinsamen“ Suspension unterscheiden.

Für den Betontechnologen stellt sich zudem die Frage, durch welche betontechnologischen Haupteinflussgrößen das Zetapotential der Partikel in einem Zementleim gesteuert wird und inwiefern es somit durch die Zusammensetzung des Zementleims gezielt beeinflusst werden kann.

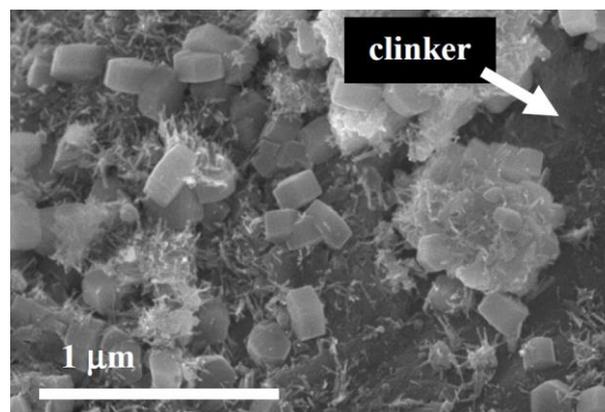


Bild 24: Cryo-SEM-Aufnahme einer C_3S -Oberfläche (dunkelgrau) mit abgelagerten hexagonalen kurzprismatischem Ettringit nach 5 min Hydratation. Sehr feine C-S-H-Nadeln bedecken sowohl die C_3S -Oberfläche als auch das Ettringit. Zingg¹⁶⁷

Die wesentlichen potentialbestimmenden Einflussgrößen in zementbasierten Suspensionen stellen, wie zuvor diskutiert, die Ionenkonzentration in der Porenlösung sowie der pH -Wert dar. Betontechnologisch können diese Größen durch die Wahl des Zements, der Zusatzstoffe sowie des Feststoffgehalts (bzw. w/z -Werts) gesteuert werden.

Der w/z -Wert bestimmt neben der Ionenkonzentration auch die Gesamt-Partikeloberfläche der Suspension. Je größer die Oberfläche, desto mehr Ionen müssen adsorbieren, um das Potential zu beeinflussen. Daher ist das Verhältnis von Ionengehalt ($c \cdot w$) zu Feststoffgehalt (z) ebenfalls maßgebend.

Einen systematischen Zusammenhang zwischen diesen Einflussparametern zeigen die in Bild 25 zusammengefassten Ergebnisse auf. Darin sind die Zetapotentiale der in dieser Arbeit verwendeten Zemente A, B und C in Abhängigkeit des w/z -Werts im Bereich von 0,3 bis 6,4 dargestellt. Zusätzlich sind der Calcium- sowie der Sulfatgehalt bezogen auf die Porenlösung (unten) bzw. auf den Feststoffgehalt der Suspension (mitte) bei Verwendung des Zements B ersichtlich.

Alle Zetapotentiale liegen im Bereich von -7 mV bis +12 mV. Die Beträge des Zetapotentials stellen sich vergleichsweise gering dar, was auf eine ausgeprägte Ionenadsorption infolge der hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung zurückgeführt werden kann.

Sobald Zement in Wasser suspendiert wird, kommt es in Abhängigkeit des Feststoffgehalts zur Lösung großer Mengen an Ionen in die flüssige Phase. Die wesentlichen potentialbestimmenden Ionenpezies stellen, wie zuvor diskutiert, die Ca^{2+} - sowie die SO_4^{2-} -Ionen dar, vgl. z.B. Abschnitt 3.2.5ff. und Nachbaur¹⁶⁸. Der Konzentration dieser Ionen kommt daher eine besondere Bedeutung zu. Die Sul-

¹⁶⁶ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008)

¹⁶⁷ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) Fig.7

¹⁶⁸ Nachbaur: Elektrokinetic Properties *J Col Int Sci* (1998) S.267

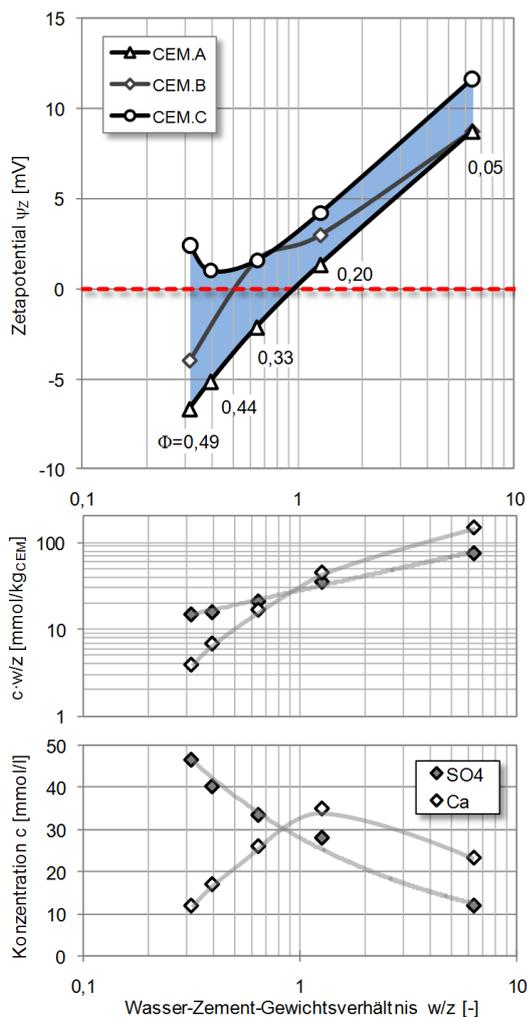


Bild 25: Zetapotential ψ_z (oben), Calcium- und Sulfatgehalt der Porenlösung bezogen auf den Feststoffgehalt $c \cdot w/z$ (mitte) und Calcium- und Sulfatkonzentration c in der Porenlösung (unten) in Abhängigkeit des w/z -Werts

fat-Ionen stammen im Wesentlichen aus dem Erstarungsregler und den Alkalisulfaten¹⁶⁹ und nehmen in ihrer Porenlösungskonzentration mit abnehmendem w/z -Wert (d.h. steigendem Feststoffgehalt) zu^{170,171}. Auch die Konzentration der Alkalien steigt mit abnehmendem w/z -Wert^{170,171}. Dies ist insofern von Relevanz, da sich die Löslichkeit des Calciums mit zunehmendem Alkalihydroxidgehalt^{172,173} verringert^{173,174,175}. In der Folge sinkt die Calciumkonzentration (im Bereich praxisrelevanter w/z -Werte <1) mit abnehmendem w/z -Wert¹⁷⁶, vgl. Bild 25 unten.

Für die Ausprägung des Zetapotentials ist jedoch die Menge der Ionen bezogen auf den Feststoffgehalt (und somit auf die Partikeloberfläche) maßge-

bend, vgl. Bild 25 mitte. Bei den Sulfat-Ionen stellt sich nun ein anderes Bild dar. Trotz der bei abnehmendem w/z -Wert steigenden Konzentration in der Porenlösung sinkt der auf den Feststoffgehalt bzw. die Partikeloberfläche bezogene Ionengehalt ab. Analog verhält es sich bei dem auf den Feststoffgehalt bezogenen Calciumgehalt. Dieser sinkt jedoch deutlich steiler, so dass es mit sinkendem w/z -Wert zunehmend zu einem „Calciummangel“ bezogen auf die Partikeloberfläche kommt, Bild 25 mitte. In der Folge kommt es daher, ausgehend von positiven Zetapotentialen bei hohen w/z -Werten, bei allen Zementen mit sinkendem w/z -Wert zu einer Abnahme des Zetapotentials, Bild 25 oben. Die gleiche Tendenz ist auch bei den Werten aus der Literatur zu beobachten, vgl. Tabelle 12. Mit abnehmenden Calciumgehalt geht eine verringerte Adsorption der Ca^{2+} -Ionen einher, was schließlich weniger positive Oberflächenplätze zur Folge hat.

Tabelle 12: Zetapotential Zement nach Hirsch¹⁷⁷ / Plank¹⁷⁸

Material	ζ -Potential ψ_z [mV]	w/f
CEM I 32,5 R ¹⁷⁷	+0,78	2,0
CEM I 42,5 R	+0,45	2,0
API Class G	+0,31	2,0
CEM I 32,5 R ¹⁷⁸	ca. -4	0,50
API Class G	ca. -14	0,44

Während die Suspension mit Zement A bereits bei w/z -Werten unter 1 ein negatives Zetapotential aufweist, bleibt das Zetapotential der Suspension mit Zement C auch bei geringeren w/z -Werten stets positiv. Erklärbar wird dies durch die deutlich höhere Calciumkonzentration der Suspension mit Zement C im Vergleich zu Zement A bei gleichzeitig geringerer Sulfatkonzentration, Tabelle 13.

Tabelle 13: Calcium- und Sulfatkonzentration bei $w/z = 0,3$

Zement	Konzentration		
	Calcium [mmol/l]	Sulfat [mmol/l]	Ca/SO ₄
A	13	115	0,12
B	12	46	0,25
C	39	59	0,66

Das Ca/SO_4 -Verhältnis scheint sehr gut geeignet, um den Einfluss der Ionenkonzentration auf das Zetapotential quantitativ zu beschreiben. In Bild 26 sind die Zetapotentiale aller in dieser Arbeit verwendeten reinen Zement-Suspensionen (offenen Symbole) bei verschiedenen w/z -Werten in Abhängigkeit des Ca/SO_4 -Verhältnisses in der Porenlösung dargestellt. Zusätzlich sind die Zetapotentiale der Gemische aus 50 Vol.% Zement und 50 Vol.% Kalksteinmehl bzw. Flugasche (gefüllte & halbgefüllte Symbole) aufgetragen.

¹⁷⁷ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.128

¹⁷⁸ Plank: Kolloidchemische Aspekte (2004) S. 58-69

¹⁶⁹ Odler: Zusammensetzung Porenflüssigkeit TIZ (1982) S.401

¹⁷⁰ Odler: Zusammensetzung Porenflüssigkeit TIZ (1982) S.396

¹⁷¹ Gunkel: Zusammensetzung flüssige Phase Bet Inf (1983) S.6

¹⁷² $Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2NaOH$

vgl. Odler: Zusammensetzung Porenflüssigkeit TIZ (1982) S.400

¹⁷³ Locher: Erstarren von Zement Zement Kalk Gips (1983) S.225

¹⁷⁴ Rechenberg: Composition of the solution Cem Con Res (1983)

¹⁷⁵ Nachbaur: Electrokinetic Properties J Col Int Sci (1998) S.267

¹⁷⁶ Gunkel: Zusammensetzung flüssige Phase Bet Inf (1983) S.5f.

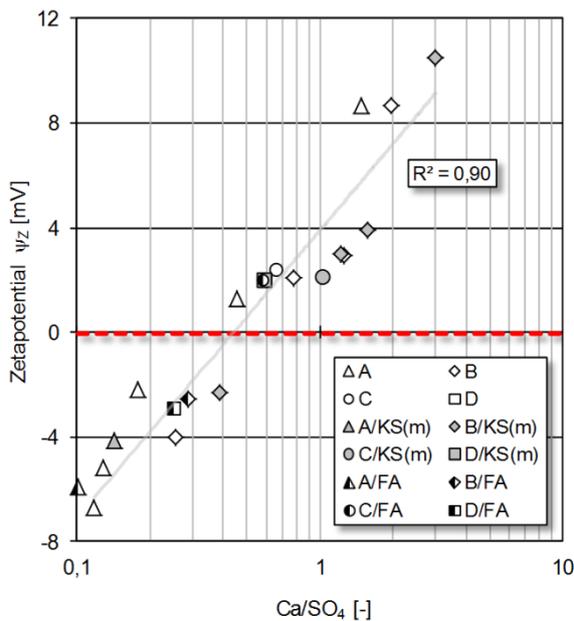


Bild 26: Zetapotential in Abhängigkeit des Ca/SO_4 -Verhältnisses in der Porenlösung für verschiedene Zemente und Zement-Zusatzstoff-Gemische bei variierenden w/z

Es kann festgestellt werden, dass bei allen untersuchten Suspensionen das Zetapotential mit logarithmisch zunehmendem Ca/SO_4 -Verhältnis ansteigt. Der Ladungsnullpunkt (pzc) liegt bei einem Ca/SO_4 -Verhältnis von ca. 0,4. Das heißt, unterhalb des Ladungsnullpunkts liegen negative Zetapotentiale vor, während bei höheren Werten ein positives Zetapotential vorhanden ist.

Aus dem oben dargestellten Zusammenhang lässt sich eine weitere wichtige Erkenntnis ableiten. Sowohl die reinen Zement-Suspensionen als auch die gemischten Bindemittel-Suspensionen weisen einen vergleichbaren, weitestgehend stoffspezifischen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Zetapotential ψ_z und dem Calcium/Sulfat-Verhältnis auf. **Daher scheint in vereinfachter Näherung die Annahme gerechtfertigt, dass alle in einer zementbasierten Suspension vorhanden Partikel (Zusatzstoffe, Zement und frühe Hydratationsprodukte) vergleichbare (niedrige) Sternpotentiale aufweisen. Eine Unterscheidung zwischen Zement- und Zusatzstoffpartikel ist im Hinblick auf die Oberflächenladung für die in dieser Arbeit untersuchten zementbasierten Suspension somit nicht notwendig. Die Ausprägung des Sternpotentials in Vorzeichen und Betrag wird primär durch die Eigenschaften der auf der Partikeloberfläche abgelagerten frühen Hydratationsprodukte sowie die Adsorption anorganischer Ionen bestimmt und kann mit Hilfe des Ca/SO_4 - Verhältnisses abgeschätzt werden.**

3.2.10 Analytische Beschreibung des Potentialverlaufs und der Ionenverteilung in der diffusen Schicht

Für die Berechnung der *elektrostatistischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* muss neben dem Potential an der Sternschicht der Partikel die Verteilung der Ionen $c_{i,x}$ in der diffusen Schicht sowie die Entwicklung des Potentials ψ_x mit zunehmendem Abstand von der Sternschicht bekannt sein. Der Potentialverlauf wird dabei durch die Konzentration und die räumliche Verteilung der zwischen zwei geladenen Partikeln in der Porenlösung enthaltenen Ionen bestimmt und kann mit Hilfe der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* beschrieben werden.

✧ Poisson-Gleichung - Beschreibung des Potentialverlaufs

Die Basis der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* stellt die *Poisson-Gleichung* entsprechend Gl.3.1 dar. Mit der *Poisson-Gleichung* lässt sich eine direkte lokale Beziehung zwischen der Ladungsdichte ρ_Q in irgendeinem Punkt und der Potentialfunktion ψ in dessen unmittelbarer Umgebung ableiten¹⁷⁹, wobei ϵ_0 und ϵ die Permittivität des Vakuums und die relative Permittivität darstellen. Sie dient somit zur Beschreibung des Potentialverlaufs ψ_x in Abhängigkeit der im System vorhandenen Ladungen. Eine detaillierte Herleitung der *Poisson-Gleichung* ist in Anhang A.3.1 ersichtlich.

$$\Delta\psi = -\rho_Q / \epsilon \epsilon_0 \quad 3.1$$

✧ Boltzmann-Statistik - Beschreibung der Ladungsverteilung

Die Ladungsverteilung kann mit Hilfe der *Boltzmann-Statistik* beschrieben werden. Demnach bestimmt sich die Konzentration von Gegenionen $c_{i,x}$ an einem konkreten Ort x in Abhängigkeit des dort wirkenden Potentials ψ_x entsprechend Gl.3.2

$$c_{i,x} = c_{i,0} \cdot e^{-ze_0\psi_x / k_B T} \quad 3.2$$

Wobei $c_{i,0}$ die mittlere Konzentration der Ionen [mol/m^3], z [-] die Wertigkeit des Ions, e_0 die Elementarladung [C] und $k_B T$ die thermische Energie sind. Eine detailliertere Herleitung ist in Anhang A.3.2 ersichtlich.

Mit zunehmender elektrostatischer Energie¹⁸⁰ $ze_0\psi_x$ steigt die Anzahl der Gegenionen bei gleichzeitiger Abnahme der Co-Ionen um einen Ladungsträger¹⁸¹. Die Raumladungsdichte $\rho_{Q,x}$ am Punkt x kann

¹⁷⁹ vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.43

¹⁸⁰ $G = Q\psi = ze_0\psi_x$ [C·V]=[C·J/C]=[J], vgl. Gl.12.8

¹⁸¹ Beachte, der Exponent in e bleibt bei der Betrachtung der Gegenionen letztendlich immer positiv. Kationen: $(-I) \cdot (+z) \cdot (-\psi)$, Anionen: $(-I) \cdot (-z) \cdot (+\psi)$. Der Kurvenverlauf von $\psi_x \cdot c_{i,x}$ ist damit monoton steigend. Die Verarmung der Co-Ionen lässt sich analog berechnen. Die Vorzeichen bestimmen sich dann zu $(-I) \cdot (+z) \cdot (+\psi)$ bzw. $(-I) \cdot (-z) \cdot (-\psi)$. Die Kurve $\psi_x \cdot c_{i,x}$ verläuft somit im Falle der Co-Ionen monoton fallend.

nun in gleicher Weise entsprechend Gl.3.3 beschrieben werden.

$$\rho_{Q,x} = N_A e_0 \sum z_i c_{i,x} = N_A e_0 \sum z_i c_{i,0} e^{-z_i e_0 \psi_x / k_B T} \quad 3.3$$

Für symmetrische Elektrolyte folgt Gl.3.4^{182,183}.

$$\begin{aligned} \rho_{Q,x} &= z c_0 N_A e_0 \left(e^{-z e_0 \psi_x / k_B T} - e^{+z e_0 \psi_x / k_B T} \right) \\ &= -2z c_0 N_A e_0 \sinh(z e_0 \psi_x / k_B T) \end{aligned} \quad 3.4$$

◇ Die Poisson-Boltzmann-Gleichung

Durch Kombination der *Poisson-Gleichung* (Gl.3.1) zur Beschreibung des Potentialverlaufs und der *Boltzmann-Statistik* zur Beschreibung der Ladungsverteilung (Gl.3.3) ergibt sich schließlich die *Poisson-Boltzmann-Gleichung* entsprechend Gl.3.5.

$$\Delta \psi_x = \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = -\frac{N_A e_0}{\epsilon_0} \cdot \sum z_i c_{i,0} \cdot e^{-z_i e_0 \psi_x / k_B T} \quad 3.5$$

Bei einer Beschränkung auf symmetrische Elektrolyte kann die *P-B-Gleichung* bei Verwendung von Gl.3.4 entsprechend Gl.3.6 dargestellt werden¹⁸⁴.

$$\Delta \psi_x \approx \frac{N_A e_0}{\epsilon_0} \cdot 2z c_0 \sinh(z e_0 \psi_x / k_B T) \quad 3.6$$

Durch Lösung der *P-B-Gleichung* erhält man das Potential ψ_x , das elektrische Feld $\mathbf{E} = -\partial\psi/\partial x$ und die Ionenkonzentration $c_{i,x}$ an jedem Punkt im Spalt zwischen zwei geladenen Flächen.

Die *P-B-Gleichung* stellt eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung dar. Die exakte analytische Lösung erweist sich deshalb insbesondere für kugelförmige Partikel und nicht symmetrische Elektrolyte als recht aufwendig und ist nur mit Hilfe numerischer Verfahren möglich^{185,186}. Für die weitere analytische Bearbeitung ist es daher notwendig, die *P-B-Gleichung* durch Linearisierung zunächst zu vereinfachen \Rightarrow *Debye-Hückel-Näherung*. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch vereinfacht ein symmetrisches Elektrolyt für die Berechnung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* angenommen wird, soll an dieser Stelle nicht weiter auf die *Debye-Hückel-*

Näherung eingegangen werden. Nähere Informationen können jedoch den Anhängen A.3.4 bis A.3.6 entnommen werden.

Für ebene Flächen und die Annahme eines *symmetrischen Elektrolyts* lässt sich die *P-B-Gleichung* auch in ihrer *nichtlinearen* Form (Gl.3.6) analytisch lösen. Nach Multiplikation beider Seiten der Gl.3.6 mit $d\psi/dx$ und zweimaliger Integration erhält man bei Berücksichtigung der Randbedingungen (vgl. Anhang A.3.6) den Potentialverlauf entsprechend Gl.3.7^{187,188,189,190,191,192}:

$$\begin{aligned} \psi_x &= \frac{2k_B T}{e_0 z} \ln \left(\frac{1 + \gamma e^{-\kappa x}}{1 - \gamma e^{-\kappa x}} \right), \gamma = \frac{e^{z e_0 \psi_s / 2k_B T} - 1}{e^{z e_0 \psi_s / 2k_B T} + 1} \\ &= \frac{2k_B T}{e_0 z} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh(z e_0 \psi_s / 4k_B T)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh(z e_0 \psi_s / 4k_B T)} \right) \\ &\approx \frac{4k_B T}{e_0 z} \tanh(z e_0 \psi_s / 4k_B T) e^{-\kappa x} \end{aligned} \quad 3.7$$

Wobei κ die reziproke Debye-Hückel-Länge [m⁻¹] darstellt. Mit Hilfe von κ wird die Konzentration und die Wertigkeit der Ionen berücksichtigt. Die Debye-Hückel-Länge κ^{-1} bestimmt sich entsprechend Gl.3.8 und kann als Radius der Ionenwolke (d.h. der diffusen Schicht) um ein geladenes kolloidales Partikel interpretiert werden¹⁹³. Innerhalb dieses Radius fällt das Potential auf den e-ten Teil des Ausgangspotentials ab, vgl. Anhang A.3.7 zur *Debye-Hückel-Theorie*.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e_0^2 I}}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_{i,0} \cdot z_i^2 \quad 3.8$$

Wobei I die Ionenstärke [mol/m³], $c_{i,0}$ die mittlere molare Konzentration der jeweiligen An- bzw. Kationen i [mol/m³]¹⁹⁴ und z_i die Wertigkeit des Ions darstellen.

Für symmetrische Elektrolyte vereinfacht sich die Debye-Hückel-Länge zu:

$$\begin{aligned} \kappa^{-1} &= \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e_0^2 c_0 z^2}} \quad [m] \\ &\approx \left(0,104 \cdot \sqrt{c_0} \right)^{-1} \quad [nm] \end{aligned} \quad 3.9$$

mit c_0 als mittlere molare Konzentration des Salzes [mol/m³].

¹⁸² Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) Gl.9. Zu beachten ist der Faktor 4π zwischen dem elektrostatischen CGS-System und dem SI-System.

¹⁸³ $2 \cdot \sinh x = (e^{+x} - e^{-x})$

¹⁸⁴ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) Gl.10

¹⁸⁵ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.102, 4.7.4

¹⁸⁶ vgl. auch Flatt: Electrostatic Repulsion *Cem Con Res* (2003) S.783

¹⁸⁷ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.27, 2.5

¹⁸⁸ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.102, 4.7.4

¹⁸⁹ Eagland: Stability of Colloidal Systems (1975) S.4, Gl. 9

¹⁹⁰ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.239

¹⁹¹ $e^{(x-1)}/e^{(x+1)} = \tanh(x/2)$

¹⁹² $\ln((1+f)/(1-f)) \approx 2f$

¹⁹³ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) S.190f.

¹⁹⁴ Bei gleichwertigen Salzen gilt: $\Sigma c_{i,0} = 2c_0$, mit c_0 als mittlere Konzentration des undissoziierten Salzes [mol/m³]

Mit Gl.3.7¹⁹⁵ in Verbindung mit Gl.3.2 ist es nun möglich, den Verlauf des Potentials und der Ionenkonzentration zu berechnen. Bild 27 zeigt den Potentialverlauf ψ_x sowie den Verlauf der Konzentration von An- bzw. Kationen $c_{i,x}$ in der diffusen Schicht bei unterschiedlichen Sternpotentialen $\psi_S = 1$ bzw. 10 mV und Salzkonzentrationen $c_0 = 200$ bzw. 400 mol/m³ in Abhängigkeit vom Abstand x zur Partikeloberfläche bzw. genauer gesagt zur Sternschicht. Das Sternpotential und die Salzkonzentrationen liegen im üblichen Bereich von Zementsuspension mit einem w/z -Wert von ca. 0,4. Es ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Annäherung an die positiv geladene Sternschicht die Konzentration der Anionen im Vergleich zu den Kationen zunimmt.

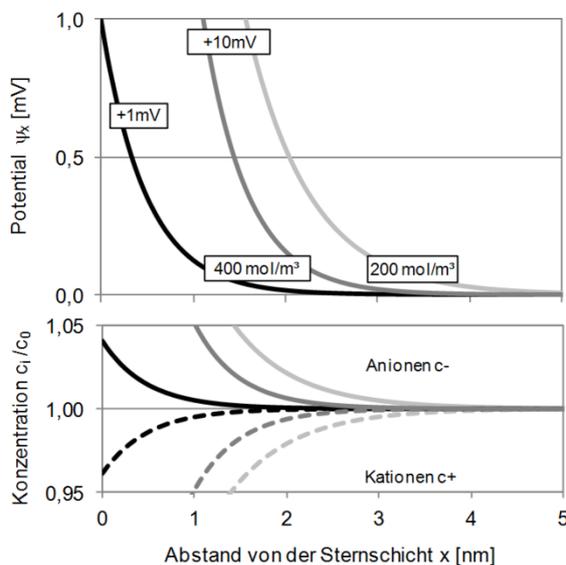


Bild 27: Potentialverlauf ψ_x und rel. Ionenkonzentration c_i/c_0 in der diffusen Ionenschicht einer wässrigen Suspension, $\psi_S = +1 \dots +10$ mV, $c_0 = 200 \dots 400$ mmol/l, $z^+ = z^- = 1$

Die Ausprägung der diffusen Schicht, d.h. der Verlauf der Ionenkonzentration $c_{i,x}$ und infolgedessen auch der Potentialverlauf ψ_x , wird deutlich vom Sternpotential ψ_S und von der mittleren Ionenkonzentration c_0 der Lösung geprägt. Je geringer das Sternpotential und je höher die Salzkonzentration, desto geringer fällt die Dicke der diffusen Ionenschicht aus. Bei einer Ionenkonzentration von 200 mmol/l und einem Sternpotential von 10 mV fällt das Potential innerhalb von 5 nm auf weniger als 0,01 mV ab. Die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen weisen demnach bei für zementbasierte Suspensionen typischen Ionenkonzentrationen und Potentialen eine vergleichsweise kurze Reichweite von weniger als 5 nm auf.

¹⁹⁵ bzw. Gl.12.40 *Debye-Hückel Näherung* (linearisierte *P-B-Gleichung*) für nicht symmetrische Elektrolyte.

Das geringe Verhältnis von Reichweite zu Partikelgröße $x/a \ll 1$ bedingt demzufolge eine Annäherung auf sehr geringe Partikelabstände h bis die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* eintreten. In realen zementbasierten Suspensionen können die gekrümmten Partikeloberflächen im differentiell kleinen Kontaktbereich daher in ausreichender Nähe als parallele Flächenelemente angenommen werden. Somit können die zuvor für Gl.3.7 getroffenen Vereinfachungen hinsichtlich der Oberflächengeometrie als zulässig und sinnvoll betrachtet werden.

3.2.11 Berechnung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen

Das für die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* maßgebende Kräftegleichgewicht zwischen zwei sich annähernden geladenen Partikeloberflächen in einer elektrolytischen Lösung ist schematisch in Bild 28 dargestellt. Der Parameter h - nachfolgend als Partikelabstand bezeichnet - beschreibt den Abstand zwischen den Sternschichten während δ_S für die Dicke der Sternschicht steht.

Kräftegleichgewicht innerhalb einer elektrolytischen Doppelschicht: Die Gegenionen der diffusen Schicht stehen im Gleichgewicht zwischen der elektrostatischen (Coulomb'schen) Anziehung P_{cou} , die von den Ladungen an der Oberfläche ausgeht und einem abstoßenden osmotischen Druck P_{os} zwischen den Gegenionen, welcher diese zur Erlangung einer maximalen Konfigurationsentropie sowohl von der Oberfläche als auch untereinander fernhält¹⁹⁶. Bei großen Partikelabständen ($h \rightarrow \infty$) heben sich diese beiden Kräfte auf, Bild 28 (A).

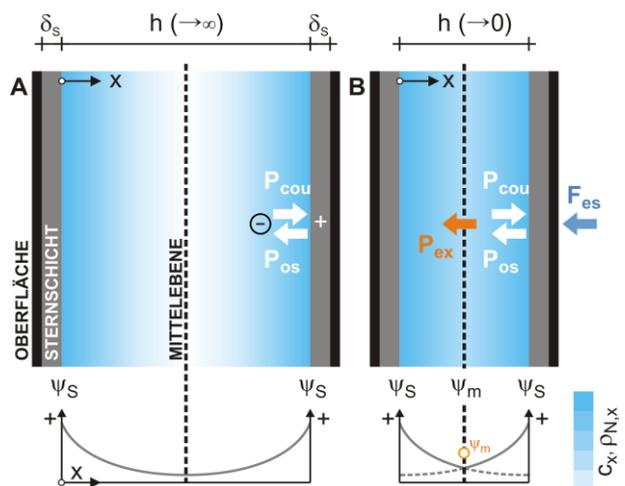


Bild 28: Kräftegleichgewicht zwischen geladenen Ebenen in einer ionischen Lösung

¹⁹⁶ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.223

Kräftegleichgewicht bei Überlappung zweier elektrolytischer Doppelschichten: Sobald sich nun zwei Oberflächen auf geringe Distanz annähern ($h \rightarrow 0$), kommt es zur Überlappung der diffusen Schichten. Dies hat eine Erhöhung der Gegen-Ionenkonzentration in beiden diffusen Schichten zur Folge, Bild 28 (B). Während der anziehende Anteil P_{cou} aufgrund der unveränderten Ladungssituation an der Oberfläche gleich bleibt, kommt ein weiterer abstoßender osmotischer Anteil P_{ex} infolge der erhöhten Ionenkonzentration hinzu. Der Ursprung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* zwischen zwei gleich geladenen Oberflächen in einer elektrolytischen Lösung ist somit osmotischer Natur. Die resultierende Wechselwirkungskraft F_{ed} ist abstoßend und kann für symmetrische Elektrolyte vereinfacht entsprechend Gl.3.10 beschrieben werden. Eine detaillierte Herleitung des Berechnungsansatzes kann dem Anhang A.3.8 entnommen werden.

$$F_{ed} = 64\pi k_B T N_A c_0 a \tanh^2 \left(\frac{ze_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \approx 64\pi k_B T N_A I a \tanh^2 \left(\frac{e_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \left[\frac{J}{m} \right] \quad 3.10$$

k_B Boltzmannkonstante [$J K^{-1}$]

T Temperatur [K]

N_A Avogadrozahl [$n \text{ mol}^{-1}$]

I Ionenstärke [mol m^{-3}] $I = 0,5 \sum c_{0,i} \cdot z_i^2$

c_0 Ionenkonzentration [mol m^{-3}]

z Art und Wertigkeit des Ions [-]

e_0 Elementarladung [C]

ψ_s Sternpotential [mV]

κ reziproke Debye-Hückel-Länge [m] Gl.3.9

Obwohl zementbasierte Suspensionen nicht-ideale, nicht-symmetrische Elektrolyte aufweisen, zeigen vergleichende Berechnungen von Flatt^{197,198} jedoch, dass die abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* in zementbasierten Suspensionen in guter Näherung durch den vereinfachten Ansatz für symmetrische Elektrolyte beschrieben werden können¹⁹⁹. Durch Integration des Ausdrucks über den Partikelabstand h erhält man schließlich die Wechselwirkungsenergie G_{ed} , Gl.3.11²⁰⁰.

$$G_{ed} = 64\pi k_B T N_A I a \tanh^2 \left(\frac{e_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa^2} \quad [J] \quad 3.11$$

3.2.12 Wichtige Parameter für die ingenieurmäßige Betrachtung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen

Während die bisherigen Ausführungen der exakten Herleitung und dem tieferen Verständnis der Natur *elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen* dienen, soll nun aufgezeigt werden, dass die gewonnenen Erkenntnisse auch ingenieurmäßig anwendbar sind. Die Formeln mögen auf den ersten Blick ungeeignet für diesen Zweck erscheinen, bei genauerer Betrachtung lassen sich jedoch wenige für die Berechnung maßgebende Eingangsparameter herausfiltern. Während es sich bei k_B und N_A um Konstanten handelt, sind für den Partikelradius a , die Ionenkonzentration c_0 bzw. die Ionenstärke I und das Sternpotential ψ_s entsprechende Werte experimentell zu bestimmen, oder wie im Falle der Temperatur T , sinnvoll festzulegen.

Zunächst ist es jedoch sinnvoll, die maßgebenden Einflussgrößen durch eine Sensitivitätsanalyse zu identifizieren. In Bild 29 ist dazu der Einfluss des Sternpotentials und der Ionenstärke auf die elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie in für zementbasierte Suspensionen typischen Bereichen dargestellt. Wie den vorherigen Abschnitten zu entnehmen ist, stellt das Potential an der mit adsorbierten Ionen belegten Oberfläche die primäre energiebestimmende Größe dar, während die Ionenstärke die Wechselwirkungsenergie sekundär durch eine Abschwächung beeinflusst.

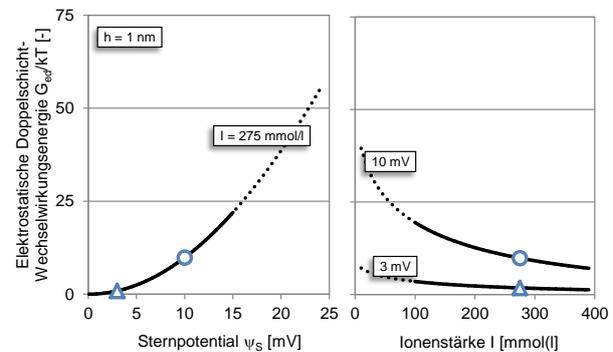


Bild 29: Sensitivitätsanalyse, Einfluss des Sternpotentials und der Ionenstärke auf die elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie im typischen Bereich zementbasierter Suspensionen, $h = 1 \text{ nm}$, $a = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$

Die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen steigen, im Bereich von $\psi_s < 25$ mV, quadratisch mit zunehmendem Sternpotential an, vgl. Bild 29 links. Der Einfluss von Konzentration und Wertigkeit der in der Porenlösung enthaltenen Ionen (\Rightarrow Ionenstärke I) ist vergleichend im rechten Diagramm dargestellt. Demnach kommt es mit zunehmender Ionenstärke zu einer Abnahme der

¹⁹⁷ Flatt: Electrostatic Repulsion *Com Con Res* (2003)

¹⁹⁸ Flatt: Interparticle forces (1999) S.81&182

¹⁹⁹ Der Nachweis wurde für die weiter vereinfachte, *linearisierte* Form der P-B-Gleichung erbracht (Gl.12.30 & Gl.12.40 in Anhang A.3.4 & A.3.5).

²⁰⁰ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.12.48

Wechselwirkungsenergie. Bei erhöhten Ionenkonzentrationen, wie sie in zementbasierten Suspensionen vorliegen, verliert dieser Einfluss jedoch zunehmend an Bedeutung. Außerdem ist die Abschwächung insbesondere bei höheren Potentialen relevant, vgl. 10 mV. Bei niedrigen Potentialen hingegen ist der Einfluss auf die ohnehin schon geringe Wechselwirkungsenergie in absoluten Beträgen gesehen vernachlässigbar gering, vgl. 3 mV.

Fasst man den zuvor gewonnenen Erkenntnissen folgend alle Konstanten der Gl.3.11 zusammen und beschränkt das Problem auf den für zementbasierte Suspensionen relevanten Bereich von Potentialen $< |\pm 25| \text{mV}$, so lässt sich die Berechnung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie auf den in Gl.3.12 beschriebenen Zusammenhang vereinfachen.

$$G_{ed} = 4,47 \cdot 10^{-15} a \cdot \psi_s^2 [\text{mV}] \cdot e^{-1,04 \cdot 10^8 \cdot h \cdot \sqrt{I}} \quad \text{3.12}$$

bei $T = 20^\circ\text{C}$ und $\psi_s < |\pm 25| \text{mV}$ [J]

a Partikelradius [m]

h Partikelabstand [m]

ψ_s Sternpotential \approx Zetapotential ψ_Z [mV] ($< |\pm 25| \text{mV}$)

I Ionenstärke [mmol/l] $I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2$

c_i molare Konzentration der Ionen [mmol/l]

z_i Wertigkeit

Alle relevanten Einflussgrößen sind nach Stand der Technik vergleichsweise einfach auf experimentellem Wege bestimmbar. So kann die typische Partikelgröße a aus der mittels Lasergranulometrie bestimmten Korngrößenverteilung abgeleitet werden, vgl. Abschnitt 3.5.2. Alternativ kann der Kontaktradius a^* herangezogen werden.

Die Konzentration c und die Spezies der Ionen lässt sich nach Auspressen der Porenlösung des Zementleims oder Mörtels chemisch analysieren, vgl. Anhang B.2. Für das Sternpotential ψ_s kann, wie in Abschnitt 3.2.5 diskutiert, vereinfacht das Zetapotential ψ_Z angesetzt werden. Bei Potentialen $\psi_Z < 5 \text{mV}$ kann die Ionenstärke zur weiteren Vereinfachung mit 275 mmol/l angenommen werden. Zur Bestimmung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen sind somit in der Regel mit ψ_Z und a lediglich zwei Eingangsparameter experimentell zu bestimmen.

3.3 Van der Waals Wechselwirkungen

3.3.1 Definition und Ursprung

Unter *van der Waals Wechselwirkungen* versteht man nicht-kovalente, nicht-ionische Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen. Zwischen den Partikeln in zementbasierten Suspensionen sind diese (ihrer Art nach essentiell elektrostatischen) Wechselwirkungen grundsätzlich anziehender Natur. Die *van der Waals Wechselwirkungen* spielen daher eine entscheidende Rolle für die Verarbeitungseigenschaften von Betonen, da sie die wesentliche Ursache für die Agglomeration der Zement- und Zusatzstoffpartikel und damit für die eingeschränkten Fließigenschaften von zusatzmittelfreier Betone darstellen.

Van der Waals Wechselwirkungen wurden erstmals durch J. D. van der Waals²⁰¹ als Ursache für die Anziehung zwischen Atomen und unpolaren Molekülen identifiziert und später zur Beschreibung realer Gase verwendet²⁰², wofür er 1910 den Nobelpreis für Physik erhielt.

Nach aktuellem Verständnis lassen sich die *van der Waals Wechselwirkungen* in drei Kategorien systematisieren:

- a) *Keesom Wechselwirkungen* zwischen zwei permanenten Dipolen, z.B. zwischen asymmetrischen Molekülen wie Wasser,
- b) *Debye Wechselwirkungen* zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol, sprich einem polarisierbaren Molekül und
- c) *London Wechselwirkungen*²⁰³ zwischen zwei induzierten Dipolen (ursprünglich unpolare Atome oder Moleküle).

Im Hinblick auf Oberflächen-Wechselwirkungen werden vor allem die letztgenannten *London Wechselwirkungen* maßgebend. Der Ursprung der Wechselwirkungen zwischen unpolaren Atomen bzw. Molekülen kann durch die Fluktuation der Ladungsverteilung innerhalb der Elektronenwolke erklärt werden, Bild 30. Im zeitlichen Mittel ist die Ladungsverteilung in unpolaren Atomen bzw. Molekülen zwar symmetrisch, infolge der Bewegung der Elektronen entstehen jedoch zeitlich begrenzte Dipole. Diese kurzzeitigen Dipole beeinflussen wiederum die Elektronenwolke der angrenzenden Atome. Die Elektronenbewegungen synchronisieren sich, so dass zwischen beiden Dipolen schließlich eine Anziehung

²⁰¹ niederländischer Physiker J. D. van der Waals (1837-1923)

²⁰² vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.90

²⁰³ Im englischsprachigen Raum hat sich der Begriff *Dispersionskraft* (*Dispersion force*) durchgesetzt. Wobei man in der Physik unter dem Begriff Dispersion (lat. dispergere, ausbreiten bzw. zerstreuen) die Abhängigkeit einer Größe von der Wellenlänge versteht. Im Falle der Dispersionskraft ist die Permittivität von der Wellenlänge abhängig.

resultiert²⁰⁴. Die Ausprägung der anziehenden *van der Waals Wechselwirkung* wird wesentlich durch den Atom- bzw. Molekülaufbau bestimmt und steigt mit zunehmender Elektronenzahl, zunehmender Molekülgröße und zunehmender Teilchenoberfläche an.

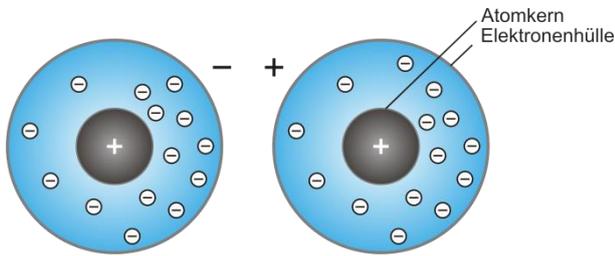


Bild 30: Anziehende *van der Waals Wechselwirkungen* zwischen zwei induzierten Dipolen

3.3.2 Berechnung der *van der Waals Wechselwirkungsenergie* zwischen Oberflächen kugelförmiger Partikel

✧ *Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen*

Die *van der Waals Wechselwirkungen* lassen sich quantenmechanisch durch die Beschreibung der fluktuierenden Dipolmomente der neutralen Atome ausdrücken. Die eigentliche Wechselwirkung ist jedoch elektrostatischer Natur²⁰⁵. Für die anziehende Wechselwirkung zwischen zwei identischen Atomen im Abstand r ergibt sich nach London^{206,207,208,209} Gl.3.13²¹⁰.

$$G_{vdw} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h_p \nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{c_{dis}}{r^6} \quad 3.13$$

Darin stehen α für die Polarisierbarkeit der Atome bzw. Moleküle²¹¹, h_p für das Planck'sche Wirkungsquantum²¹², ν für die Orbitalfrequenz der Elektronen und ϵ_0 für die Permittivität des Vakuums²¹³. Für die weiterführenden Betrachtungen ist es sinnvoll, die Polarisierbarkeit, die Orbitalfrequenz sowie die Konstanten zu einem materialspezifischen Parameter c_{dis} ²¹⁴ zusammenzufassen.

✧ *Microscopic Theory - Additivität der Interaktionen ohne Retardierung*

Für die Bestimmung der *Gesamt-Wechselwirkung* zwischen zwei Partikeln stellt sich zunächst die Frage, wie die einzelnen Atom-Atom-Interaktionen bei

der Vielzahl von Atomen bzw. Molekülen in der Partikeloberfläche zusammenwirken.

Die einfachste Annahme stellt die paarweise Addition (Integration) aller Interaktionen dar. Für diesen Fall ergibt sich nach Hamaker^{215,216} die *van der Waals Wechselwirkungsenergie* zwischen zwei Partikeln mit q Atomen je Volumeneinheit²¹⁷ entsprechend Gl.3.14.

$$G_{vdw} = -\int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{q^2 c_{dis}}{r^6} \quad 3.14$$

Worin dv_1 , dv_2 , V_1 und V_2 Volumenelemente sowie das Gesamtvolumen der beiden Partikel darstellen und r den Abstand zwischen dv_1 und dv_2 beschreibt. Setzt man die geometrischen Randbedingungen für zwei kugelförmige Partikel mit dem Radien a_1 und a_2 sowie einem Abstand h_v in diese Gleichung ein, so ergibt sich die *van der Waals Wechselwirkung* entsprechend Gl.3.15^{218,219,220}. Eine detaillierte Herleitung des Ausdrucks kann Anhang A.4.1 entnommen werden.

$$G_{vdw} = -\frac{\pi^2 q^2 c_{dis}}{6} \left(\frac{2a_1 a_2}{h_v^2 + 2(a_1 + a_2)h_v} + \frac{2a_1 a_2}{h_v^2 + 2(a_1 + a_2)h_v + 4a_1 a_2} + \ln \frac{h_v^2 + 2(a_1 + a_2)h_v}{h_v^2 + 2(a_1 + a_2)h_v + 4a_1 a_2} \right) \quad 3.15$$

Der Term $\pi^2 q^2 c_{dis}$ beschreibt die Materialeigenschaften und kann zur sogenannten *Hamaker-Konstante A* zusammengefasst werden, vgl. Abschnitt 3.3.3. Der rechte Term erfasst ausschließlich die geometrischen Randbedingungen. Die *van der Waals Wechselwirkungen* können nun einfach als das Produkt eines Materialparameters - der *Hamaker-Konstante A* - und eines Geometrieterms $H(h, a_1, a_2)$ beschrieben werden, Gl.3.16.

$$G_{vdw} = -A \cdot H(h, a_1, a_2) \quad 3.16$$

Betrachtet man die *van der Waals Wechselwirkung* zwischen zwei kugelförmigen Teilchen mit identischem Radius a , so kann der Geometrieterm $H(h, a)$ entsprechend Gl.3.17 vereinfacht werden^{221,222,223}.

²⁰⁴ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.84

²⁰⁵ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.85

²⁰⁶ London: Theorie und Systematik der Molekularkräfte *Z Phys* (1937)

²⁰⁷ London: Theory of molecular forces. *Trans Far Soc* (1937) S.13

²⁰⁸ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.85

²⁰⁹ vgl. Götzinger: Dispersive forces *Pow Tech* (2003) S.103

²¹⁰ Zu beachten ist der Faktor $4\pi\epsilon_0$ zwischen dem elektrostatischen CGS-System und dem SI-System.

²¹¹ $\alpha = P \cdot I' / m$ [As·m²/V]

²¹² $h_p = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Js

²¹³ $\epsilon_0 = I \cdot I' / (m \cdot I^2)$ [As/(Vm)]

²¹⁴ $c_{dis} = (3 \alpha^2 h_p \nu) / (4 (4 \pi \epsilon_0)^2)$ [m⁶]

²¹⁵ Hamaker: London-Van der Waals Attraction (1937)

²¹⁶ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.129

²¹⁷ $q \approx 3 \cdot 10^{28}$ m⁻³ bei einem Atomradius von ca. 0,2 nm

²¹⁸ Hamaker: London-Van der Waals Attraction (1937) S.1060

²¹⁹ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.41

²²⁰ vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.400

²²¹ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.41

²²² vgl. Yoshioka: Role of steric Hindrance *J Am Ceram Soc* (1997)

$$H(h, a) = \frac{1}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} - \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \quad 3.17$$

mit $s = (h_v + 2a)/a = (h_v/a) + 2$.

✧ Continuum Theory - Nicht-Additivität der Interaktionen

Die zunächst vorgestellte Theorie von Hamaker ist grundsätzlich in der Lage, die Essenz des Phänomens der *van der Waals Wechselwirkungen* zu erfassen. Die Annahme der paarweisen Addition der Wechselwirkungen stellt jedoch eine Vereinfachung dar. Tatsächlich wird die Interaktion zwischen zwei Atomen stets auch durch andere benachbarte Atome beeinflusst (Netzeffekt). So erreicht das Feld eines Atoms 1 ein Atom 2 sowohl auf direktem Wege als auch indirekt über einen auf ein Atom 3 induzierten Dipol. Eine strenge paarweise Addition führt daher zu Ungenauigkeiten in der Berechnung²²⁴. In Gasen ist dieser Fehler vernachlässigbar, in kondensierten Medien muss die *Nicht-Additivität* der *van der Waals Wechselwirkungen* jedoch Berücksichtigung finden.

Das Problem der Nicht-Additivität wird in der sogenannten *Continuum Theory* von *Lifshitz* vermieden, indem die atomare Struktur ignoriert wird und die Kräfte zwischen den Partikeln (die nun als kontinuierliches Medium behandelt werden) aus den makroskopisch messbaren dielektrischen Eigenschaften der Materialien bestimmt werden. Die dielektrischen Eigenschaften können durch die Permittivität ϵ beschrieben werden. Die Permittivität ϵ ist ein Maß für die Permeabilität eines Materials gegenüber elektrischen Feldern. Sie stellt eine frequenzabhängige Größe dar, d.h. die Durchlässigkeit eines Materials gegenüber einem elektrischen Feld ist von der Frequenz ν dieses Felds abhängig, vgl. Bild 31. Bei niedrigen Frequenzen können die molekularen Dipole dem äußeren elektrischen Wechselfeld nahezu unverzögert folgen. Mit zunehmender Frequenz bleibt jedoch die Orientierung der Ladungsträger des Dielektrikums in der Phase zeitlich hinter dem äußeren Feld zurück. So beträgt bspw. die relative Permittivität des Wassers bei niedrigen Frequenzen (100 kHz, die sog. statische Permittivität ϵ_0) ca. 80 und fällt in höheren Frequenzbereichen (500 THz) auf 1,8 ab. Weiterführende Erläuterungen zu den dielektrischen Eigenschaften können dem Anhang A.4.2 entnommen werden.

Die Permittivität ϵ ist über die Debye-Gleichung mit den mikroskopischen (molekularen) Größen

elektrische Polarisierbarkeit α und permanentes Dipolmoment μ verknüpft und stellt somit das Analogon zur Polarisierbarkeit α in der *Microscopic Theory* dar.

Die zuvor hergeleiteten Berechnungsansätze der *Microscopic Theory* hinsichtlich der geometrischen Randbedingungen behalten auch innerhalb der *Continuum Theory* weiterhin ihre Gültigkeit, lediglich die Berechnung der *Hamaker-Konstante A* muss entsprechend modifiziert werden²²⁵. Dabei ist neben der Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der betrachteten Partikel (vgl. Abschnitt 3.3.3 & 3.3.4) zusätzlich ein Einfluss der hohen Elektrolytkonzentration in der flüssigen Phase sowie der Einfluss des Partikelabstands h zu berücksichtigen²²⁶ (vgl. *Abschirmung* und *Retardierung* in Abschnitt 3.3.5).

3.3.3 Die Hamaker-Konstante

Die *Hamaker-Konstante A* ist sowohl von den dielektrischen Eigenschaften der wechselwirkenden Partikel 1 und 2 als auch von den Eigenschaften der zwischen den Partikeln vorhandenen Phase 3 abhängig. Basierend auf der *Lifshitz-Theorie* kann die nicht retardierte *Hamaker-Konstante A* zwischen beiden Partikeln entsprechend Gl.3.18^{227,228,229} abgeschätzt werden.

$$A = A_0 + A(\zeta) \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_{0,1} - \epsilon_{0,3}}{\epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,3}} \right) \left(\frac{\epsilon_{0,2} - \epsilon_{0,3}}{\epsilon_{0,2} + \epsilon_{0,3}} \right) + \frac{3h_p}{4\pi} \int_{\zeta_{ml}}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i\zeta) - \epsilon_3(i\zeta)}{\epsilon_1(i\zeta) + \epsilon_3(i\zeta)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(i\zeta) - \epsilon_3(i\zeta)}{\epsilon_2(i\zeta) + \epsilon_3(i\zeta)} \right) d\zeta \quad 3.18$$

Der erste Term A_0 (statischer Term) repräsentiert die Null-Frequenz-Energie und enthält die *Keesom- und Debye-Energieanteile*. Der zweite Term $A(\zeta)$ repräsentiert den frequenzabhängigen *London-Energieanteil*. Darin sind k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, $\epsilon_{0,1}$, $\epsilon_{0,2}$, $\epsilon_{0,3}$ die statischen relativen Permittivitäten der drei Phasen im niedrigen Frequenzbereich und $\epsilon(i\zeta)$ die relative Permittivität der entsprechenden Materialien bei der imaginären Frequenz ζ ^{230,231}. Die Permittivitätsfunktion im imaginären Frequenzbereich $\epsilon(i\zeta)$ lässt sich direkt aus der Permittivitätsfunktion $\epsilon(\nu)$ im realen Frequenzbereich bestimmen vgl. Bild 31. Weiterführende Erläuterungen können dem Anhang A.4.3 entnommen werden.

²²³ Dabei ist zu beachten, dass der Partikelabstand h , streng genommen nicht identisch mit dem Partikelabstand h zur Berechnung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* ist. Während h den Abstand zwischen den Sternschichten zweier Partikel beschreibt, steht h_v für den Abstand der Mittelpunkte der Oberflächenatome.

²²⁴ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.106&179

²²⁵ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.179f.

²²⁶ vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.401

²²⁷ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.11.8

²²⁸ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Gl.1.8

²²⁹ vgl. Ninham: Van der Waals Forces *Biophys* (1970) Gl.11

²³⁰ $\nu = \nu' + i\zeta$

²³¹ In der Literatur wird häufig mit der Kreisfrequenz gearbeitet $\omega = 2\pi\nu$ und $\zeta = 2\pi\zeta'$. Es gilt somit entsprechend $\omega = \omega' + i\zeta'$.

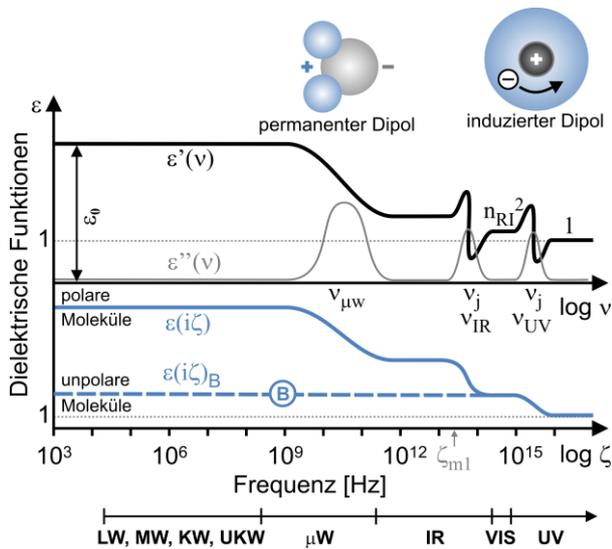


Bild 31: Schematische Darstellung der dielektrischen Funktionen $\varepsilon'(\nu)$, $\varepsilon''(\nu)$ und $\varepsilon(i\zeta)$ in Abhängigkeit der Frequenz ν bzw. ζ

Problematisch für die Anwendung des in Gl.3.18 dargestellten Berechnungsansatzes ist, dass die Permittivität von der Frequenz ν bzw. ζ des elektrischen Feldes abhängig ist. Als Eingangsparameter sind somit Werte der relativen Permittivität über das gesamte Frequenzspektrum notwendig. Im Hinblick auf typischerweise in zementbasierten Suspensionen enthaltenen Materialien sind über das gesamte Frequenzspektrum vollständige dielektrische Daten (mit Ausnahme des Wassers) jedoch nur spärlich verfügbar. Für eine Abschätzung der *Hamaker-Konstante* von Zement und Zusatzstoffen ist daher ein vereinfachter Berechnungsalgorithmus zwingend notwendig. Auch für eine ingenieurtechnische Anwendung wäre ein leichter handhabbarer Algorithmus sinnvoll. Parsegian²³², Ninham²³³, Hough²³⁴ und Israelachvili²³⁵ entwickelten die *Continuum Theory* weiter, was mit einer Reduzierung der notwendigen dielektrischen Eigenschaften auf wenige Frequenzbereiche sowie einer deutlichen Vereinfachung der Berechnungsansätze verbunden ist.

Für nichtleitende Materialien mit unpolaren Molekülen, kann man sich die Tatsache zu Nutze machen, dass (a) keine Orientierungspolarisation im Mikrowellenbereich stattfindet und (b) die IR-Anteile im Absorptionsspektrum für die Berechnung der *Hamaker-Konstante* vernachlässigbar sind^{236,237}. Im Wesentlichen ist demnach die elektromagnetische Absorption infolge der Induktion von Dipolen

(Elektronenpolarisation) im UV-Bereich relevant²³⁸, vgl. $\varepsilon'(i\zeta)_B$ (gestrichelt) in Bild 31. Der Mikrowellen- (μW) und der Infrarotbereich (IR) können somit unberücksichtigt bleiben. Zudem steht die relative Permittivität ε nichtmagnetischer Stoffe im sichtbaren Frequenzbereich in direkter Beziehung zum Quadrat des Brechungsindex n_{RI} , Gl.3.19, vgl. Anhang A.4.2.

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) = n_{RI}^2(\nu) \quad 3.19$$

Für die Beschreibung des Permittivitätsspektrums ist daher mit dem Brechungsindex n_{RI} lediglich ein Parameter zu bestimmen. Für unpolare, nichtmagnetische, nichtleitende Stoffe kann die *Hamaker-Konstante* somit entsprechend Gl.3.20 bestimmt werden^{239,240}. Ein detaillierte Herleitung kann dem Anhang A.4.4 entnommen werden.

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_{0,1} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,1} + \varepsilon_{0,3}} \right) \left(\frac{\varepsilon_{0,2} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,2} + \varepsilon_{0,3}} \right) + \frac{3h_P \nu_{UV}}{8\sqrt{2}} \cdot \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} [(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}]} \quad 3.20$$

Darin ist ν_{UV} die mittlere Absorptionsfrequenz im UV-Bereich, welche nach Israelachvili²⁴¹ stoffspezifisch als typische Absorptionsfrequenz mit ca. $3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden kann. Diese Gleichung lässt sich für den symmetrischen Fall der Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln gleicher Art 1 durch eine Phase 3 weiter vereinfachen, so dass die *Hamaker-Konstante* A schließlich entsprechend Gl.3.21 berechnet werden kann²⁴².

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_{0,1} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,1} + \varepsilon_{0,3}} \right)^2 + \frac{3h_P \nu_{UV}}{16\sqrt{2}} \frac{(n_{RI1}^2 - n_{RI3}^2)^2}{(n_{RI1}^2 + n_{RI3}^2)^{3/2}} \quad 3.21$$

◇ Sensitivitätsanalyse der Eingangsparameter

In Bild 32 ist der Einfluss des Refraktionsindex n_{RI1} (links) sowie der relativen Permittivität $\varepsilon_{0,1}$ (rechts) in Bereichen typischer Materialeigenschaften von Ausgangsstoffen für zementbasierte wässrige Suspensionen dargestellt.

²³² Parsegian: Application of Lifshitz Theory *Nature* (1969)

²³³ Ninham: Van der Waals Forces *Biophys* (1970)

²³⁴ Hough: Calculation of Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

²³⁵ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.180&184

²³⁶ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.166

²³⁷ Dies spiegelt sich auch in Gl.12.70 wieder. Durch die lineare Funktion der diskreten Frequenzschritte ζ_m werden die hohen UV-Frequenzbereiche im Summenterm höher gewichtet als die IR-Anteile.

²³⁸ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

²³⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.11.13

²⁴⁰ $\int dx / ((a^2+x^2)(b^2+x^2)) = \pi / (2ab(a+b))$

²⁴¹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.184 & Tab.11.2

²⁴² Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.11.14

Die Sensitivitätsanalyse der Eingangsparameter zeigt zunächst, dass der statische Term A_0 in Gl.3.20 bzw. 3.21 mit der relativen Permittivität der Feststoffe $\epsilon_{0,1}$, $\epsilon_{0,2}$ und des Wassers $\epsilon_{0,3}$ nur von untergeordneter Bedeutung ist. Der zweite Term zur Beschreibung des *London-Energieanteils* mit den Brechungsindizes n_{RI1} , n_{RI2} , n_{RI3} hingegen beeinflusst den Betrag der *Hamaker-Konstante* deutlich^{243,244,245}.

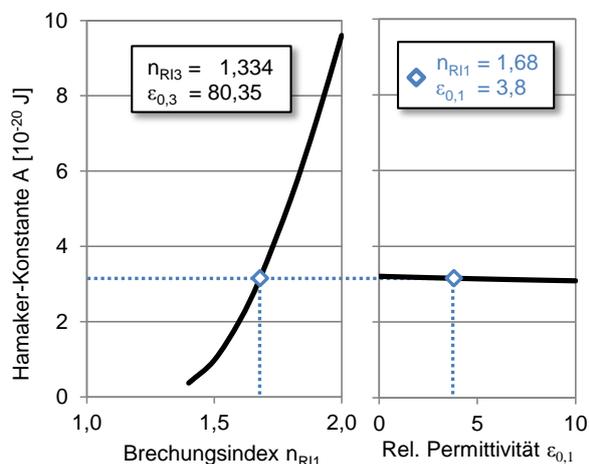


Bild 32: Einfluss des Brechungsindex n_{RI1} (links) und der rel. Permittivität $\epsilon_{0,1}$ (rechts) auf die Hamaker-Konstante A in wässrigen Suspensionen, $n_{RI3} = 1,334$, $\epsilon_{0,3} = 80,35$

Das Vorzeichen der *Hamaker-Konstante* und damit die Natur der Wechselwirkung (Anziehung bzw. Abstoßung) kann aus dem Verhältnis der Brechungsindizes n_{RI} der einzelnen Phasen abgeleitet werden. Entsprechend dem funktionalen Zusammenhang der Brechungsindizes in Gl.3.20 kann die *Hamaker-Konstante* bei Partikeln verschiedener Art sowohl positiv ($n_{RI1}, n_{RI2} <> n_{RI3}$) als auch negativ ($n_{RI1} > n_{RI3} > n_{RI2}$) sein. Bei Partikeln gleicher Art ist sie hingegen grundsätzlich positiv^{246,247}, vgl. Gl.3.21. Da die Feststoffpartikel in zementbasierten Suspensionen (Oxide, Silicate, Carbonate) im sichtbaren Frequenzbereich einen höheren Brechungsindex ($n_{RI1,2} \approx 1,5 \dots 2,0$) aufweisen als die flüssige Phase ($n_{RI3} = 1,334$), ist der letztgenannte Fall auch bei Zement-Zusatzstoff-Gemischen maßgebend. **Daraus resultiert, dass die *van der Waals Wechselwirkungen* zwischen den Partikeln in zementbasierten Suspensionen grundsätzlich anziehender Natur sind.**

Je ähnlicher sich der Brechungsindex des Wassers und der dispergierten Feststoffe werden, desto kleiner wird die *Hamaker-Konstante*, vgl. Gl.3.21. Aufgrund des im Vergleich zum Wasser höheren Brechungsindex der Zement- und Zusatzstoffpartikel kommt es daher in zementbasierten Suspensionen mit abnehmendem Brechungsindex der Feststoffphase n_{RI1} zu einer Verringerung der *van der Waals Anziehung* zwischen den Partikeln, vgl. Bild 32 links.

3.3.4 Die Hamaker-Konstante typischer Stoffe in zementbasierten Suspensionen

In Tabelle 14 sind relative Permittivitäten, Brechungsindizes (Spalte 2 & 3) sowie die daraus nach Gl.3.21 berechneten *Hamaker-Konstanten* für den Fall zweier identischer Stoffe in wässriger Suspension (Spalte 5) für typische in zementbasierten Suspensionen enthaltene Stoffe zusammengestellt. Diesen vereinfacht berechneten *Hamaker-Konstanten* sind Werte aus der Literatur gegenübergestellt, die aus genauen Berechnungen auf Basis der *Ljfsbitz-Theorie* entsprechend Gl.12.70 (Anhang A.4.3) hervorgehen (Spalte 4). Für die Berechnung nach der *Ljfsbitz-Theorie* wurden für das Wasser neben der Absorption im Mikrowellenbereich jeweils fünf Absorptionsfrequenzen im IR- und UV-Bereich ($j = 10$) nach Parsegian^{248,249} berücksichtigt und die *Hamaker-Konstante* mit ca. $m = 3000$ Frequenzschritten bestimmt.

Im Hinblick auf zementbasierte Suspensionen sind zunächst die *Hamaker-Konstanten* der Oxide, Silicate und auch Carbonate interessant, da diese die grundlegenden chemischen Verbindungen der Zement- und Zusatzstoffpartikel darstellen. So liegen die vereinfacht berechneten *Hamaker-Konstanten* im Bereich von $0,8 \cdot 10^{-20}$ J für amorphes SiO_2 und $6,1 \cdot 10^{-20}$ J für CaO . Diese Werte decken sich sehr gut mit den umfangreich nach der *Ljfsbitz-Theorie* berechneten *Hamaker-Konstanten*. Damit scheint Gl.3.21 auch geeignet, die bislang in der Literatur nur spärlich vorhandenen (und teilweise auch widersprüchlichen) *Hamaker-Konstanten* für Klinkerminerale, Zement und frühe Hydratphasen abzuschätzen.

Auf Basis der Brechungsindizes ergeben sich für die vier Klinkerminerale *Hamaker-Konstanten* von $2,6$ bis $9,1 \cdot 10^{-20}$ J. Dabei liegt die *Hamaker-Konstante* für Alit mit $3,8 \cdot 10^{-20}$ J in guter Übereinstimmung mit dem von Sakai^{250,251} berechneten Wert von $4,55 \cdot 10^{-20}$ J.

Der Zementklinker stellt schließlich ein Gemisch der verschiedenen Klinkerminerale dar. Die spektral-

²⁴³ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.185

²⁴⁴ vgl. Roth: Water Dielectric Data *J Col Int Sci* (1996) S.638

²⁴⁵ Dies trifft jedoch nur zu, solange die Feststoffpartikel (Phase 1) einen signifikant höheren Brechungsindex aufweisen, als das Wasser (Phase 3), was bei Zement- und Zusatzstoffpartikeln zutreffend ist. Mit abnehmender Differenz der Brechungsindizes zwischen den Phase 1 und 3 gewinnt der statische Anteil zunehmend an Bedeutung, vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.185&188f.

²⁴⁶ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.183&185

²⁴⁷ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.44f.

²⁴⁸ Parsegian in: van Olphen: Physical Chemistry (1975) & Parsegian: Spectroscopic Parameters *J Col Int Sci* (1981)

²⁴⁹ vgl. Tabelle 39, Spalte 1-3, Anhang A.4

²⁵⁰ Sakai: Dispersion mechanisms (1997)

²⁵¹ Hough: Calculation of Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

Tabelle 14: Relative Permittivität ϵ , Refraktionsindex im sichtbaren Frequenzbereich $n_{RI,vis}$ und Hamaker-Konstante A in wässriger Dispersion (nicht abgeschirmt und abgeschirmt infolge hoher Elektrolytkonzentration)

Material	Permittivität Brechungsindex		Hamaker-Konstante [10 ⁻²⁰ J]						Experimentell
	ϵ^a	$n_{RI,vis}$	Nicht abgeschirmt			Abgeschirmt			
			A			A_S			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			Lifshitz Parsegian ^c	Israelachvili Parsegian ^c vereinfacht	Lifshitz Roth ^d	Israelachvili Roth ^d vereinfacht	Israelachvili Roth ^d vereinfacht	Flatt Roth ^d vereinfacht	
Quelle	Literatur 255,256,268	Literatur 257,258,259, 260,261,262	Literatur 263,264,265,266	Gl.3.21, $n_{RI3,vis}$	Literatur 267,268,269	Gl.3.21 $n_{RI3,eff}$	Gl.3.21 $n_{RI3,eff}$, $A_0=0$	Gl.3.24	Literatur 270,271,272
Wasser (H ₂ O)	80,35	1,334	3,7	-	-	-	-	-	
Polymethacrylat	3,1	1,48	1,05	0,8	-	0,5	-	-	
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	9,3	1,76	4,2	4,4	-	3,4	-	-	
Calciumoxid (CaO)	2,0	1,84	-	6,1	-	4,9	-	-	
CalciumSilikat(CaSiO ₃)	-	1,64	-	2,6 ^b	-	1,8 ^b	-	-	
Glimmer (Muskovit)	5,4	1,58	2,0	1,8	1,3	1,2	-	-	2,2
Silika amorph (SiO ₂)	≈2	1,47	0,85	0,8	0,5	0,5	-	-	
Glas (SiO ₂ ,Na ₂ O,CaO)	4	1,52	-	1,1	-	0,7	0,5	0,8	0,53
Quarz (SiO ₂)	≈2	1,55	1,69	1,5	1,0	1,0	0,7	1,0	
Hüttensand	-	1,63	-	2,5 ^b	-	1,7 ^b	1,5	1,2	0,78 - 1,04
Flugasche	3,3	1,55	-	1,5	-	0,9	0,7	0,6	
Calcit (CaCO ₃)	3,3	≈1,6	2,23	2,0	1,4	1,4 ^g	1,1	1,0	1,03
Gips (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	≈2	≈1,6	-	2,1	-	1,4	-	-	
C ₃ S Alit (Ca ₃ SiO ₅)	-	1,72	4,55	3,8 ^b	-	2,9 ^b	-	-	
C ₂ S Belit (Ca ₂ SiO ₄)	-	1,64	-	2,6 ^b	-	1,8 ^b	-	-	
C ₃ A (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	-	1,71	-	3,7 ^b	-	2,8 ^b	-	-	
C ₄ AF (Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀)	-	1,98	-	9,2 ^b	-	7,7 ^b	-	-	
Portland-Zement	3,8	1,68	-	3,2	1,8	2,3	2,1	1,6	1,72 - 2,89
Ettringit	-	1,49	-	0,8 ^b	-	0,5 ^b	0,2	0,2	
C-S-H	-	-	0,61	-	0,49	-	-	0,4	

^a...bei 20°C und 100kHz; ^b...mit $\epsilon = 2,0$; ^c...Permittivitätsfunktion $\epsilon(i\zeta)$ Wasser nach Parsegian^{273,274}; ^d...Permittivitätsfunktion $\epsilon(i\zeta)$ Wasser im UV-Bereich nach Roth^{275,276}

en Eigenschaften des Zementklinkers ergeben sich in etwa aus dem massebezogenen Mittel der Eigenschaften der Einzelkomponenten ($n_{RI} \approx 1,7$)^{252,253,254}, was in guter Näherung mit dem gemessenen Brechungsindex von 1,68 entsprechend Tabelle 14 übereinstimmt. Für die Hamaker-Konstante des Portlandzements ergibt sich somit auf Basis des vereinfachten Berechnungsansatzes entsprechend Gl.3.21 ein Wert von $3,2 \cdot 10^{-20}$ J.

Nach Flatt²⁷⁷ beträgt die Hamaker-Konstante für Portlandzement hingegen $1,8 \cdot 10^{-20}$ J. Zur Bestimmung nutzte Flatt eine Dichte-Hamaker-Konstante-Funktion. Die Ursache für den deutlich geringeren Betrag ist in erster Linie die Tatsache, dass Flatt zur Erstellung dieser Funktion Hamaker-Konstanten nach Bergström²⁷⁸ herangezogen hat, welche mit Hilfe der Ljfsbütz-Theorie auf Basis einer modifizierten Permittivitätsfunktion $\epsilon(i\zeta)$ des Wassers berechnet wurden. Diese modifizierte Permittivitätsfunktion nach Roth^{279,280} beschreibt die realen Materialeigenschaften des Wassers im UV-Frequenzbereich genauer als die älteren Berechnungen zugrunde liegende Funktion nach Parsegian^{281,282}. Eine detaillierte Diskussion hierzu wird in Anhang A.4.5 geführt. Wichtig ist an dieser Stelle lediglich die Tatsache, dass die Berechnung der Hamaker-Konstante mit der modifizierten Permittivitätsfunktion nach Roth bis zu 40% niedrigere Werte zur Folge hat, vgl. Tabelle 14, Spalte 4 & 6. Somit erklärt sich schließlich auch die vergleichswei-

²⁵² $n_{RI,CEM} \approx 0,65 \cdot 1,72 + 0,11 \cdot 1,64 + 0,07 \cdot 1,71 + 0,05 \cdot 1,98 + 0,05 \cdot 1,6 + 0,02 \cdot 1,84 + 0,05 \cdot 1,5 \approx 1,7$

²⁵³ vgl. Cyr: PSD of fine powders *Mat Struct* (2001) Tab.2

²⁵⁴ vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.403

²⁵⁵ Hough: Calculation of Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Tab.3

²⁵⁶ Holdefer: Relative Dielektrizitätskonstante (1999)

²⁵⁷ Hough: Calculation of Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Tab.3

²⁵⁸ Malvern, Refractive index guide (1997)

²⁵⁹ Cyr: PSD of fine powders *Mat Struct* (2001) Tab.2

²⁶⁰ Ferraris: NIST Certification of SRM 114q S.4 (als Massenmittel)

²⁶¹ Jewell: Optical Properties of Coal Combustion Byproducts (2009)

²⁶² www.mindat.org/min-1414.html, Ettringite

²⁶³ Hough: Calculation of Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

²⁶⁴ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.41ff.

²⁶⁵ Bernhardt: Granulometrie (1990) Tab.4.1

²⁶⁶ Sakai: Dispersion mechanisms (1997)

²⁶⁷ Roth: Water Dielectric Data *J Col Int Sci* (1996) S.638

²⁶⁸ Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997)

²⁶⁹ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.403

²⁷⁰ Israelachvili: Surface Forces (2000) Tab.11.3&S.197

²⁷¹ Glotzbach: Using AFM to evaluate SP (2012) S.105

²⁷² Lomboy: Hamaker constants of cement. materials *Cem Con Res* (2011)

²⁷³ Parsegian In: Van Olphen: Physical Chemistry (1975) & Parsegian: Spectroscopic Parameters *J Col Int Sci* (1981)

²⁷⁴ vgl. Tabelle 39, Spalte 1-3, Anhang A.4

²⁷⁵ Roth: Water Dielectric Data *J Col Int Sci* (1996)

²⁷⁶ vgl. Tabelle 39, Spalte 4-6, Anhang A.4

²⁷⁷ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Fig.1 unscreened

²⁷⁸ Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997)

²⁷⁹ Roth: Water Dielectric Data *J Col Int Sci* (1996)

²⁸⁰ vgl. Tabelle 39, Spalte 4-6, Anhang A.4

²⁸¹ Parsegian: Spectroscopic Parameters *J Col Int Sci* (1981)

²⁸² vgl. Tabelle 39, Spalte 1-3, Anhang A.4

se geringe *Hamaker-Konstante*, die Flatt für Zement angibt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine abschließende Bewertung der physikalischen Korrektheit der verschiedenen Permittivitätsfunktionen $\varepsilon(i\zeta)$ nach Parsagian bzw. Roth und deren Auswirkungen auf die *Hamaker-Konstante* nicht möglich. Für die weiteren Betrachtungen sollen die *Hamaker-Konstanten* in Anlehnung an die aktuelleren Arbeiten von Flatt²⁷⁷, Bergström²⁷⁸ und Roth²⁷⁹ verwendet werden.

Um den vereinfachten Berechnungsansatz entsprechend Gl.3.21 weiterhin nutzen zu können, wurde zur Berücksichtigung der *modifizierten* Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ nach Roth ein *modifizierter effektiver* Brechungsindex für Wasser mit $n_{R13,eff} = 1,386$ bestimmt, vgl. Anhang A.4.5. Die mit Hilfe des vereinfachten Berechnungsansatzes unter Verwendung dieses *modifizierten effektiven* Brechungsindexes berechneten *Hamaker-Konstanten* stimmen wiederum gut mit den nach der umfänglichen Lifshitz-Theorie auf Basis der *modifizierten* Permittivitätsfunktion nach Roth berechneten Werten überein, vgl. Tabelle 14, Spalte 6 & 7.

Beim Vergleich mit experimentell bestimmten *Hamaker-Konstanten* zeigt sich ein diffuses Bild. Während die niedrigeren *Hamaker-Konstanten* bei Berücksichtigung der *modifizierten* Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ nach Roth im Widerspruch zur experimentell bestimmten *Hamaker-Konstante* von Israelachvili²⁸³ an Glimmer stehen, weisen sie eine gute Übereinstimmung mit den von Lomboy²⁸⁴ an Zement und Calciumcarbonat sowie von Glotzbach²⁸⁵ an Glaskugeln (10 μm) bestimmten *Hamaker-Konstanten* auf, vgl. Tabelle 14 Spalte 10.

3.3.5 Abschirmung und Retardierungseffekte

◇ Einfluss der Elektrolytkonzentration - Abschirmung

Für die Berechnung der *Hamaker-Konstante* in zementbasierten Suspensionen ist zusätzlich zur chemischen Natur der Partikel die Elektrolytkonzentration der flüssigen Phase zu berücksichtigen, da diese die Polarisierung der permanenten Wasser-Dipole, welche im statischen Term A_0 beschrieben wird, beeinflusst.

In elektrolythaltigen wässrigen Suspensionen kommt es um die Partikel zur Ausbildung einer Ionenwolke. Bei ausreichend hoher Elektrolytkonzentration führt diese infolge der Wechselwirkung mit den Ionen zur vollständigen *Abschirmung* niedrigfrequenter elektrischer Felder^{286,287,288}. Dies ist insbe-

sondere im Hinblick auf zementbasierte Suspensionen von Interesse, da die Porenlösung des Bindemittels hohe Gehalte an *Calcium-, Natrium-, Kalium-, Chlorid-, Sulfat- und Hydroxyd-Ionen* aufweist. Die Ausdehnung der Ionenwolke kann mit Hilfe der sogenannten Debye-Länge quantifiziert werden und beträgt in zementbasierten Suspensionen nur wenige nm, vgl. Gl.3.8 und Bild 27. Da der statische Term somit bis auf wenige nm um die Partikel abgeschirmt wird, hat er bei darüber hinausgehenden Partikelabständen keine Wirkung. **Der statische Term A_0 kann demzufolge aufgrund der Abschirmung für die Entwicklung der *Hamaker-Konstante* über den Partikelabstand entfallen**^{299,289,290,291,292}. Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme ist es somit möglich, die *abgeschirmte Hamaker-Konstante* A_S allein über den Brechungsindex der Feststoffe n_{R1} bzw. n_{R2} und des Wassers n_{R3} sinnvoll abzuschätzen, vgl. Tabelle 14, Spalte 8.

◇ Einfluss des Partikelabstands - Retardierung

Neben der Abhängigkeit von den dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes und der Elektrolytkonzentration in der wässrigen Phase hängt die *Hamaker-Konstante* zusätzlich vom Partikelabstand h_v ab. Dieses Phänomen wird auch als *Retardierungseffekt* (*Retardation Effect*) bezeichnet. Mit zunehmendem Abstand h_v kommt es zu einer Reduzierung der *Hamaker-Konstante* A_R ²⁹³. Diese Abhängigkeit resultiert aus der Tatsache, dass die Synchronisation der fluktuierenden Dipole in der Partikelmatrix (elektronische Polarisation) über elektromagnetische Wellen mit einer endlichen Geschwindigkeit (der Lichtgeschwindigkeit) erfolgt. So kommt es mit zunehmendem Abstand zu Phasenverschiebungen der Dipole, was wiederum eine Verringerung der Anziehungskraft zur Folge hat^{294,295,296,297,298}.

Die Phasenverschiebung verringert sich mit abnehmender Frequenz, so dass z.B. die Polarisierung permanenter Wasser-Dipole (Orientierungspolarisation) bei niedrigen Frequenzen unbeeinflusst bleibt. Somit unterliegt der sogenannte statische Term in den Gleichungen 3.18, 3.20, 3.21 sowie 12.70

²⁸³ Israelachvili: Surface Forces (2000) Tab.11.3&S.197

²⁸⁴ Lomboy: Hamaker constants of cement. materials *Cem Con Res* (2011)

²⁸⁵ Glotzbach: Using AFM to evaluate SP (2012) S.105

²⁸⁶ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.146

²⁸⁷ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.199

²⁸⁸ Bei niedrigen Frequenzen verursacht das fluktuierende elektrische Feld eine Bewegung der Ionen wodurch ein Strom generiert wird. Die Stromstärke ist proportional zur zeitabhängigen Verschiebung der Ionen und sinkt somit mit zunehmender Frequenz ab.

²⁸⁹ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.146ff.

²⁹⁰ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.199

²⁹¹ Mit abnehmenden Partikelabständen (innerhalb der Ionenwolke) reduziert sich die Abschirmung schließlich.

²⁹² Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wurde zudem bereits festgestellt, dass der statische Term in typischen zementbasierten Suspensionen ohnehin nur einen sehr geringen Anteil zur *Hamaker-Konstante* beiträgt.

²⁹³ vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.403

²⁹⁴ vgl. Ninham: Van der Waals Forces *Biophys* (1970) S.657ff.

²⁹⁵ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.129

²⁹⁶ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.106

²⁹⁷ vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.401

²⁹⁸ vgl. Götzinger: Dispersive forces *Pow Tech* (2003) S.103

($m = 0$) keinem *Retardierungseffekt*^{299,300}. Die *Retardierungsfunktion* $f_R(h_v)$ der nicht-statischen höherfrequenten Anteile der *Hamaker-Konstante* ($m > 0$) kann nach Flatt³⁰¹ für typischerweise in zementbasierten Suspensionen verwendete Feststoffe mit kugelförmiger Partikelform entsprechend Gl.3.22 bestimmt werden³⁰².

$$f_R(h_v) = A_R / A$$

$$= (m_1 h_v^2 + m_2 h_v + m_3) \cdot e^{(-m_4 h_v)} + m_5 \cdot e^{(-m_6 h_v)}$$

3.22

Wobei A die *nicht-retardierte Hamaker-Konstante* direkt an der Oberfläche und A_R die *retardierte Hamaker-Konstante* bei einem Partikelabstand h_v [nm] bezeichnet. Die Faktoren m bestimmen sich zu $m_1 = 0,00017$, $m_2 = -0,01163$, $m_3 = 0,92551$, $m_4 = 0,03237$, $m_5 = 0,08743$ und $m_6 = 0,00270$. Die Herleitung dieser Gleichung basiert auf einem Algorithmus zur Beschreibung der *Hamaker-Konstante* inklusive *Retardierungseffekten* für kugelförmige Partikel nach Pailthorpe & Russel³⁰³. Flatt benutzte für die Herleitung der Gleichung die dielektrischen Eigenschaften von amorphen Siliciumdioxid, Quarz, Glimmer, Magnesiumaluminiumspinell, Magnesiumoxid, Calcit und α -Aluminiumoxid. In Bild 33 in der Abfall der *Hamaker-Konstante* A_R mit zunehmenden Partikelabstand in zementbasierten Suspensionen entsprechend Gl.3.22 graphisch dargestellt.

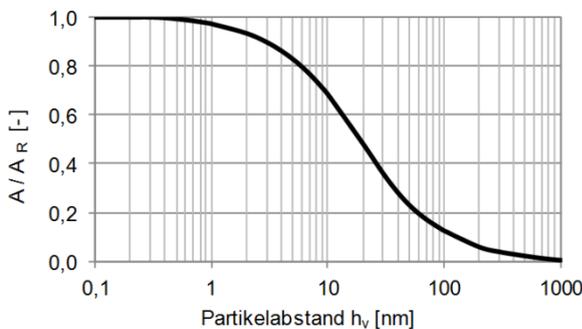


Bild 33: Einfluss des Partikelabstands h auf die Hamaker-Konstante A_R in zementbasierten Suspensionen nach Flatt³⁰⁴

Die *Abschirmung* der statischen Anteile und die *Retardierung* der höherfrequenten Anteile führen bei kugelförmigen Partikeln ab Partikelabständen größer 5 nm zu einer signifikanten Verringerung der *Hamaker-Konstante* und damit der *van der Waals Wechselwirkungsenergie* und müssen somit Berücksichtigung finden^{305,306}.

ker-Konstante und damit der *van der Waals Wechselwirkungsenergie* und müssen somit Berücksichtigung finden^{305,306}.

3.3.6 Vereinfachter Ansatz zur Bestimmung der Hamaker-Konstante nach Flatt

Die zuvor bereits erwähnte Dichte-*Hamaker-Konstante-Funktion* nach Flatt³⁰⁷ stellt einen weiteren vereinfachten Berechnungsansatz zur Bestimmung der *Hamaker-Konstante* dar. Flatt stellte fest, dass die *Hamaker-Konstante* A wesentlicher Grundelemente des Zementklinkers mit dem Quadrat der Dichtedifferenz dieser Stoffe mit Wasser $(\rho_1 - \rho_3)^2$ entsprechend Gl.3.23 und 3.24 korreliert³⁰⁸.

Nicht abgeschirmt:

$$A = 0,3802 \cdot (\rho_1 - \rho_3)^2 \cdot 10^{-20}$$

3.23

Abgeschirmt:

$$A_s = 0,3413 \cdot (\rho_1 - \rho_3)^2 \cdot 10^{-20}$$

3.24

Dieser rein empirisch gefundenen Beziehung liegen wiederum die *Hamaker-Konstanten* von amorphen Siliciumdioxid, Quarz, Glimmer, Magnesiumaluminiumspinell, Magnesiumoxid, Calcit und α -Aluminiumoxid zugrunde. Obwohl Flatt keine direkte physikalische Bedeutung in diesen Zusammenhang interpretiert, kann er seiner Meinung nach zur Bestimmung der *Hamaker-Konstanten* verschiedener Zemente und CSH-Phasen benutzt werden. Dieser Ansatz ist somit insbesondere auch im Hinblick auf eine ingenieurmäßige Abschätzung der *Hamaker-Konstante* A geeignet, da als Eingangsparameter ausschließlich die Dichte ρ_1 des entsprechenden Feststoffs zu bestimmen ist.

3.3.7 Wichtige Parameter für die ingenieurmäßige Betrachtung der van der Waals Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen

Unter Berücksichtigung der *Abschirmung* der *Hamaker-Konstante* und der *Retardierung* mit zunehmendem Partikelabstand h_v lässt sich die *van der Waals Wechselwirkungsenergie* G_{vdw} in Anlehnung an Gl.3.16f. wie folgt beschreiben.

$$G_{vdw} = -A_s \cdot f_R(h_v) \cdot H(h, a)$$

3.25

Für die Berechnung der *van der Waals Wechselwirkungsenergie* G_{vdw} werden demnach drei Komponenten benötigt:

²⁹⁹ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.401
³⁰⁰ Wie jedoch zuvor bereits diskutiert, wird der statische Term infolge der hohen Elektrolytkonzentration der wässrigen Phase abgeschirmt und ist daher im Falle zementbasierter Suspensionen vernachlässigbar.
³⁰¹ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Gl.12
³⁰² Flatt benutzte für die Herleitung der Gleichung die dielektrischen Eigenschaften von amorphen Siliciumdioxid, Quarz, Glimmer, Magnesiumaluminiumspinell, Magnesiumoxid, Calcit und α -Aluminiumoxid.
³⁰³ Pailthorpe: Retarded vdw interaction. *J Col Int Sci* 89(1982) S.563-566
³⁰⁴ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Fig.3

³⁰⁵ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.158
³⁰⁶ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.106f.&196ff.
³⁰⁷ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004)
³⁰⁸ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Eq.11&Fig.1

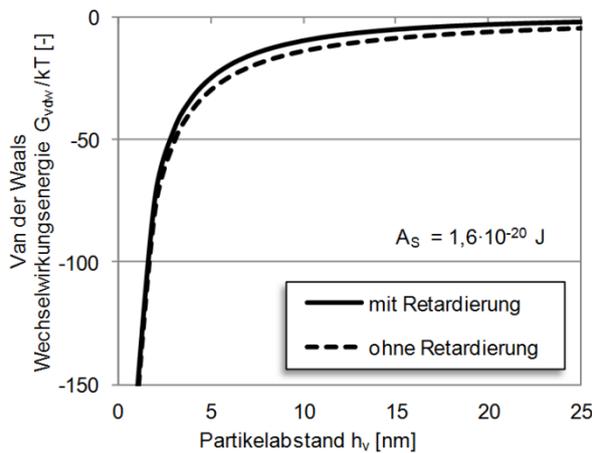


Bild 34: Van der Waals Wechselwirkungen zwischen zwei Zementpartikeln ($a = 0,5 \mu\text{m}$, $A_S = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$) mit bzw. ohne Berücksichtigung von Retardierungseffekten

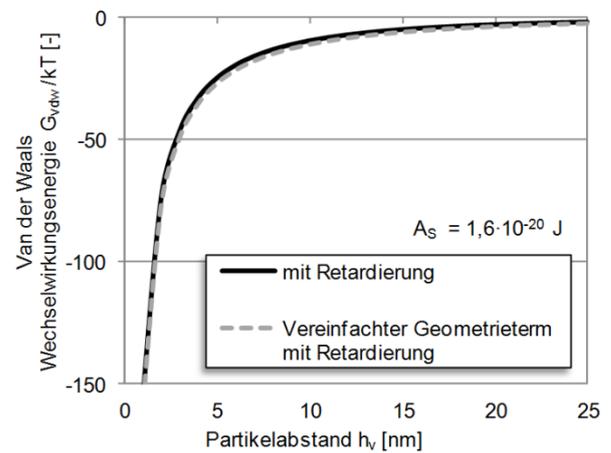


Bild 35: Van der Waals Wechselwirkungen zwischen zwei Zementpartikeln ($a = 0,5 \mu\text{m}$, $A_S = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$) bei Verwendung des genauen bzw. vereinfachten Geometrieterns H

- a) Die *nicht-retardierte, abgeschirmte Hamaker-Konstante* $A_S(h_v=0)$ zur Berücksichtigung der Materialeigenschaften sowie der Elektrolytkonzentration,
- b) die Retardierungsfunktion $f_R(h_v)$ zur Berücksichtigung des Einflusses des Partikelabstands h_v auf die *Hamaker-Konstante* A_R infolge von Phasenverschiebungen und
- c) eine Funktion $H(a, h_v)$ zur Berücksichtigung der geometrischen Randbedingungen wie den Partikelradius a sowie den Partikelabstand h_v .

✧ *Hamaker-Konstante*

Für die *nicht-retardierte, abgeschirmte Hamaker-Konstante* A_S wurden in den Abschnitten 3.3.3 und 3.3.6 zwei einfache, für die ingenieurmäßige Betrachtung geeignete Berechnungsansätze dargestellt. Als experimentell zu bestimmende Eingangsparameter werden bei Verwendung von Gl.3.21 (mit $n_{RI,eff} = 1,386$ und $A_0 = 0$) lediglich der Brechungsindex n_{RI} des Feststoffs bzw. alternativ für Gl.3.23 die Rohdichte ρ_1 benötigt.

Liegen keine Erkenntnisse zu den spektralen Eigenschaften der zu betrachtenden Stoffe vor, können entsprechende Eigenschaftskennwerte für den Brechungsindex und die *Hamaker-Konstante* von Zement und Zusatzstoffen aus Tabelle 14, Spalte 3, 8 & 9 entnommen werden. Für typischerweise in zementbasierten Suspensionen enthaltene Stoffe stellt eine *Hamaker-Konstante* von $0,4 \dots 2,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ eine sinnvolle Größenordnung im Hinblick auf die Berechnung der *van der Waals Wechselwirkungen* dar³⁰⁹.

✧ *Retardierungseffekte*

Inwiefern *Retardierungseffekte* $f_R(h_v)$ entsprechend Gl.3.22 zu berücksichtigen sind, hängt im Wesent-

lichen davon ab, ob verflüssigende Zusatzmittel in der Suspension vorhanden sind.

Im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen ist die *maximale van der Waals Anziehung* maßgebend. Da die *van der Waals Wechselwirkungsenergie* monoton mit abnehmendem Partikelabstand wächst, liegt die maximale Anziehung bei zementbasierten Suspensionen **ohne verflüssigende Zusatzmittel** unmittelbar vor dem Kontakt der Partikeloberflächen vor. *Retardierungseffekte* können somit unberücksichtigt bleiben.

Bei Verwendung **verflüssigender Zusatzmittel** kann sich das Maximum um die Reichweite δ der adsorbierten Fließmittelpolymere von der Partikeloberfläche weg verschieben, vgl. Abschnitt 3.4.9. Bei Verwendung von Fließmitteln sollten *Retardierungseffekte* daher bei einer Polymerschichtdicke δ von mehr als $2,5 \text{ nm}$ ($h_v = 2\delta = 5 \text{ nm}$) berücksichtigt werden, vgl. Russel³¹⁰ sowie Bild 33 und Bild 34.

✧ *Geometrische Randbedingungen*

Für den Fall zweier kugelförmiger Partikel verschiedener bzw. gleicher Größe können die geometrischen Randbedingungen entsprechend Gl.3.15 (rechter Term) & Gl.3.17 genau beschrieben werden.

Richtet sich der Fokus auf die Bewertung der rheologischen Eigenschaften kann jedoch eine Vereinfachung vorgenommen werden. Wie bereits erläutert, ist im Hinblick auf die Rheologie die *maximale van der Waals Anziehung* maßgebend, welche unmittelbar vor Kontakt der Oberflächen bzw. der adsorbierten Fließmittelpolymerschichten auftritt. Da die Krümmung der Partikel bei diesen sehr kleinen Partikelabständen ($h_v/a \ll 1$) weitestgehend vernachlässigt werden kann, können die geometrischen

³⁰⁹ Bei Verwendung der Permittivitätsfunktion nach Roth zur Berechnung der Hamaker-Konstante, vgl. Tabelle 14 und folgende Seiten.

³¹⁰ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.158

Randbedingungen vereinfacht entsprechend Gl.3.26 formuliert werden^{311,312,313}.

$$H(h, a) \cong \frac{\bar{a}}{12h_v} \quad 3.26$$

Wobei $\bar{a} = (2a_1a_2)/(a_1+a_2)$ den harmonischen Mittelwert der Partikelradien darstellt. Diese Vereinfachung ist bei einem relativen Fehler von weniger als 30 % für typische in zementbasierten Suspensionen vorhandenen Partikelgrößen im Bereich von $a = 0,2 - 5 \mu\text{m}$ bis zu einem Partikelabstand von $h_v = 30 \text{ nm}$ gültig³¹⁴, vgl. Bild 35. Sie ist damit auch für zementbasierte Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln anwendbar, da Partikelabstände dieser Größenordnung die Obergrenze für sterische Wechselwirkungen infolge adsorbierter Fließmittelpolymere auf der Partikeloberfläche darstellt.

Der typische Partikelradius a kann aus der mittels Lasergranulometrie bestimmten anzahlbezogenen Korngrößenverteilung abgeleitet werden. Alternativ kann auch der Kontaktradius a^* herangezogen werden, vgl. Abschnitt 3.5.2.

✧ Vereinfachte Berechnung der van der Waals Wechselwirkungsenergie

Bei sehr geringen Partikelabständen $h_v/a \ll 1$ vereinfacht sich der Ansatz zur Berechnung der van der Waals Wechselwirkungen somit zu:

$$G_{vdw} = -A_S \cdot f_R(h_v) \cdot \frac{\bar{a}}{12h_v} \quad 3.27$$

Wobei die Retardierungsfunktion $f_R(h_v)$ zur Berücksichtigung des Einflusses des Partikelabstands h_v auf die Hamaker-Konstante erst bei einem Partikelabstand von mehr als 5 nm Berücksichtigung finden muss.

3.3.8 Von der Wechselwirkungsenergie zur Kraft

Die zwischen zwei Partikeln wirkende Kraft F_{vdw} ergibt sich durch die Ableitung der van der Waals Wechselwirkungsenergie G_{vdw} über den Partikelabstand h_v entsprechend Gl.3.28.

$$\begin{aligned} F_{vdw} &= -\frac{dG_{vdw}}{dh_v} \\ &= A_S \left(f_R(h_v) \frac{dH(h_v, a)}{dh_v} + H(h_v, a) \frac{df_R(h_v)}{dh_v} \right) \end{aligned} \quad 3.28$$

Für kugelförmige Partikel kann der zweite Term Flatt³¹⁵ zufolge vernachlässigt werden. Somit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$F_{vdw} \cong A_S \cdot f_R(h_v) \frac{dH(h_v, a)}{dh_v} \quad 3.29$$

Setzt man sehr kleine Partikelabstände voraus, so ergibt sich die partielle Ableitung des Terms zur Beschreibung der geometrischen Randbedingungen entsprechend Gl.3.26³¹⁶:

$$\frac{dH(h_v, a)}{dh_v} \cong -\frac{\bar{a}}{12h_v^2} \quad 3.30$$

Die Kraft infolge van der Waals Wechselwirkungen zwischen zwei Partikeln kann nun für sehr kleine Partikelabstände ($h_v/a \ll 1$) gemäß Gl.3.31 beschrieben werden.

$$F_{vdw} \cong -A_S \cdot f_R(h_v) \cdot \frac{\bar{a}}{12h_v^2} \quad 3.31$$

³¹¹ Hamaker: London-Van der Waals Attraction (1937) Gl.14a&S.1061f

³¹² vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Gl.15 & S.403ff.

³¹³ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.41

³¹⁴ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Gl.15, Fig.4&5, S.403ff. Die Fehlerbetrachtung wurde für die Ableitung $\partial H/\partial h = a/12h^2$ durchgeführt.

³¹⁵ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.403

³¹⁶ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) Gl.15

3.4 Sterische Wechselwirkungen infolge adsorbierter Polymere

3.4.1 Polymere in kolloidalen Suspensionen

Polymere in kolloidalen Suspensionen können grundsätzlich entweder adsorbiert auf den Oberflächen der Partikel oder in Lösung vorliegen. Durch die Gegenwart der Polymere kann der Grad der Dispergierung der Partikel auf vielfältige Weise beeinflusst werden. So kann bei ausreichender Adsorption der Polymere in einem guten Lösungsmittel¹ von einer *sterischen Stabilisierung* der Suspension ausgegangen werden, vgl. Bild 36. Bei kolloidalen Dispersionen wird von stabilen Systemen gesprochen, wenn die Partikel dispergiert vorliegen, d.h. im Umkehrschluss nicht koaguliert sind. Bei hoch konzentrierten Suspensionen wie Zementleimen geht dies makroskopisch mit einer Verflüssigung einher, so dass im baupraktischen Sinne der Begriff Stabilisierung mit Verflüssigung gleichgesetzt werden kann.

Kommt es zu einer Überlappung der adsorbierten Polymerschichten zweier Partikel werden Moleküle des Lösungsmittels verdrängt, was eine Erhöhung der Polymerdichte in diesen Bereichen zur Folge hat. Durch die erhöhte Dichte der Polymere wird das chemische Potential der Lösungsmittelmoleküle im Überlappungsbereich größer als in der Suspension. Diese Potentialdifferenz ist schließlich ursächlich für einen osmotischen Druck der zu einer **Abstoßung** der kolloidalen Partikel führt.

Neben der stabilisierenden Wirkung durch adsorbierte Polymere kann bei ausreichend hohen Konzentrationen an nicht adsorbierten Polymeren in der Lösung ebenfalls eine Stabilisierung infolge sog. *Verarmungseffekte* erfolgen, vgl. Bild 36 *Verarmungsstabilisierung* und *kombinierte Stabilisierung*. Prinzipiell ist es zudem möglich, dass es gerade durch die Anwesenheit von Polymeren, adsorbiert oder in Lösung, zu einer Destabilisierung der Suspension in Form von *Flokkung* oder *Verbrückung* der Makromoleküle kommt², Bild 36.

3.4.2 Fließmittel in zementbasierten Suspensionen

In zementbasierten Suspensionen werden Polymere, die mit dem Ziel der Verflüssigung oder der Reduzierung des *w/z*-Werts eingesetzt werden, den Zusatzmittelgruppen der Fließmittel und Verflüssiger zugeordnet. Dabei kommen im Wesentlichen Polykondensate, Polycarboxylate (PC) sowie sog. Small Molecules zum Einsatz. Im Folgenden fokussiert sich die Betrachtung auf polycarboxylatbasierte Fließmittel, da diese aktuell für die Herstellung fließ-

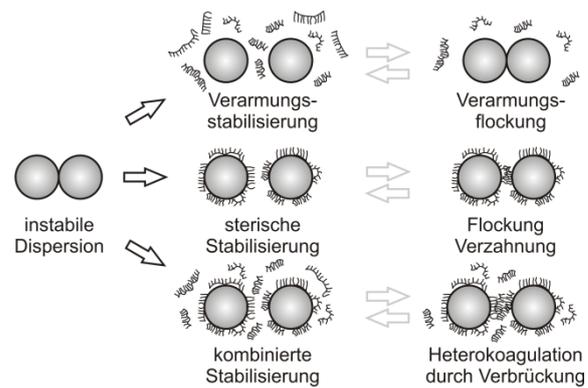


Bild 36: Stabilisierung und Destabilisierung kolloidaler Dispersionen durch Makromoleküle nach Napper³

fähiger Betone wie SVB überwiegend Verwendung finden.

Die Verflüssigungswirkung polycarboxylatbasierter Fließmittel in einer Suspension aus Wasser und Zement beruht neben einer Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung im Wesentlichen auf sterischen Effekten⁴. Bei Zugabe eines PC-Fließmittels in eine zementbasierte Suspension werden jedoch nicht alle Fließmittelmoleküle an der Zementkornoberfläche adsorbiert, so dass ein Teil in Lösung verbleibt⁵. Daher kommen als mögliche sterische Mechanismen sowohl die sterische Stabilisierung als auch eine Stabilisierung durch Verarmung in Betracht. Der letztgenannte Effekt konnte bislang in zementbasierten Suspensionen experimentell nur ansatzweise nachgewiesen werden⁶ und soll in den folgenden Ausführungen nicht weiter behandelt werden. In der einschlägigen Literatur herrscht jedoch Einigkeit darüber, dass im Falle zementbasierter Suspensionen der adsorbierte Anteil der Fließmittelpolymere zur Verflüssigung beiträgt^{7,8,9,4}. Diese These konnte durch Hanehara¹⁰ und Yamada¹¹ experimentell untermauert werden. So kam es bei konstanter Fließmitteldosierung mit abnehmender Adsorptionsrate¹² (durch Erhöhung des Sulfatgehalts) zu einer Abnahme der Fließfähigkeit.

Bereits jetzt sei vorweggenommen, dass (wie in den nachfolgenden Ausführungen gezeigt werden wird) die sterischen Wechselwirkungen im Hinblick auf die Fließfähigkeit den maßgebenden Mechanismus darstellen, vgl. Abschnitt 3.5. Die Verflüssigungswirkung eines Fließmittels wird dabei durch die Kinetik des Adsorptionsvorgangs und die Konformation des flexiblen Polymers auf der Oberfläche

¹ vgl. Abschnitt 3.4.7

² vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S. 115ff.

³ Napper: Polymeric stabilization (1983) S. 413 Abb. 17.20

⁴ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997) S.38&47

⁵ z.B. Uchikawa: Influence of kind and added timing (1995)

⁶ Lombois-Burger: On the frictional contribution. *Cem Con Res* (2008)

⁷ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) S.1

⁸ Yamada: Effects of the chemical structure (2000) S.205

⁹ Sakai: Molecular Structure. *J. Adv. Con Tech* (2003) S.21

¹⁰ Hanehara: Adsorption and rheology (1999) Fig.10

¹¹ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001) S.377ff.

¹² Verhältnis des adsorbierten zum nicht adsorbierten Fließmittel

bestimmt. Diese sind ihrerseits abhängig von (a) den Eigenschaften des Adsorbaten (Fließmittel), (b) den Eigenschaften des Adsorbens (Partikeloberfläche) und (c) den Eigenschaften des Lösungsmittels, so dass es zunächst gilt, diese näher zu beschreiben.

3.4.3 Eigenschaften des Adsorbaten - Chemische Zusammensetzung und Polymer-Struktur von Polycarboxylaten

Polycarboxylate sind anionische Copolymere, die aus einer Hauptkette mit Carboxylatgruppen ($-\text{COO}^-$) und Seitenketten unterschiedlicher Länge bestehen. Aufgrund der kammartigen Struktur der Polymere werden diese auch als Kamm-Polymere bezeichnet, Bild 37 links.

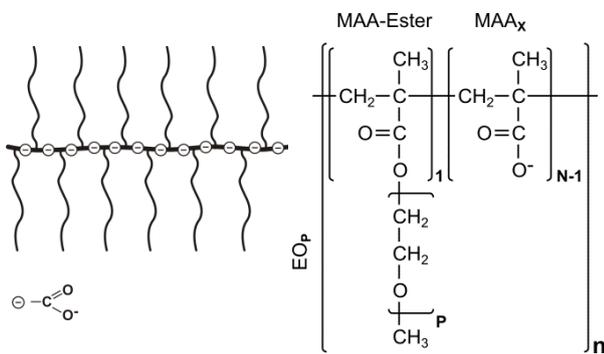


Bild 37: Schematische Molekülstruktur eines Polycarboxylat-Fließmittels (links) und chemische Struktur eines Polycarboxylats auf Basis eines Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Ester-Copolymers (rechts)

Für die Polymerisation können eine Vielzahl von Monomeren eingesetzt werden, wobei ein Monomer die Carboxylatgruppen in der Hauptkette und das zweite Monomer die Seitenkette bildet. Als Monomere für die Carboxylatgruppe kommen Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure zum Einsatz, vgl. Anhang D.3 (Chemische Formeln – Polycarboxylate). Für den Aufbau der Seitenkette kommen u.a. Alkohole, Diole und Hydroxycarbonsäuren in Frage. Die Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette kann z.B. mittels Ester-, Ether- oder Amidbindung erfolgen^{13,14,15}.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Polycarboxylat auf Basis eines Methacrylsäure-Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat-Ester-Copolymers verwendet. Die chemische Struktur ist in Bild 37 rechts ersichtlich. Die Basis für die Hauptkette bildet die Methacrylsäure (MAA, $(\text{CH}_2)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) bzw. deren Salze. Die Seitenketten bestehen aus Polyethylenglykol- (PEG) bzw. Polyethylenoxidgrup-

pen¹⁶ (PEO, $[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_p$) mit einer Methoxy-Endgruppe ($-\text{O}-\text{CH}_3$) \Leftrightarrow MPEG¹⁷. Sie reagieren mit der Methacrylsäure und werden so über einer Estergruppe an die Hauptkette gebunden, vgl. Anhang D.3, $((\text{CH}_2)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR})$. Ein Polymer besteht aus n Segmenten, wobei sich jedes Segment aus $(N-1)$ Methacrylsäure-Einheiten (MAA) sowie einem Methacrylsäure-Ester (MAA-Ester) in der Hauptkette und einer Seitenkette mit P Ethylenoxid-Einheiten (EO) zusammensetzt.

Die Länge von Haupt- und Seitenkette sowie die Anzahl von Seitenketten und Carboxylatgruppen können bei der Polymerisation weitgehend gesteuert werden. Vergleicht man Angaben zur Struktur von Polycarboxylat-Ethern^{18,19,20,21,22,23,24,25,26}, so liegt die Länge der Hauptkette $N \cdot n$ bei 10 bis 300 Monomeren, wobei die Anzahl der Monomere $(N-1)$ zwischen den Seitenketten im Mittel zwischen 2 und 7 Monomeren beträgt. Letztere kann zwar von Segment zu Segment variieren, über die gesamte Länge des Polymers sind die Carboxylatgruppen und Seitenketten jedoch relativ regelmäßig verteilt²⁷. Die Länge der Seitenketten P kann durch den Polymerisationsgrad des Ethylenoxids gesteuert werden und liegt in der Regel zwischen 5 und ca. 100 Ethylenoxidgruppen. Die gewichtsmittlere Molmasse M_w der in der Literatur aufgeführten Polycarboxylate variierte dabei überwiegend im Bereich von 10.000 bis ca. 300.000 g/mol.

Für weiterführende Informationen zu den verschiedenen Strukturen von Polycarboxylaten und neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Hochleistungs-Fließmittel sei insbesondere auf die Arbeiten von Gruber²⁸, Schröfl²⁹ und Sachsenhauser³⁰ hingewiesen.

Eine Klassifizierung der vielfältigen Strukturvarianten ist nach Gay³¹ möglich. Danach werden die Polymere in Abhängigkeit des Verhältnisses von Länge zu Abstand der Seitenketten $\log(P)/\log(N)$ sowie dem Verhältnis von Anzahl und Flexibilität der Hauptkettensegmente $\log(n)/\log(N)$ (\Leftrightarrow Anzahl Hauptkettensegmente zu Anzahl Monomere je Hauptkettensegment) eingeordnet, Bild 38. Daraus

¹⁶ Polyethylenoxid ist die gängige Bezeichnung für Polyethylenglykol mit Molekülmassen größer 35.000 g/mol

¹⁷ Methoxy-Polyethylenglykol = Kurzform MPEG

¹⁸ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) Tab.1

¹⁹ Blask: Polymermodifizierte Bindemittelleime (2002) S.52

²⁰ Winnefeld: Polymer structure concrete property relations (2006)

²¹ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005)

²² Kjeldsen: Molecular structure and rheology *Cem Con Res* (2006)

²³ Perche: Adsorption de polycarboxylates (2004)

²⁴ Borget: Microstructural characterization. *Col Sur* (2005) Tab.1

²⁵ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.176

²⁶ Yamada: Effects of chemical structure (2000)

²⁷ Blask: Polymermodifizierte Bindemittelleime (2002) S.52

²⁸ Gruber: α -Allyl- ω -MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009)

²⁹ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010)

³⁰ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

³¹ Gay: Comb-like polymers. *Adv Col Int Sci* (2001)

¹³ Blask: Polymermodifizierte Bindemittelleime (2002) S.50ff.

¹⁴ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) S.15ff.

¹⁵ Gruber: α -Allyl- ω -MPEG-co-maleat Fließmittel für UHPC (2009)

ergeben sich die fünf Klassen: *Decorated Chain (DC)*, *Flexible und Stretched Backbone Worm (FBW/SBW)* sowie *Flexible und Stretched Backbone Star (FBS/SBS)*.

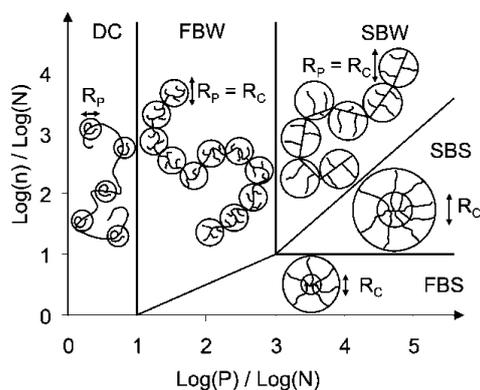


Bild 38: Klassifizierung von Kamm-Polymeren nach Gay³² (modifiziert von Flatt³³)

3.4.4 Einfluss der Polymerstruktur von Polycarboxylaten auf die Verflüssigungswirkung

Die Struktur der Polymere ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit eines Fließmittels. Die Fähigkeit zur Verflüssigung einer zementbasierten Suspension wird neben der dispergierenden Wirkung infolge elektrostatischer und sterischer Abstoßung von den Adsorptionseigenschaften beeinflusst. Die Stärke der Abstoßung sowie die Adsorptionsfähigkeit werden wiederum durch die Länge von Haupt- und Seitenketten sowie durch die Anzahldichte von Seitenketten und Carboxylatgruppen (anionische Ladungsdichte) gesteuert. Wie die folgenden Ausführungen zeigen, werden zudem die Verarbeitungszeit sowie das Erstarrungsverhalten beeinflusst. Eine Übersicht über den Einfluss der einzelnen Strukturparameter auf die Eigenschaften zementbasierter Suspensionen gibt Tabelle 15.

✧ Einfluss der Anzahldichte der Carboxylatgruppen

Wie bereits erwähnt, wird davon ausgegangen, dass hauptsächlich der adsorbierte Anteil der Fließmittelpolymere zur sterischen Verflüssigung der zementbasierten Suspension beiträgt^{34,35,36,37}. Daher spielt die Adsorptionsfähigkeit eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Wirksamkeit eines Fließmittels. Die Adsorption der Polymere auf eine positiv geladene Oberfläche erfolgt über die negativ geladenen Carboxylatgruppen in der Hauptkette^{38,39,40}. Die anionischen Carboxylatgruppen dienen sozusagen als An-

kergruppen für das Polymer. Die Adsorptionsrate eines polycarboxylatbasierten Fließmittels, d.h. der relative Anteil des zugegebenen Fließmittels der tatsächlich adsorbiert und nicht in der Lösung verbleibt, variiert entsprechend der anionischen Ladungsdichte. Je höher die Ladungsdichte, desto höher die Adsorptionsrate^{41,42,43,44}. Untersuchungen von Hirsch⁴¹ belegen, dass diese Tendenz unabhängig von der Art des Zements oder der Hydratphasen zu beobachten ist, vgl. Tabelle 17 (S. 51).

Für die Beschreibung der sterischen Wechselwirkungen ist die absolut adsorbierte Menge des Fließmittels von Interesse, da diese Auskunft über den Grad der Oberflächenbelegung geben kann, vgl. Tabelle 17. Auch hier zeigt sich die Tendenz, dass sich die Anzahl der absolut adsorbierten Moleküle mit steigender anionischer Ladungsdichte erhöht.

Die Adsorption hat zudem direkten Einfluss auf die Verzögerungswirkung. So kommt es mit zunehmendem Gehalt an adsorbiertem Polymer zu einer Verzögerung der Hydratationsreaktion infolge einer Calciumkomplexierung⁴⁵ und der behinderten Diffusion von Wasser und Calcium-Ionen an der Zementoberfläche^{46,47}. Da die Adsorption im Wesentlichen durch die Ladungsdichte gesteuert wird, hat die Anzahl der Carboxylatgruppen ebenfalls Einfluss auf das Erstarrungsverhalten der Suspension. Je größer der Gewichtsanteil der Carboxylatgruppen im Polymer, desto ausgeprägter ist die verzögernde Wirkung^{48,49}.

Im Hinblick auf die Verarbeitungszeit wirkt sich ein geringerer Adsorptionsgrad positiv aus. Die in der Lösung verbleibenden Polymere können mit fortschreitender Zeit nach und nach an neu gebildeten Partikeloberflächen adsorbieren und so die Verarbeitbarkeit lange aufrecht erhalten (Depoteffekt)⁵⁰.

✧ Einfluss der Länge und Anzahldichte der Seitenketten

Die sterische Hinderung wird hauptsächlich über die Länge (P) und die Anzahldichte der Seitenketten auf der Partikeloberfläche gesteuert^{51,52}. Untersuchungen von Yamada⁵³ zeigen, dass es mit zunehmender Länge der Seitenketten⁵⁴ zu einer Verringerung von Fließgrenze und Viskosität und damit zu höheren Fließfähigkeiten kommt. Dieser Effekt war

³² Gay: Comb-like polymers. *Adv Col Int Sci* (2001) Fig.1

³³ Flatt: Conformation of Polymers. *Langmuir* (2009), Fig.4

³⁴ vgl. z.B. Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) S.1

³⁵ vgl. z.B. Yamada: Effects of the chemical structure (2000) S.205

³⁶ Hanehara: Adsorption and rheology (1999) Fig.10

³⁷ Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) S.21 & Fig.7

³⁸ Ohta: Fluidizing Mechanism of PC based SP (1997) S.364

³⁹ Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) S.17

⁴⁰ vgl. Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) S.1

⁴¹ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S. 184ff.

⁴² Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.14

⁴³ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) S.166

⁴⁴ Gruber: α -Allyl- ω -MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009) S.82

⁴⁵ vgl. Abschnitt 3.4.8

⁴⁶ Uchikawa: Influence of kind and added timing (1995) S.360f.,363

⁴⁷ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) S.168

⁴⁸ Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.14

⁴⁹ Gruber: α -Allyl- ω -MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009) S.81

⁵⁰ vgl. z.B. Ohta: Fluidizing Mechanism of PC based SP (1997) S.366

⁵¹ Yoshioka: Role of Steric Hindrance (1997) S.2671

⁵² Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) S.18

⁵³ Yamada: Effects of chemical structure (2000) Fig.8

⁵⁴ Untersucht wurden Seitenkettenlängen bis $P = 40$ EO-Einheiten

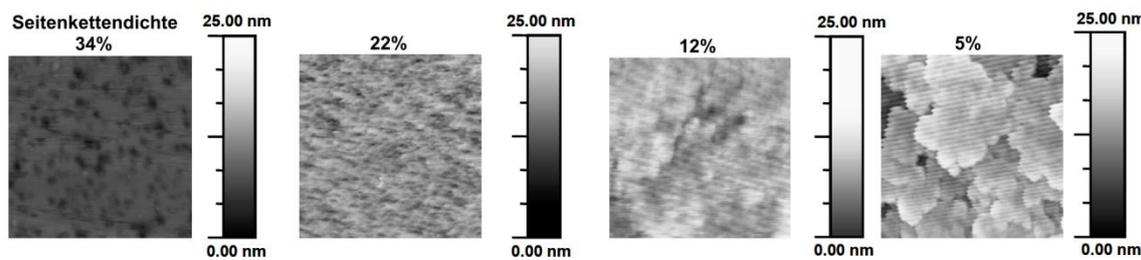


Bild 39: Morphologie einer adsorbierten Polymerschicht in einer Lösung mit 5.5 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Seitenkettendichte nimmt von links nach rechts ab. AFM-Aufnahme 500nm^2 , aus Platel⁶⁹

umso ausgeprägter je geringer der w/z -Wert war. Untersuchungen von Ohta⁵⁵, Sakai⁵⁶, Gruber⁵⁷ und Schröfl⁵⁸ zeigen den gleichen Trend hinsichtlich der Verflüssigungswirkung⁵⁹. Bei Untersuchungen von Winnefeld⁶⁰ hatte die Länge der Seitenketten lediglich einen untergeordneten Einfluss auf die Rheologie.

Hinsichtlich der sterischen Abstoßung wirken sich längere Seitenketten also positiv aus. Verschiedene Untersuchungen^{56,61,62,63,64} zeigen jedoch, dass die Adsorptionsfähigkeit der Fließmittel mit zunehmender Länge der Seitenketten vermindert wird. Dies kann durch eine Abschirmung der Carboxylatgruppen infolge der längeren Seitenketten erklärt werden. In der Konsequenz führt dies zu einer Verringerung der Verflüssigungswirkung. Ähnlich verhält es sich mit der Anzahldichte der Seitenketten. Auch hier kommt es zu gegenläufigen Einflüssen hinsichtlich sterischer Abstoßung und Adsorption. Eine höhere Seitenkettendichte sollte sich hinsichtlich der sterischen Abstoßung positiv auswirken. Eine zunehmende Anzahl an Seitenketten führt jedoch zwangsläufig zu einer Verringerung der Anzahldichte der Carboxylatgruppen⁶⁵ und damit zu einem verminderten Absorptionsvermögen^{66,67}. Die maximale Verflüssigung wird schließlich bei einem Optimum von Anzahl der Ankergruppen und Seitenkettendichte erzielt^{66,68}.

Die mit zunehmender Seitenkettendichte abnehmende Adsorption wird auch durch rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Platel⁷⁰ belegt. Bild 39 zeigt die Morphologie einer adsorbierten Polymerschicht aus polycarboxylatbasierten Fließmitteln mit

unterschiedlicher Seitenkettendichte auf C-S-H-Oberflächen. Platel zufolge nimmt die Porosität der Polymerschicht (dunkle Oberflächenbereiche) mit abnehmender Seitenkettendichte - von links nach rechts - ab, was mit einer zunehmenden Adsorption einhergeht⁷¹.

Durch die Seitenketten wird zudem das Erstarrungsverhalten bestimmt. So kommt es mit abnehmender Länge und abnehmender Anzahldichte der Seitenketten zunehmend zu einer Verzögerung^{72,73}. Mit abnehmender Seitenkettenlänge kommt es zudem zu einem erhöhten Fließfähigkeitsverlust über die Zeit^{74,75}. Hinsichtlich einer langen Verarbeitungszeit und geringer Verzögerungswirkung haben längere Seitenketten demnach einen positiven Effekt.

✧ Einfluss der Länge der Hauptkette

Die Länge der Hauptkette ($n \cdot M$) beeinflusst die Verflüssigungswirkung des Polymers ebenfalls. So zeigen Untersuchungen von Yamada⁷⁶ und Schröfl⁷⁷, dass eine Zunahme der Länge der Hauptkette einen negativen Effekt auf die Fließfähigkeit hat. Bei Untersuchungen von Gruber⁷⁸ zeigt sich eine ähnliche Tendenz, so waren bei Gruber bei sehr geringen w/z -Werten $< 0,25$ Polymere mit sehr kurzen Hauptketten (Sternpolymere) deutlich wirksamer als solche mit langen Hauptketten. Die Verarbeitungszeit und das Erstarrungsverhalten werden hingegen nur geringfügig durch die Länge der Hauptkette beeinflusst^{79,80,81}.

✧ Zusammenspiel der einzelnen Strukturparameter hinsichtlich der Verflüssigungswirkung

Eine Übersicht über die verschiedenen Einflussgrößen aus der Polymerstruktur auf die Eigenschaften zementbasierter Suspensionen zeigt Tabelle 15.

⁵⁵ Ohta: Fluidizing Mechanism of PC based SP (1997) Fig.5

⁵⁶ Sakai: Molecular Structure. *J. Adv. Con. Tech.* (2003) S.22

⁵⁷ Gruber: α -Allyl- ω - MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009)

⁵⁸ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) Abb.4-11

⁵⁹ Bei Gruber kam es bei sehr langen Seitenkettenlängen ($P > 90$) dann jedoch wieder zu einer Verringerung der Effektivität des FM.

⁶⁰ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) S.164

⁶¹ Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.9

⁶² Rößler: Hydratation Portlandzement (2006) S.65

⁶³ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) S.166

⁶⁴ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.89&101

⁶⁵ Plank: Kolloidchemische Aspekte (2004) S. 58-69

⁶⁶ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) S.164

⁶⁷ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.90

⁶⁸ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) Abb.4-9

⁶⁹ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) Fig.11, S.94

⁷⁰ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.95

⁷¹ Bei sehr geringen Seitenkettendichten (12 und 5 %) ist Platel zufolge zudem eine Mehrschichten-Adsorption festzustellen.

⁷² Yamada: Effects of chemical structure (2000) Fig.15

⁷³ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) Fig.3f.

⁷⁴ Ohta: Fluidizing Mechanism of PC based SP (1997) Fig.10 & Tab.2

⁷⁵ Yamada: Effects of the chemical structure (2000) Fig.11 & 8, bezugnehmend auf den relativen Verlust der Fließfähigkeit

⁷⁶ Yamada: Effects of chemical structure (2000) Fig.8

⁷⁷ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) Abb.4-10

⁷⁸ Gruber: α -Allyl- ω - MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009) S.78

⁷⁹ Yamada: Effects of chemical structure (2000) Fig.11&15

⁸⁰ Winnefeld: Polymer structure concrete property rel. (2006) Fig.5

⁸¹ Sakai: Molecular Structure. *J. Adv. Con. Tech.* (2003) Tab.3

Tabelle 15: Überblick zum Einfluss der Polymerstruktur auf die Eigenschaften zementbasierter Suspensionen

Eigenschaft	Strukturparameter			
	Anzahldichte	Länge		
	Carboxylatgruppen	Seitenketten l/N	Seitenketten P	Hauptkette n/N
Adsorption	+	-	-	
Sterische Abstoßung	-	+	+	
Verflüssigung	+ (OPT)	- (OPT)	+ (OPT)	-
Verarbeitungszeit	-	+	+	o ⁻
Verzögerung	+	-	-	o ⁻

Resultat bei Erhöhung des entsprechenden Strukturparameters:
 + Erhöhung, - Verringerung, o geringer Einfluss
 (OPT) lokales Optimum vorhanden

Es wird ersichtlich, dass der Einfluss der einzelnen Strukturparameter auf die Verflüssigungswirkung nicht immer eindeutig ist. So kommt es bspw. bei Anzahldichte und Länge der Seitenketten zu einem hinsichtlich der Verflüssigung gegenläufigen Einfluss auf die sterische Abstoßung und die Adsorption. Um eine maximale Verflüssigung zu erzielen, muss die Fließmittelstruktur daher immer für den konkreten Anwendungsfall, sowohl im Hinblick auf die Adsorptionsfähigkeit, als auch im Hinblick auf die sterische Wirkung der Seitenketten optimiert werden. Zusätzlich müssen die hier nur am Rande diskutierten Einflüsse auf die Verarbeitungszeit und das Erstarrungsverhalten berücksichtigt werden.

3.4.5 Bestimmung der molekularen Struktur von Polycarboxylaten - Experimenteller Nachweis

Sowohl für die gezielte baupraktische Anwendung der zuvor dargestellten Einflussgrößen auf die Wirkung eines Fließmittels, als auch für die Berechnung der sterischen Wechselwirkungen, sind Informationen zum chemisch-strukturellen Aufbau des verwendeten Fließmittels notwendig. Insbesondere bei der Verwendung kommerzieller Fließmittel werden diese jedoch in den seltensten Fällen verfügbar sein.

Einen ersten Hinweis auf die Struktur können jedoch die vom Hersteller empfohlenen Anwendungsbereiche liefern. So werden Fließmittel für Transportbeton in der Regel eine geringe Anzahl an Carboxylatgruppen⁸² und eine mittlere Länge der Seitenketten⁸³ aufweisen, um eine längere Verarbeitungszeit bei gleichzeitig guter Verflüssigung zu gewährleisten. Stehen frühes Ausschalen und hohe Frühfestigkeiten bei einer gleichzeitig guten Verflüssigungswirkung im Fokus, so sind lange Seitenketten und eine mittlere Ladungsdichte wahrscheinlich⁸⁴. Wenn

hingegen Betone mit sehr niedrigen w/z-Werten (z.B. UHPC) als Anwendung vorgesehen sind, so sind Polymere mit sehr kurzer Hauptkette und langen Seitenketten notwendig, um eine hohe Verflüssigungswirkung zu ermöglichen^{85,86}. Der aktuelle Trend geht jedoch immer mehr zu Gemischen aus Polymeren verschiedener Struktur. Dadurch wird es möglich, Synergien nutzbar zu machen, um den teils gegenläufigen baupraktischen Anforderungen hinsichtlich Verflüssigung, Verarbeitungszeit oder Frühfestigkeit gerecht zu werden.

Experimentell können Informationen über den chemisch-strukturellen Aufbau eines Fließmittels mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) gewonnen werden. Für die Strukturanalyse organischer Moleküle spielen insbesondere die Untersuchung von Wasserstoff- und Kohlenstoffkernen mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie eine wichtige Rolle^{87,88}. Als Ergebnis der NMR-Spektroskopie erhält man eine relative Verschiebung der Resonanzfrequenz im NMR-Spektrum gegenüber der Referenzsubstanz. Diese chemische Verschiebung der NMR-Signale der Wasserstoffkerne in den organischen Molekülen hängt von der Art der funktionellen Gruppe ab. In Tabelle 16 sind die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in für polycarboxylatbasierte Fließmittel typischen funktionellen Gruppen angegeben.

Tabelle 16: Chemische Verschiebung der ¹H-NMR-Signale in für polycarboxylatbasierte Fließmittel typischen funktionellen Gruppen

Funktionelle Gruppe	Verschiebung δ_{NMR} in H ₂ O ⁸⁹ [ppm]
(Lösungsmittel H ₂ O)	4,7
[-O-CH ₂ -CH ₂] _n , Ethylenoxidgruppen der Seitenketten	3,7
-O-CH ₃ , Methoxygruppe am Ende der Seitenketten	3,4
-CH ₂ - Methylengruppe im Methacrylat	1,5 – 2,3
-CH ₃ - Methylgruppe im Methacrylat	0,7 – 1,5

Die Bestimmung der molekularen Struktur des in dieser Arbeit verwendeten Polycarboxylats wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Ziel war es insbesondere, die für die Beschreibung der sterischen Wirkung des Fließmittels bedeutende anzahlmittlere Molmasse der PEO-Seitenketten abzuschätzen, vgl. Abschnitt 3.4.9 ff. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Bild 40 dargestellt.

⁸² Plank: Anionic charge density. *Com Con Res* (2009) S.4

⁸³ Hauck: Fließmittel für Transportbeton. *Beton* (2004) S.129 & Taf. 1

⁸⁴ Hauck: Fließmittel für Transportbeton. *Beton* (2004) S.129 & Taf. 1

⁸⁵ Gruber: α -Allyl- ω - MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009) S.81

⁸⁶ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010)

⁸⁷ vgl. Borget: Microstructural characterization. *Col Sur* (2005) S.174

⁸⁸ vgl. Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S.1-0528

⁸⁹ zur Referenz Tetramethylsilan (TMS) C₄H₁₂Si

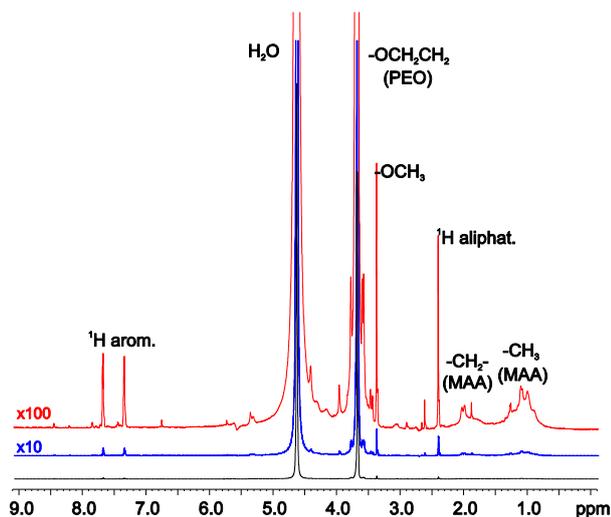


Bild 40: ^1H -NMR-Spektrum des in dieser Arbeit verwendeten polycarboxylatbasierten Fließmittels in H_2O

Die relative Anzahl der einem bestimmten Signal zugrunde liegenden Wasserstoffatome ist bei einfacher ^1H -NMR-Spektroskopie proportional zum Integral des betreffenden Signals. Durch Auswertung der Integrale bei einer Verschiebung von 3,4 ppm (Methoxygruppe am Ende der Seitenkette $-\text{O}-\text{CH}_3$) und 3,7 ppm (EO der Seitenkette, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) kann auf die Anzahl der Wasserstoffatome in den Ethylenoxid-Seitenketten und damit auf die Länge der Seitenketten geschlossen werden. Das Signal der Protonen der $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppen hat ca. 116 mal mehr Intensität als das Signal der Protonen der $\text{O}-\text{CH}_3$ -Endgruppe, was zu einer mittleren Seitenkettenlänge P von ca. 87 Ethylenoxid-Einheiten führt ($116 \cdot 3\text{H}/4\text{H} = 87\text{EO}$).

Die Quantifizierung der Methacrylat-Einheiten N der Hauptkette gestaltet sich infolge der unterschiedlichen Dynamik der CH_3 - und CH_2 -Gruppe des Methacrylats schwieriger. Die Signale der beiden Gruppen sind durch die Variation der lokalen Konformation mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen entlang der Polymerkette stark verbreitert. Dynamische Austauschprozesse zwischen den Konformationen führen zu Verbreiterungen und Intensitätsverlust der Signale.

Versucht man dennoch die Intensität der Methoxyendgruppe der Seitenkette mit der Intensität der CH_3 -Gruppe des Methacrylats zu vergleichen, so liefert die Integration eine Anzahl N von 4 Methacrylat-Einheiten je Polymersegment. Dieser Wert sollte jedoch als untere Grenze betrachtet werden, da fast alle systematischen Fehler eine Reduktion der Methacrylat-Signalintensitäten zur Folge haben⁹⁰.

Verknüpft man die aus der ^1H -NMR-Spektroskopie gewonnenen Informationen mit der zahlenmittleren Molmasse^{91,92} des Fließmittels von $M_n = 69.000 \text{ g/mol}$ und den Molmassen der Haupt- und Seitenketteneinheiten (86,06 und 44,05 g/mol) kann die Hauptkettenlänge nN des Fließmittelpolymers zu 66 Methacrylat-Einheiten bestimmt werden, was ca. 17 Segmenten n entspricht. Eine Darstellung der gestreckten Polymerstruktur ist in Bild 41 ersichtlich. Gemäß der Klassifizierung nach Gay⁹³ und Flatt⁹⁴ lässt sich die Struktur des Polymers mit $\log(n)/\log(N) = 2,0$ und $\log(P)/\log(N) = 3,2$ somit als *Stretched Backbone Worm (SBW)* einordnen, vgl. Bild 38.

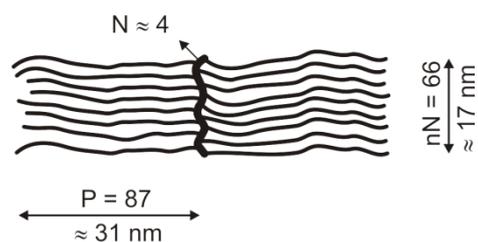


Bild 41: Gestreckte Molekülstruktur des für die experimentellen Untersuchungen verwendeten Fließmittels (Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Ester-Copolymer)

3.4.6 Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens - Adsorption von Polycarboxylaten in zementbasierten Suspensionen

✧ Adsorptionsmechanismen

Aus thermodynamischer Sicht kann die Adsorption eines Polymers auf einer Partikeloberfläche erfolgen, wenn Wärme freigesetzt wird (Enthalpieverlust) und/oder eine Entropiezunahme im Gesamtsystem stattfindet⁹⁵. Der Entropiegewinn resultiert aus der Freisetzung adsorbierter Ionen und Wassermoleküle von der Partikeloberfläche während der Polymeradsorption und kann nach Sachsenhauser⁹⁶ in Abhängigkeit der Polymerstruktur, der ionischen Zusammensetzung der Porenlösung und der Oberflächenbelegung die Gesamt-Adsorptionsenergie dominieren. Enthalpisch kann die Adsorption sowohl durch anziehende *elektrostatische Wechselwirkungen* als auch durch *van der Waals Wechselwirkungen* bedingt sein⁹⁷.

⁹¹ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S.581

⁹² Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) S.61

⁹³ Gay: Comb-like polymers (2001) Fig.1

⁹⁴ Flatt: Conformation of Adsorbed Comb Copolymers (2009), Fig.4

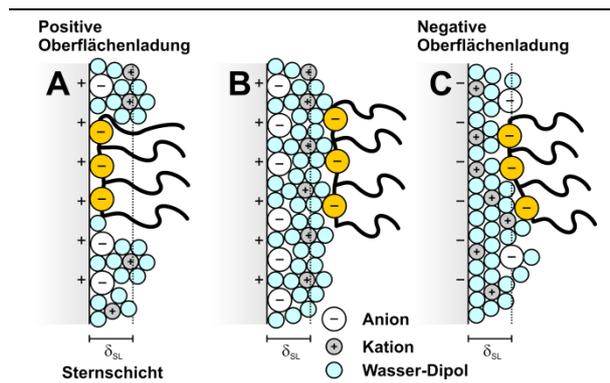
⁹⁵ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

⁹⁶ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

⁹⁷ Dem entgegenwirkend wird die Adsorption enthalpisch durch die elektrostatische Abstoßung von adsorbierter Polymerschicht und adsorbierenden Polymermolekülen sowie eine Entropieabnahme durch den Verlust an Freiheitsgraden eines Polymers bei Fixierung auf der Oberfläche beeinträchtigt. vgl.: Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

Eine Adsorption über *elektrostatische Kräfte* setzt neben einer Ladung auf der Partikeloberfläche das Vorhandensein von Polyionen im Polymer voraus. Bei polycarboxylatbasierten Fließmitteln handelt es sich dabei um Polyanionen, überwiegend in Form von Carboxylatgruppen COO^- , vgl. Abschnitt 3.4.4. Bei einer durch *van der Waals Wechselwirkungen* bedingten Adsorption hingegen, ist die Adsorption ungeladener Teilstücke des Polymers oder durch Komplexbildung elektrostatisch neutralisierter Carboxylatgruppen genauso denkbar, wie die spezifische Adsorption anionischer Segmente auf negativen Oberflächenplätzen.

In zementbasierten Suspensionen wird überwiegend von einer elektrostatisch bedingten Adsorption der Fließmittelpolymere ausgegangen^{98,99,100,101,102,103,104,105}. Die Adsorption der negativ geladenen Carboxylatgruppen kann dabei sowohl direkt auf der Partikeloberfläche als auch auf der durch die Adsorption von Ionen aus der Porenlösungen gebildeten Sternschicht erfolgen. In zementbasierten Suspensionen sind grundsätzlich folgende elektrostatische Adsorptionsmechanismen denkbar, Bild 42.



Positive Oberflächenladung

- A** Adsorption der anionischen Carboxylatgruppen direkt auf der Partikeloberfläche
- B** Adsorption auf den Calciumionen der Sternschicht

Negative Oberflächenladung

- C** Adsorption auf den Calciumionen der Sternschicht

Bild 42: Adsorption anionischer Fließmittelpolymere

Auf positiv geladenen Oberflächen ist eine Adsorption der Fließmittelpolymere über die anionischen Carboxylatgruppen direkt auf der Partikeloberfläche möglich, Bild 42(A). Aufgrund der geringeren Mobilität der makromolekularen Fließmittelpolymere ist es jedoch auch denkbar, dass zunächst Ionen aus der Porenlösung in der Sternschicht adsorbieren, Bild 42(B). Bei Adsorption mehrwertiger Anionen wie SO_4^{2-} -Ionen kommt es zunächst zu einer Ladungsumkehr infolge derer wiederum mehrwertige Kationen wie Ca^{2+} -Ionen in der Sternschicht adsorbieren. An diesen positiven Ladungsplätzen ist nun theoretisch eine Adsorption der anionischen Carboxylatgruppen möglich.

Bei negativer Oberflächenladung, wie sie in zementbasierten Suspensionen bei hohen *pH*-Werten überwiegend anzunehmen ist (vgl. Abschnitt 3.2.3), ist eine direkte Adsorption auf der Partikeloberfläche infolge elektrostatischer Wechselwirkungen nicht möglich. Eine Bindung der anionischen Carboxylatgruppen in der Sternschicht könnte hier nur über spezifische Adsorption erfolgen¹⁰⁶. Wahrscheinlicher ist jedoch eine elektrostatische Bindung über mehrwertige in der Sternschicht adsorbierte Kationen wie Ca^{2+} -Ionen. In zementbasierten Suspension wird so die Adsorption von Fließmittelpolymeren auch in negativ geladenen Oberflächenbereichen möglich^{107,108,109}, Bild 42(C).

✧ Adsorptionsisotherme und Oberflächenbelegung

Die Menge der adsorbierten Fließmittelpolymere auf der Oberfläche der Feststoffe kann bei gegebener Temperatur als Funktion der Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung bzw. der Zugabemenge beschrieben werden (Adsorptionsisotherme). Bei der Adsorption von Fließmittelpolymeren in zementbasierten Suspensionen kann in der Regel eine Adsorptionsisotherme nach *Langmuir* entsprechend Bild 43 beobachtet werden^{110,111,112,113}. Aus dem Quotienten der Menge aktuell adsorbierter Fließmittelpolymere zur maximal möglichen Menge bei einer Monoschichtbelegung der Oberfläche (Sättigungsadsorption) bestimmt sich die Oberflächenbelegung θ .

⁹⁸ Ohta: Fluidizing Mechanism of PC based SP (1997) S.364

⁹⁹ Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) S.17

¹⁰⁰ vgl. Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) S.1

¹⁰¹ vgl. Mollah: Cement-superplasticizer interactions (2000) S.157

¹⁰² vgl. Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

¹⁰³ vgl. Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008)

¹⁰⁴ vgl. Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.90&97

¹⁰⁵ vgl. Mollah: Cement-superplasticizer interactions (2000) S.158

¹⁰⁶ Neben einer spezifischen Adsorption der Polyanionen in der IHP ist auch ein Ligandentausch denkbar. So könnten die COO^- -Gruppen oberflächenständige OH-Ionen ersetzen. vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.122

¹⁰⁷ vgl. Mollah: Cement-superplasticizer interactions (2000) S.154, 157

¹⁰⁸ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.105, 122

¹⁰⁹ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.197

¹¹⁰ z.B. Perche: Adsorption de polycarboxylates (2004) S.126,184,202

¹¹¹ z.B. Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

¹¹² z.B. Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) Fig.6

¹¹³ z.B. Regnaud: Interaction Superplasticizer and Slag (2009)

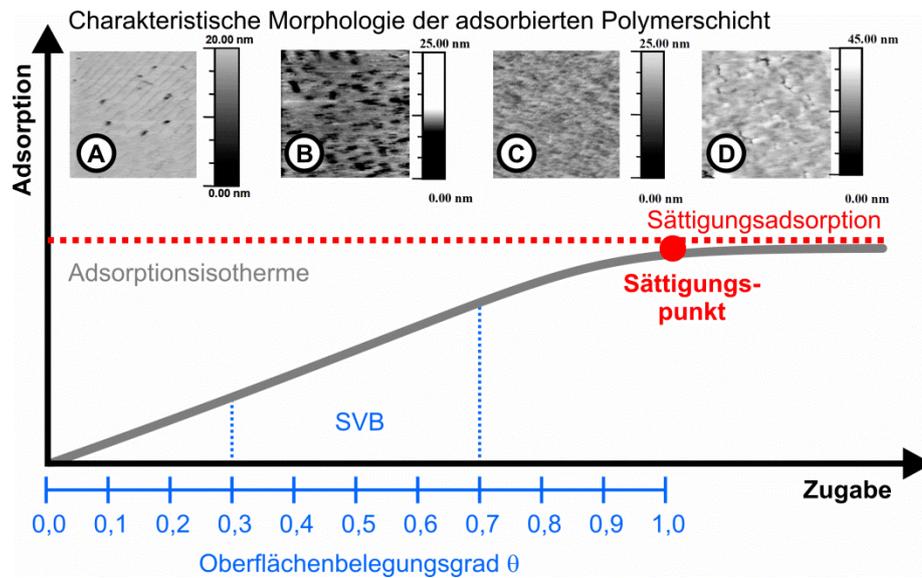


Bild 43: Schematische Darstellung einer Adsorptionsisotherme bei Monoschichtbelegung der Oberfläche und charakteristische Morphologie der adsorbierten Polymerschicht (AFM-Aufnahmen 500 nm² aus Platel¹¹⁴)

Bei geringen Zugabemengen nimmt die Menge adsorbierter Fließmittelpolymere proportional zur Gleichgewichtskonzentration des Polymers in der Lösung zu. Die Adsorption erfolgt zunächst an diskreten Punkten der Oberfläche, während andere Bereiche unbelegt bleiben ($\theta < 1$), vgl. Bild 43 B. Bei zunehmender Zugabemenge nähert sich die Kurve dann asymptotisch einem Grenzwert an, der die vollständige Belegung der Oberfläche mit einer monomolekularen Polymerschicht kennzeichnet (Sättigungsadsorption, $\theta = 1$).

Platel¹¹⁵ stellte fest, dass es bei der Polymeradsorption einen irreversiblen sowie einen reversiblen Anteil gibt. Der irreversible Anteil entspricht nach seiner Definition der vollständigen Oberflächenbelegung und korrespondiert mit der maximalen Verflüssigungswirkung eines Fließmittels. Bei der irreversiblen Oberflächenbelegung muss Platel zufolge jedoch nicht zwangsläufig eine kompakte Monoschichtbelegung vorliegen. Die adsorbierte Schicht kann je nach Fließmittel und Umgebungsbedingungen noch immer porös sein. Die Sättigung kennzeichnet vielmehr den homogensten Oberflächenzustand. Bei geringerer Belegung steigt die Porosität, bei höherer Belegung hingegen kann es auch zur Mehrschichtenadsorption kommen^{116,117}.

Bei der Verwendung von polycarboxylatbasierten Fließmitteln in Betonen ist in der Regel von einer **partiellen, nicht vollständigen** Belegung der Oberfläche auszugehen. Bei Selbstverdichtenden Betonen liegt die Oberflächenbelegung θ üblicherweise im Bereich zwischen 0,3 und 0,7. Somit ist in jedem Fall von einer porösen Polymerschicht auszugehen.

Dadurch bedingt kommt es zu einer Verringerung der Konzentration der Seitenketten innerhalb der Polymerschicht, was zu einer Reduzierung der maximalen sterischen Abstoßung führt.

◇ *Kompetitive Adsorption*

Bei der Belegung der Partikeloberflächen steht das Fließmittelpolymer in unmittelbarer Konkurrenz zu anorganischen Ionen in der Porenlösung. Da die positiv geladenen Oberflächen sowohl von den anionischen Zusatzmitteln als auch von den anorganischen Anionen aus der Porenlösung belegt werden, kommt es zu einer kompetitiven Adsorption auf den positiven Ladungsplätzen des Adsorbens^{118,119,120,121,122}. Im Falle einer Zement-Fließmittel-Suspension findet dieser Wettbewerb vor allem zwischen den Sulfat-Ionen und den Carboxylatgruppen statt¹²³. In Abhängigkeit der Molekülstruktur des Fließmittels kann es daher mit zunehmender Sulfatkonzentration in der Porenlösung zu einer verringerten Fließmitteladsorption kommen^{124,125,126}, vgl. Anhang A.5.1.

◇ *Adsorption auf Zement und frühen Hydratationsprodukten*

In der Literatur herrscht im Allgemeinen Einigkeit darüber, dass das Fließmittel sowohl mit den verschiedenen Zementbestandteilen als auch den ersten Hydratationsprodukten interagiert. Verschiedene

¹¹⁴ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005)
¹¹⁵ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005)
¹¹⁶ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.155f.
¹¹⁷ vgl. Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.199ff.

¹¹⁸ vgl. Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)
¹¹⁹ vgl. Bassioni: Kompetitive Adsorption (2006)
¹²⁰ vgl. Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006)
¹²¹ vgl. Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.91
¹²² vgl. Regnaud: Interaction Superplasticizer and Slag (2009)
¹²³ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)
¹²⁴ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) Tab.1 & Fig.4
¹²⁵ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S.588f.
¹²⁶ Sakai: Molecular Structure. *J. Adv Con Tech* (2003) Fig.8

Autoren gehen darüber hinaus davon aus, dass die einzelnen Klinkerminerale des Zements sowie die frühen Hydratationsprodukte eine selektive bzw. ungleichmäßige Belegung mit Fließmittelpolymeren aufweisen^{127,128,129}. Danach soll die Adsorption verstärkt an den Aluminat- und Ferritphasen sowie dem Ettringit erfolgen, so dass die Zementkornoberfläche eine mosaikartige Struktur hinsichtlich der Fließmittelbelegung aufweist. Ein getrennter experimenteller Nachweis der unterschiedlichen Belegung einzelner Kristallflächen und Hydratationsprodukte gestaltet sich jedoch schwierig. Dies zeigen u.a. Untersuchungen von Hirsch¹³⁰ zur Adsorption verschiedener Polycarboxylate auf Zement und frühen Hydratationsprodukten, Tabelle 17.

Tabelle 17: Adsorption von Polycarboxylaten an Zement und frühen Hydratationsprodukten nach Hirsch¹³⁰

Eigenschaften	Fließmittel			w/f	A _s [m ² /g]
	PC24	PC 4	PC18		
gewichtsmittl. Molmasse [10 ³ ·g/mol]	38,7	95,0	116,4		
Hauptkette [nm]	32	49	40		
anionische Ladungsmenge [10 ⁻⁶ ·Eq/g]	2895	1986	1406		
Seitenkettendichte	+	±	-	(+hoch)	
Adsorptionsrate	-	±	+	(±mittel)	
Gyrationsradius [nm]	+	±	-	(-niedrig)	
Material	adsorbierte Menge [mg/g]				
FM-Zugabe [mg/g] [†]	0,4	1,0	1,9		
CEM I 32,5 R	0,31	0,64	0,46	2,0	0,30 [◇]
CEM I 42,5 R	0,25	0,57	0,25	2,0	0,34 [◇]
API Class G	0,16	0,48	0,22	2,0	0,31 [◇]
Ettringit [▲]	-	-	≈1,0 ¹³¹	50	15,1 [◇]
Syngenit	0,05	0,12	0,13	19	4,7 [◇]
Gips	0,0	0,0	0,0	100	-
Portlandit	0,0	0,0	0,0	167	-
Material	Sättigungsmenge ca. [mg/g]				
API Class G	0,80	0,70	0,45	2,0	0,31 [◇]
Ettringit	8,0	7,5	4,5	50	15,1 [◇]

[†] Als Fließmitteldosierung wurde für alle Materialien die Menge gewählt, die benötigt wurde, um bei Verwendung des API-Zements Class G mit einem w/z-Wert von 0,5 ein Ausbreitfließmaß¹³² von 26±0,5 cm zu erreichen. * in NaOH (pH = 13,2), [▲] Ettringit aus Suspension, [◇] Blaine, [◇] N₂-BET

Bei den Untersuchungen konnte eine Fließmitteladsorption sowohl in einer Zementsuspension als Ganzes als auch in reinen Ettringit- und Syngenit-suspensionen nachgewiesen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den positiven Zetapotentialen dieser Stoffe, vgl. Tabelle 10 bis Tabelle 12. Ein di-

rekter Vergleich der absoluten (massebezogenen) Beiträge zwischen Zement und Ettringit¹³³ ist aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Porenlösung, unterschiedlicher w/f-Werte, unterschiedlicher Dichten sowie unterschiedlicher spezifischer Oberflächen allerdings nur schwer möglich. Berücksichtigt man jedoch die hohe spezifische Oberfläche des Ettringits (Tabelle 17, Spalte 6), so relativiert sich die zunächst recht hoch erscheinende adsorbierte Fließmittelmenge sowie die ca. 10fach höhere Sättigungsmenge. Die hohe absolute Fließmitteladsorption ist somit weniger einer verstärkten Affinität des Fließmittels zum Ettringit als vielmehr der erhöhten spezifischen Oberfläche geschuldet.

Am Portlandit sowie Gips konnte keine Fließmitteladsorption festgestellt werden. Dies deckt sich ebenfalls gut mit den an diesen Stoffen bestimmten negativen Zetapotentialen, vgl. Tabelle 11. Aufgrund der sich im Vergleich zu einer zementbasierten Suspension deutlich unterscheidenden Zusammensetzung der Porenlösung lässt dieses Ergebnis jedoch keinen unmittelbaren Rückschluss auf die Adsorptionskinetik im realen Zementleim zu. Bei ausreichender Calciumkonzentration in der Porenlösung ist auch bei diesen Stoffen eine Umladung der Partikel denkbar, womit die Voraussetzung für eine Adsorption entsprechend Bild 42(B) bzw. (C) gegeben wäre.

Tabelle 18: Adsorption von Polycarboxylaten an C₃S, C-S-H und Ettringit nach Zingg¹³⁴

Material	Fließmittel [†]			Dichte [g/cm ³]
	Zugabe	Adsorbiert ca. [mg/g]	Sättigung	
C₃S	0,50	0,40	0,45	3,13
C-S-H [▲]	0,50	0,35	1,20	-
Ettringit [▲]	0,50	0,40	>3,00	1,77

[†] PCE 102-6, M_n = 78.000 g/mol, [▲] aus Lösung ausgefällt

Auch Zingg¹³⁵ konstatierte eine, im Vergleich zum **C₃S**, deutlich höhere Sättigungskonzentration des Fließmittels auf Ettringit, vgl. Tabelle 18, Spalte 4. Vergleicht man jedoch die Adsorption bei für Selbstverdichtende Betone üblichen Zugabemengen unterhalb der Sättigungskonzentration (0,5 mg/g), so weisen Ettringit, **C₃S** und C-S-H nahezu die gleichen massebezogenen Adsorptionsmengen auf, vgl. Spalte 3. Eine bevorzugte Fließmitteladsorption auf den Ettringitoberflächen bei praxisrelevanten Fließmitteldosierungen ist somit nicht belegt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher die bei Adsorptionsmessungen am Zement über alle Klinkerminerale und frühen Hydratationspro-

¹²⁷ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.187,202

¹²⁸ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S.586

¹²⁹ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) S.309

¹³⁰ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S. 184ff.

¹³¹ Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) Abb.140 (Anm.: Diagramm steht im Widerspruch zu Tabelle 52)

¹³² mit einem Vicat-Ring (h = 40 mm / d_o = 70 mm / d_a = 80 mm)

¹³³ Für die rheologischen Eigenschaften einer zementbasierten Suspension ist das Adsorptionsverhalten am Ettringit von besonderem Interesse, da dieses im erheblichen Umfang in den ersten Minuten der Hydratationsreaktion gebildet wird.

¹³⁴ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) Fig.6

¹³⁵ Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) Fig.6

dukte gemittelt bestimmte Adsorptionsmenge als Basis für die weiteren Betrachtungen herangezogen werden.

Die Adsorption auf den Ettringitkristallen kann dabei rechnerisch den Oberflächen der Zement- und Zusatzstoffpartikel zugeschrieben werden, da die deutlich kleineren Ettringitkristalle bei für SVB üblichen Fließmittelgehalten unterhalb der Sättigungskonzentration die Oberflächen dieser Partikel gleichmäßig belegen¹³⁶.

❖ *Adsorption auf Zusatzstoffen - Experimenteller Nachweis*

Bei der Verwendung von Zusatzstoffen gilt es zu klären, inwiefern eine Adsorption von Fließmittel auf den Oberflächen der Zusatzstoffpartikel erfolgt.

Sachsenhauser¹³⁷ führte in diesem Zusammenhang umfangreiche Untersuchungen zur Adsorption von polycarboxylatbasierten Fließmitteln auf Kalksteinmehl durch. Dabei konnte er nachweisen, dass Fließmittel sowohl in nativen Kalksteinmehl-Suspensionen als auch in Suspensionen mit erhöhtem *pH*-Wert (ohne und mit Calcium in der Porenlösungen) auf die Oberfläche der Kalksteinmehlpartikel adsorbiert, Tabelle 19. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass auch bei negativem Zetapotential im Falle der Suspension mit erhöhtem *pH*-Wert aber ohne zusätzliche Calciumzugabe Fließmittel adsorbiert. In diesem Fall muss die Adsorption entweder auf den verbliebenen positiven Ladungsplätzen ($>Ca^+$ bzw. $>CO_3-Ca^+$, $>CaO-Ca^+$) entsprechend Bild 42(A) bzw. (C) oder durch Verdrängung bereits adsorbierter anorganischer Ionen ($>CaOH^0$, $>Ca-HCO_3^-$, $>Ca-CO_3^-$) entsprechend Bild 42(A) erfolgen¹³⁸. Eigene Untersuchungen an dem in dieser Arbeit verwendeten Kalksteinmehl KS(m) zeigen, dass auch in Kalksteinmehlsuspensionen mit künstlicher Zement-Porenlösung eine Fließmitteladsorption stattfindet, Tabelle 19. Die Adsorption fällt dabei jedoch geringer aus als in einer reinen Kalksteinmehl-Wasser-Suspension.

Auch bei anderen üblicherweise im Beton verwendeten Zusatzstoffen, wie Quarzmehl, Flugasche, Hüttsand oder Silikastaub kann von einer Fließmitteladsorption ausgegangen werden. So konnte in Untersuchungen von Schröfl¹³⁹, Gruber¹⁴⁰ und Regnaud¹⁴¹ die Adsorption auf Silikastaubpartikeln und Hüttsand bei ausreichend hoher Calciumkonzentration in der Porenlösung nachgewiesen werden.

Darüber hinaus belegen Untersuchungen von Nagataki¹⁴², dass auch im Falle von Flugasche bei Verwendung eines Polykondensat-Fließmittels - sowohl in reiner Flugasche-Suspension als auch in einer Zement-Flugasche-Suspension - eine Adsorption auf den Partikeloberflächen erfolgt.

Tabelle 19: Adsorption von Fließmittel in Kalksteinmehlsuspensionen

Flüssige Phase der Suspension	w/f	Zeta-potential [mV]	Zugabe [mg/g]	Adsorption [mg/g]
H ₂ O ¹⁴³	0,43	+20	0,15	0,12
H ₂ O/ <i>pH</i> 12,6	0,43	-12	0,10	0,06
H ₂ O/ <i>pH</i> 12,6/ Ca^{2+}	0,43	+36	0,25	0,20
H ₂ O ¹⁴⁴	0,37	+12	0,74	0,63
Künstl. Porenlösung	0,37	-	0,74	0,49

❖ *Adsorption in Zement-Zusatzstoff-Suspensionen - Experimenteller Nachweis*

Die zuvor diskutierten Ergebnissen zeigen klar, dass Fließmittelpolymere sowohl auf Zement und frühen Hydratationsprodukten als auch auf Zusatzstoffpartikeln adsorbieren. Im Hinblick auf die Berechnung der interpartikulären Wechselwirkungen stellt sich nun jedoch die Frage, in welchem Verhältnis das Fließmittel auf den verschiedenartigen Oberflächen in einer gemeinsamen Suspension adsorbiert - Muss eine unterschiedliche Belegung der Oberflächen berücksichtigt werden oder kann von einer gleichmäßigen Adsorption ausgegangen werden?

Bei der Oberflächenladung bzw. dem Zetapotential konnte zuvor bereits festgestellt werden, dass es aufgrund der hohen Konzentration mehrwertiger anorganischer Ionen in der Porenlösung und der Adsorption selbiger zu einer Angleichung der Ladungsverhältnisse der unterschiedlichen Stoffe in einer gemeinsamen Suspension kommt, vgl. Abschnitt 3.2.9. Darüber hinaus wurde zuvor gezeigt, dass die Adsorption von Fließmittelpolymeren überwiegend an in der Sternschicht adsorbierten Calcium-Ionen erfolgt, vgl. Bild 42. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es trotz unterschiedlicher Stoffeigenschaften von Zement, frühen Hydratationsprodukten und den verschiedenen Zusatzstoffen zu einer Angleichung der Adsorptionscharakteristik des Fließmittels kommt, sobald diese Stoffe in einer gemeinsamen Suspension vorliegen.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurden Adsorptionsmessungen an Zement-Kalksteinmehl-Suspensionen (B/KS(m)) mit variierendem Zementanteil (0,0/12,5/25,0/37,5/50,0 Vol.%) durchgeführt. Aufgrund der vergleichbaren spezifischen Oberflä-

¹³⁶ vgl. Zingg: Adsorption of polyelectrolytes. *J Col Int Sci* (2008) sowie Bild 24 und Abschnitt 3.2.8, Seite 27f.

¹³⁷ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Tab.10ff.

¹³⁸ vgl. Abschnitt 3.2.3 und Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009)

¹³⁹ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) S.90ff.

¹⁴⁰ Gruber: α -Allyl- ω -MPEG-co-maleat-PC-Fließmittel (2009) S.95ff.

¹⁴¹ Regnaud: Interaction Superplastizier and Slag (2009)

¹⁴² Nagataki: Fly Ash-Cement Paste with SP. *Cem Con Res* (1984) Fig.5, 10

¹⁴³ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Tab.10ff., am Beispiel des Fließmittels S7-M10

¹⁴⁴ Eigene Untersuchungen am Kalksteinmehl KS(m)

che von Zement ($S_v = 3,7 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) und Kalksteinmehl ($S_v = 4,1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) ändert sich die Oberfläche der Bindemittelgemische nur geringfügig. Das V_w/V_p -Verhältnis der Suspensionen wurde konstant gehalten. Zur Kompensation der mit abnehmendem Zementanteil sinkenden Ionenkonzentration der Porenlösung, wurde das Zugabewasser anteilig durch künstliche Porenlösung substituiert. Die Ionenzusammensetzung der Porenlösung aller Mischungen konnte somit trotz verschiedener Zementanteile auf einem konstantem Niveau entsprechend der Suspension CEM/KS(m) = 50/50 Vol.% gehalten werden¹⁴⁵. Die Zugabemenge des Fließmittels betrug bei allen Varianten $2,0 \text{ mg}_{\text{pol}}/\text{cm}^3_p$ (Polymermasse m_{pol} bezogen auf das Volumen von Zement und Kalksteinmehl V_p). Die Bestimmung des adsorbierten Fließmittelanteils erfolgte mit Hilfe des Lösungs-differenzverfahrens entsprechend Anhang B.4.

In Bild 44 ist die adsorbierte Fließmittelmenge in Abhängigkeit des Zementanteils dargestellt. Es zeigt sich, dass die adsorbierte Fließmittelmenge unabhängig vom Zementanteil nahezu konstant bleibt. Auch bei der reinen Kalksteinmehlsuspension ohne Zement aber mit künstlicher Porenlösung liegt die adsorbierte Fließmittelmenge auf gleichem Niveau mit der Suspension aus 50 Vol.% Zement und 50 Vol.% Kalksteinmehl. Demnach adsorbiert das Fließmittelpolymer bei konstanter Ionenkonzentration in der Porenlösung in gleicher Größenordnung auf Zement- und Kalksteinmehloberflächen.

Somit bestätigt sich die eingangs aufgestellte Hypothese einer Angleichung der Adsorptionscharakteristik der verschiedenen Stoffe beim Vorliegen in ei-

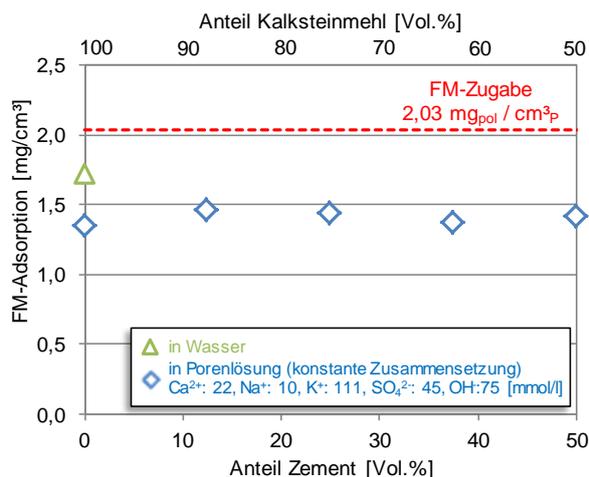


Bild 44: Fließmitteladsorption in Abhängigkeit des volumetrischen Zement/Kalksteinmehl-Verhältnisses bei konstanter Zusammensetzung der Porenlösung und konstanter Fließmittelzugabemenge ($2,03 \text{ mg}_{\text{pol}}/\text{cm}^3_p$)

¹⁴⁵ Die künstliche Porenlösung entsprach in ihrer Ionenzusammensetzung der Porenlösung der Suspension CEM/KS(m) = 50/50 Vol.% und wurde in den Anteilen 100/75/50/25/0 % des Gesamtzugabewassers dem Zement/Kalksteinmehl-Gemisch zugegeben.

ner gemeinsamen Suspension. Die Adsorptionseigenschaften des Fließmittels in zementbasierten Suspensionen mit einer hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung werden somit im Falle der hier untersuchten Stoffkombination Zement/Kalksteinmehl weniger durch die Stoffe selbst als vielmehr durch die Zusammensetzung der Porenlösung bestimmt.

Ähnliche Ergebnisse ergaben Untersuchungen von Nagataki¹⁴⁶ zur Adsorption eines Polykondensat-Fließmittels in Zement/Flugasche-Suspensionen mit variierendem Zementanteil. Auch hier blieb die adsorbierte Fließmittelmenge unabhängig vom Zementanteil nahezu konstant¹⁴⁷.

Auf Basis dieser Ergebnisse scheint daher für die Berechnung der sterischen Wechselwirkungen in Suspensionen aus Zement und Zusatzstoffen die vereinfachte Annahme einer annäherungsweise gleichmäßigen Adsorption der Fließmittelpolymere auf allen Feststoffoberflächen gerechtfertigt.

3.4.7 Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Lösungsmittel

Bislang wurden die Einflüsse der aus der chemischen Zusammensetzung bedingten Struktur des Fließmittels sowie der adsorbierten Menge diskutiert. Da Polymere flexible Strukturen aufweisen, liegen sie in Lösung jedoch mehr oder weniger stark verknäuel vor, vgl. Bild 45. Die Wirkung des Polymers hängt daher davon ab, wie sich die Struktur des Polymers in der wässrigen Phase der zementbasierten Suspension ausbildet. Die sog. Lösungskonformation wird dabei wesentlich durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel geprägt.

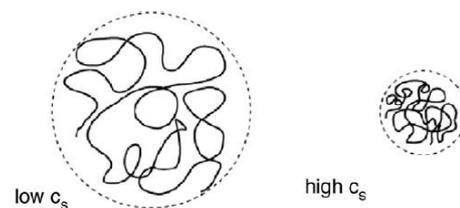


Bild 45: Polymerknäuel – Konformation und Konzentration c_s von Polymeren in Lösung, aus Nylander¹⁴⁸

Die Wechselwirkungen von Fließmittelpolymeren und Wasser beruhen auf temperaturabhängigen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Sauerstoffatomen in den Polymerketten^{149,150}. Diese Wechselwirkungen können durch den Flory-Huggins-Parameter χ erfasst werden. Dabei beschreibt die Energie $\chi k_B T$ die Energiedifferenz

¹⁴⁶ Nagataki: Fly Ash-Cement Paste with SP *Cem Con Res* (1984) Fig.10
¹⁴⁷ vgl. auch Regnaud: Interaction Superplasticizer and Slag (2009) Fig.4,5
¹⁴⁸ Nylander: Formation polyelectrolytes. *Adv Col Int Sci* (2006) Fig.8
¹⁴⁹ Pedersen: Chi parameter PEG. *Prog Col Polym Sci* (2005) S.70
¹⁵⁰ vgl. auch Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) S.17f.

zwischen einem Lösungsmittelmolekül in der Polymerlösung und im reinen Lösungsmittel. Bei $\chi > 0$ mischen sich Polymer und Lösungsmittel demnach endotherm.

Eine wichtige Bezugsgröße für Polymerlösungen ist der Theta-Punkt (Θ -Punkt). Der Θ -Punkt kennzeichnet die Temperatur bzw. die Lösungszusammensetzung, bei denen die Kontakte zwischen Polymer und Lösungsmittel und die Kontakte zwischen den Polymersegmenten energetisch gleichwertig sind. Der Θ -Punkt ist durch die Bedingungen definiert, bei denen der zweite Virialkoeffizient B_2 des osmotischen Drucks Π verschwindet, Gl.3.33^{151,152}.

$$\Pi = k_B N_A T \cdot (c_2 / M_n) \quad 3.32$$

$$\frac{\Pi}{c_2} = k_B N_A T \cdot \left(1 / M_n + B_2 c_2 + B_3 c_2^2 + \dots \right) \quad 3.33$$

Darin ist c_2 die Polymer-Konzentration [g/m³]. Nach der Theorie von Flory-Huggins gilt, Gl.3.34¹⁵¹:

$$\frac{\Pi}{c_2} = k_B N_A T \left(\frac{1}{M_n} + \left(\frac{v_2^2}{V_{m1}} \right) (0,5 - \chi) c_2 + \dots \right) \quad 3.34$$

Wobei M_n die zahlenmittlere Molmasse [g/mol], v_2 das partielle spezifische Volumen des Polymers [m³/g] ($v_2 = V_{m2}/M_n$), V_{m1} das molare Volumen des Lösungsmittels [m³/mol], V_{m2} das molare Volumen des Polymers [m³/mol] und χ den Flory-Huggins-Parameter [-] darstellen.

Am Θ -Punkt ($B_2 = 0$) ist nach Gl.3.34 $\chi = 0,5$. In sogenannten guten Lösungsmitteln, in denen Kontakte zwischen Lösungsmittel und Polymer gegenüber Polymer-Polymer-Kontakten bevorzugt sind und somit eine Expansion der Polymerstrukturen erfolgt, ist $B_2 > 0$ und somit $\chi < 0,5$. In schlechten Lösungsmitteln, die zusammengezogene Polymerknäuel zur Folge haben, ist $B_2 < 0$ und $\chi > 0,5$. Durch steigendes B_2 und abnehmendes χ ist demnach eine zunehmende Lösungsmittelgüte gekennzeichnet¹⁵¹.

Der Flory-Huggins-Parameter kann in zementbasierten Suspensionen mit $\chi = 0,35$ angenommen werden^{153,154}. Neuere Untersuchungen¹⁵⁵ bestimmen den Flory-Huggins-Parameter für Polyethylenoxid in schwerem Wasser (Deuteriumoxid) bei 25°C zu $\chi = 0,37$. Somit stellt Wasser für die Fließmittelpolymer grundsätzlich ein gutes Lösungsmittel dar.

Die Struktur der Fließmittelmoleküle liegt expandiert vor.

3.4.8 Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Ionen in der Porenlösung zementbasierter Suspensionen - Experimenteller Nachweis

Im Falle zementbasierter Suspensionen sind zusätzlich zu den Wechselwirkungen mit dem reinen Lösungsmittel Wasser im besonderen Maße die Wechselwirkungen mit anderen gelösten Ionen in der Porenlösung zu berücksichtigen. Die Porenlösung zementbasierter Suspensionen enthält insbesondere hohe Konzentrationen an Hydroxyd-, Sulfat-, Chlorid-, Calcium-, Kalium- und Natrium-Ionen, vgl. Abschnitt 3.2.4. Die Ionenstärke, der *pH*-Wert und spezifische Wechselwirkungen bestimmter Ionen mit den Carboxylatgruppen können neben der *Konformation* auch die *Adsorptionsfähigkeit* und die *Löslichkeit* des Polymers beeinflussen.

Während Einflüsse auf die *Löslichkeit* für beton-technologische Anwendungen weitestgehend vernachlässigt werden können^{156,157}, bedürfen mögliche Einflüsse auf die *Konformation* und die *Adsorptionsfähigkeit* einer näheren Betrachtung. In diesem Zusammenhang müssen folgenden Mechanismen berücksichtigt werden:

- ✧ Abschirmung der Ladung der Carboxylatgruppen in Abhängigkeit der Ionenstärke
- ✧ Calciumkomplexierung an den Carboxylatgruppen
- ✧ Deprotonierung der Carboxylatgruppen in Abhängigkeit des *pH*-Werts.

Eine detaillierte Diskussion der genannten Einflüsse kann bei Bedarf dem Anhang A.5.2 entnommen werden. Im Hinblick auf die Berechnung der *sterischen Wechselwirkungen* kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die *Lösungskonformation* je nach chemisch-struktureller Zusammensetzung des betrachteten Fließmittels von der Ionenstärke abhängig sein kann. Diese Abhängigkeit beschränkt sich jedoch weitestgehend auf den Bereich niedriger Salzkonzentrationen. Im Bereich der für zementbasierte Suspensionen relevanten Ionenstärken von über 100 mmol/l resultiert aus einer zusätzlichen Komplexierung und Abschirmung der Carboxylatgruppen hingegen keine weitere signifikante Änderung der *Lösungskonformation* der betrachteten Fließmittelpolymer. **Fließmittelpolymer in zementbasierter Suspension können auch unter Berücksichtigung der Einflüsse aus Ionenstärke *I*, *pH*-Wert und Calciumkomplexierung generell als Polymere in einem guten Lösungsmittel be-**

¹⁵¹ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S. 117f.

¹⁵² Die Virialgleichung ist die Erweiterung des osmotischen Drucks durch eine Reihenentwicklung nach Potenzen des reziproken molaren Volumen des Polymers $1/V_{m2}$ [mol/l] bzw. der molaren Polymerkonzentration c_2/M [mol/l], $M = \text{konst.}$ Die Virialkoeffizienten ergeben sich aus den Molekül-Wechselwirkungen. Sie sind physikalisch nicht interpretierbar.

¹⁵³ Bergström: Consolidation Behavior (1992) S. 3308

¹⁵⁴ Kjeldsen: Modeling inter-particle forces (2005) S.108

¹⁵⁵ Pedersen: Chi parameter PEG. Prog Colloid Polym Sci (2005)

¹⁵⁶ Borget: Microstructural characterization. Col Sur (2005) S.181

¹⁵⁷ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) S.36f.

trachtet werden. Die Struktur der Fließmittelmoleküle liegt expandiert vor¹⁵⁸.

Experimentell kann eine Aussage über die Konformation des Polymers in Lösung durch das Verhältnis von Gyrationradius r_g und hydrodynamischem Radius r_h , dem sog. ρ -Verhältnis getroffen werden^{159,160}, Gl.3.35.

$$\rho = r_g / r_h \quad 3.35$$

Während der Gyrationradius r_g den mittleren Abstand der Polymerketten zum Schwerpunkt des Moleküls abbildet, werden durch den hydrodynamischen Radius die Diffusionseigenschaften des Moleküls beschrieben, vgl. Anhang B.3. Das Verhältnis von Gyrationradius zu hydrodynamischem Radius sinkt mit abnehmender Güte des Lösungsmittels, was mit einer zunehmenden Verknäuelung und einem Schrumpfen des Polymers einhergeht¹⁶¹, Bild 46.

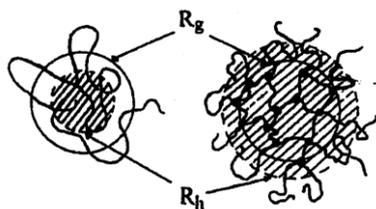


Bild 46: Hydrodynamischer Radius r_h und Gyrationradius r_g eines lockeren (links) und eines kompakten (rechts) Polymerknäuels nach Arndt¹⁶²

Für expandierte Polymere mit linearen Ketten, d.h. einem Polymer in einem guten Lösungsmittel, beträgt das ρ -Verhältnis zwischen 1,50 und 2,05¹⁶³ bzw. $>1,86$ ¹⁶⁴. Bei einem ρ -Verhältnis zwischen 1,08 und 1,33 kann von einem sternförmig verzweigten Molekül in einem guten Lösungsmittel ausgegangen werden. Im Falle kollabierter kugelartiger Konformationen übersteigt der hydrodynamische Radius den Gyrationradius deutlich, was sich dann in einem ρ -Verhältnis von weniger als 0,78 widerspiegelt, vgl. Tabelle 20.

Tabelle 20: Lösungskonformation aus Burchard¹⁶⁵

Lösungskonformation	ρ
Zufälliges Knäuel mit linearen Ketten in gutem Lösungsmittel	1,50 – 2,05
Sternförmig verzweigtes Molekül in gutem Lösungsmittel	1,08 – 1,33
Kompakte Kugel	0,78
Mikrogel	0,3 – 0,6

Bei der experimentellen Bestimmung der Lösungskonformation des in dieser Arbeit verwendeten Fließmittels wurde die Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem pH -Wert berücksichtigt. Die am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München durchgeführte Bestimmung des hydrodynamischen Radius und des Gyrationradius des Fließmittelpolymers erfolgte daher bei einer Ionenstärke von 100 mmol/l (NaNO_3) und pH 12 (10 mmol/l NaOH). Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Messmethoden kann Anhang B.3 entnommen werden. Der zentrifugenmittlere Gyrationradius $r_{g,z}$ wurde mit 19,9 nm bestimmt, während der hydrodynamische Radius r_h 9,5 nm betrug. Das Verhältnis von Gyrationradius zum hydrodynamischen Radius beträgt demnach 2,09. **Das verwendete Fließmittelpolymer liegt somit gut gestreckt und vom Lösungsmittel durchflutet in der Lösung vor.** Dies bestätigt die zuvor getroffene Annahme, dass das verwendete Fließmittelpolymer unter Berücksichtigung der Einflüsse aus Ionenstärke I und pH -Wert als Polymer in einem guten Lösungsmittel betrachtet werden kann.

3.4.9 Adsorptionskonformation und Dicke der Polymer-schicht

Die Fließmittelpolymere ändern ihre Konformation, sobald sie an der Teilchenoberfläche adsorbieren. Die Adsorption bedingt eine Neuorientierung der im Porenwasser vorliegenden Lösungskonformation, um eine möglichst hohe Anzahl an Kontaktpunkten mit der Partikeloberfläche zu erzielen. Im Hinblick auf die sterischen Wechselwirkungen spielt die Adsorptionskonfiguration eine wesentliche Rolle, da sich aus ihr die Schichtdicke δ der adsorbierten Polymere und somit die Reichweite der Wechselwirkung bestimmt.

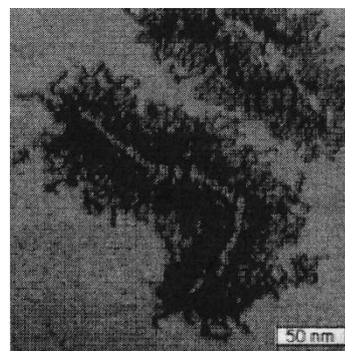


Bild 47: AFM-Aufnahme eines hochmolekularen Polycarboxylat-Moleküls ($M_w \approx 4.600.000 \text{ g/mol}$)¹⁶⁶

Die in der Lösung vorliegenden Knäuel gehen bei der Adsorption auf der Partikeloberfläche in Konformere über, Bild 47. Ein gewisser Anteil der Mole-

¹⁵⁸ vgl. Borget: Microstructural characterization. *Col Sur* (2005) S.181

¹⁵⁹ Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) S.172f.

¹⁶⁰ Schweins: Calcium Induced Shrinking, *Macromolecules* (2003) 9568

¹⁶¹ Murayama: Radius of gyration. *Makrom Chem* (1987) S.838

¹⁶² Arndt: Polymercharakterisierung (1996)

¹⁶³ Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) Tab.4

¹⁶⁴ Akcasu: Dynamic Structure Factor (1978) S.1197

¹⁶⁵ Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) Tab.4

¹⁶⁶ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S.584

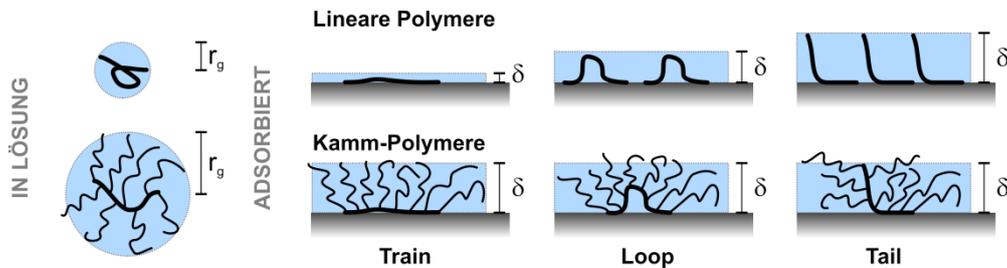


Bild 48: Konformation und Schichtdicke adsorbierter Polymere

külkette adsorbiert dabei direkt auf der Oberfläche (Train), während andere Teile schlaufenartig in die Lösung ragen (Loop), Bild 48 oben. Die Enden der Makromoleküle können zudem in verschiedener Länge von der Oberfläche abstehen (Tail)¹⁶⁷. Bei kammartigen Polyelektrolyten, wie polycarboxylatbasierten Fließmitteln, adsorbieren die anionischen Gruppen des Polymers infolge elektrostatischer Anziehung auf der Oberfläche, während die ungeladenen Seitenketten weiterhin in die Porenlösung ragen¹⁶⁸, Bild 48 unten.

Allgemein ist bei Adsorption aus einem guten Lösungsmittel der Anteil der Schlaufen (Loop) niedriger und der Anteil der Züge (Train) höher als bei Adsorption aus einem schlechten Lösungsmittel. Der Anteil der Schwänze (Tail) hingegen ist weitgehend unabhängig von der Güte des Lösungsmittels¹⁶⁷. Neben der Güte des Lösungsmittels spielen vor allem die Anzahl der Carboxylatgruppen sowie die Beweglichkeit des Polymers eine wichtige Rolle. Mit zunehmender Seitenkettendichte und abnehmender Anzahl an Carboxylatgruppen nimmt der Anteil der Schlaufen zu¹⁶⁹. Die Beweglichkeit kann z.B. mit Hilfe der Klassifizierung nach Gay¹⁷⁰ abgeschätzt werden, vgl. Bild 38. Nicht zuletzt spielt auch die Polymerkonzentration eine wichtige Rolle. So nimmt bei hohen Konzentrationen der Anteil der Schlaufen und der Züge ab, während der Anteil der Schwänze deutlich zunimmt¹⁶⁷.

Insbesondere bei linearen Polymeren ohne Seitenketten geht mit zunehmendem Anteil an Schlaufen und Schwänzen eine Erhöhung der adsorbierten Schichtdicke δ einher, Bild 48 oben. Bei kammartigen Polymeren mit Polyionen in der Hauptkette hingegen, verliert dieser Aspekt mit zunehmender Länge der Seitenketten an Bedeutung. Durch die Adsorption wird in diesem Fall in erster Linie die Konformation der Hauptkette beeinflusst, während die Seitenketten frei in die Lösung ragen, Bild 48 unten. Mit zunehmender Seitenkettenlänge dominieren somit die Seitenketten die Polymerkonformation auch im adsorbierten Zustand. Dies trifft in besonderem Ma-

ße auf das in dieser Arbeit verwendete Fließmittel zu, bei welchem die Seitenketten deutlich länger als die Hauptkette sind, vgl. Bild 41.

Die Schichtdicke der adsorbierten Polymere und die sterische Wirkung hängen somit im Wesentlichen von der Konformation der nicht direkt adsorbierten PEO-Seitenketten des Fließmittels ab. Diese können sich auch im adsorbierten Zustand des Gesamtpolymers vergleichsweise frei bewegen. Folglich sollte die Schichtdicke adsorbierter, kammartiger Polymere im direkten Zusammenhang mit der Lösungskonformation der Seitenketten stehen¹⁷¹. In diesem Sinne leitete Flatt¹⁷² - aufbauend auf dem Modell zur Bestimmung des Gyrationradius der Seitenketten eines Polymers in Lösung nach Gay¹⁷³ - einen Berechnungsansatz für die Schichtdicke δ_{ac} von adsorbierten kammartigen Polymeren mit der Struktur eines *Flexible Backbone Worm (FBW)* ab, Gl.3.36.

$$\delta_{ac} = a_p P^{7/10} N^{-1/10} \left(2\sqrt{2}(1-\chi) \frac{a_N}{a_p} \right)^{1/5} \quad 3.36$$

Darin sind P und N die Anzahl der Monomere in den Seitenketten bzw. in einem Segment der Hauptkette, vgl. Bild 37, a_p die Länge einer Ethylenoxid-Einheit der Seitenkette, a_N die Länge einer Methacrylsäure-Einheit der Hauptkette und χ der Flory-Huggins-Parameter zur Beschreibung der Güte des Lösungsmittels. Nach Borget¹⁷⁴ bestimmt sich a_p im gestreckten Zustand zu 0,359 nm, während a_N nach Flatt¹⁷⁵ 0,25 nm beträgt. Die ersten drei Faktoren beschreiben den Radius r_p der Seitenketten eines *FBW*-Polymers in Lösung entsprechend Gay¹⁷⁶ während der Ausdruck in Klammern die Einflüsse aus der Güte des Lösungsmittels sowie der Adsorption erfasst.

Experimentell kann die Schichtdicke adsorbierter Polymere mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt werden^{177,178,179,180,181,182,183}. Flatt¹⁸⁴ konnte

¹⁶⁷ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S. 118ff.

¹⁶⁸ vgl. Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.97

¹⁶⁹ Andersen: Effects of adsorption. *Cem Con Res* (1987)

¹⁷⁰ Gay: Comb-like polymers. *Adv Col Int Sci* (2001)

¹⁷¹ vgl. Houst: Design and function of SP. *Cem Con Res* (2008) Fig.8a & d

¹⁷² Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009) S.848f.

¹⁷³ Gay: Comb-like polymers. *Adv Col Int Sci* (2001)

¹⁷⁴ Borget: Microstructural Characterisation. *Col Sur A*, (2005)

¹⁷⁵ Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009) S.849

¹⁷⁶ Gay: Comb-like polymers. *Adv Col Int Sci* (2001) Tab.1

¹⁷⁷ Kauppi: Effect of superplasticizer adsorption *Cem Con Res* (2005)

¹⁷⁸ Laaraz: Dispersing Multi-Component Powders. *J Am Cer Soc* (2006)

¹⁷⁹ Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009)

¹⁸⁰ Ferrari: Interaction cement superplasticizer *Cem Con Res* (2010)

zeigen, dass sich experimentell mittels AFM bestimmte Schichtdicken von polycarboxylatbasierten Fließmitteln verschiedener Struktur auf C-S-H-Oberflächen bei Berücksichtigung eines Proportionalitätsfaktors f_δ von 0,71 gut durch das Modell entsprechend Gl.3.36 beschreiben lassen, Bild 49.

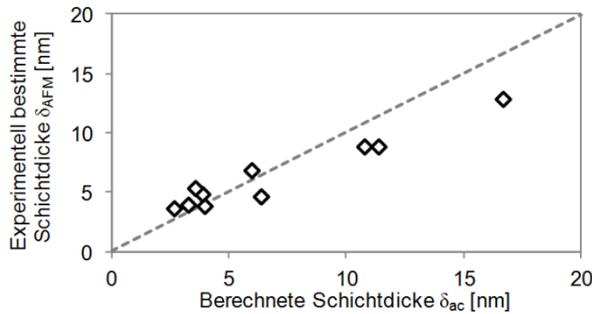


Bild 49: Experimentell bestimmte Schichtdicke δ_{AFM} adsorbierter Polycarboxylat-Fließmittel auf C-S-H im Vergleich zur berechneten Schichtdicke δ_{ac} , Werte aus Flatt¹⁸⁵

Das Modell nach Flatt ist somit in der Lage, die grundlegenden Einflüsse der Molekülstruktur auf die Adsorptionskonformation abzubilden und soll daher für die weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit herangezogen werden. Für die Berechnung der Schichtdicke des in dieser Arbeit verwendeten Fließmittels mit der Struktur eines *Stretched Backbone Worm (SBW)* musste der Berechnungsansatz jedoch zunächst modifiziert werden. Zu diesem Zweck wurden die ersten drei Faktoren durch den entsprechenden Ausdruck zur Beschreibung des Seitenkettenradius eines *SBW*-Polymers nach Gay¹⁷⁶ substituiert, Gl.3.37. Dadurch wird der Einfluss der Seitenketten P auf die Schichtdicke δ_{ac} des adsorbierten Polymers rechnerisch weiter verstärkt.

$$\delta_{ac} = a_p P^{3/4} N^{-1/4} \left(2\sqrt{2}(1-2\chi) \frac{a_N}{a_p} \right)^{1/5} \cdot f_\delta \quad 3.37$$

Setzt man nun die strukturellen Parameter des in dieser Arbeit verwendeten Fließmittels entsprechend Abschnitt 3.4.5 sowie den Flory-Huggins-Parameter entsprechend Abschnitt 3.4.7 in Gl.3.37 ein¹⁸⁶, so ergibt sich eine rechnerische Schichtdicke δ_{ac} von 5,2 nm.

3.4.10 Mechanismen und mathematische Beschreibung sterischer Wechselwirkungen

Sobald sich kolloidale Partikel nähern, die von einer Hülle aus Makromolekülen umgeben sind, kön-

nen in Abhängigkeit des Abstands der Oberflächen *sterische Wechselwirkungen* auftreten. Dabei sind, abhängig von der Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ , drei Abstandsbereiche h zu unterscheiden^{187,188}, Bild 50.

- $h \geq 2\delta$ es tritt noch keine Wechselwirkung zwischen den Hüllen auf
- $\delta < h < 2\delta$ die Polymerschichten dringen ineinander
- $h \leq \delta$ die Polymerschichten werden komprimiert

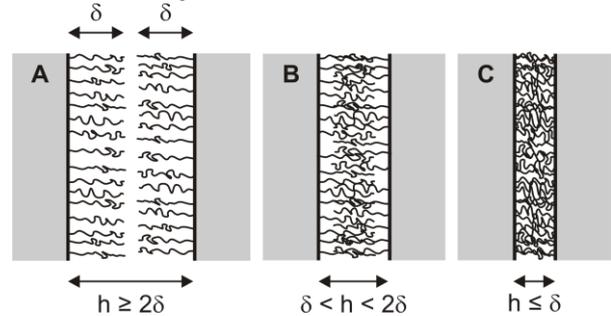


Bild 50: sterische Wechselwirkungen – Abstandsbereiche nach Napper^{187,188}

Sobald es zu einer Überlappung der Polymerschichten und somit zu einer Verzahnung der Polymere kommt ($\delta < h < 2\delta$) werden Moleküle des Lösungsmittels verdrängt, was eine Erhöhung der Segmentdichte in diesen Bereichen zur Folge hat. Durch die erhöhte Dichte der Segmente wird das chemische Potential der Lösungsmittelmoleküle im Überlappungsbereich größer als in der Dispersion. Diese Potentialdifferenz ist schließlich ursächlich für einen osmotischen Druck, der zu einer Abstoßung der kolloidalen Partikel führt. Die Stärke der Abstoßung hängt dabei wesentlich von der Güte des Lösungsmittels ab. Gute Lösungsmittel ($\chi < 0,5$), die eine Verzahnung der Polymere verhindern, erhöhen die Stabilität der Dispersion (keine Koagulation), während schlechte Lösungsmittel die Verzahnung fördern und so zur Destabilisierung (Koagulation) führen.

Zusätzlich zum zuvor beschriebenen osmotischen Term¹⁸⁹ ist eine freie elastische Energie infolge der Konformationsänderung der Polymermoleküle im Überlappungsbereich zu berücksichtigen. Die Größe dieses elastischen Terms ist jedoch im Vergleich zum osmotischen Term im Bereich der Verzahnung sehr klein und daher vernachlässigbar. Nähern sich die Partikel jedoch weiter an ($h \leq \delta$), ist der elastische Term zu berücksichtigen, da es nun unabhängig vom Dispersionsmittel zu einer Abstoßung

¹⁸¹ Ferrari: Influence of Superplasticizers *Cem Con Res* (2011)

¹⁸² Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) Fig.11, S.94

¹⁸³ Perche: Adsorption de polycarboxylates (2004) S.168ff.

¹⁸⁴ Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009) S.854

¹⁸⁵ Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009) Tab.2

¹⁸⁶ $P = 87$, $N = 4$, $a_p = 0,359$ nm, $a_N = 0,250$ nm, $\chi = 0,37$, $f_\delta = 0,71$

¹⁸⁷ Napper: Polymeric stabilization (1983) S.199

¹⁸⁸ vgl. auch Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.132

¹⁸⁹ auch als Mischungsterm bezeichnet

infolge der Kompression der makromolekularen Hülle kommt^{190,191,192,193}.

Fischer¹⁹⁴ entwickelte eine Theorie zur Berechnung der sterischen Wechselwirkung im Bereich der Verzahnung $\delta < h < 2\delta$, welche durch die Annäherung zweier Teilchen entsteht. Dazu werden zwei Volumenelemente δV in den Adsorptionsschichten der sich nähernden Teilchen betrachtet. Fischer bedient sich dabei eines Ansatzes von Flory¹⁹⁵. Durch die Annäherung der Teilchen ergibt sich danach eine Änderung der freien Mischungsenergie $\delta(\Delta G_{st})$ entsprechend Gl.3.38,

$$\delta(\Delta G_{st}) = 2 \frac{\delta V}{V_{M1}} \frac{\partial G}{\partial N_1} = 2 \frac{\delta V}{V_{m1}} N_A \frac{\partial G}{\partial N_1} \quad 3.38$$

wobei V_{M1} das Volumen eines Lösungsmittelmoleküls ($V_{M1} = V_{m1}/N_A$) und N_1 die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle sind ($N_1 = n_1 [\text{mol}] \cdot N_A [\text{mol}^{-1}]$). Das chemische Potential des Lösungsmittels $\Delta\mu_1$ ergibt sich zu Gl.3.39, wobei B_2 den zweiten Virialkoeffizienten bezeichnet. Alle weiteren Virialkoeffizienten werden von Fischer vernachlässigt.

$$\Delta\mu_1 = N_A \frac{\partial G}{\partial N_1} = N_A k_B T (B_2 c_2^2) V_{m1} = \Pi V_{m1} \quad 3.39$$

Π und c_2 bezeichnen den osmotischen Druck und die Konzentration der adsorbierten Polymere. N_A , k_B und T stehen für die Avogadrozahl, die Boltzmannkonstante und die Temperatur. Der zweite Virialkoeffizient B_2 ergibt sich zu Gl.3.40, vgl. Abschnitt 3.4.7.

$$B_2 = \left(\frac{v_2^2}{V_{m1}} \right) \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad 3.40$$

Durch zusammenführen von Gl.3.38 und Gl.3.39 ergibt sich schließlich Gl.3.41.

$$\delta(\Delta G_{st}) = 2\Pi \cdot \delta V \quad 3.41$$

Daraus folgt für das Abstoßungspotential zwischen den zwei Adsorptionsschichten Gl.3.42,

$$G_{st} = 2 \int \Pi \cdot dV = 2 \int N_A k_B T (B_2 c_2^2) \cdot dV \quad 3.42$$

wobei sich das Integral über das gesamte Überlappungsvolumen der Adsorptionsschichten erstreckt. Das Überlappungsvolumen der Adsorptionsschichten zweier kugeligter Teilchen mit dem Radius a , die von einer Adsorptionsschicht der Dicke δ umgeben sind und sich auf eine Entfernung $h < 2\delta$ angenähert haben, kann wie folgt berechnet werden, Gl.3.43:

$$\Delta V(h) = \frac{2}{3} \pi \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right) \quad 3.43$$

Damit ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie nach Fischer^{196,197,198} Gl.3.44:

$$G_{st} = 2\Pi \Delta V(h) \\ G_{st} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A k_B T (c_2^2 B_2) \cdot \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right) \quad 3.44$$

Dabei ist zu beachten, dass diese Formel von einer konstanten Segmentdichteverteilung $\Phi_2(\delta)$ in der Polymerschicht ausgeht¹⁹⁹.

Durch Beschreibung der Polymerkonzentration c_2 mithilfe der spez. Masse der adsorbierten Polymere Γ [g/m^2] ($c_2 = \Gamma/\delta$) und Substitution des zweiten Virialkoeffizienten B_2 entsprechend Gl.3.40 ergibt sich schließlich Gl.3.45. Der letzte Term des Überlappungsvolumens wird durch ausklammern des Partikelradius a unbedeutend und kann gestrichen werden.

$$G_{st} = 4 \pi a \cdot N_A k_B T \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(\frac{\Gamma^2}{\delta^2} \right) \left(\frac{v_2^2}{V_{m1}} \right) \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \quad 3.45$$

- a Radius des Partikels [m]
- N_A Avogadrozahl [mol^{-1}]
- V_{m1} molares Volumen Dispersionsmedium [m^3/mol]
- Γ spez. Masse des adsorbierten Polymers (je Flächeneinheit) [g/m^2] $\Gamma = \delta c_2$
- v_2 partielles spezifisches Volumen des Polymers [m^3/g]
- ρ_2 Dichte des Polymers [g/m^3]
- k_B Boltzmannkonstante [J K^{-1}]
- T Temperatur [K]
- χ_1 Flory-Huggins-Parameter [-]
- δ Dicke der adsorbierten Schicht [m]
- h minimaler Abstand der Partikeloberflächen [m]

Substituiert man das partielle spezifische Volumens des Polymers v_2 mit dem Reziproken der Dichte ρ_2 und formt den letzten Term zur Beschreibung des Überlappungsvolumens um, erhält man schließlich den in Gl.3.46 dargestellten Ansatz zur Berechnung der sterischen Wechselwirkungen, vgl. Flatt²⁰⁰. Der gleiche Berechnungsansatz wird nach weiteren Umformungen auch in Arbeiten von

¹⁹⁰ Napper: Polymeric stabilization (1983) S. 201f.

¹⁹¹ Lagaly: Dispersions und Emulsionen (1997) S. 133

¹⁹² Meier: Theory of Polymeric Dispersants *J Phy Che* (1967)

¹⁹³ Hesselink: Stabilization of Dispersions *J Phy Che* (1971)

¹⁹⁴ Fischer: Stabilität von Suspensionen (1958) S. 139f.

¹⁹⁵ vgl. Abschnitt 3.4.6, S.25

¹⁹⁶ Fischer: Stabilität von Suspensionen (1958) S.139f.

¹⁹⁷ vgl. auch Ottewill: Influence of particle size (1974) S.922

¹⁹⁸ vgl. auch Napper: Polymeric stabilization (1983) S.242ff.

¹⁹⁹ Napper: Polymeric stabilization (1983) S.244

²⁰⁰ vgl. Flatt: Interparticle forces (1999) S. 86

Buscall²⁰¹, Bergström²⁰² und Kjeldsen^{203,204} verwendet, vgl. Anhang A.5.3.

$$G_{st} = \pi a \cdot \frac{N_A k_B T}{V_{m1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(\frac{\Gamma}{\rho_2 \delta} \right)^2 \cdot (2\delta - h)^2 \quad 3.46$$

Durch Ableitung der freien Energie ΔG_{st} (Gl.3.46) über Länge des Überlappungsvolumens $(2\delta-h)$ erhält man die Kraft infolge der *sterischen Wechselwirkungen*. Die Kraft zwischen zwei Kugeln infolge der Durchdringung ihrer adsorbierten Polymerschichten mit konstanter Segmentdichteverteilung kann demnach wie folgt beschrieben werden^{205,206}, Gl.3.47:

$$F_{st} = 2\pi a \frac{N_A k_B T}{V_{m1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(\frac{\Gamma_2}{\rho_2 \delta} \right)^2 \cdot (2\delta - h) \quad 3.47$$

3.4.11 Wichtige Parameter für die ingenieurmäßige Betrachtung der sterischen Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen

Wie die vorangegangenen Ausführungen gezeigt haben, ist die Anzahl der Einflussparameter auf die *sterischen Wechselwirkungen* von enormer Größe. Zudem sind diese Parameter oft nur mit hohem experimentellem Aufwand bestimmbar. Ungeachtet dessen soll jedoch auch hier versucht werden, die wesentlichsten Einflüsse herauszufiltern und Möglichkeiten der Vereinfachung aufzuzeigen, um die Berechnungsansätze ingenieurmäßig anwendbar zu gestalten.

Zunächst können die Konstanten π , k_B und N_A sowie die in zementbasierten Suspensionen als unveränderlich einzuordnenden Eingangsgrößen, wie das molare Volumen des Dispersionsmediums ($V_{m1} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$) und der Flory-Huggins-Parameter ($\chi = 0,37$), zusammengefasst werden. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung 3.46 zur Bestimmung der *sterischen Wechselwirkungsenergie* zwischen zwei gleichgroßen Partikeln des Radius a entsprechend Gl.3.48.

$$\Delta G_{st} = 5,53 \cdot 10^7 \cdot a \left(\frac{\Gamma}{\rho_2 \delta} \right)^2 \cdot (2\delta - h)^2 \quad 3.48$$

Für die Berechnung der *sterischen Wechselwirkungsenergie* werden nun mit der Partikelgröße a , der Dichte

des Polymers ρ_2 , der spezifischen (auf die Oberfläche bezogenen) Masse der adsorbierten Polymere Γ und der Schichtdicke δ noch vier experimentell zu bestimmende Eingangsgrößen benötigt. Im Falle der Temperatur T ist diese sinnvoll festzulegen.

✧ Partikelgröße

Die typische Partikelgröße a [m] kann, wie bei den anderen Wechselwirkungen bereits beschrieben, aus der mittels Lasergranulometrie bestimmten anzahlbezogenen Korngrößenverteilung abgeleitet werden. Alternativ kann der Kontaktradius a^* herangezogen werden, vgl. Abschnitt 3.5.2.

✧ Dichte des Polymers

Die Dichte des Fließmittelpolymers ρ_2 [g/m³] lässt sich bei bekannter Dichte ρ_{2w} und Feststoffgehalt (bez. auf die Masse) $\Phi^{(m)} = m_2/m_{2w}$ der wässrigen Fließmittellösung entsprechend Gl.3.49 bestimmen.

$$\rho_2 = \frac{\rho_{2w} \Phi^{(m)}}{1 + \rho_{2w} \Phi^{(m)} - \rho_{2w}} \quad 3.49$$

Eigene Untersuchungen zeigen, dass die so berechneten Dichten gut mit den mittels Heliumpyknometrie bestimmten Dichten der getrockneten Polymere übereinstimmen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Dichten polycarboxylatbasierter Fließmittel unterschiedlicher Struktur und Molmasse mittels Heliumpyknometrie ermittelt. Diese lagen im Bereich zwischen 1,25 und 1,35 g/cm³, so dass ein Mittelwert für die Dichte polycarboxylatbasierter Fließmittel von 1,3 g/cm³ als repräsentativ angesehen werden kann.

✧ Spezifische Masse der adsorbierten Polymere

Die spezifische Masse der adsorbierten Polymere Γ [g/m²] kann durch Adsorptionsmessungen am Bindemittelleim quantifiziert werden. Bei ausreichend sulfatisierten Zementen kann dies mit vergleichsweise geringem Aufwand mit Hilfe des Lösungsdifferenzverfahrens entsprechend Anhang B.4 geschehen.

✧ Schichtdicke der adsorbierten Polymere

Für die Berechnung der Schichtdicke δ_{ac} [m] bei Sättigungsadsorption sind entsprechend Abschnitt 3.4.9 detaillierte Kenntnisse über die Struktur des Fließmittels notwendig. Diese liegen bei kommerziell erhältlichen Fließmitteln in der Regel jedoch nicht vor. Eine Bestimmung der Struktur z.B. mittels NMR-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 3.4.5) ist experimentell sehr aufwendig und nur unter bestimmten Randbedingungen möglich. Somit eröffnet sich auch über diesen Weg keine wirkliche Alternative. Eine

²⁰¹ Buscall: Rheology of Colloidal Particles (1990), S. 117

²⁰² Bergström: Consolidation Behavior (1992) S. 3308

²⁰³ Kjeldsen: Centrifugal consolidation of MgO (2004) S. 33

²⁰⁴ Kjeldsen: Modeling inter-particle forces (2005) S. 106

²⁰⁵ vgl. Flatt: Interparticle forces (1999) S. 87

²⁰⁶ Hierbei ist zu beachten, dass das Vorzeichen im Term $(h-2\delta)$ geändert wurde, um die Richtung in der die Kraft wirkt zu kennzeichnen.

grob vereinfachte Abschätzung der Schichtdicke kann jedoch über die Lösungskonformation des Fließmittelpolymers erfolgen.

Untersuchungen von Houst et al.²⁰⁷ zeigen, dass es einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der mittels AFM bestimmten Schichtdicke δ und dem hydrodynamischen Radius r_h gibt. Mit zunehmendem hydrodynamischen Radius erhöht sich die adsorbierte Polymerschichtdicke, Bild 51. Die adsorbierte Polymerschichtdicke δ entspricht dabei ca. 30 bis 75 % des hydrodynamischen Radius r_h . Dieser Zusammenhang ist aufgrund der eingeschränkten Anzahl der untersuchten Polymere bislang lediglich als Trend zu verstehen. Er spiegelt jedoch auch die grundlegenden Mechanismen, wie in Abschnitt 3.4.9 beschrieben, wieder, so dass es für eine grobe Abschätzung der *sterischen Wechselwirkungen* zulässig erscheint, die Polymerschichtdicke mit $\delta \approx 1/2 \cdot r_h$ anzunehmen. Der hydrodynamische Radius des Fließmittelpolymers kann mithilfe der dynamischen Lichtstreuung vergleichsweise einfach bestimmt werden, vgl. Anhang B.3.

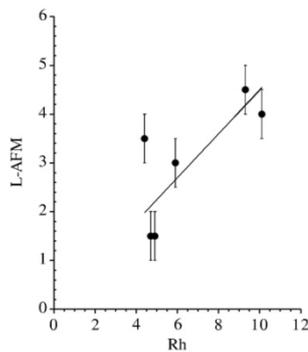


Bild 51: Experimentell bestimmte Schichtdicke L-AFM adsorbierter Polycarboxylat-Fließmittel auf C-S-H in Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius r_h , aus Houst²⁰⁸

3.5 Superposition der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen

3.5.1 DLVO-Theorie und Ursprungsebene der Oberflächen-Wechselwirkungen

Die theoretische Basis für die Superposition der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* liefert die *DLVO-Theorie*, welche in den 1940er Jahren unabhängig von zwei Forschergruppen - einer russischen (B. Derjaguin & L. Landau) sowie einer niederländischen (E. Verwey & T. Overbeek) - zur Beschreibung der Energie-Abstands-Kurven geladener kolloidaler Partikel veröffentlicht wurde. Dabei fanden zunächst die abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* G_{ed} sowie die anziehenden *van*

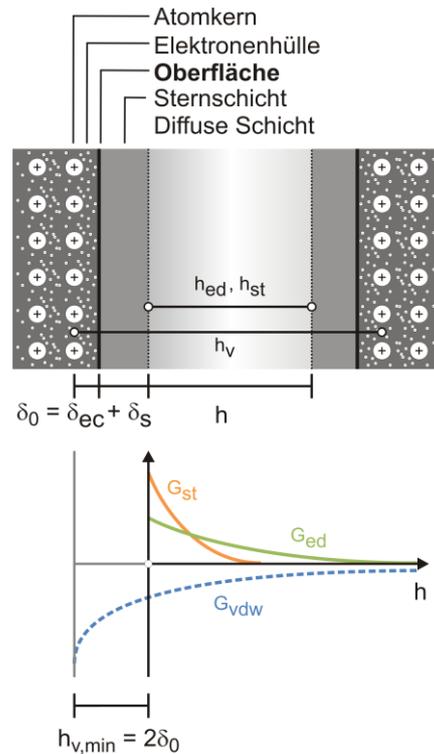


Bild 52: Lokaler Ursprung der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen

der *Waals Wechselwirkungen* G_{vdw} Berücksichtigung. Bei Anwesenheit von Polymeren in der Suspension superponieren in gleicher Weise zusätzlich die abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen* G_{st} .

Bei der Superposition muss Israelachvili²⁰⁹ zufolge die unterschiedliche Lage der Ursprungsebene (plane of origin) der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* Berücksichtigung finden, Bild 52. Während diese bei den *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* sowie den *sterischen Wechselwirkungen* - ein Adsorptionsregime entsprechend Bild 42(B) und (C) vorausgesetzt - am Übergang zwischen Sternschicht und diffuser Schicht liegt, wird bei den *van der Waals Wechselwirkungen* der Abstand zwischen den Kernen der Oberflächenatome maßgebend. Der Ursprung der *van der Waals Wechselwirkungen* liegt rechnerisch somit „hinter“ der Oberfläche, Bild 52 h_{ed}, h_{st} und h_v .

Die Partikeloberflächen können demnach auch bei direktem Kontakt einen minimalen, für die *van der Waals Wechselwirkungen* relevanten Abstand $h_{v,min} = 2\delta_0 = 2(\delta_{ec} + \delta_s)$ nicht unterschreiten. Geht man von einer monomolekularen Adsorption von *Calcium-Ionen* mit einem Ionenradius von 123 pm aus, so kann die Dicke der Sternschicht δ_s zu ca. 0,25 nm abgeschätzt werden²¹⁰. Der Abstand der Atomkerne zur Oberfläche δ_{ec} wird durch den Atomradius (ca. 0,1 nm in Abhängigkeit der Art des Partikels) bestimmt^{211,212}. Die Differenz des Null-

²⁰⁷ Houst: Design and function of SP. *Cem Con Res* (2008) S.1204
²⁰⁸ Houst: Design and function of SP. *Cem Con Res* (2008) Fig.8b

²⁰⁹ vgl. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (2011) S.330
²¹⁰ vgl. auch Flatt: Prediction of concrete rheology *Mat Struc* (2004) S.298
²¹¹ vgl. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (2011) S.330

punkts zwischen *van der Waals Wechselwirkungen* und den *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* sowie den *sterischen Wechselwirkungen* $\delta_0 = \delta_{ec} + \delta_s$ kann somit stark vereinfacht zu 0,35 nm abgeschätzt werden²¹³.

Der Nullpunkt der *kolloidalen Gesamtwechselwirkung* G_c wird nachfolgend entsprechend Bild 52 am Übergang zwischen starrer Sternschicht und diffuser Schicht definiert, da mit Kontakt der Sternschichten die dichteste Annäherung zweier Partikel gegeben ist.

3.5.2 Der mittlere repräsentative Partikelradius in zementbasierten Suspensionen

Der Partikelradius a stellt bei allen *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* einen wesentlichen Eingangsparameter dar. Bislang wurde idealisiert von kugeligen Partikeln mit nur einer Korngröße ausgegangen. Die Partikel in zementbasierten Suspension weisen jedoch in der Regel eine gebrochene Kornform sowie eine breite Korngrößenverteilung im Bereich von wenigen nm bis zu 100 μm auf. Für eine einfache analytische Berechnung der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* ist daher die Wahl eines mittleren repräsentativen Partikelradius a von entscheidender Bedeutung.

In weiten Bereichen der Gesteinshüttenkunde und insbesondere bei betontechnologischen Fragestellungen wird typischerweise mit volumenbezogenen Kenngrößen der Korngrößenverteilung gearbeitet. Dabei sind Partikel mit kleinen Radien aufgrund des kubischen Zusammenhangs zwischen Größe und Volumen eines Partikels deutlich unterrepräsentiert. Insbesondere diese kleinen kolloidalen Partikel mit Radien von weniger als 1 μm sind jedoch im Hinblick auf die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* von Bedeutung.

In Bild 53 ist beispielhaft die Korngrößenverteilung des in dieser Arbeit verwendeten Zements B bezogen auf das Volumen (v), die Oberfläche (s) und die Anzahl (n) dargestellt. Obwohl der kumulierte Volumenanteil bei einem Partikelradius von 0,6 μm lediglich 1 Vol.% beträgt, stellt diese Korngröße bezogen auf die Oberfläche den mittleren Partikelradius a_{s50} der Korngrößenverteilung dar. Der mittlere auf die Anzahl bezogene Partikelradius a_{n50} beträgt lediglich 0,16 μm . Die für die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* maßgebende Anzahl der Partikelkontakte sowie die spezifische Oberfläche sind in Korngrößenbereichen sehr kleiner Partikel deutlich höher als im Bereich der volumenmittleren Korn-

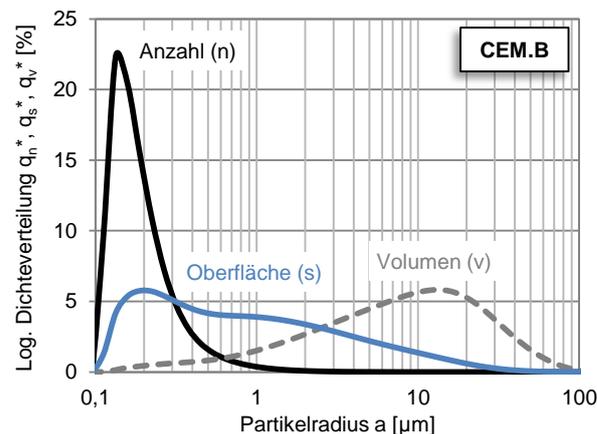


Bild 53: Korngrößenverteilung Zement CEM.B bezogen auf die Anzahl (n), die Oberfläche (s) und das Volumen (v)

größen a_{v50} von 5-10 μm . Für die Berechnung der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* ist daher der anzahl- bzw. der oberflächenmittlere Partikelradius als repräsentativ anzusehen. In zementbasierten Suspensionen liegt dieser typischerweise im Bereich von 0,1 bis 1 μm .

Darüber hinaus ist bei größeren Partikeln ($a > 0,5 \mu\text{m}$) zu beachten, dass weniger der Radius des Partikels a selbst, als vielmehr der Radius der Kontaktpunkte a^* zweier Partikel für die Oberflächen-Wechselwirkung entscheidend ist, Bild 54. Aufgrund der gebrochenen Kornform ist der Radius der Kontaktpunkte a^* deutlich kleiner als der Partikelradius und beträgt nach Roussel²¹⁴ für typische Partikel in zementbasierten Suspension ca. 0,5 μm .

Für die nachfolgenden Betrachtungen soll daher ein mittlerer repräsentativer Partikel- bzw. Kontaktradius von 0,5 μm zugrunde gelegt werden.

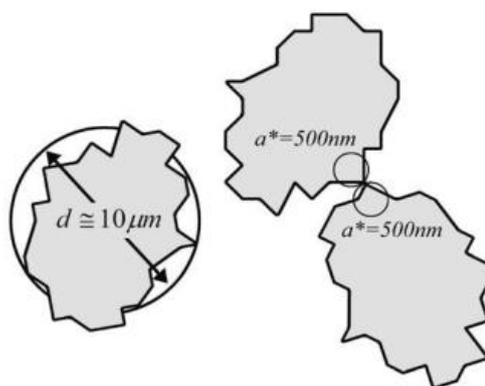


Bild 54: Kontaktradius a^* (schematisch)²¹⁵

²¹² vgl. auch Lomboy: Hamaker constants *Cem Con Res* (2011) S.1162

²¹³ Zhou berechnete auf Basis von rheologischen Untersuchungen an Aluminiumoxid-Suspensionen (0,09-0,29 μm) einen minimalen „van der Waals“-Abstand von ca. 2,4 nm. Die Berechnungen wurden jedoch nicht im Kontext verschiedener Ursprungsebenen durchgeführt. Zhou: Rheology of metal oxide suspensions *J Rheo* (2001), vgl. auch Flatt: Yield Stress Model *J Am Cer Soc* (2006) S.1246 & Tab.I

²¹⁴ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.79

²¹⁵ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) Fig.2

3.5.3 Superposition ohne verflüssigende Zusatzmittel

In Suspensionen ohne verflüssigende Zusatzmittel bestimmt sich die *kolloidale Gesamtwechselwirkung* G_c zwischen zwei Partikeloberflächen aus der Summe der anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* G_{vdw} und der abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* G_{ed} .

In Bild 55 sind die Energie-Abstands-Kurve sowie die entsprechende Kraft-Abstands-Kurve für eine hochverdünnte Suspension aus Zementpartikeln ($A = 1,6 \cdot 10^{-20}$ J, $a = 0,5 \mu\text{m}$) mit einem theoretisch angenommenen hohen absoluten Zetapotential ($\psi_Z = \psi_S = -20\text{mV}$) sowie einer vergleichsweise geringen Ionenkonzentration in der Porenlösung ($I = 50 \text{ mmol/l}$) dargestellt²¹⁶.

Bei großen Partikelabständen h dominieren zunächst die anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* G_{vdw} . Mit zunehmender Überlagerung der Doppelschichten kommt es zu einer ansteigenden Abstoßung G_{ed} zwischen den Partikeloberflächen, Abschnitt I. Bei hohen Sternpotentials ψ_S können die abstoßenden Kräfte die anziehenden Kräfte übersteigen, was durch die Ausbildung des sekundären Energieminimums $G_{c,min}$ in Punkt A gekennzeichnet ist.

Bei weiterer Annäherung der Oberflächen ($h \rightarrow 0$) prägt sich die *van der Waals Anziehung* zunehmend stärker aus, Abschnitt II, und dominiert schließlich die abstoßende *elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkung*, was durch die Ausbildung eines Energiemaximums $G_{c,max}$ in Punkt B gekennzeichnet ist^{217,218}. Mit sinkendem Partikelabstand nimmt die *van der Waals Anziehung* weiter zu, Abschnitt III. Bei Kontakt der Partikeloberflächen kommt es schließlich zu einer Überlagerung der Elektronenhüllen der Oberflä-

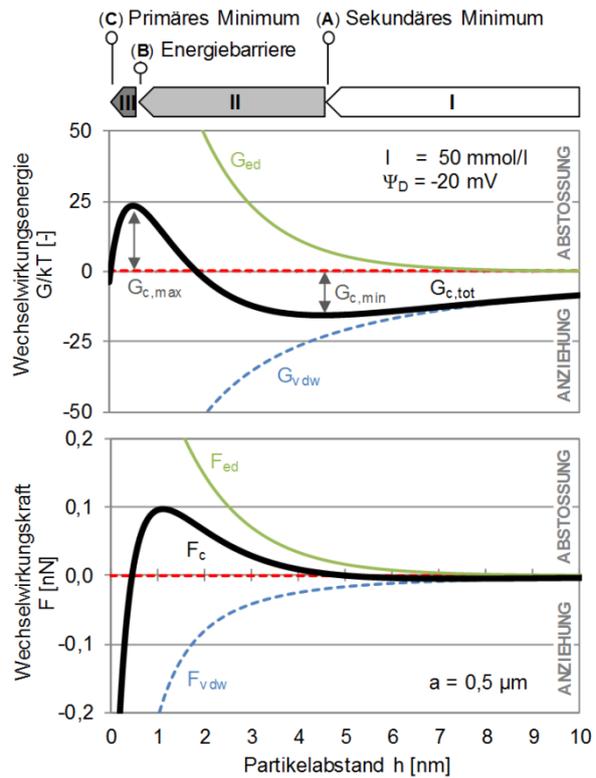


Bild 55: Superposition der elektrostatischen Doppelschichtwechselwirkungen ($I = 50 \text{ mmol/l}$, $\psi_S = -20 \text{ mV}$) mit den van der Waals Wechselwirkungen ($A = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$), Partikelradius $a = 0,5 \mu\text{m}$, $\delta_0 = 0,35 \text{ nm}$

chenatome bzw. der in der Sternschicht adsorbierten Ionen. Dies resultiert in einer sehr starken (hier nicht dargestellten) Abstoßung und ist durch das primäre Energieminimum in Punkt C gekennzeichnet.

Die wesentlichen charakteristischen Merkmale der Energie-Abstands-Kurve stellen somit ein primäres (C) sowie ein sekundäres Minimum (A) dar, welche durch eine Energiebarriere (B) getrennt sind. Infolge der thermischen Energie können kollektive Teilchen Energiebarrieren von 10 bis 15 kT überwinden^{219,220,221}. Ist die Energiebarriere (B) höher, so befinden sich die Partikel im sekundären Energieminimum (A). Je nach Betrag des Minimums liegt die Suspension gut dispergiert bis geringfügig agglomeriert vor, wobei ab $|5 \text{ kT}|$ von einer Agglomeration der Partikel ausgegangen werden kann^{222,223}.

In üblichen zementbasierten Suspensionen liegen jedoch sehr hohe Ionenkonzentrationen bei gleichzeitig geringem Sternpotential vor. Mit zunehmender Ionenkonzentration und abnehmendem Sternpotential verlagern sich die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* näher zur Oberfläche und nehmen gleichzeitig im Betrag ab, vgl. Bild 56, -3 und -15 mV.

²¹⁶ Die Berechnung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* erfolgte mit Hilfe der *Non-linear Superposition* entsprechend Gl.3.11 bzw. Gl.12.51. Wie in Anhang A.3.8 diskutiert geht mit Verwendung der *Non-linear Superposition* aufgrund des hier theoretisch angenommenen hohen Sternpotentials eine Überschätzung der abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* bei Partikelabständen $< 1 \text{ nm}$ einher. Für die nachfolgenden Betrachtungen bei niedrigem Sternpotential ist diese Ungenauigkeit jedoch vernachlässigbar gering. Die *van der Waals Wechselwirkungen* wurden mit Hilfe des Berechnungsansatzes entsprechend Gl.3.25 unter Verwendung des Geometrieterms nach Gl.3.17 und bei Berücksichtigung der Retardierung entsprechend Gl.3.22 bestimmt.

²¹⁷ Die *van der Waals Anziehung* überragt die *elektrostatische Abstoßung* mit sinkendem Partikelabstand h in jedem Fall, da sie durch ein Potenzgesetz ($G_{vdw} \sim -1/h^n$) darstellbar ist, während die elektrostatische Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit des Sternpotentials ein endliches Maximum ($G_{ed,max} \sim \psi^n e^h$) erreicht. vgl. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (2011) S.326. Liegt der Nullpunkt der Wechselwirkungen jedoch weit aus einander ($\delta_{ec} + \delta_e$), so kann das Energiemaximum ausbleiben. Die Gesamtwechselwirkung ist dann bis zum Partikelkontakt abstoßend. vgl. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (2011) S.330.

²¹⁸ Bei sehr geringen Distanzen kleiner 4 nm sind nach neueren Erkenntnissen stark anziehende *Ionen-Korrelations-Kräfte* zu berücksichtigen. Diese Kräfte resultieren aus lokalen Fluktuationen in der Ladungsdichte der in der Sternschicht adsorbierten Ionen. Im Falle zweiwertiger Ca^{2+} -Ionen übersteigen die *anziehenden Ionen-Korrelations-Wechselwirkungen* die *abstoßenden elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* bei Abständen kleiner 2 nm. vgl. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (2011) S.324

²¹⁹ Frey: *Selective coagulation* *J Col Int Sci* (1979) S.53

²²⁰ Lagaly: *Dispersionen und Emulsionen* (1997) S.46

²²¹ vgl. auch Uchikawa: *The role of steric force. Cem Con Res* (1997) S.39

²²² Hesselink: *Stabilization by Ads. Macromolec. J Phy Che* (1971) S.2100

²²³ vgl. auch Cheng: *Thixotropy* (1987) S.165

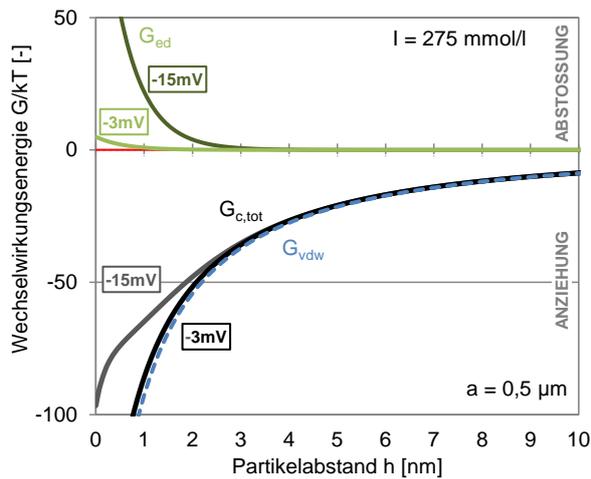


Bild 56: Superposition der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen ($I = 275 \text{ mmol/l}$, $\psi_s = -3$ und -15 mV) mit den van der Waals Wechselwirkungen ($A = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$), Partikelradius $a = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$, $\delta_0 = 0,35 \text{ nm}$

Dies hat eine Verringerung der Energiebarriere $G_{c,max}$ zur Folge. Oberhalb einer kritischen Ionenkonzentration bzw. unterhalb eines bestimmten Potentials fällt die Energiebarriere schließlich unter null. Die Partikel befinden sich nun im primären Minimum, was wiederum eine Agglomeration zur Folge hat. Da die Anziehung im primären Minimum höher als im sekundären Minimum ist, weisen derartige Agglomerate sehr starke Bindungen auf. Im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften bedeutet dies eine deutliche Verringerung der Verarbeitbarkeit.

Die in dieser Arbeit untersuchten Zement-Kalksteinmehl-Suspensionen mit Feststoffgehalten von $\Phi = 0,44$ bis $0,57$ ($V_w/V_p = 1,25$ bis $0,75$) weisen im Mittel eine Ionenkonzentration von ca. 275 mmol/l und Zetapotentialen von $-4,2$ bis $+2,1 \text{ mV}$ auf, vgl. Tabelle 27 (S.103). Unter diesen Randbedingungen ist die Abstoßung infolge *elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen* G_{ed} vernachlässigbar gering, Bild 56. Die *kolloidale Gesamtwechselwirkung* G_c nähert sich der *van der Waals Wechselwirkung* G_{vdw} nahezu an, wodurch sich die starke Agglomeration zementbasierter Suspensionen ohne verflüssigende Zusatzmittel mit Hilfe der kolloidalen Wechselwirkungen begründen lässt.

3.5.4 Superposition bei Verwendung verflüssigender Zusatzmittel

In Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln ergibt sich die *kolloidale Gesamtwechselwirkungsenergie* G_c durch die Superposition der anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* G_{vdw} mit den abstoßenden *Doppelschicht-Wechselwirkungen* G_{ed} sowie den abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen* G_{st} infolge der adsorbierten Fließmittel-Polymere.

In Bild 57 ist die Wechselwirkungsenergie G_c als Funktion des Abstands der Partikeloberflächen h für zwei Partikel des Radius $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. Mit An-

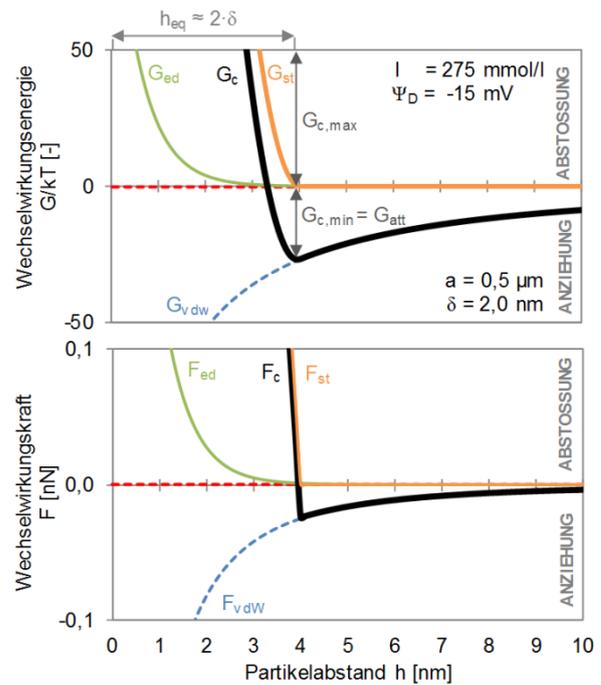


Bild 57: Superposition der sterischen Wechselwirkungen ($\Gamma = 0,25 \text{ mg/m}^2$, $\delta = 2,0 \text{ nm}$), der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen ($I = 275 \text{ mmol/l}$, $\psi_s = -15 \text{ mV}$) und der van der Waals Wechselwirkungen ($A = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$), Partikelradius $a = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$, $\delta_0 = 0,35 \text{ nm}$

näherung der Partikeloberflächen kommt es zunächst zu einer überproportionalen Zunahme der *van der Waals Anziehung*, welche mit weiter abnehmendem Partikelabstand, wie zuvor bereits beschrieben, durch die abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* überlagert wird. Sobald die auf der Partikeloberfläche adsorbierten Polymere aufeinander treffen ($h \leq 2\delta$), kommt es zusätzlich zu einer Überlagerung mit den abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen*, Bild 57.

Bei Polymerkonzentrationen, wie sie in fließfähigen Betonen vorliegen, übertreffen die abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen* die abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* um einen Faktor von 10^1 bis 10^2 ²²⁴. Auch experimentelle Untersuchungen^{225,226}, bestätigen, dass die *sterischen Wechselwirkungen* in zementbasierten Suspensionen die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* im Betrag deutlich übersteigen²²⁷. Somit stellt sich die Frage, inwiefern die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* für die *kolloidale Gesamt-Wechselwirkung* in zementbasierten Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln von Relevanz sind. Im Hinblick auf die Bewertung der rheologischen Eigenschaften ist insbesondere die minimale Wechselwirkungsenergie $G_{c,min}$, - d.h. die maximale Anziehung G_{att} - zwischen zwei Partikeln im Gleichgewicht ($F_c = 0$, $h = h_{eq}$

²²⁴ vgl. auch Fischer: Stabilität von Suspensionen (1958) S. 139

²²⁵ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997)

²²⁶ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)

²²⁷ vgl. auch Anhang A.6

$G_{att} = -G_{c,min}$) von Bedeutung, Bild 57. Nach Hesselink²²⁸ kommt es zur Koagulation zwischen den Partikeln, wenn die minimale Wechselwirkungsenergie $G_{c,min}$ kleiner als -5 kT wird. Dies führt schließlich zur Ausbildung einer Struktur und somit einer Fließgrenze.

Im Rahmen einer Parameterstudie wurde daher der Einfluss der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* auf das Energieminimum $G_{c,min}$ der *kolloidalen Gesamt-Wechselwirkung* untersucht. In Bild 58 ist der Fehler bei Berechnung des Energieminimums $G_{c,min}$ ohne die *Doppelschicht-Wechselwirkung* in Abhängigkeit des Sternpotentials ψ_S sowie der Schichtdicke δ der adsorbierten Polymere dargestellt. Demnach sinkt der Fehler mit zunehmender Polymerschichtdicke und abnehmendem Sternpotential. In einer zementbasierten Suspension mit einer Ionenkonzentration von 275 mmol/l ist der Fehler für Potentiale unter $|\pm 10 \text{ mV}|$ bei Schichtdicken δ über $0,5 \text{ nm}$ stets unterhalb von 10% . Für die Berechnung des Energieminimums $G_{c,min}$ bzw. Höhe der maximalen Anziehung G_{att} zwischen zwei kolloidalen Partikeln können die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen somit für eine Vielzahl fließfähiger zementbasierter Suspensionen vernachlässigt werden.

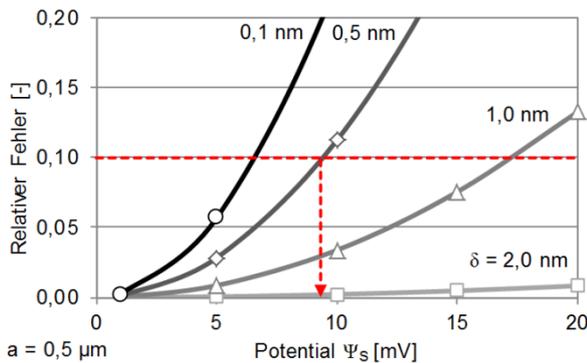


Bild 58: Parameterstudie zum relativen Fehler der minimalen kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkung $G_{c,min}$ bei Vernachlässigung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen G_{ed} in Abhängigkeit des Sternpotentials ψ_S sowie der Schichtdicke δ der adsorbierten FM-Polymere $a = 0,5 \mu\text{m}$, $\Gamma = 0,5 \text{ mg/m}^2$, $I = 275 \text{ mmol/l}$

✧ *Maximale Anziehung bei hohen Polymerkonzentrationen und vollständiger Oberflächenbelegung*

Durch der Dominanz der *sterischen Wechselwirkungen* wirkt die Polymerschicht wie eine Wand, welche die anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* sowie die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* in Bereichen innerhalb der Polymerschicht komplett überdeckt^{229,230,231}. Bei hohen Polymerkonzentrationen

auf der Partikeloberfläche (wie sie bei einer vollständigen Oberflächenbelegung anzunehmen sind) bildet sich das Energieminimum $G_{c,min}$ unmittelbar nach Beginn der Wechselwirkung der adsorbierten Polymerschichten aus ($h_{eq} \approx 2\delta$), Bild 57. Der Betrag des Energieminimums $G_{c,min}$ wird somit unmittelbar von der Dicke der Polymerschicht δ bestimmt^{232,233}. Je geringer die Polymerschichtdicke ausgebildet ist, desto dichter können sich die Partikel annähern, was mit einer überproportionalen Zunahme der interpartikulären Anziehung infolge der *van der Waals Wechselwirkungen* einhergeht, Bild 59, A und B.

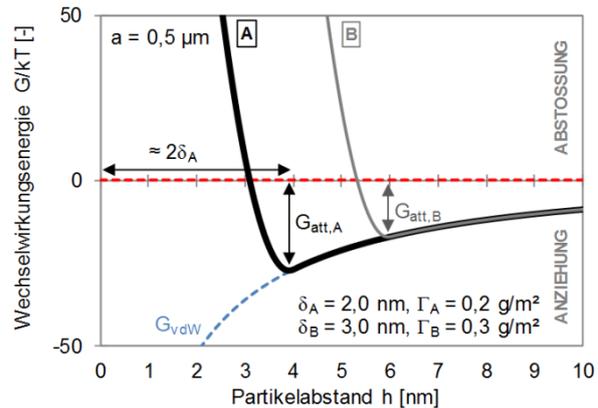


Bild 59: Superposition der sterischen Wechselwirkungen ($\Gamma = 0,2$ und $0,5 \text{ g/m}^2$, $\delta = 1,0$ und $2,0 \text{ nm}$) und der van der Waals Wechselwirkungen ($A = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$), Partikelradius $a = 0,5 \mu\text{m}$, $\delta_0 = 0,35 \text{ nm}$

Bei Vernachlässigung von Retardierungseffekten bei geringen Partikelabständen kann die anziehende Kraft infolge der *van der Waals Wechselwirkungen* entsprechend Gl.3.31 mit $F_{vdw} = -A_S a^* / (12 h_v^2)$ beschrieben werden. Bei Berücksichtigung des lokalen Ursprungs der *van der Waals Wechselwirkung* mit $h_v = h + 2\delta_0$ und Substitution des Partikelabstands bei Kräftegleichgewicht h_{eq} mit der doppelten Polymerschichtdicke 2δ kann die *maximale Anziehungskraft* $F_{att} = -F_{vdw}(h_{eq})$ bei Superposition der *sterischen Wechselwirkungen* und der *van der Waals Wechselwirkungen* somit vereinfacht entsprechend Gl.3.50 bestimmt werden.

$$F_{att} = \frac{A_S \cdot a^*}{12(h_{eq} + 2\delta_0)^2} \approx \frac{A_S \cdot a^*}{48(\delta + \delta_0)^2} \quad 3.50$$

✧ *Maximale Anziehung bei partieller Oberflächenbelegung*

In zementbasierten Suspensionen werden Fließmittel üblicherweise in niedrigen Dosierungen deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration zugege-

²³¹ Flatt konnte durch experimentelle Untersuchungen darüber hinaus nachweisen, dass die *abstoßenden sterischen Wechselwirkungen* auch die Anziehung infolge von *Ionen-Korrelationswechselwirkungen* übersetzt. Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009).

²³² Kjeldsen: Molecular structure and rheology *Cem Con Res* (2006) Fig.5

²³³ Kjeldsen: Modeling inter-particle forces (2005) S.106

²²⁸ Hesselink: Stabilization by Ads. *Macromolec. J Phy Che* (1971) S.2100

²²⁹ Ottewill: Influence of particle size (1974) S. 923

²³⁰ Kjeldsen: Modeling inter-particle forces (2005) S. 106

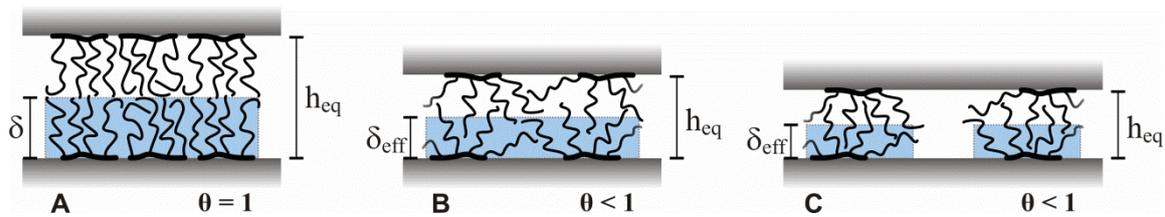


Bild 60: Partikelabstand h_{eq} und effektive Schichtdicke δ_{eff} in Abhängigkeit der Oberflächenbelegung θ

ben, vgl. Abschnitt 3.4.6. Die Oberfläche der Feststoffpartikel ist somit nur partiell mit Fließmittelpolymeren belegt. Damit einher geht eine Verringerung der mittleren Polymerkonzentration $\bar{c}_2 = \Gamma_2/\delta$ [g/m³] auf der Oberfläche und somit eine Verringerung der sterischen Abstoßung. Gleichzeitig verschiebt sich in Abhängigkeit der Oberflächenbelegung θ in den mit Fließmittelpolymeren belegten Oberflächenbereichen die Lage des Kräftegleichgewichts zwischen abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen vom äußeren Rand der Polymerschicht hin zur Partikeloberfläche ($h_{eq} < 2\delta$).

Qualitativ kann die Verringerung des Abstands h_{eq} zwischen Partikeln im Gleichgewicht bei partieller Oberflächenbelegung auf eine Veränderung der Polymer-Segmentdichteverteilung $c_2(h)$ innerhalb der Schicht sowie eine Zunahme von Oberflächenbereichen ohne sterische Wechselwirkungen zurückgeführt werden, Bild 60.

Während bei vollständiger Oberflächenbelegung ($\theta = 1$) die Seitenketten aufgrund der hohen Polymerdichte gezwungen sind, sich überwiegend senkrecht zur Oberfläche auszurichten, Bild 60 A, erhöhen sich mit abnehmender Oberflächenbelegung ($\theta < 1$) die Freiheitsgrade der Seitenketten. Diese können sich nun auch parallel zur Oberfläche in benachbarte, nicht mit Fließmittel bedeckte Bereiche bewegen, was mit einer Verringerung der Polymer-Segmentdichte $c_2(x)$ mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche einhergeht ($x \rightarrow \delta$). Für ein Gleichgewicht der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen wird somit eine tiefere Überlappung der Polymerschichten ($2\delta - h_{eq}$) nötig, Bild 60 B²³⁴.

Bei weiter abnehmender Oberflächenbelegung sind die Seitenketten der Fließmittelpolymeren zunehmend auch bei überwiegend horizontaler Ausrichtung nicht mehr in der Lage, die nicht mit Fließmittel belegten Oberflächenbereiche vollständig abzuschirmen, Bild 60 C. Die anziehenden Kräfte in Bereichen ohne sterische Abstoßung müssen nun zusätzlich durch die mit Fließmittelpolymeren bedeckten Oberflächenbereiche kompensiert werden, was zu einer weiteren Verringerung des Abstands h_{eq} zwischen Partikeln im Gleichgewicht führt.

Die Verringerung des Abstands der Partikel im Gleichgewicht h_{eq} geht mit einer Erhöhung der *van der Waals Anziehung* und somit mit einer Erhöhung der maximalen Anziehung F_{att} einher.

Bei sehr geringen Oberflächenbelegungen ($\theta \ll 1$) kann es darüber hinaus zum direkten Kontakt zwischen nicht mit Fließmittel bedeckten Oberflächen kommen ($h = 0$). Bei Superposition der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* ist dann zusätzlich zwischen Partikelkontakten mit sterischer Abstoßung und ohne sterische Abstoßung zu unterscheiden

Quantitativ kann die partielle Oberflächenbelegung $\theta < 1$ mit Hilfe einer über die Partikeloberfläche gemittelten *Oberflächen-Wechselwirkung* sowie einer entsprechenden kraft-äquivalenten effektiven Polymerschichtdicke δ_{eff} berücksichtigt werden. Die effektive Schichtdicke δ_{eff} bestimmt sich dabei aus dem mittleren Abstand der Partikeloberflächen h_{eq} im Kräftegleichgewicht unter der Annahme $2\delta_{eff} \approx h_{eq}$, vgl. Bild 60.

In Analogie zu Gl.3.50 kann die maximale Anziehung F_{att} bei Superposition der *sterischen Wechselwirkungen* und der *van der Waals Wechselwirkungen* somit entsprechend Gl.3.51 beschrieben werden.

$$F_{att} = \frac{A_S \cdot a^*}{12(h_{eq} + 2\delta_0)^2} \approx \frac{A_S \cdot a^*}{48(\delta_{eff} + \delta_0)^2} \quad 3.51$$

Da mit abnehmender Oberflächenbelegung θ eine Reduzierung des mittleren Abstands der Partikeloberflächen h_{eq} sowie der effektiven Schichtdicke δ_{eff} verbunden ist, erfasst Gl.3.51 die Tatsache, dass es mit abnehmender Fließmittelladsorption Γ_2 zu einer Erhöhung der maximalen Anziehung F_{att} und damit zu einer Erhöhung der Fließgrenze der Suspension kommt. In Anlehnung an Kjeldsen et al.²³⁵ wurde dieser Zusammenhang im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um dem mittleren kraft-äquivalenten Abstand der Partikeloberflächen h_{eq} bzw. die effektive Schichtdicke δ_{eff} experimentell auf Basis der durch die Struktur des Polymers bedingten Schichtdicke δ_{ac} und rheologischen Messungen bei variierenden Oberflächenbelegungen zu bestimmen, siehe Abschnitt 7.3.5.

²³⁴ Untersuchungen von Platel²³⁴ zeigen, dass sich die experimentell mittels AFM bestimmte Schichtdicke mit abnehmender Oberflächenbelegung verringert. Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.95, vgl. auch Bild 43

²³⁵ Kjeldsen: Molecular structure and rheology *Cem Con Res* (2006) S.1237

3.6 Kontakt-Wechselwirkungen

3.6.1 Definition

Kontakt-Wechselwirkungen treten auf, sobald Partikel in einer Suspension bei zunehmendem Feststoffgehalt nicht mehr dispergiert in der flüssigen Phase vorliegen und beginnen ein Partikelnetzwerk zu bilden. Dabei lassen sich sogenannte *weiche Kontakt-Wechselwirkungen* zwischen Partikeln ohne direkten Kontakt infolge *kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen* sowie *harte Kontakt-Wechselwirkungen* bei direktem Kontakt der Partikeloberflächen unterscheiden.

3.6.2 Quantifizierung der Packung eines Partikelnetzwerks

Die Packung eines Partikelnetzwerks kann mithilfe der Packungsdichte quantifiziert werden. Die Packungsdichte entspricht dem Feststoffanteil Φ im Einheitsvolumen und wird durch das Verhältnis vom Feststoffvolumen der Partikel V_p zum Gesamtvolumen V_{ges} des Partikelgemisches inklusive des Hohlraumgehalts V_h zwischen den Partikeln definiert, Gl.3.52. In einer Suspension entspricht der Hohlraumgehalt V_h dem Volumen der flüssigen Phase V_w .

$$\Phi = V_p / (V_p + V_h) \quad [-] \quad 3.52$$

3.6.3 Perkolations - Ausbildung eines Partikelnetzwerks

Voraussetzung für die Bildung eines Partikelnetzwerks ist zunächst die Überschreitung eines kritischen Feststoffanteils in der Suspension. Dieser Feststoffanteil ist als Perkolations-Feststoffanteil Φ_{perc} definiert und liegt auf Basis wahrscheinlichkeitstheoretischer Überlegungen nach dem „Swiss cheese“-Modell für eine monodisperse Kugelsuspension (identischer Durchmesser) bei 0,29²³⁶, vgl. Bild 61.

In realen kolloidalen Suspensionen kann die kritische Partikelkonzentration Φ_{perc} jedoch unterhalb bzw. oberhalb dieses Werts liegen, da sich das Netzwerk nicht ausschließlich durch eine zufällige (wahrscheinlichkeitstheoretische) Anordnung der Partikel ausbildet, sondern vielmehr eine aktive Strukturbildung²³⁷ infolge anziehender bzw. abstoßender *Oberflächen-Wechselwirkungen* zwischen den Partikeln stattfindet. So ermittelten Toutou²³⁸ und Flatt²³⁹ den Perkolations-Feststoffanteil einer Nano-Silika-Fließmittel-Suspension ($d < 14$ nm) sowie einer Aluminiumoxid-Suspensionen ($d < 0,25$ μ m) zu gerade einmal 0,006²⁴⁰ bzw. 0,04. Für eine Zement-Suspension

liegt der von Flatt²⁴¹ experimentell bestimmte Perkolations-Feststoffanteil zwischen 0,17 und 0,32, während Toutou^{238,244} diesen für eine Zement-Silika-Suspension zu 0,39 bestimmte. Diese Werte korrespondieren mit w/z -Werten zwischen ca. 1,6 und 0,5.

Sobald sich ein durchgehendes Netzwerk zwischen den Partikeln ausgebildet hat, ist die Suspension in der Lage, Kräfte aufzunehmen, ohne ins Fließen zu geraten, s. Bild 69 (S.72). Die Stärke der Verbindungen zwischen den Partikeln wird dabei durch die anziehenden *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* bestimmt (*weiche Kontakt-Wechselwirkung*).

3.6.4 Zufällig Lose Packung

Mit steigendem Feststoffanteil kommt es bei Φ_{RLP} zu einer stabilen Packung der Partikel, der sogenannten *Zufällig Losen Packung* (*Random Loose Packing*), Bild 61. Bei Erreichen der *Zufällig Losen Packung* können sich einzelne Partikel nicht mehr ungehindert in der flüssigen Phase bewegen. Zur Initiierung einer Bewegung des Partikels wird es nun notwendig, Nachbarpartikel zu verdrängen. Dadurch weitet sich das Partikelnetzwerk auf, was auf makroskopischer Ebene zu einer Volumenvergrößerung der Probe (Dilatanz) oder entsprechenden Spannungen führt^{242,243}.

Zudem sind mit der Erhöhung des Feststoffanteils abstoßende *Oberflächen-Wechselwirkungen* zunehmend weniger in der Lage, die äußeren auf die Suspension einwirkenden Kräfte aufzunehmen. Dadurch steigen die direkten Partikelkontakte und somit die *harten Kontakt-Wechselwirkungen* an²⁴⁴. Bei einem Feststoffanteil im Bereich der *Zufällig Losen Packung* wechselt das Partikelnetzwerk schließlich von einem durch *kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen* dominierten Netzwerk zu einem Netzwerk direkter Partikelkontakte²⁴⁵, s. Bild 69 (S.72). Der Feststoffanteil Φ bestimmt nun nicht mehr nur die Anzahl der Wechselwirkungen. Infolge der verringerten Bewegungsfreiheit der Partikel wird die Stärke der *Kontakt-Wechselwirkung* jetzt neben den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* (*weiche Kontakt-Wechselwirkungen*) auch durch den Feststoffanteil selbst (*harte Kontakt-Wechselwirkungen*) bestimmt.

Die Dichte der *Zufällig Losen Packung* Φ_{RLP} liegt für monodisperse Kugelsysteme im Bereich von 0,56²⁴⁶ bis 0,60^{247,248,249}. Bei polydispersen Kugelsystemen erhöht sich die Packungsdichte in Abhängig-

²⁴¹ Flatt: Prediction of concrete rheology *Mat Struc* (2004) Fig.9

²⁴² Onoda: Random Loose Packings *Phys Rev Lett* (1990)

²⁴³ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.81

²⁴⁴ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.80

²⁴⁵ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.83

²⁴⁶ Onoda: Random Loose Packings *Phys Rev Lett* (1990) S.2728f.

²⁴⁷ Scott: Packing of Spheres *Nature* (1960) S.909, Fig.3

²⁴⁸ Pinson: Coord. number of binary mixtures *J Phys D* (1998), S.458f.

²⁴⁹ Song: Phase diagram for jammed matter *Nature* (2008) S.630

²³⁶ Lorenz: Critical percolation threshold (2001)

²³⁷ Die sogenannte Correlated Percolation

²³⁸ Toutou: Multi scale study of concrete rheology *Mat Str* (2006) S.194f

²³⁹ Flatt: A Yield Stress Model *J Am Cer Soc* (2006) S.1250

²⁴⁰ Kritisch zu hinterfragen bleibt, ob der sehr niedrige Perkolations-Feststoffanteil auf eine Verbrückung der Nanopartikel durch die Fließmittelpolymer zurückzuführen ist.

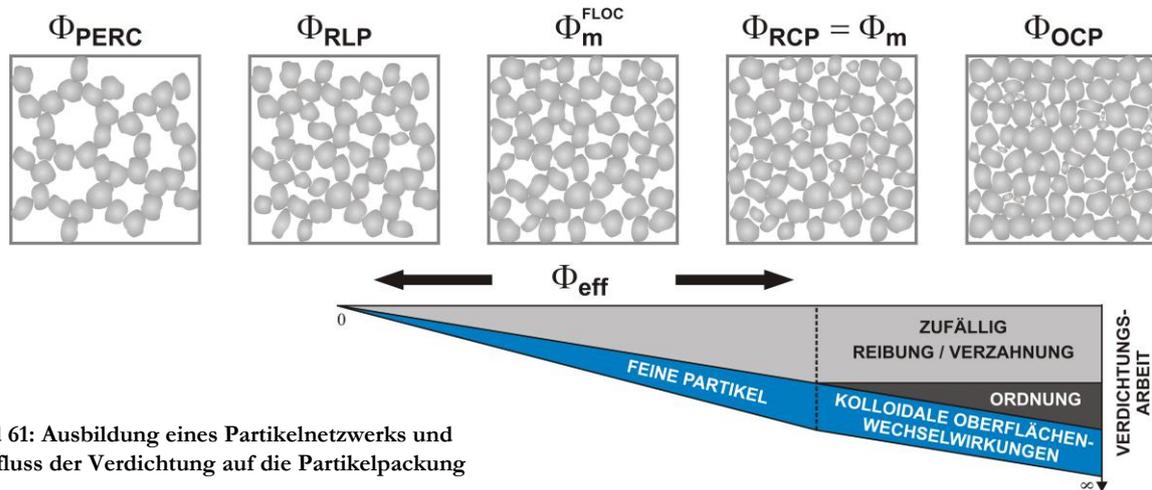


Bild 61: Ausbildung eines Partikelnetzwerks und Einfluss der Verdichtung auf die Partikelpackung

keit der Korngrößenverteilung^{250,251}. Treten zwischen den Partikeln anziehende Wechselwirkungen auf, so kann dies zu einer deutlichen Reduzierung der Packungsdichte führen. So wurden bei Untersuchungen von Mansoutre et al.²⁵² an (polydispersen) C₃S-Leimen bereits ab einem Feststoffanteil von 0,38 Normalkräfte gemessen, welche mit dem Erreichen der *Zufällig Loses Packung* infolge von Dilatanz bei einer Scherbelastung einhergehen²⁵³.

3.6.5 Maximale Packungsdichte bei Dichter Packung

Ausgehend von der *Zufällig Loses Packung* Φ_{RLP} steigen mit weiter zunehmendem Feststoffanteil die Anzahl der Partikel und damit die *Kontakt-Wechselwirkungen* bis zu einem Maximalwert des Feststoffanteils bei dichter Packung an (maximale Packungsdichte). Dabei ist zwischen einer *Geordnet Dichten Packung* Φ_{OCP} (*Ordered Close Packing*) und einer *Zufällig Dichten Packung* Φ_{RCP} (*Random Close Packing*) zu unterscheiden, Bild 61.

Die Packungsdichte eines monodispersen Kugelsystems bei *Geordnet Dichter Packung* kann rechnerisch bestimmt werden. Bereits 1611 stellte Johannes Kepler die These²⁵⁴ auf, dass die dichteste Packung gleichgroßer Kugeln durch kubisch-flächenzentrierte oder hexagonale Packung erreicht wird, Bild 62. Der tatsächliche Beweis ist jedoch erst im Jahre 1998

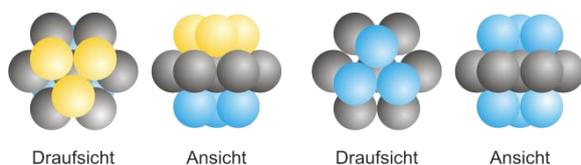


Bild 62: Kubisch-flächenzentrierte bzw. kubisch dichteste Kugelpackung [abcabc] (links) und hexagonal dichteste Kugelpackung [ababab] (rechts)

durch Thomas Hales computergestützt gelungen. Bei kubisch-flächenzentrierter Packung ergibt sich die geometrische Form eines Kuboktaeders mit einer Packungsdichte Φ_{OCP} von $\pi/(3\sqrt{2}) \approx 0,74$, vgl. Anhang A.7.1.

Bei polydispersen Kugelsystemen lässt sich die Packungsdichte weiter erhöhen, indem man die verbleibenden Hohlräume mit Partikeln füllt, die gerade in die Zwickel der größeren Partikel passen (Füllkorn). Mit dem entsprechenden Füllkorn ($d_1/d_2 = 0,315$), steigt die Packungsdichte so zunächst auf ca. 0,81. Werden die nun verbleibenden Zwickel wiederum mit entsprechendem Füllkorn ($d_2/d_3 = 0,467$) besetzt, kann eine weitere Erhöhung der Dichte der *Geordnet Dichten Packung* auf 0,85 erreicht werden²⁵⁵. Mit zunehmender Anzahl an Füllkornklassen nähert sich die Packungsdichte theoretisch dem Grenzwert 1.

Eine *Geordnet Dichte Packung* kann jedoch nur bei gezielter, separater Anordnung einzelner Partikel oder einer theoretisch unendlichen Verdichtungsarbeit (bei sehr geringer dreidimensionaler Verdichtungsamplitude²⁵⁶) erreicht werden. Partikelpackungen, welche aus der gemeinsamen Verdichtung eines großen Partikelkollektivs in technischen Prozessen (z.B. Vibration, Sedimentation, etc.) resultieren, zeichnen sich hingegen durch eine zufällige Anordnung der Partikel aus. Die dabei erreichbare *Zufällig Dichte Packung* Φ_{RCP} weist bei monodispersen Kugelsystemen eine maximale Packungsdichte von 0,64 auf^{257,258,259,260} und liegt damit deutlich unterhalb der Dichte einer *Geordnet Dichten Packung* $\Phi_{RCP} < \Phi_{OCP}$.

²⁵⁰ Pinson: Coord. number of binary mixtures *J Phys D* (1998), Tab.1

²⁵¹ Suzuki: Effect of size distribution *Adv Pow Tech* (1999), Fig.5f.

²⁵² Mansoutre: Granular rheological behaviour of C₃S pastes (1999)

²⁵³ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.81

²⁵⁴ Keplersche Vermutung: Strena sue de nive sexangula - Über die sechseckige Schneeflocke (1611)

²⁵⁵ vgl. Kessler: Kugelmodell für Ausfallkörnungen (1994) S.66

²⁵⁶ z.B. therm. Energie, vgl. Pouliquen: Crystallization *Phy Rev Let* (1997)

²⁵⁷ Song: Phase diagram for jammed matter *Nature* (2008) Fig.1

²⁵⁸ Berryman: RCP of hard spheres *Phy Rev A* (1983)

²⁵⁹ Obwohl dieser Wert durch eine Vielzahl von Untersuchungen gut definiert zu sein scheint, zeigen einige Untersuchungen, dass auch höhere Packungsdichten bis zu 0,67 technisch hergestellt werden können. vgl. Pouliquen: Crystallization of Spheres *Phy Rev Let* (1997) & Torquato: Is RCP Well Defined? *Phy Rev Let* (2000) S.2064

²⁶⁰ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.80

Theoretisch definiert sich die *Zufällig Dichte Packung* als *Maximale Zufällig Lose Packung* nicht-interagierender Partikel (ohne Reibung und kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen)^{261,262}. Für reale Partikelsysteme stellt die *Zufällig Dichte Packung* die maximal mögliche Packungsdichte bzw. den maximal möglichen Feststoffanteil einer Suspension dar, $\Phi_{RCP} = \Phi_m$. Sie ist somit von besonderem Interesse im Hinblick auf die Bewertung der Eigenschaften hochkonzentrierter Suspensionen.

Bei polydispersen, nicht-kugelförmigen Partikelsystemen wird die maximale Packungsdichte Φ_m (bei *Zufällig Dichter Packung*) wesentlich durch die Korngrößenverteilung sowie die Kornform beeinflusst. In einer stetigen Korngrößenverteilung, wie für gemahlene Zemente und Zusatzstoffe typisch, liegen neben Partikeln mit idealer Füllkorngröße, die zu einer Erhöhung der Packungsdichte führen, auch größere Partikel vor, die eine Aufweitung der Packung bedingen. Aus der gebrochenen, von der Kugel abweichenden Kornform gemahlener Bindemittelpartikel resultiert darüberhinaus ebenfalls eine Aufweitung der Partikelpackung^{263,264,265}. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die maximale Packungsdichte Φ_m von Zementpartikeln in Abhängigkeit der Randbedingungen im Bereich von 0,50 bis 0,65 liegt^{266,267,268,269,270,271,272,273}, vgl. dazu Abschnitt 3.6.7.

3.6.6 Die effektive Packungsdichte – Einfluss der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen und der Verdichtung

Die maximale Packungsdichte Φ_m eines Partikelsystems stellt, wie zuvor definiert, eine geometrische Kenngröße unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln dar. In realen Packungen wirken jedoch Reibungs- und Verzahnungseffekte zwischen den Partikeln. Mit abnehmender Korngröße behindern darüberhinaus *kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen* eine optimale Packung^{274,275}. Insbesondere in zementbasierten Suspensionen muss die sog. Flockulation (Agglomeration der Einzelpartikel) berücksichtigt werden. Die Agglomerate aus Zement- und Zusatzstoffpartikeln

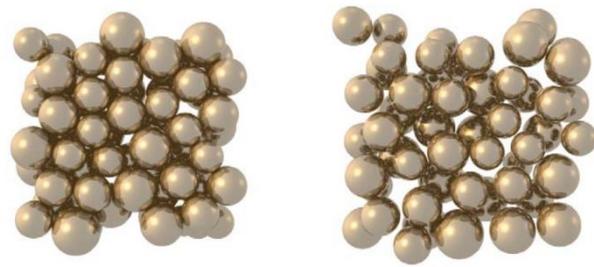


Bild 63: Simulation der Partikelpackung mit HADES. Packung von 10-mm-Kugeln, $\Phi = 0,654$ (links), Packung von 5- μm -Kugeln bei Berücksichtigung kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen, $\Phi = 0,464$ (rechts, Skalierungsfaktor: 20.000), aus Fennis²⁷⁶

und das darin eingeschlossene Wasser beanspruchen ein größeres Volumen als die dispergierten Partikel und verringern damit die maximale Packungsdichte $\Phi_m^{floc} < \Phi_m$, Bild 61 und Bild 63.

Zur Überwindung dieser Wechselwirkungen muss eine Verdichtungsarbeit aufgebracht werden. In Abhängigkeit der Verdichtungsarbeit stellt sich eine effektive Packung Φ_{eff} zwischen der *Zufällig Losen Packung* Φ_{RLP} (ohne Verdichtung) und der *Zufällig Dichten Packung* Φ_{mRCP} ein, Bild 61. Die effektive Packung stellt somit eine Funktion der Verdichtungsarbeit dar. Kommen ordnende Prozesse hinzu (gezielte Position und Ausrichtung der Partikel) kann die Packung theoretisch bis zur *Geordnet Dichten Packung* Φ_{OCP} erhöht werden. Die verschiedenen Packungen stehen zudem in direkter Abhängigkeit zueinander. So zeigen experimentelle Untersuchungen, dass das Verhältnis $\Phi_{RLP} / \Phi_m = \Phi_{RLP}^{floc} / \Phi_m^{floc}$ ca. 0,85 beträgt und relativ konstant für verschiedene Polydispersitäten und Partikelformen ist^{277,278,279}.

3.6.7 Experimentelle Bestimmung der maximalen Packungsdichte

Die effektiv experimentell erreichbare Packungsdichte Φ_{eff} eines polydispersen Partikelgemisches aus sehr feinen Partikeln $< 100 \mu\text{m}$ hängt, den vorangegangenen Ausführungen folgend, neben der Korngrößenverteilung und der Kornform wesentlich von der Herstellung bzw. Verdichtung der Partikelpackung sowie den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* zwischen den Partikeloberflächen ab. Mit zunehmender Verdichtungsarbeit steigt die effektive Packungsdichte Φ_{eff} an, Bild 64. Bei sehr feinen Partikeln $< 100 \mu\text{m}$ muss darüber hinaus zusätzliche Arbeit zu Überwindung der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* aufgebracht werden²⁸⁰.

Ein Packungsdichteversuch mit definierter Verdichtungsleistung wie der Rüttelversuch nach de Lar-

²⁶¹ vgl. Song: Phase diagram for jammed matter *Nature* (2008) Fig.1 &

²⁶² vgl. auch Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.80

²⁶³ vgl. Schmidt: Optimierung Feinstkorn *Beton* (2005) S.230f.

²⁶⁴ vgl. Geisenhanslüke: Hochdichte Feinkornpackungen (2005) S.66f.

²⁶⁵ vgl. Graubner: Einfluss von Form und Größe (2004)

²⁶⁶ Sedran: Rheologie des betons (1999) Anhang A&C

²⁶⁷ Kjeldsen: Consolidation behavior of cement-based systems (2007)

²⁶⁸ Fennis: Design of Ecological Concrete (2011) Tab.6,1

²⁶⁹ Reschke: Einfluss der Granulometrie (2000) Tafel 5.2

²⁷⁰ Punkte: Wasseranspruch feiner Kornhaufwerke *BWT* (2003)

²⁷¹ Geisenhanslüke: Hochdichte Feinkornpackungen (2005)

²⁷² Ramge: Robustness by Mix Design (2010) Fig.9

²⁷³ Struble: Viscosity of cement paste. *Adv Cem Bas Mat* (1995) S.66.

Struble bestimmte die Packungsdichte indirekt über Viskositätsmessungen bei verschiedenen Feststoffgehalten und gibt als typischen Wert für Zement 0,70 an.

²⁷⁴ vgl. Reschke: Einfluss der Granulometrie (2000) S. 54ff.

²⁷⁵ vgl. Fennis: Design of Ecological Concrete (2011) S.87,S.93ff.,Fig.5.8

²⁷⁶ Fennis: Design of Ecological Concrete (2011) Fig.5.8

²⁷⁷ Roussel: Steady state flow, *Cem Con Res* (2010) S.81

²⁷⁸ Mahaut: Effect of coarse particle volume fraction (2008)

²⁷⁹ Mansoutre: Granular rheological behaviour of C/S pastes (1999)

²⁸⁰ vgl. Fennis: Design of Ecological Concrete (2011) S.87,S.93ff.,Fig.5.8

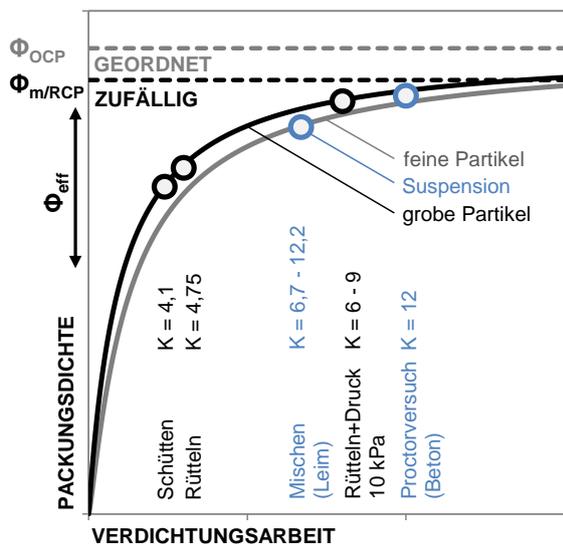


Bild 64: Einfluss der Verdichtungsarbeit auf die effektive Packungsdichte Φ_{eff} und Verdichtungsindex K für verschiedene Packungsmethoden^{298,299,300,301,302}

rard²⁸¹, Zentrifugation^{282,283}, das Pyknometerverfahren nach Palm²⁸⁴ oder der Proctorversuch^{285,286} bestimmt somit immer die Packungsdichte Φ_{eff} bei einer bestimmten Verdichtungsarbeit, Bild 64. Gleiches trifft für Versuche an Zement und Zusatzstoffgemischen zu, die durch visuelle Beurteilung oder mit Hilfe rheologischer Messungen den Übergang von einem teilweise mit Wasser gefüllten Kornhaufwerk zu einer Suspension bestimmen. Zu diesen zählen der Wasseranspruch für Feinstoffe nach Punkte^{287,288}, Sedran²⁸⁹ oder Marquardt^{290,291} sowie der β_p -Wert nach Okamura^{292,293}. Die Verdichtungsarbeit wird hier durch den Mischprozess sowie indirekt durch das Fließmittel bestimmt. Wird kein Fließmittel verwendet, kommen hohlraumvergrößernde Effekte durch Agglomeratbildung infolge *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* hinzu^{294,295,296,297}.

Insbesondere bei sehr feinen Partikelgemischen liegt die experimentell bestimmte Packungsdichte Φ_{eff} aufgrund *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und einer vergleichsweise geringen Verdichtung der Probe oft unterhalb der maximalen Packungsdichte Φ_m . Um Rückschlüsse auf die maximale Packung zu ermöglichen, bedarf es zunächst einer aufwendigen Kalibrierung dieser Versuche z.B. mittels des *Compressible Packing Models (CPM)* nach de Larrard³⁰³, vgl. Verdichtungsindizes K in Bild 64 und Anhang A.7.3. Bei sehr feinen Partikelgemischen beinhaltet die Kalibrierung dann bereits Einflüsse aus den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und kann sich somit bei verschiedenen Bindemittelsystemen und in Abhängigkeit eines evtl. verwendeten Fließmittels unterscheiden^{304,305,306}.

Für die Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen ist es jedoch notwendig, die Eingangsparameter *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und *Kontakt-Wechselwirkungen* separat zu erfassen. Ziel war es daher, einen Versuch zu entwickeln, der in der Lage ist, die maximale Packungsdichte weitestgehend unabhängig von den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* zu bestimmen. Dazu ist es notwendig, eine hohe Verdichtungsenergie in die Probe einzubringen. Dadurch sollen sowohl geometrisch bedingte Behinderungen als auch die *Oberflächen-Wechselwirkungen* überwunden werden³⁰⁷. Die experimentell ermittelte Packungsdichte nähert sich in der Folge an die maximale Packungsdichte $\Phi_{\text{eff}} \approx \Phi_m$ an.

In Anlehnung an Flatt³⁰⁸ und Kjeldsen³⁰⁹ wurde zur Verdichtung der Probe ein statischer Filterdruckversuch verwendet. Aus dem zu untersuchenden Partikelgemisch wird zunächst eine Suspension mit einem Wasser/Feststoff-Volumenverhältnis von $V_w/V_p = 1,25$ hergestellt. Anschließend werden ca. 100 bis 150 ml der Suspension in die Filterdruckpresse ($d = 80$ mm) entsprechend Bild 65 eingebracht und bei konstantem Druck von bis zu 40 MPa verdichtet. Der Verdichtungsprozess wird solange durchgeführt, bis ein Gleichgewicht erreicht wird, welches bei einer Verdichtungsrate von $<0,002$ mm/min angenommen werden kann. Das überschüssige Wasser wird während des Verdichtungsprozesses ausgepresst. Die in der Probe verbleibende Porenlösung repräsentiert schließlich den Hohlraumgehalt des Partikelgemisches und kann durch Trocknung der verdichteten Suspension bei 105 °C und 100 mbar bestimmt werden³¹⁰.

²⁸¹ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) S.17

²⁸² Kjeldsen: Consolidation of cement-based systems (2007) S.13ff.

²⁸³ Grünewald: Influence of Paste (2007)

²⁸⁴ Palm: Determining and optimizing void filling *Cem Int* (2009)

²⁸⁵ DIN 18127

²⁸⁶ vgl. auch Bornemann: Erdfeuchte Betone (2005) S.39&43

²⁸⁷ Punkte: Wasseranspruch feiner Kornhaufwerke *BWT* (2003) ohne FM

²⁸⁸ vgl. auch Geisenhanslüke: Hochdichte Feinkornpackungen (2005)

²⁸⁹ Sedran: Rheologie des betons (1999), mit Fließmittel

²⁹⁰ Marquardt: Ermittlung des Wasseranspruchs *Beton* (2003)

²⁹¹ Fennis: Design of Ecological Concrete (2011), mit Fließmittel

²⁹² Okamura: Mix Design for SCC (1995), ohne Fließmittel

²⁹³ Range: Robustness by Mix Design (2010), β_p -Wert mit Fließmittel

²⁹⁴ vgl. Reschke: Einfluss der Granulometrie (2000) S.54ff.

²⁹⁵ vgl. Fennis: Design of Ecol. Concrete (2011) S.229 mit/ohne FM

²⁹⁶ vgl. Range: Robustness by Mix Design (2010) Fig.9 mit/ohne FM

²⁹⁷ Bei den Versuchen zur Bestimmung des Wasseranspruchs ist zudem zu beachten, dass es bei unzureichender Mischwirkung zu einer inhomogenen Wasserverteilung kommen kann (insbesondere bei manuellem Mischen beim WA nach Punkte). Die im Gemisch verbliebene Luft würde dann zu einer Unterschätzung des Porenvolumens führen. vgl. Fennis: Design of Ecological Concrete (2011) S.235

²⁹⁸ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) Tab.1.10

²⁹⁹ Sedran: Rheologie des betons (1999)

³⁰⁰ Pouliot: Prédiction de la compacité (2001)

³⁰¹ Lecomte: Measurement packing density *Mat Struc* (2006)

³⁰² Fennis: Design of Ecological Concrete (2011) S.87

³⁰³ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) S.24 & Fig.1.14

³⁰⁴ Sedran: Rheologie des betons (1999)

³⁰⁵ Fennis: Design of Ecological Concrete (2011)

³⁰⁶ vgl. Reschke: Einfluss der Granulometrie (2000) S.57f.

³⁰⁷ vgl. Kjeldsen: Consolidation of cement-based systems (2007) S.29f.

³⁰⁸ Flatt: Yield Stress Model for Suspensions *J Am Cer Soc* (2006) S.1252

³⁰⁹ Kjeldsen: Consolidation of cement-based systems (2007) S.24

³¹⁰ vgl. Lowke: Control of Rheology, Strength and Fibre Bond (2012)

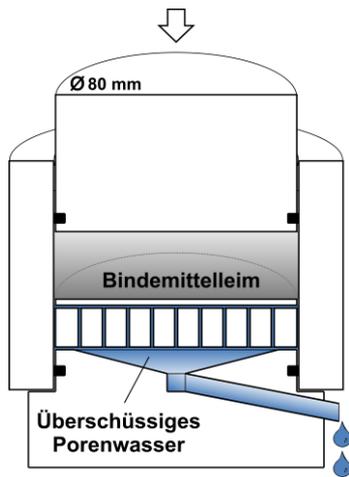


Bild 65: Filterdruckversuch zur Verdichtung der Partikel-Suspension

Aufgrund der sehr hohen Verdichtungsenergie kommt es neben der gewünschten hohen Verdichtung des Gemisches zusätzlich zu einer Veränderung der Morphologie der Partikel, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Packungsdichte führt. Zur Quantifizierung des aus der Schädigung resultierenden Packungsdichteanteils wird der Versuch bei Drücken von 2, 4, 10, 20 und 40 MPa durchgeführt. Durch Extrapolation der Packungsdichten gegen einen Druck von 0 MPa ergibt sich schließlich die maximale Packungsdichte Φ_m des ungeschädigten Partikelgemisches, Bild 66.

Die experimentell bestimmten maximalen Packungsdichten Φ_m der in dieser Arbeit verwendeten Zement-Zusatzstoff-Gemische liegen im Bereich von 58,9 und 62,8 Vol.%. Sie sind damit in guter Übereinstimmung mit den von Sedran³¹¹ mittels Wasseranspruch bei Fließmittelsättigung bestimmten Werten.

3.6.8 Quantifizierung der Kontakt-Wechselwirkungen

Im Falle der *Kontakt-Wechselwirkungen* lässt sich kein typisches Energieniveau für einen quantitativen Vergleich der unterschiedlichen interpartikulären Wechselwirkungen bestimmen, da sie mit den *Oberflächen-Wechselwirkungen* über einen „Reibungskoeffizienten“ skalieren. Die Gesamtstärke des Partikelnetzwerks in einer Suspension bestimmt sich zum einen aus der Anzahl der Partikelkontakte N und zum anderen aus der Stärke der *harten* und der *weichen* Kontakte zwischen den Partikeln.

✧ Anzahl der Partikelkontakte – Koordinationszahl

Die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Partikels kann mithilfe der Koordinationszahl N_C bestimmt werden. Die Koordinationszahl beschreibt die Anzahl der Kontaktpunkte auf der Partikelober-

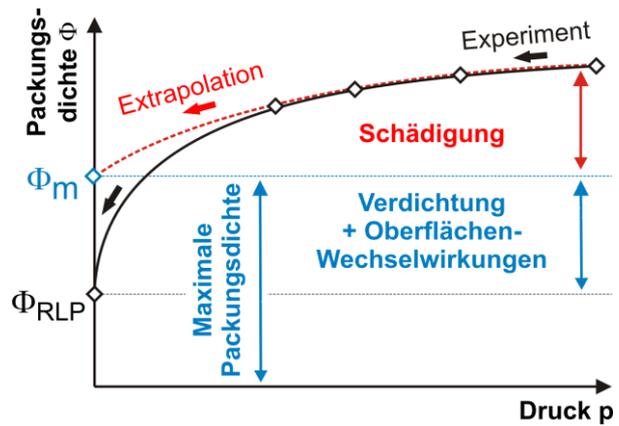


Bild 66: Packungsdichte Φ eines Zement-Kalksteinmehl-Gemisches in Abhängigkeit des aufgebracht Drucks p

fläche, vgl. Bild 67. Die Anzahl der Partikelkontakte ist proportional zum Feststoffanteil Φ abzüglich des Perkolations-Feststoffanteils Φ_{perc} .

$$N_C \sim \Phi - \Phi_{perc} \quad 3.53$$

Bei *Geordnet Dichter Packung* eines monodispersen Kugelgemisches Φ_{OCP} hat jede Kugel 6 Kontakte in der eigenen Schicht sowie je drei Kontakte in der darüber liegenden und darunter liegenden Schicht, vgl. Bild 62. Die Koordinationszahl beträgt demnach $N_C = 12$. Mit abnehmendem Feststoffanteil Φ verringert sich die Koordinationszahl auf ca. 5 bis 7 bei *Zufällig Loser Partikelpackung* Φ_{RLP} ^{312,313,314} bis sie beim Perkolations-Feststoffanteil Φ_{perc} ein Minimum von 2 erreicht³¹⁴, vgl. Bild 68.

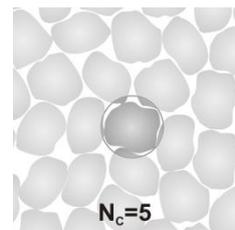


Bild 67: Koordinationszahl N_C zur Beschreibung der Partikelkontakte

Bei polydispersen Partikelgemischen ist neben dem Feststoffanteil auch die Partikelgrößenverteilung zu berücksichtigen. Bei konstantem Feststoffanteil kommt es mit zunehmender Breite der Partikelgrößenverteilung zu einer Reduzierung der mittleren Koordinationszahl bzw. Partikelkontakte^{315,316,317},

³¹² Bernal: Co-ordination of Randomly Packed Spheres *Nature* (1960)

³¹³ Pinson: Coord. number of binary mixtures, *J Phys D* (1998), S.461

³¹⁴ Suzuki: Effect of size distribution, *Adv Pow Tech* (1999), Fig.8

³¹⁵ Suzuki: Effect of size distribution *Adv Pow Tech* (1999) S.363f.

³¹⁶ Pinson: Coord. number of binary mixtures *J Phys D* (1998) S.461

³¹¹ Sedran: Rheologie des betons (1999) Anhang A&C

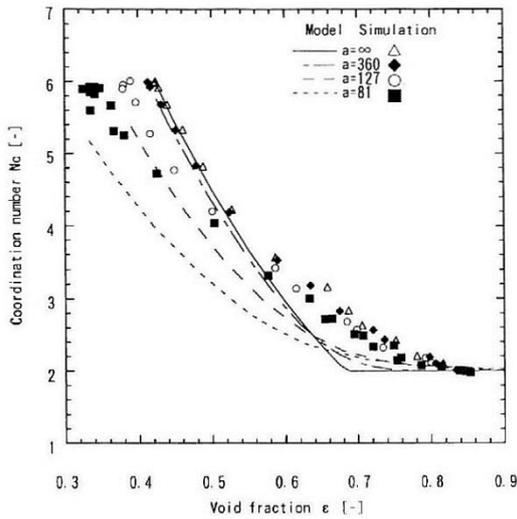


Bild 68: Einfluss des Hohlraumgehalts $\varepsilon = 1 - \Phi$ auf die Koordinationszahl N_c einer zufällig losen Partikelpackung in Abhängigkeit der Breite der Korngrößenverteilung a , $a = 100/\log(d_{max} - d_{min})$, monodisperse Partikel $a = \infty$, Zement $a \approx 50$, aus Suzuki³²¹

vgl. Bild 68. Die Koordinationszahl der großen Partikel im Gemisch kann dabei aufgrund der vielen Kontakte mit kleineren Partikeln deutlich über der Koordinationszahl kleinerer Partikel liegen³¹⁸. Dies hat jedoch aufgrund des zahlenmäßig geringen Anteils großer Partikel in realen SVB-Partikelgemischen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die mittlere Koordinationszahl N_c . Die Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung kann über die maximale Packungsdichte Φ_m des Partikelgemisches erfolgen³¹⁹.

Für eine gegebene Partikelgrößenverteilung kann nach Flatt³²⁰ vereinfacht eine lineare Abhängigkeit der Koordinationszahl vom Feststoffanteil angenommen werden, Gl.3.54.

$$N_c = N_{c,max} \frac{\Phi}{\Phi_m} \quad 3.54$$

Da die Koordinationszahl die Anzahl der Kontakte je Partikel beschreibt, muss für die Quantifizierung der Gesamtanzahl der Kontakte N in einem definierten Volumenelement (z.B. 1 m³ SVB) zudem die Anzahl der Partikel in diesem Volumenelement berücksichtigt werden. Dies kann über die mittlere Partikelgröße a_{r50} erfolgen.

³¹⁷ Suzuki und Pinson zeigen, dass die Koordinationszahl bei loser Partikelpackung unabhängig von der Korngrößenverteilung ist. Dabei ist zu beachten, dass in den Experimenten das Verfahren der Partikelpackung konstant bleibt, das Poren- bzw. Feststoffvolumen jedoch variiert. Geht man von einem volumengleichen Austausch (konst. Partikelkonzentration) von Stoffen mit verschiedenen Korngrößenverteilungen aus, so resultiert die Schlussfolgerung, dass die Koordinationszahl von der Korngrößenverteilung abhängig ist.

³¹⁸ Pinson: Coord. number of binary mixtures *J Phys D* (1998) Fig.8

³¹⁹ Da die max. Packungsdichte mit zunehmender Breite der Korngrößenverteilung steigt, sinkt bei konstanter Partikelkonzentration die Anzahl der Partikelkontakte mit zunehmender maximaler Packungsdichte.

³²⁰ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Gl.30

³²¹ Suzuki: Effect of size distribution *Adv Pow Tech* (1999) Fig.12

✧ Stärke der Partikelkontakte und Beschreibung der Gesamt-Wechselwirkung in einer Suspension

Während die Stärke der weichen Partikelkontakte durch die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* G_c bestimmt wird, stellt die Stärke der *harten Kontakt-Wechselwirkungen*, wie auch die Anzahl der *Kontakt-Wechselwirkungen* eine Funktion der *Partikelpackung* P_s in der Suspension sowie der *Partikelgröße* a_{r50} und *-größenverteilung* $Q_r(a_i)$ dar. Die Partikelpackung P_s kann durch den aktuellen Feststoffanteil Φ , den Perkulations-Feststoffanteil Φ_{perc} sowie den maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m der Suspension bei dichter Packung der Partikel (maximale Packungsdichte) umfassend beschrieben werden. Die für die makroskopischen Eigenschaften charakteristische *Gesamt-Wechselwirkung* G_{tot} lässt sich somit ganz allgemein entsprechend Gl.3.55 bestimmen.

$$G_{tot} = G_c \cdot f(\Phi, \Phi_{perc}, \Phi_m, a_{r50}, Q_r(a_i)) \quad 3.55$$

Dementsprechend korreliert der Elastizitätsmodul einer Suspension (nahe Φ_{perc}) mit dem über den Perkulations-Feststoffanteil hinausgehenden Feststoffanteil^{322,323,324}, Gl.3.56.

$$E_{susp} \sim (\Phi - \Phi_{perc})^f, \Phi > \Phi_{perc} \quad 3.56$$

Der Exponent f liegt in dreidimensionalen Systemen bei ca. 3,75; vgl. Sahimi³²⁵ und Arbabi³²⁶.

Bei hohen Feststoffanteilen verliert der Einfluss des Perkulations-Feststoffanteils an Bedeutung und kann z.B. im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften hoch konzentrierter zementbasierter Suspensionen vernachlässigt werden. Zur Beschreibung der Viskosität η und der Fließgrenze τ_0 sind neben dem aktuellen Feststoffanteil Φ auch der maximal mögliche Feststoffanteil Φ_m bei dichter Packung sowie die mittlere Partikelgröße a_{r50} und die Partikelgrößenverteilung $Q_r(a_i)$ maßgebend, Gl.3.57^{327,328,329,330}, Gl.3.58^{331,332,333,334}.

$$\eta_s \sim \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-\Phi_{max}} \quad 3.57$$

$$\tau_0 \sim \frac{\Phi^3}{\Phi_m(\Phi_m - \Phi)}, \tau_0 \sim \frac{f(Q_r(a_i))}{a_{r50}^2} \quad 3.58$$

³²² Sahimi: Applications of Percolation Theory (1994), S.172

³²³ Bunde: Gesetzmäßigkeiten der Unordnung *Stat Phys* (1996) S.249

³²⁴ vgl. auch Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Gl.22

³²⁵ Sahimi: Applications of Percolation Theory (1994), S.186

³²⁶ Arbabi: Properties of 3D percolation networks *Phys Rev B* (1988)

³²⁷ Krieger: Non-Newtonian Flow *Trans. Soc. Rheol.* (1959)

³²⁸ Cheng: Viscosity-concentration equations *Chem. Ind.* (1980)

³²⁹ Struble: Viscosity of cement paste *Adv. Cem. Bas. Mat.* (1995)

³³⁰ vgl. auch Sedran: Rheologie des betons (1999) S.149ff.

³³¹ Zhou: Rheology of concentrated suspensions *Che Eng Sci* (2001) Gl.9

³³² Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

³³³ Flatt: Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions (2007)

³³⁴ Flatt: Prediction of rheology *Mat Struc* (2004)

Der grundlegende Zusammenhang zwischen Partikelpackung und den rheologischen Eigenschaften ist in Bild 69 schematisch dargestellt. Mit zunehmendem Feststoffanteil steigen die *Kontakt-Wechselwirkungen* und damit die Viskosität und die Fließgrenze an. Die Eigenschaften nähern sich dabei asymptotisch dem maximalen Feststoffanteil Φ_m an, welcher die Grenze von einer fließfähigen Suspension hin zu einem Kornaufwerk mit unvollständiger Füllung des vorhandenen Hohlrums mit der flüssigen Phase darstellt. Zusätzlich ist in Bild 69 der Einfluss der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* dargestellt. So steigen mit zunehmender Anziehung der Oberflächen ($G_a > 0$) die Viskosität und die Fließgrenze an.

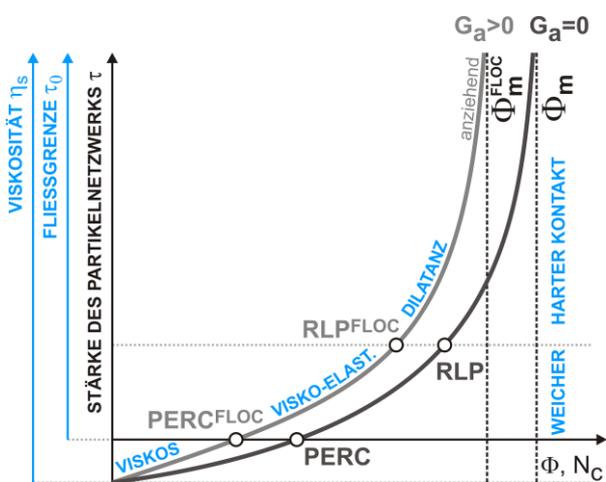


Bild 69: Einfluss von Feststoffanteil Φ , Koordinationszahl N_c , maximalem Feststoffanteil Φ_m und anziehenden kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen G_a auf die Stärke des Partikelnetzwerks (schematisch)

3.6.9 Wichtige Parameter für die ingenieurmäßige Betrachtung der Kontakt-Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen

Für die Quantifizierung der *Kontakt-Wechselwirkungen* in zementbasierten Suspensionen werden neben dem aktuellen Feststoffanteil Φ und dem maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m der Suspension die Partikelgrößenverteilung $Q_r(d_i)$ sowie die mittlere Partikelgröße $a_{r,50}$ des Bindemittelgemisches benötigt.

✧ Partikelgröße und -größenverteilung

Partikelgröße und -größenverteilung können experimentell z.B. mittels Laserdiffraktometrie bestimmt werden.

✧ Maximal möglicher Feststoffanteil / Maximale Packungsdichte

Die Bestimmung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m der Suspension bei dichter Packung

des Bindemittels kann über die maximale Packungsdichte erfolgen. Diese kann prinzipiell sowohl rechnerisch als auch experimentell ermittelt werden.

Zur Berechnung der Packungsdichte bei dichter Packung eines polydispersen Partikelgemisches mit beliebiger Korngrößenverteilung haben Schwanda^{335,336,337} und später auch de Larrard^{338,339,340} entsprechende Modelle entwickelt³⁴¹. Eine Beschreibung des Berechnungsansatzes von de Larrard kann den Anhängen A.7.2 und A.7.3 entnommen werden. Die Schwierigkeit bei der Berechnung der maximalen Packungsdichte (bei *Zufällig Dichter Packung*) Φ_m besteht in der sinnvollen Wahl der Eingangsparameter. So benötigt das Modell die maximale Packungsdichte β_i der einzelnen Korngruppen des Bindemittelgemisches, $d_{i,max} \leq 2d_{i,min}$ ³⁴². Zudem muss ein Verdichtungsindex K angenommen werden, welcher die Verdichtung bei *Zufällig Dichter Packung* repräsentiert. Für Zement/Zusatzstoff-Gemische liegen entsprechende Kennwerte bislang nur im begrenzten Maße vor^{343,344}. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine experimentelle Bestimmung der maximalen Packungsdichte Φ_m mittels Filterdruckversuch entsprechend Abschnitt 3.6.7 durchgeführt.

✧ Aktueller Feststoffanteil

Der aktuelle Feststoffanteil Φ leitet sich direkt aus der Zusammensetzung des Bindemittelleims ab. Selbstverdichtende Betone weisen im Allgemeinen Zement- und Wassergehalte im Bereich üblicher Rüttelbetone auf. Der Gehalt an Zusatzstoffen kann jedoch, je nach Mischungskonzept noch einmal in der Größenordnung des Zementgehalts liegen, vgl. Abschnitt 1.1. Der Wasser-Bindemittel-Wert³⁴⁵ Selbstverdichtender Betone bewegt sich üblicherweise in einem Bereich von 0,40 bis 0,25. Der Feststoffgehalt des Bindemittelleims bestimmt sich zu $\Phi = (1 + (\rho_p m_w)/(\rho_w m_p))^{-1}$ und liegt somit zwischen 0,45 und 0,57.

Bei einer maximalen Packungsdichte des Bindemittels bei *Zufällig Dichter Packung* Φ_{mRCP} von ca. 0,6 (vgl. Abschnitt 3.6.7 und Bild 113, S.110) und einer Dichte der *Zufällig Losen Packung* von $\Phi_{RLP} = 0,85 \cdot \Phi_m$ liegt der Feststoffanteil des Bindemittelleims Selbstverdichtender Betone demzufolge oberhalb des Perkulations-Feststoffanteils Φ_{perc} in

³³⁵ Schwanda: Hohlraumgehalt von Korngemischen *Beton* (1959)

³³⁶ Schwanda: Rechnerische Bestimmung Hohlraumgehalt *Zem Bet* (1966)

³³⁷ vgl. auch Reschke: Einfluss der Granulometrie (2000) S.42ff.

³³⁸ De Larrard: Optimization of UHPC. *Cem Con Res* (1994)

³³⁹ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) S.2-12

³⁴⁰ Sedran: Rheologie des betons (1999)

³⁴¹ Weitere Modelle berücksichtigen lediglich eine begrenzte Anzahl an Korngruppen oder nehmen eine vereinfachte Korngrößenverteilung an. vgl. De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) S.2

³⁴² Schwanda: Hohlraumgehalt von Korngemischen *Beton* (1959) S.12

³⁴³ vgl. Sedran: Rheologie des betons (1999)

³⁴⁴ vgl. Lowke: Control of Rheology, Strength and Fibre Bond (2012)

³⁴⁵ Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement+Zusatzstoffen m_w/m_p

einem Bereich zwischen *Zufällig Loser Partikelpackung* Φ_{RLP} und *Zufällig Dichter Partikelpackung* $\Phi_{m/RCP}$. Im Verhältnis zum maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m bei dichter Packung ist der Feststoffanteil des Bindemittelleims Selbstverdichtender Betone als hoch einzustufen. Die *Kontakt-Wechselwirkungen* stellen somit eine wesentliche, eigenschaftsbestimmende Wechselwirkung dar.

3.7 Brown'sche Wechselwirkungen

3.7.1 Brown'sche Partikelbewegung

Als Brown'sche Bewegung bezeichnet man die unregelmäßige Bewegung von Teilchen (Moleküle oder kleine Partikel) in einer Flüssigkeit. Die Brown'sche Bewegung ist nach dem schottischen Botaniker Robert Brown benannt, der sie 1827 bei Untersuchungen zu Pollen unter dem Lichtmikroskop beobachtete. Bereits 1785 beschrieb jedoch schon der Holländer Jan Ingenhousz das stochastische Verhalten von Holzkohlestaub auf Alkohol. Die Erklärung für dieses Phänomen wurde im Jahr 1905 von Albert Einstein³⁴⁶ geliefert. Ursächlich für die Brown'sche Bewegung von Partikeln sind thermische Eigenbewegungen der Flüssigkeitsmoleküle. Diese kollidieren mit den suspendierten Partikeln und können so in Abhängigkeit der thermischen Energie und der Größe der Partikel eine Bewegung der Partikel initiieren.

Kleine Zement- und Zusatzstoffpartikel mit einer maximalen Größe von wenigen μm sowie die ersten Hydratphasen sind demnach ebenfalls zufälligen (Brown'schen) Bewegungen unterworfen. Die Brown'schen Bewegungen sind die Ursache für die Diffusion der Partikel durch die flüssige Phase der Suspension.

3.7.2 Brown'sche Wechselwirkungen vs. kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen

Die Abschätzung der relativen Größenordnung der *Brown'schen Wechselwirkungen* G_{br} im Verhältnis zu den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* G_c kann in Anlehnung an Roussel³⁴⁷ und Coussot³⁴⁸ entsprechend Gl.3.59 erfolgen:

$$N_r = G_c / G_{br} \approx \max G_{att} / kT \quad 3.59$$

Wobei G_{att} die Energie zur Charakterisierung der Stärke der interpartikulären Anziehung infolge der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und kT die Energie zur Beschreibung der thermischen Anregung darstellen.

Beschreibt man die maximale Anziehung mit $G_{att} = A_S a^* / (12(h_{eq} + 2\delta_0))$, vgl. Gl.3.27 ff. und Gl.3.50, so ergibt sich:

$$N_r = \frac{A_S a^*}{12(h_{eq} + 2\delta_0) \cdot kT} \quad 3.60$$

Wobei a^* den Partikel- bzw. Kontaktradius und h_{eq} den kraft-äquivalenten Partikelabstand darstellen. Durch $\delta_0 = 0,35 \text{ nm}$ wird die Verschiebung des Ursprungs der anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* berücksichtigt. Die abgeschirmte Hamaker-Konstante A_S für **C3S** liegt nach Flatt³⁴⁹ bei $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, kT beträgt bei Raumtemperatur $4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Demnach bestimmt sich N_r zu $a^*/3(h_{eq} + 2\delta_0)$.

Legt man einen Kontaktradius von $0,5 \mu\text{m}$ und einen kraft-äquivalenten Partikelabstand von bis zu 10 nm zugrunde, so bewegt sich N_r in Anlehnung an Roussel et al.³⁵⁰ in einer Größenordnung von 10^2 für koagulierte Systeme und 10^1 im Falle vollständig dispergierter Systeme.

Die Brown'schen Wechselwirkungen beeinflussen demzufolge das rheologische Verhalten typischer zementbasierter Suspensionen bei unvollständiger Oberflächenbelegung mit Fließmittelpolymeren nur geringfügig. Wenn zwei Partikel durch eine äußere Kraft (z.B. Scherung) oder thermische Anregung in Kontakt kommen, können sie nicht durch thermische Anregung wieder separiert werden. **Im Hinblick auf die Rheologie der in dieser Arbeit betrachteten Selbstverdichtenden Betone³⁵¹ können die Brown'schen Wechselwirkungen somit vernachlässigt werden.**

Bei hochdispergierten Suspension mit hoher Oberflächenbelegung und gleichzeitig sehr kleinen Partikeln (z.B. UHPC mit Silikastaub und hohen Fließmittelgehalten) können die Brown'schen Wechselwirkungen jedoch durchaus einen relevanten Einfluss haben³⁵².

3.8 Hydrodynamische Wechselwirkungen

3.8.1 Begriffsbestimmung

Bei den hydrodynamischen Wechselwirkungen sind im Wesentlichen *viskose Effekte* und die *Trägheit* der Partikel zu berücksichtigen. Die *hydrodynamischen Wechselwirkungen* in einer Suspension resultieren aus den deutlich unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Partikeln und flüssiger Phase (Dichte, Elastizität). In der Folge kommt es bei einer äußeren Belastung zu unterschiedlichen Geschwindigkeits-

³⁴⁶ Einstein: Bewegung suspendierter Teilchen *Ann Phy* (1905)

³⁴⁷ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.79

³⁴⁸ Coussot: Rheophysical classification *Phy Rev* (1999) Gl.1

³⁴⁹ Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004)

³⁵⁰ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.79

³⁵¹ Durch den geringeren Fließmittelgehalt (keine vollständige Oberflächenabdeckung) ist Koagulation weiterhin möglich.

³⁵² vgl. Kjeldsen: Consolidation of cement-based systems (2007) S.26ff.

und Spannungsverteilungen innerhalb der Suspension.

Die Spannung kann als volumetrische Energiedichte bzw. flächenbezogenen Kraftdichte verstanden werden und steht somit in direktem Zusammenhang mit der Wechselwirkungsenergie. Ein Vergleich mit den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* kann somit sinnvollerweise durch den Vergleich der resultierenden Spannungen erfolgen³⁵³.

3.8.2 Viskose Effekte vs. kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen

Wird auf eine Flüssigkeit eine Scherbelastung aufgebracht, so bildet sich innerhalb der gescherten Schicht eine konstante Scherrate $\dot{\gamma} = dv/dh$ senkrecht zur Belastung aus, vgl. Abschnitt 4.1. In einer Suspension hingegen kommt es durch die steifen Partikel zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Scherrate, Bild 70. Die Energiedissipation konzentriert sich nun in den Bereichen der gescherten Flüssigkeitsschichten zwischen den Partikeln. Bei gleicher Scherbelastung bildet sich daher zwischen den Partikeln eine lokal erhöhte Scherrate aus. Im Falle Selbstverdichtender Betone liegt diese innerhalb des Bindemittelleims ca. 2 bis 3 mal über der auf den Beton aufgetragenen Scherrate^{354,355}.

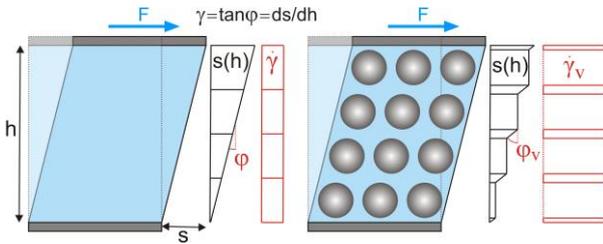


Bild 70: Scherrate in Flüssigkeiten und Suspensionen³⁵⁶

Mit zunehmender Partikelkonzentration verringert sich der mittlere Abstand zwischen den Partikeln, was mit einer Erhöhung der lokalen Scherrate einhergeht. Die Höhe der Spannung in der Suspension ist proportional zum Produkt der durchschnittlichen lokalen Scherrate zwischen den Partikeln und der Viskosität der flüssigen Phase.

Nach Stokes³⁵⁷ beträgt die auf einen langsam fließenden kugelförmigen Partikel wirkende viskose Reibungskraft:

$$F_{r,v} = 6\pi\eta_F a v \quad 3.61$$

Wobei η_F die Viskosität der flüssigen Phase (für Wasser 1 mPa·s) und v die Geschwindigkeit des Partikels ist.

Die Scherrate um diesen Partikel kann newtonschen Flüssigkeiten vereinfacht mit $\dot{\gamma} = v/a$ abgeschätzt werden^{358,359}. In einer hochkonzentrierten Suspension wird die Scherrate $\dot{\gamma}$, wie zuvor beschrieben, zudem durch die Größe des gescherten Spalts zwischen den Partikeln beeinflusst, welche mit Hilfe einer Funktion der Partikelkonzentration $f_v(\Phi)$ quantifiziert werden kann ($f_v(\Phi) \rightarrow \infty$ bei $\Phi \rightarrow \Phi_{div}$ / $f_v(\Phi) \rightarrow 1$ bei $\Phi \rightarrow 0$). Die Spannung infolge *viskoser Effekte* kann somit Roussel³⁶⁰ zufolge entsprechend Gl.3.62 beschrieben werden.

$$\tau_v \approx \eta_F \dot{\gamma} f_v(\Phi) \quad [\text{Pa}] \quad 3.62$$

Die Spannung infolge der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* resultiert aus der anziehenden Kraft $F_{att} = A_S a^* / (12(h_{eq} + 2\delta_0)^2)$, vgl. Gl.3.50, sowie einer Funktion der Partikelkonzentration und des Partikeldurchmessers $f_c(\Phi)/d^2$, mit $f_c(\Phi) \rightarrow \infty$ bei $\Phi \rightarrow \Phi_{div}$, vgl. Abschnitt 3.6.8 und 5.2.

$$\tau_c = \frac{A_S a^* f_c(\Phi)}{12(h_{eq} + 2\delta_0)^2 d^2} \quad 3.63$$

Setzt man nun die viskosen Wechselwirkungen ins Verhältnis zu den kolloidalen Wechselwirkungen erhält man³⁶¹:

$$\frac{\tau_c}{\tau_v} = \frac{A_S a^* f_c(\Phi)}{\eta_F \dot{\gamma} \cdot 12(h_{eq} + 2\delta_0)^2 d^2 f_v(\Phi)} \quad 3.64$$

Da die viskosen Effekte in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ stehen, gilt es zunächst den maßgebenden Bereich für die Bewertung abzugrenzen. Für den in dieser Arbeit betrachteten Fall der Sedimentation der groben Gesteinskörnung in SVB liegt die Scherrate zur Initiierung der Sedimentation im Bereich sehr kleiner Scherraten³⁶². Bei einer Scherrate von 10^{-2} s^{-1} liegt das Verhältnis für koagulierte und vollständig dispergierte Suspensionen in der Größenordnung von $10^8 \cdot f_{cv}(\Phi)$ und $10^4 \cdot f_{cv}(\Phi)$ respektive^{363,364}. **Bei niedrigen Scherraten dominieren demnach die kolloidalen Wechselwirkungen die viskosen Effekte. Im Falle der Sedimentation können die viskosen Effekte somit vernachlässigt werden**³⁶⁵.

Bei steigender Scherrate gewinnen die viskosen Effekte jedoch zunehmend an Bedeutung, so dass sie

³⁵³ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.82
³⁵⁴ Roussel: A thixotropy model for fresh concrete (2006) S.1799
³⁵⁵ $\dot{\gamma}[\text{paste}] = \dot{\gamma}[\text{concrete}]/(1-\Phi)$
³⁵⁶ In Anlehnung an Roussel: Lecture Physical origin of fresh concrete properties. 12th April 2010, Lyngby, Denmark
³⁵⁷ Stokes: Effect of Friction on Motion. *Trans Cam Phil Soc* (1851)

³⁵⁸ Meschede: Gerthsen Physik (2006) S.112
³⁵⁹ Hartnett: The Yield Stress (1989) S.672
³⁶⁰ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.82
³⁶¹ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) Eq.7
³⁶² vgl. auch Abschnitt 5.3.3 S.105
³⁶³ $d = 1 \dots 10 \mu\text{m}$, $h_{eq} = 0 \dots 10 \text{nm}$, $\delta_0 = 0,35 \text{nm}$, $a^* = 0,5 \mu\text{m}$
³⁶⁴ $f_{cv}(\Phi) \rightarrow 0$ bei $\Phi \rightarrow \Phi_{perc}$
³⁶⁵ vgl. auch Cheng: Viscosity-concentration equations *Che Ind* (1980)

z.B. zur Bewertung von Fließ- und Mischvorgängen u.U. Berücksichtigung finden müssen.

3.8.3 Trägheit vs. viskose Effekte

Ein weiterer Spannungsanteil resultiert aus der kinetischen Energie und der Trägheit der Partikel. Die kinetische Energie eines Partikels kann aus dem Volumen, der Dichte sowie der Geschwindigkeit des Partikels abgeleitet werden $G_{kin} \sim d^3 \rho_P v^2$, wobei die Geschwindigkeit eine Funktion der Scherrate, der Partikelkonzentration sowie des Partikeldurchmessers darstellt $v = d \cdot \dot{\gamma} \cdot f_i(\Phi)^{366}$, mit $f_i(\Phi) \rightarrow \infty$ bei $\Phi \rightarrow \Phi_{div}$. Die Spannungen infolge der Trägheit lassen sich somit im Sinne einer volumetrischen Energiedichte ($n \sim d^{-3}$, n ...Partikelanzahl) nach Roussel et al.³⁶⁷ entsprechend Gl.3.65 darstellen.

$$\tau_i \approx \rho_P d^2 \dot{\gamma}^2 f_i(\Phi) \quad 3.65$$

Vergleicht man nun Trägheit und viskose Effekte so ergibt sich folgendes Bild³⁶⁸:

$$\frac{\tau_i}{\tau_v} = \frac{\rho_P d^2 \dot{\gamma} f_i(\Phi)}{\eta_F f_v(\Phi)} \quad 3.66$$

Bei einer Scherrate von 10^{-2} s^{-1} liegt das Verhältnis in einer Größenordnung von 10^{-8} bis $10^{-6} \cdot f_{vi}(\Phi)^{369}$. Die Wechselwirkungen infolge der Trägheit der Partikel werden demnach bei niedrigen Scherraten deutlich von den viskosen Effekten und damit auch von kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen dominiert. Der makroskopische Vorgang der Sedimentation der groben Gesteinskörnung in SVB ist mit sehr geringen Scherraten verbunden und damit sehr eng an Fließgrenze und Thixotropie gekoppelt. Für den Fall der Sedimentation kann demnach aufgrund der geringen Scherraten die Trägheit der Partikel vernachlässigt werden.

Da die Scherrate $\dot{\gamma}$ im Falle der Trägheit im Quadrat in die Spannung einfließt, gewinnen die Spannungen infolge Trägheit mit zunehmender Scherrate jedoch überproportional an Bedeutung. Die kritische Scherrate, bei welcher die Spannungen infolge Trägheit die viskosen Effekte übersteigen kann durch Umformen von Gl.3.66 zu ca. $10^3 \cdot f_{vi}(\Phi)$ bestimmt werden³⁷⁰. Für Vorgänge mit hohen Scherbelastungen, wie z.B. beim Pumpen oder Mischen von Beton, müssen daher die Wechselwirkungen infolge der Trägheit der Partikel u.U. berücksichtigt werden.

3.9 Zusammenfassung – Die maßgebenden interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen

Ein Hauptziel dieses Kapitels war es, neben der Darstellung der grundlegenden Mechanismen interpartikulärer Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen und der Beschreibung der entsprechenden theoretischen Berechnungsansätze, die Relevanz der verschiedenen Wechselwirkungen hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften, der Sedimentationsbeständigkeit und der Robustheit des Betons zu bewerten.

In Bild 71 sind die zuvor diskutierten interpartikulären Wechselwirkungskräfte in einer typischen zementbasierten Suspension in Abhängigkeit der Partikelgröße dargestellt, wobei die viskosen Reibungskräfte und die Trägheitskräfte für eine sehr langsame Partikelbewegung bestimmt wurden. Alle dargestellten Kräfte wurden auf die Gewichtskraft F_g der entsprechenden Partikelgröße normiert.

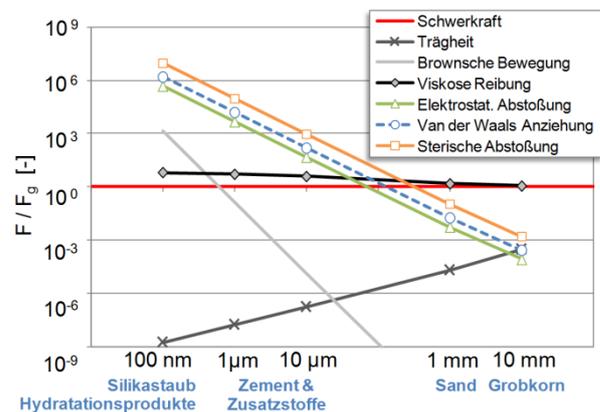


Bild 71: Größenordnung der interpartikulären Wechselwirkungskräfte in zementbasierten Suspensionen im Hinblick auf die Sedimentation der groben Gesteinskörnung, normiert auf die Gewichtskraft.

F_{ed} Gl.12.51, F_{vdw} Gl.3.31, F_{st} Gl.3.47, F_v Gl.3.61, $F_i = 6\pi\eta_P a^2 v^2$ (nach Flatt³⁷¹, vgl. auch Gl.3.65), $F_{br} = k_b T/a$, $F_g = 4/3\pi a^3 \Delta\rho g$

Partikelabstand $h = 1 \text{ nm}$, Geschwindigkeit der Partikel $v = 1/10a$, $A_S = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\kappa = 0,58 \text{ nm}$, $\psi = -10 \text{ mV}$, $\Gamma = 0,2 \text{ mg/m}^2$, $\delta_{eff} = 1,0 \text{ nm}$, $\eta = 0,01; 0,08; 0,6; 20; 100 \text{ Pas}$

Bei Partikelgrößen über 1 mm dominiert die Gewichtskraft die anderen Wechselwirkungen, was die Sedimentation dieser Partikel zur Folge haben kann. Mit abnehmender Partikelgröße steigt dann zunehmend der Einfluss der Oberflächenkräfte, der viskosen Reibungskräfte sowie der Brown'schen Wechselwirkung. Im Bereich kolloidaler Partikel $a < 1 \mu\text{m}$, wie Zement, Zusatzstoffe, Silikastaub oder die ersten Hydratationsprodukte, stellen die Oberflächenkräfte

³⁶⁶ Roussel: Lecture Physical origin of fresh concrete properties. 12th April 2010, Lyngby, Denmark

³⁶⁷ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.82

³⁶⁸ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) Eq.8

³⁶⁹ $d = 1 \dots 10 \mu\text{m}$

³⁷⁰ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) Eq.10

³⁷¹ Flatt: Prediction of concrete rheology *Mat Struc* (2004) Tab.2

schließlich die maßgebende Wechselwirkung dar. Für die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln in einer zementbasierten Suspension können aus den Ausführungen der vorherigen Abschnitte darüber hinaus die folgenden Kernaussagen abgeleitet werden^{372,373}:

1. *Kolloidale elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen:*

✧ wirken repulsiv. Sie sind jedoch zu gering, um Agglomeration in üblichen zementbasierten Suspensionen zu verhindern.

✧ werden bei Präsenz von Fließmitteln in Konzentrationen, wie sie in fließfähigen Betonen vorliegen, von den *sterischen Wechselwirkungen* dominiert. Sie können somit bei Sternpotentialen von weniger als $|\pm 10 \text{ mV}|$ unabhängig von der Polymer-Schichtdicke δ_{eff} im Hinblick auf die *kolloidale Gesamt-Wechselwirkung* in zementbasierten Suspensionen mit hoher Ionenkonzentration vernachlässigt werden.

2. *Kolloidale van der Waals Wechselwirkungen:*

✧ stellen die wesentliche anziehende Komponente in zementbasierten Suspensionen dar und beeinflussen das rheologische Verhalten maßgeblich.

✧ führen in üblichen zementbasierten Systemen zu Agglomeration der kolloidalen Zement- und Zusatzstoff-Partikel.

3. *Kolloidale sterische Wechselwirkungen:*

✧ stellen die wesentliche repulsive Komponente in zementbasierten Suspensionen dar und beeinflussen das rheologische Verhalten maßgeblich.

✧ werden hauptsächlich durch die aus der Fließmittelstruktur resultierenden Reichweite δ_{ac} und den Bedeckungsgrad θ der Partikeloberflächen mit Fließmittelpolymeren beeinflusst.

4. *Superposition der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen:*

✧ In typischen zementbasierten Suspensionen mit partieller Oberflächenbelegung $\theta < 1$ kann die für die rheologischen Eigenschaften wesentliche maximale Anziehung F_{att} bei Superposition der *sterischen Wechselwirkungen* und der *van der Waals Wechselwirkungen* mittels eines kraftäquivalenten Partikelabstands h_{eq} bestimmt werden, vgl. Gl.3.51.

$$F_{att} = \frac{A_s \cdot a^*}{12(h_{eq} + 2\delta_0)^2}$$

5. *Brown'sche Wechselwirkungen:*

✧ sind bei für SVB üblichen Fließmitteldosierungen im Vergleich zu den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* von untergeordneter Bedeutung und können somit vernachlässigt werden.

✧ können jedoch bei Verwendung sehr feiner Stoffe, die nahezu vollständig dispergiert vorliegen einen Einfluss haben. (z.B. bei sehr hohen Fließmitteldosierungen \Rightarrow UHPC)

6. *Hydrodynamische Wechselwirkungen:*

✧ sind im niedrigen Scherratenbereich verglichen mit den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* von untergeordneter Bedeutung und beeinflussen das rheologische Verhalten somit unwesentlich.

✧ sind daher für den Fall der Sedimentation vernachlässigbar. Der makroskopische Vorgang der Sedimentation ist mit sehr geringen Scherraten verbunden und damit sehr eng an Fließgrenze und Thixotropie gekoppelt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass *hydrodynamische Wechselwirkungen* eine untergeordnete Rolle spielen.

✧ gewinnen bei mittleren und hohen Scherraten an Bedeutung und müssen daher bei Vorgängen mit höheren Scherraten (z.B. Fließen, Mischen oder Pumpen) u.U. Berücksichtigung finden

7. *Kontakt-Wechselwirkungen:*

✧ treten ab einer Mindest-Partikelkonzentration Φ_{perc} auf.

✧ Ab einer Volumenkonzentration in der Größenordnung von $\Phi_{RLP}^{(floc)} \approx 0,85 \cdot \Phi_m^{(floc)}$ wechselt das Partikelnetzwerk in der Suspension von einem durch die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* dominiertem Netzwerk zu einem Netzwerk direkter Partikelkontakte.

✧ Die Ausprägung der direkten Partikelkontakte skaliert weiterhin mit den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen*.

✧ Eine Quantifizierung ist mithilfe des Feststoffanteils Φ , ggf. des Perkulations-Feststoffanteils Φ_{perc} , des maximalen Feststoffanteils Φ_m der Suspension bei dichter Packung der Partikel (maximale Packungsdichte) sowie der mittleren Partikelgröße a_{r50} und -größenverteilung $Q_r(a_i)$ möglich.

✧ Die *Kontakt-Wechselwirkungen* in hochkonzentrierten, zementbasierten Suspensionen, zu denen Selbstverdichtende Betone zu zählen sind, stellen gemeinsam mit den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* die wesentlichen eigenschaftsbestimmenden Wechselwirkungen dar.

³⁷² vgl. Flatt: Prediction of concrete rheology *Mat Struc* (2004) S.292ff.

³⁷³ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.83

4 Rheologie und Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone – Eine makroskopische Annäherung

4.1 Einleitung

Makroskopisch kann das Phänomen der Sedimentation der groben Gesteinskörnung im Selbstverdichtenden Beton als Bewegung eines Partikels in einer als Kontinuum idealisierten Mörtelphase betrachtet werden. Der disperse Aufbau der Mörtelsuspension bleibt dabei zunächst unberücksichtigt. Die Beschreibung des Verformungs- und Fließverhaltens der idealisierten Mörtelphase erfolgt phänomenologisch mit rheologischen Zustandsgleichungen und Modellen.

4.2 Makrorheologische Beschreibung des Verformungs- und Fließverhaltens

4.2.1 Newton'sche Fluide

Die einfachste Gleichung zur Beschreibung des Fließverhaltens von Fluiden in einer gesicherten Schicht der Dicke h stellt die Newton'sche Viskositätsfunktion dar, Gl.4.1.

$$\tau = \eta \cdot dv/dh = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{4.1}$$

Darin sind τ die Scherspannung, η die dynamische Viskosität, dv die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen zwei gesicherten Teilschichten der Dicke dh und $\dot{\gamma}$ die Scherrate, Bild 72 links.

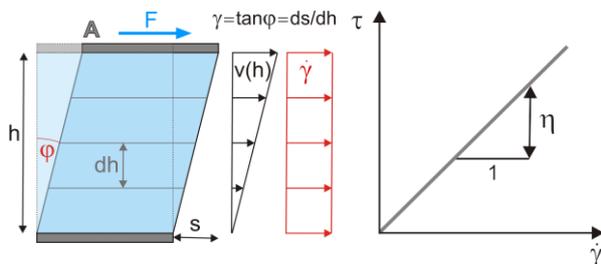


Bild 72: Scherrate im Spalt (links) und Fließkurve eines Newton'schen Fluids (rechts)

Newton'sche Fluide zeichnen sich durch einen linearen Zusammenhang zwischen der Scherrate und der Scherspannung aus, Bild 72 rechts. Die Proportionalitätskonstante η ist die dynamische Viskosität. Die dynamische Viskosität definiert sich aus dem Verhältnis von Scherspannung zu Scherrate $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ [Pa·s]. Klassische Vertreter für Newton'sche Fluide stellen Wasser sowie viele Öle dar.

4.2.2 Nicht-Newton'sche Fluide

Im Gegensatz zu Newton'schen Fluiden stellt die dynamische Viskosität η bei Nicht-Newton'schen Fluiden keine Konstante dar. Die Viskosität ist viel-

mehr eine Funktion der Scherrate, der Scherverformung und/oder der Dauer der Scherbelastung, Gl.4.2.

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}, \gamma, t) \cdot \dot{\gamma} \tag{4.2}$$

Stellt die Viskosität eine Funktion der Scherrate dar $\eta = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$, so spricht man von (A) scherverdickenden (dilatanten) bzw. (B) scherverdünnenden (strukturviskosen, pseudoplastischen) Fließeigenschaften, Bild 73 links. Eine reversible Änderung von Scherspannung und Viskosität über der Dauer der Scherbelastung ist als (C) rheopexes bzw. (D) thixotropes Fließverhalten definiert, Bild 73 rechts. Die Reversibilität stellt dabei ein wesentliches Kriterium dar. Die Thixotropie definiert sich somit als Eigenschaft eines Fluids (a) beim Aufbringen einer konstanten Scherbelastung (Verformung oder Spannung, $\dot{\gamma} > 0$) seinen Scherwiderstand mit fortschreitender Dauer der Beanspruchung bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands zu vermindern und (b) nach Beendigung der Beanspruchung ($\dot{\gamma} = 0$) den ursprünglichen Zustand in einem endlichen Intervall zurückzuerlangen, Bild 73 rechts.

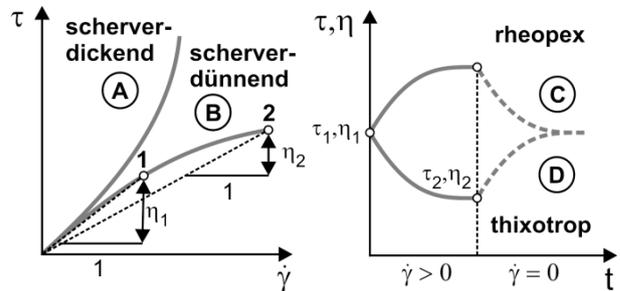


Bild 73: Fließkurve scherverdickender (A) und scherverdünnender Fluide (B) (links) und Scherspannung und Viskosität in Abhängigkeit der Dauer der Scherbelastung bei rheopexen (C) und thixotropen Fluiden (D) (rechts)

4.2.3 Viskoelastische Fluide

Darüber hinaus kann ein Nicht-Newton'sches Fluid eine Fließgrenze τ_0 aufweisen. Substanzen mit einer Fließgrenze müssen zunächst eine Mindestscherspannung überschreiten, um den Fließvorgang zu initiieren. Unterhalb der Fließgrenze zeigt die Substanz elastisches Verhalten und weist, wie ein Festkörper, lediglich geringe Verformungen auf, welche sich bei Entlastung zurückbilden. Nach Überschreiten der Fließgrenze etabliert sich ein viskoser Fließvorgang in Abhängigkeit der zusätzlichen Scherspannung ($\tau - \tau_0$), Bild 74 links.

Bei Vernachlässigung der elastischen Anteile kann dieses Fließverhalten vereinfacht durch das

Bingham-Modell abgebildet werden. Beim sogenannten Bingham-Fluid kommt es nach Initiierung des Fließvorgangs zu einem linearen Zusammenhang zwischen der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Scherspannung τ , wobei der Proportionalitätsfaktor μ als plastische Viskosität definiert ist, Gl.4.3.

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad 4.3$$

Die plastische Viskosität μ definiert sich durch die Tangentensteigung bei einer konkreten Scherrate, während die dynamische Viskosität η durch die Sekantensteigung in diesem Punkt beschrieben wird, Bild 74 links. Die dynamische Viskosität des Bingham-Fluids ist somit von der Scherrate abhängig und bestimmt sich zu $\eta = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma} = (\tau_0/\dot{\gamma}) + \mu$. Bei abnehmenden Scherraten nimmt sie im Betrag zu, bei zunehmenden Scherraten hingegen strebt sie einen konstanten (minimalen) Wert an $\eta \rightarrow \mu$.

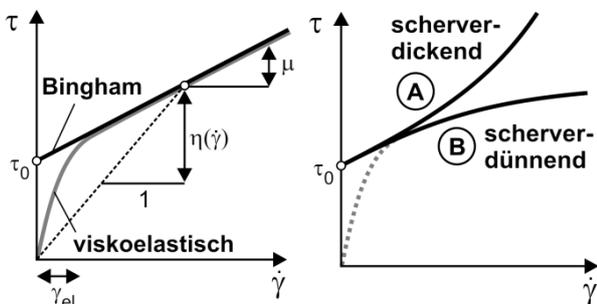


Bild 74: Fließgrenze τ_0 , plastische Viskosität μ und dynamische Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ eines Bingham-Fluids (links) und scherverdickendes (A) bzw. scherverdünnendes (B) Fließverhalten mit Fließgrenze (rechts)

Viskoelastische Fluide können ebenfalls (A) scherverdickendes bzw. (B) scherverdünnendes Verhalten aufweisen, Bild 74 rechts. Zur Beschreibung dieses komplexen Fließverhaltens existiert eine Vielzahl von Modellen. Einen Überblick über die für zementbasierte Suspensionen maßgebenden Modelle ist u.a. in Vikan¹, Papo² Keck³ oder Haist⁴ ersichtlich. In Anlehnung an die Bingham-Gleichung ist die vereinfachte Abbildung scherverdickenden bzw. scherverdünnenden Fließverhaltens viskoelastischer Fluide mit Hilfe des Herschel-Bulkley-Modells entsprechend Gl.4.4 möglich.

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad 4.4$$

Die Parameter k und n dienen zur Beschreibung der Scherratenabhängigkeit, wobei mit $n > 1$ scherverdickendes Verhalten bzw. $n < 1$ scherverdünnendes Fließverhalten beschrieben werden kann. Die

dynamische Viskosität bestimmt sich in diesem Fall zu $\eta = (\tau_0/\dot{\gamma}) + k\dot{\gamma}^{n-1}$.

Bei visko-elastischen, *thixotropen* Fluiden ist zusätzlich eine reversible Änderung der rheologischen Eigenschaften über der Dauer der Scherbelastung zu beobachten. Neben der Viskosität hat dies im Falle visko-elastischer Fluide auch Auswirkungen auf die Fließgrenze, Bild 78 (S.80).

4.3 Relevanz der rheologischen Eigenschaften für die Frischbetoneigenschaften Selbstverdichtender Betone

4.3.1 Rheologische Charakteristika Selbstverdichtender Betone

Fließfähige zementbasierte Suspensionen und die entsprechenden Selbstverdichtenden Betone vereinen eine Vielzahl der zuvor beschriebenen idealen rheologischen Eigenschaften, so dass die Beschreibung des realen Fließverhaltens nicht trivial durchzuführen ist.

Im einfachsten Fall können Selbstverdichtende Betone und Mörtel - in gleicher Weise wie Rüttelbetone - als Bingham-Fluid angesehen werden^{5,6,7,8,9,10}. Dies ist zulässig, wenn die Suspension eine ausreichend lange Scherbelastung erfahren hat und das Fließverhalten für eine vergleichsweise kurze Zeitdauer bewertet werden soll.

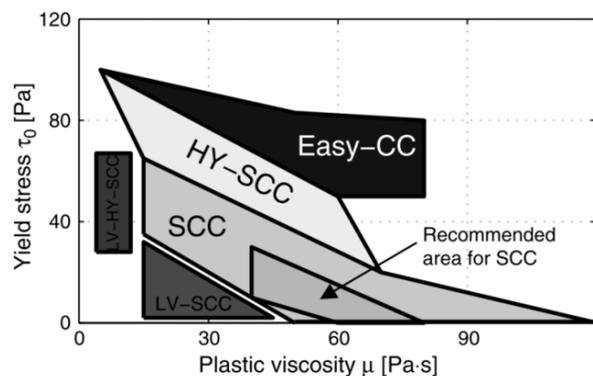


Bild 75: Bereiche mit optimaler Fließgrenze und Viskosität eines SVB nach Wallevik^{11,12}

Die Fließeigenschaften können dann durch die Fließgrenze τ_0 und die plastische Viskosität μ beschrieben werden. Die Fließgrenze eines SVB bewegt sich typischerweise zwischen ca. 10 und 100 Pa bei einer plastischen Viskosität im Bereich von 10 bis 100 Pa·s, vgl. Bild 75. Im Vergleich dazu ist die

¹ Vikan: Cement characteristics and rheology (2007)

² Papo: Rheological models Mat Struc (1988)

³ Keck: Fließverhalten von Zementleim (1997) Tab.1-1

⁴ Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009) Tab.2-1

⁵ z.B. Wallevik: Rheology of Fresh Concrete (2009), S.3-3

⁶ z.B. Banfill: Rheologie Beton. BWI (2004) Tab.1

⁷ z.B. Wallevik: Rheology – A Scientific Approach (2003) Fig.1

⁸ z.B. Uebachs: Influence of Binder and Sand (2005) S.246

⁹ z.B. Grünewald: Self-Compacting Fibre Reinforced Concr. (2003) S.51

¹⁰ z.B. Sugiyama: Viscosity Reducing Type Superplasticizer (2009) S.299

¹¹ Wallevik: Rheology in Concrete Science (2011) Fig.11

¹² vgl. auch Wallevik: Rheology – A Scientific Approach (2003) Fig.9

Fließgrenze eines Rüttelbetons ca. eine Zehnerpotenz höher (500 - 2000 Pa), während die plastische Viskosität durchaus in einer vergleichbaren Größenordnung zum SVB liegt^{13,14,15}. Ein entsprechender Mörtel für SVB weist eine Fließgrenze von ca. 1 bis 10 Pa bei einer Viskosität von 1 bis 10 Pa·s auf.

Fließgrenze und Viskosität stellen im Falle Selbstverdichtender Betone eine instationäre Größe dar, da sie von der Höhe und der Dauer der Scherbelastung abhängig sind. So weisen SVB sowohl scherverdünnende¹⁶ als auch thixotrope Eigenschaften auf. Diese zeitabhängige Veränderung des Scherwiderstands kann mikrostrukturell durch reversible Änderungen in der Ausprägung von Partikelnetzwerken in der Suspension infolge der mechanischen Beanspruchung erklärt werden^{17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27}. Diese Phänomene werden im Detail in Kapitel 5 dieser Arbeit behandelt.

Insbesondere bei hohen Scherraten können Selbstverdichtende Betone in Abhängigkeit des Größtkorns, der Feinheit von Zement und Zusatzstoffen sowie des w/z - bzw. w/b -Werts und des Fließmittels auch ein scherverdickendes Verhalten aufweisen^{28,29,30}. Diese Eigenschaft muss somit bei Prozessen mit hohen Scherraten wie dem Mischen oder Pumpen des Betons berücksichtigt werden.

Die vorherigen Ausführungen zusammenfassend können Selbstverdichtende Betone im Wesentlichen als visko-elastische Fluide mit thixotropen Eigenschaften definiert und somit durch die Parameter Viskosität, Fließgrenze und Thixotropie beschrieben werden. Die Relevanz der einzelnen Parameter für die verschiedenen, rheologisch kontrollierten Vorgänge, wie Mischen, Fließen, Selbstentlüftung oder Sedimentation ist jedoch deutlich unterschiedlich. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die verschiedenen rheologischen Parameter gegenseitig beeinflussen und überlagern.

4.3.2 Fließfähigkeit und Selbstentlüftung

Für das Fließverhalten sowie die Entlüftungseigenschaften eines Selbstverdichtenden Betons sind

in erster Linie die Fließgrenze τ_0 sowie die plastische Viskosität μ von Bedeutung. Die Fließgrenze bestimmt dabei entscheidend den Betrag dieser für einen SVB wesentlichen Verarbeitungseigenschaften. Mit abnehmender Fließgrenze nehmen Fließfähigkeit und Selbstentlüftung zu, Bild 76. Die plastische Viskosität bestimmt hingegen die Geschwindigkeit. Mit abnehmender Viskosität steigen die Fließgeschwindigkeit bzw. die Aufstiegsgeschwindigkeit einer Luftblase an die Betonoberfläche.

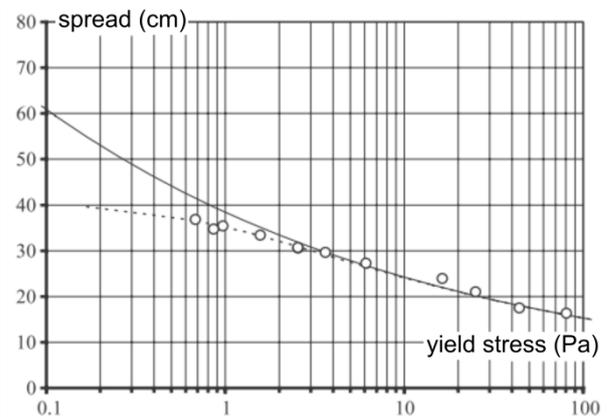


Bild 76: Einfluss der Fließgrenze auf das Ausbreitmaß im Hägermanntrichter, aus Roussel³¹

4.3.3 Sedimentationsverhalten und Mischungsstabilität

Auch das Sedimentationsverhalten und die Mischungsstabilität werden maßgeblich von der Fließgrenze τ_0 und der plastischen Viskosität μ gesteuert. In Bild 77 ist schematisch das Kräftegleichgewicht an einem Grobkorn in einer fließfähigen Mörtelmatrix dargestellt.

Die Sedimentation eines Grobkornpartikels in einer hochkonzentrierten Suspension kann aufgrund der geringen Geschwindigkeiten als quasi-statisch angenommen werden, so dass die Trägheit vernachlässigbar ist. Das Kräftegleichgewicht setzt sich somit aus (a) der Gewichtskraft F_g des Partikels, (b) der Auftriebskraft F_a sowie (c) einer Reibungskraft F_r infolge der Interaktion des Partikels mit der umgebenden Suspension zusammen, Bild 77. Ist der Betrag der Gewichtskraft höher als die Auftriebskraft $|F_g| > F_a$ resultiert eine Gesamtkraft $F_m = F_g + F_a$, welche als Antrieb für die Sedimentation des Partikels dient. Die Antriebskraft F_m bestimmt sich im Falle Selbstverdichtender Betone mit normaler Gesteinskörnung aus dem Dichteunterschied zwischen der Leim- bzw. Mörtelmatrix ($\approx 1,9-2,3 \text{ g/cm}^3$) und der Gesteinskörnung ($\approx 2,75 \text{ g/cm}^3$). Dem entgegen wirkt die Reibungskraft F_r . In einem Nicht-Newton'schen Fluid mit Fließgrenze setzt sich diese

¹³ Banfill: Die Rheologie von Beton. *BWT* (2004) S.90
¹⁴ Wallevik: Rheology – A Scientific Approach (2003) Fig.4, 9
¹⁵ Bramshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) Bild 2.3
¹⁶ Die Definition der Scherverdünnung bezieht sich in der Regel auf die dynamische (scheinbare) Viskosität. vgl. z.B. Feys: Mechanisms behind shear thickening (2009) Fig.1&5
¹⁷ Feys: Mechanisms behind shear thickening (2009) S.515
¹⁸ Uebachs: Influence of Binder and Sand (2005) S.246
¹⁹ Roussel: A thixotropy model for fluid concrete (2006)
²⁰ Ghezal: Pseudoplastic and Thixotropic Properties of SCC (2003)
²¹ Sanchez: Rheological characterization of SCC (2009)
²² Billberg: Development of yield stress at rest (2005)
²³ Billberg: Form Pressure (2006)
²⁴ Khayat: Formwork pressure of SCC (2005)
²⁵ Khayat: Evaluation of SCC Formwork Pressure (2009) Fig.8&11
²⁶ Koehler: Static and dynamic yield stress (2008)
²⁷ Oesterheld: Effect of Stabilizers on Thixotropy (2007)
²⁸ De Larrard: Herschel-Bulkley Material *Mat Struct* (1998) Fig.2,Tab.2
²⁹ Heirman: Couette inverse problem *Cem Con Res* (2009)
³⁰ Feys: Mechanisms behind shear thickening (2009)

³¹ Roussel: From mini-cone to Abrams cone *Cem Con Res* (2005) Fig.4

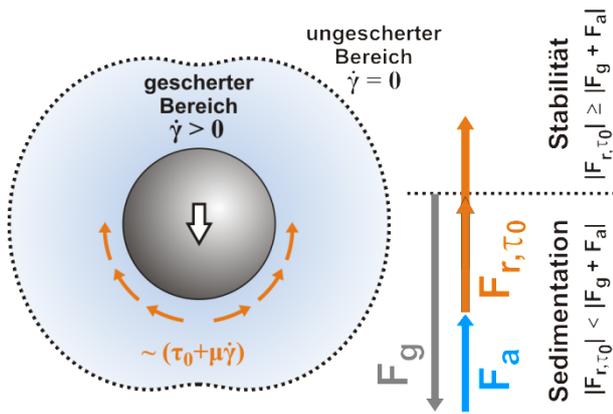


Bild 77: Kräftegleichgewicht und Scherbereiche eines sich langsam bewegenden Partikels in einer Suspension

Reibungskraft aus einem statischen Anteil infolge der Fließgrenze $F_{r,\tau_0} \sim \tau_0$ und einem dynamischen Anteil infolge der plastischen Viskosität $F_{r,\mu} \sim \mu\dot{\gamma}$ zusammen. Letzterer wird jedoch erst wirksam, wenn sich das Partikel bereits in Bewegung befindet ($\dot{\gamma} > 0$). Die Stabilität eines Grobkornpartikels im Ruhezustand ($\dot{\gamma} = 0$) wird somit ausschließlich von der Höhe der Reibungskraft infolge der Fließgrenze F_{r,τ_0} gesteuert, Bild 77. Je höher die Fließgrenze τ_0 desto höher die Stabilität des SVB. Die plastische Viskosität μ bestimmt hingegen die Sedimentationsgeschwindigkeit des Partikels.

An dieser Stelle offenbart sich der klassische Konflikt im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften eines Selbstverdichtenden Betons. Während sich die Fließfähigkeit indirekt proportional zur Fließgrenze entwickelt, ist eine direkte Proportionalität zwischen Sedimentationswiderstand und Fließgrenze vorhanden. Zur Gewährleistung der Fließeigenschaften sowie der Fähigkeit der Selbstentlüftung und Selbstnivellierung benötigen Selbstverdichtende Betone einerseits eine möglichst niedrige Fließgrenze. Aus diesen Anforderungen ergibt sich ein oberer Grenzwert für die Fließgrenze. Andererseits muss die Fließgrenze groß genug sein, um ein Absetzen der groben Gesteinskörnung zu verhindern. Hieraus ergibt sich ein unterer Grenzwert der Fließgrenze. Liegen die Anforderungen an die Fließgrenze aus Fließfähigkeit bzw. Selbstentlüftung einerseits und der Sedimentationsbeständigkeit andererseits sehr weit auseinander, kommt der *Thixotropie* eine entscheidende Rolle zu.

Bei ausgeprägten thixotropen Eigenschaften kann die Fließgrenze während des Betoniervorgangs sehr niedrig sein, um die erforderlichen Verarbeitungseigenschaften und die Selbstentlüftung zu gewährleisten, Bild 78. In der Ruhephase ist dann ein schneller Anstieg der Fließgrenze zur Sicherstellung eines hohen Sedimentationswiderstands möglich. Die Thixotropie ermöglicht es somit, Selbstverdich-

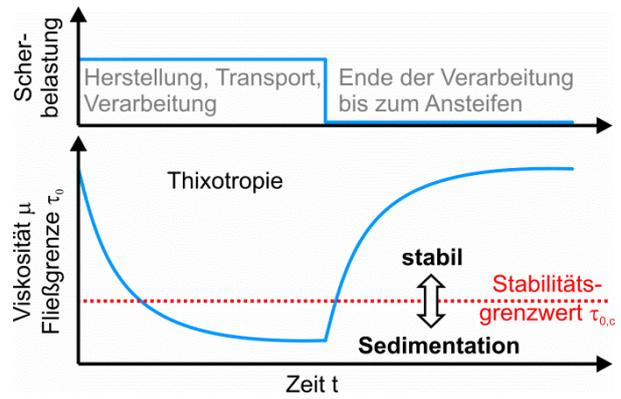


Bild 78: Thixotropie im Verarbeitungsprozess eines SVB

tende Betone mit hoher Fließfähigkeit auf der einen Seite und einer hohen Sedimentationsbeständigkeit auf der anderen Seite herzustellen.

4.4 Ein Stabilitätskriterium für die Sedimentation der groben Gesteinskörnung in Selbstverdichtenden Betonen

4.4.1 Sedimentation in einer stabilen Leim- bzw. Mörtelsuspension

Zunächst wird der Fall der Sedimentation eines einzelnen Grobkornpartikels in einer Leim- bzw. Mörtelsuspension betrachtet. Die Suspension soll dabei als kontinuierliches Fluid angesehen werden. Für diese Annahme müssen zwei Randbedingungen erfüllt sein: a) Die Suspension wird als stabil betrachtet und b) Das Größtkorn der Leim- bzw. Mörtelsuspension ist deutlich kleiner als der sedimentierende Partikel, $d_{max,m} \ll d_{sed}$.

Zur Bestimmung eines Stabilitätskriteriums müssen die Gewichtskraft F_g , die Auftriebskraft F_a und die Reibungskraft F_r quantifiziert und superponiert werden. Bei Annahme eines ideal runden Partikels lässt sich die Summe aus Gewicht- und Auftriebskraft vergleichsweise einfach über das Volumen des Partikels V sowie die Dichten des Partikels ρ_s und des umgebenden Fluids ρ_f entsprechend Gl.4.5 bestimmen.

$$F_m = F_g + F_a = V \Delta \rho g = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_s - \rho_f) g \quad 4.5$$

Die Quantifizierung der Reibungskraft F_r hingegen stellt bei räumlich gekrümmten Oberflächen ein nicht triviales Problem dar. Neben der Scherspannung müssen die Scherfläche sowie die Größe des Scherspalts bekannt sein. Die Ausdehnung der gesicherten Bereiche um eine sich langsam bewegende Kugel ist nicht konstant (vgl. Bild 77) und kann zusätzlich an den Polen der Kugel nicht gesicherte, star-

re Bereiche aufweisen³². Nachfolgend wird daher zur Quantifizierung der Reibungskraft F_r ein vereinfachter analytischer Ansatz auf Basis des *Stokes'schen Gesetzes*³³ hergeleitet^{34,35,36,37}, welcher anschließend mit numerischen und experimentellen Ergebnissen verglichen werden soll.

Stokes löste die *Navier-Stokes-Gleichungen* für die Translationsströmung eines Newton'schen Fluids um eine Kugel mit konstanter Geschwindigkeit unter der Voraussetzung einer schleichenden Bewegung. Danach ist der Widerstand einer Kugel des Durchmessers d proportional zu der Geschwindigkeit v_s und der dynamischen Viskosität η , Gl.4.6.

$$F_r = 3\pi d v_s \eta \quad 4.6$$

Die Größe des Scherspalts h um eine umströmte Kugel kann vereinfacht zu d angenommen werden^{38,39,40,41,42}, so dass sich die Scherrate entsprechend Gl.4.7 ergibt:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_s}{d} \quad 4.7$$

Das von Stokes formulierte Gesetz kann somit auch mithilfe der Scherrate $\dot{\gamma}$ entsprechend Gl.4.8 dargestellt werden.

$$F_r = 3\pi d^2 \dot{\gamma} \eta \quad 4.8$$

Zur Berücksichtigung der Nicht-Newton'schen Eigenschaften, der die Kugel umgebenden Suspension muss nun die Newton'sche dynamische Viskosität im *Stokes'schen Gesetz* durch eine scheinbare dynamische Viskosität substituiert werden. Die scheinbare Viskosität eines Fluids mit Fließgrenze kann wie in Gl.4.9 durch die Fließgrenze τ_0 und die plastische Viskosität μ beschrieben werden.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \mu \quad 4.9$$

Für den Reibungswiderstand einer sich bewegenden Kugel in einer Suspension mit Fließgrenze ergibt sich somit Gl.4.10.

$$\begin{aligned} F_r &= 3\pi d^2 (\tau_0 + \mu \dot{\gamma}) \\ &= 3\pi d^2 \tau_0 + 3\pi d \mu v_s \end{aligned} \quad 4.10$$

Solange der statische Term der Reibungskraft F_{r,τ_0} kleiner als die Antriebskraft F_m ist (Gl.4.5), be-

stimmt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit der Kugel $v_s > 0$ aus dem Gleichgewicht von Reibung F_r , Gewichtskraft F_g und Auftrieb F_a , Gl.4.11.

$$\frac{\pi d^3}{6} (\rho_s - \rho_f) g = 3\pi d^2 \tau_0 + 3\pi d \mu v_s \quad 4.11$$

Ist der statische Term der Reibungskraft hingegen gleich bzw. größer als die Antriebskraft, schwebt die Kugel stabil in der sie umgebenden Mörtelsuspension. Das Stabilitätskriterium ergibt sich mit der Randbedingung $v_s = 0$ somit entsprechend Gl.4.12.

$$\tau_0 \geq \frac{d}{18} (\rho_s - \rho_f) g \quad 4.12$$

Allgemeiner kann das Stabilitätskriterium auch wie in Gl.4.13 dargestellt werden.

$$\tau_0 \geq \frac{d}{6K} (\rho_s - \rho_f) g \quad 4.13$$

Darin stellt K einen Stabilitätsfaktor zur Beschreibung von Partikelform und Partikelkonzentration dar. Für die zuvor auf Basis des *Stokes'schen Gesetzes* hergeleitete analytische Lösung beträgt dieser entsprechend Gl.4.11 für einen einzelnen kugelförmigen Partikel theoretisch $K = 3$. Die in experimentellen Untersuchungen bestimmten K -Faktoren liegen, wie in Tabelle 21 ersichtlich, in einer vergleichbaren Größenordnung zwischen 2,7 und 3,1. Die Unterschiede lassen sich zum Teil durch verschiedene Sedimentationsgeschwindigkeiten sowie durch Ungenauigkeiten bei der experimentellen Bestimmung der Fließgrenze begründen. Auf Basis numerischer Untersuchungen konnte der K -Faktor zu 3,5 bestimmt werden⁴³, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem analytisch hergeleiteten sowie den experimentell bestimmten Werten ist.

Tabelle 21: Stabilitätsfaktor K für Kugeln

Quelle	Art der Studie	Materialien Geschwindigkeit	K
-	Theoretisch	-	3,0
Jossic ⁴⁴	Experimentell	Stahl/Carbopol 0,001 - 1 mm/s	2,9
Ansley ⁴⁵	Experimentell	Silber/Tomatensauce 25 - 600 mm/s	2,7
Bethmont ⁴⁶	Experimentell	Glas/Zementleim ca. 0,5 mm/s	3,1
Beris ⁴⁷	Numerisch	-	3,5

Legt man den analytisch hergeleiteten Faktor von $K = 3$ zugrunde, so könnte eine Mörtelsuspension

³² vgl. Beris: Creeping motion of a sphere *J Fluid Mech* (1985) Fig.1

³³ Stokes: Motion of Pendulums. *Trans Cam Phil Soc* (1851)

³⁴ vgl. Bethmont: Stability Criterion (2003)

³⁵ vgl. Bethmont: Granular interactions *Cem Con Res* (2009)

³⁶ vgl. Roussel: Stability of fresh concrete *Mat Struc* (2006)

³⁷ vgl. Shen: Static Segregation *ACI Mat J* (2009)

³⁸ He: Particle movement in non-Newtonian slurries *Che Eng Sci* (2001)

³⁹ Hartnett: The Yield Stress (1989) S.672

⁴⁰ Meschede: Gerthsen Physik (2006) S.112

⁴¹ vgl. auch Lootens: Yield stress during setting (2009) Gl.15

⁴² vgl. auch Roussel: Stability of fresh concrete *Mat Struc* (2006) Gl.4

⁴³ Beris: Creeping motion of a sphere *J Fluid Mech* (1985)

⁴⁴ Jossic: Drag and Stability in a Yield Stress Fluid *AIChE J* (2001)

⁴⁵ Ansley: Motion of Spherical Particles *AIChE J* (1967) S.1195

⁴⁶ Bethmont: The role of granular lattice solid fraction (2007) Fig.2

⁴⁷ Beris: Creeping motion of a sphere *J Fluid Mech* (1985)

($\rho_f = 2,25 \text{ g/cm}^3$) mit einem Ausbreitfließmaß im Hägermantrichter von ca. 315 mm bzw. einer Fließgrenze von $\tau_0 = 3,0 \text{ Pa}$, ein Grobkornpartikel ($\rho_s = 2,75 \text{ g/cm}^3$) mit einem maximalen Durchmesser von 11 mm stabil in der Lage zu halten. Die angenommene Fließfähigkeit liegt durchaus im Bereich eines fließfähigen Mörtels, wie er in SVB zum Einsatz kommt. Ein SVB mit einem Größtkorn von 16 mm wäre unter diesen Randbedingungen jedoch als instabil einzustufen.

Bei der gleichzeitigen Sedimentation mehrerer Partikel kommt es infolge der Überlagerung der Scherbereiche jedoch zur gegenseitigen Beeinflussung der Partikelbewegungen, Bild 79 rechts. Experimentelle Untersuchungen von Bethmont^{48,49} zeigen, dass dieser Gruppeneffekt einen positiven Einfluss auf die Stabilität der Partikel zur Folge hat. So erhöht sich der Stabilitätsfaktor im Falle kugelförmiger Partikel bei Partikelkonzentrationen über 0,2 auf $K = 5,0$; Bild 79 links.

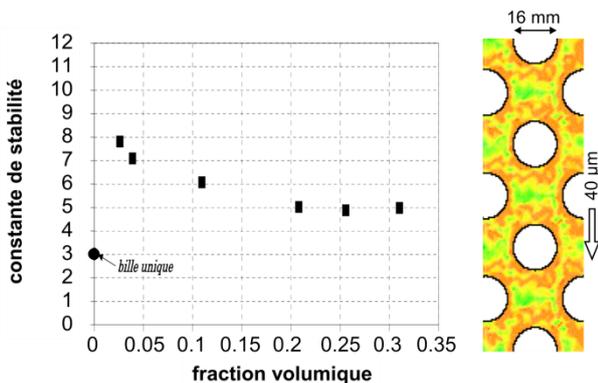


Bild 79: Einfluss der Partikelkonzentration Φ auf den Stabilitätsfaktor K (links) und Spannungsverteilung innerhalb einer Kugelgruppe, Verschiebung $40 \mu\text{m}$, $\Phi = 0,31$ (rechts), aus Bethmont⁵⁰

Berücksichtigt man den positiven Gruppeneffekt im zuvor beschriebenen Beispiel eines Selbstverdichtenden Betons, so könnte bei konstanter Fließfähigkeit das Größtkorn von 11 auf 18 mm erhöht werden. Ein typischer SVB mit einem Größtkorn von 16 mm würde nun eine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit aufweisen.

4.4.2 Der Netzeffekt – Sedimentation in einer Grobkorn-Mörtel-Suspension mit stetiger Korngrößenverteilung

Die zuvor diskutierten Fälle stellten eine Vereinfachung der tatsächlichen Situation in einem Selbstverdichtenden Beton dar. In diesem liegen gleichzeitig Partikel mit einer Größe von wenigen nm bis hin zu mehreren mm in einer nahezu stetigen Verteilung

vor. Die Sedimentation eines großen Partikels wird dabei durch kleinere, stabil in der Mörtelphase liegende Partikel behindert, Bild 80. Bei der Sedimentation eines großen Partikels müssen somit viele kleinere Partikel verdrängt werden. Dieses Phänomen wird als *Netzeffekt (Lattice effect)* in der Literatur beschrieben⁵¹.

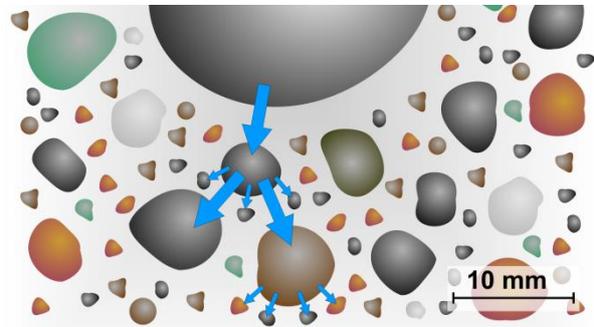


Bild 80: Netzeffekt

Nach Wallevik^{52,53} kann dieser Effekt gezielt zur Erhöhung der Stabilität Selbstverdichtender Beton genutzt werden. Für die maximale Ausprägung des *Netzeffekts* sollte die Korngrößenverteilung der Gesteinskörnung fein^{53,54,55,56} und stetig^{53,57,58,59} aufgebaut sein, so dass der Volumenanteil einer Korngruppe d_i immer höher oder gleich der nächst größeren Korngruppe d_{i+1} ist.

Für die Bestimmung eines Stabilitätskriteriums im Sinne der Gl.4.11ff. ist es notwendig, die sedimentierende Phase und das Trägermedium zu diskretisieren. Aufgrund der stetigen Korngrößenverteilung in einem realen SVB wird die Grenze zwangsläufig zwischen zwei benachbarten Partikelgrößen liegen. Alle Partikelgrößen, die stabil in der Suspension vorliegen, können dem Trägermedium zugeordnet werden, während Partikel, die selbst sedimentieren, nur wenig zur Stabilität der nächst größeren Partikel beitragen können. Der Netzeffekt wirkt sowohl (a) auf der Einwirkungsseite F_m als auch (b) auf der Widerstandsseite F_r .

(a) Mit zunehmender Korngröße der Trägersuspension sinkt der Dichteunterschied zwischen dieser (Auftrieb) und dem sedimentierendem Partikel (Gewichtskraft) und somit die Antriebskraft F_m .

(b) Gleichzeitig steigt mit zunehmender Korngröße der Trägersuspension der Feststoffanteil, was eine Erhöhung der Fließgrenze und somit der Rei-

⁵¹ Wallevik: Rheology – A Scientific Approach (2003) S.30

⁵² Wallevik: ECO-SCC (2010)

⁵³ Wallevik: Indroduction to Rheology of Fresh Concrete (2009) S.6-43

⁵⁴ Lohaus/Schießl: Eigenschaften SVB (2004)

⁵⁵ Zhang: Investigation on static segregation (2008) S.305, Stabilität steigt mit abnehmendem Feinheitsmodul (Körnungsziffer)

⁵⁶ Ng: Segregation stability of SCC *Cem Con Res* (2006) Fig.6

⁵⁷ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011) SCC1/4/6 & 3/5

⁵⁸ Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007)

⁵⁹ Shen: Modelling Static Segregation of SCC *ACI Mat J* (2009)

⁴⁸ Bethmont: Contribution of granular interactions *Cem Con Res* (2009)

⁴⁹ Bethmont: The role of granular lattice solid fraction (2007)

⁵⁰ Bethmont: Mécanismes de ségrégation (2005)

bungskraft F_r zur Folge hat, vgl. z.B. Toutou⁶⁰ oder Abschnitt 5.2.2 & 5.2.3.

Die Dichte und der Feststoffanteil der Trägersuspension und somit Auftrieb und Fließgrenze in Gl.4.11ff. bewegen sich theoretisch zwischen den Extremfällen Wasser (alle Partikelgrößen sedimentieren) und einem idealen Beton (alle Partikelgrößen liegen stabil in der Suspension vor). Bei praxisüblichen Fließmittelgehalten in Selbstverdichtenden Betonen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass mindestens die Leimphase ($d \leq 100 \mu\text{m}$) sowie die Mörtelphase ($d \leq 1 \dots 4 \text{ mm}$) stabil sind und somit die Trägersuspension des Grobkorns ($d = 4 \dots 16 \text{ mm}$) darstellen. Mit zunehmender Stabilität eines SVB können dann zusätzlich auch Grobkornpartikel $> 4 \text{ mm}$ zur Trägersuspension gezählt werden.

4.5 Strategien zur Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit

Die Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit kann sowohl auf der Einwirkungsseite F_m , d.h. über die Dichte und die Größe der verwendeten Ausgangsstoffe, als auch auf die Widerstandsseite F_r , mithilfe der rheologischen Eigenschaften, optimiert werden.

4.5.1 Optimierung von Dichte und Größe der Ausgangsstoffe

Auf der Einwirkungsseite kann die Antriebskraft F_m der Sedimentation durch drei Strategien verringert werden: (a) Verringerung des maximalen Grobkorn-Durchmessers d_{max} , (b) Verringerung der Dichte des Grobkorns ρ_s und (c) Erhöhung der Dichte der Mörtelmatrix ρ_f , vgl. Gl.4.5. Während (a) und (b) eine Verringerung der Gewichtskraft F_g bewirken, zielt Strategie (c) auf eine Erhöhung der Auftriebskraft F_a ab. Dies kann z.B. durch Verwendung von Zusatzstoffen mit hoher Dichte erfolgen.

In Bild 81 ist der Einfluss der Dichtedifferenz zwischen sedimentierender Gesteinskörnung und der Trägersuspension $\Delta\rho$ auf den maximalen Grobkorn-Durchmesser d_{max} für einen stabilen SVB in Abhängigkeit von der Fließgrenze der Mörtelmatrix dargestellt. Beispielhaft wird zudem bei einer Fließgrenze von 5 Pa die Auswirkung einer Erhöhung der Dichte der Mörtelmatrix um $0,1 \text{ g/cm}^3$ (z.B. durch den Austausch von Flugasche gegen Kalksteinmehl) gezeigt. Durch diese Maßnahme würde sich der maximal mögliche Grobkorn-Durchmesser des SVB von 15 auf 18 mm erhöhen, Bild 81 A-B. Um den gleichen Effekt über die Fließgrenze zu erzielen, müsste diese auf 6 Pa angehoben werden, Bild 81 C.

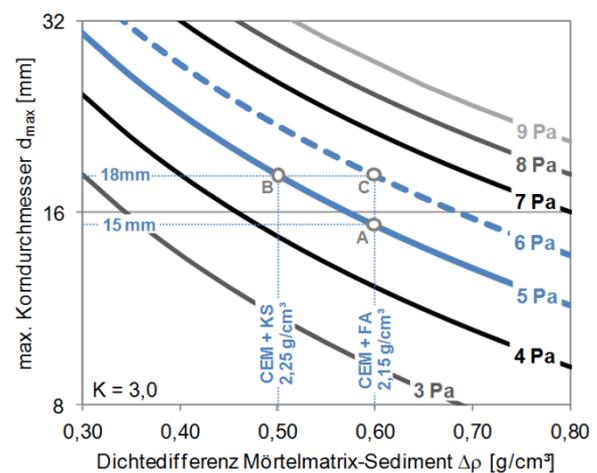


Bild 81: Optimierung der Dichte der Mörtelmatrix

4.5.2 Optimierung der rheologischen Eigenschaften

Berücksichtigt man neben der Fließgrenze und der plastischen Viskosität die thixotropen Eigenschaften, so lassen sich fünf Szenarien des Sedimentationsverhaltens eines Grobkornpartikels im Selbstverdichtenden Beton darstellen und im Hinblick auf mögliche „rheologische“ Optimierungspotentiale bewerten, Bild 82.

◇ (A) Sofortige Stabilität

Liegt die Fließgrenze unmittelbar nach dem Einbringen in die Schalung oberhalb der kritischen Fließgrenze $\tau_{0,c}$, so ist der SVB ohne zeitliche Verzögerung stabil. Es kommt zu keinem Zeitpunkt zur Sedimentation der groben Gesteinskörnung, Bild 82 A. Eine möglichst hohe Fließgrenze stellt somit den optimalen Fall im Hinblick auf die Stabilität dar. **Die Verarbeitungseigenschaften eines Selbstverdichtenden Betons sollten daher immer sinnvoll auf den jeweiligen Anwendungsfall angepasst sein, da eine unnötig hohe Fließfähigkeit mit einem erhöhten Sedimentationsrisiko einhergeht.** Eine Erhöhung der Fließgrenze zur Steuerung des Sedimentationswiderstands ist jedoch oft nur in engen Grenzen möglich, da die Verarbeitungs- und Selbstentlüftungseigenschaften und die damit verbundene niedrige Fließgrenze oft nicht veränderbare Zwangspunkte darstellen.

◇ (B) und (C) Stabilität infolge Thixotropie

Liegt die Fließgrenze unmittelbar nach dem Einbringen in die Schalung unterhalb der kritischen Fließgrenze $\tau_{0,c}$, so kommt es zunächst zur Sedimentation des Grobkorns. Weist der SVB jedoch stark ausgeprägte thixotrope Eigenschaften auf, kann die Fließgrenze innerhalb weniger Sekunden über den Stabilitätsgrenzwert steigen, Bild 82 B. Durch die kurze Zeitspanne bis zum Erreichen des Grenzwertes bleibt der Sedimentationsfortschritt begrenzt, so

⁶⁰ Toutou: Multi scale study of concrete rheology *Mat Struct* (2006)

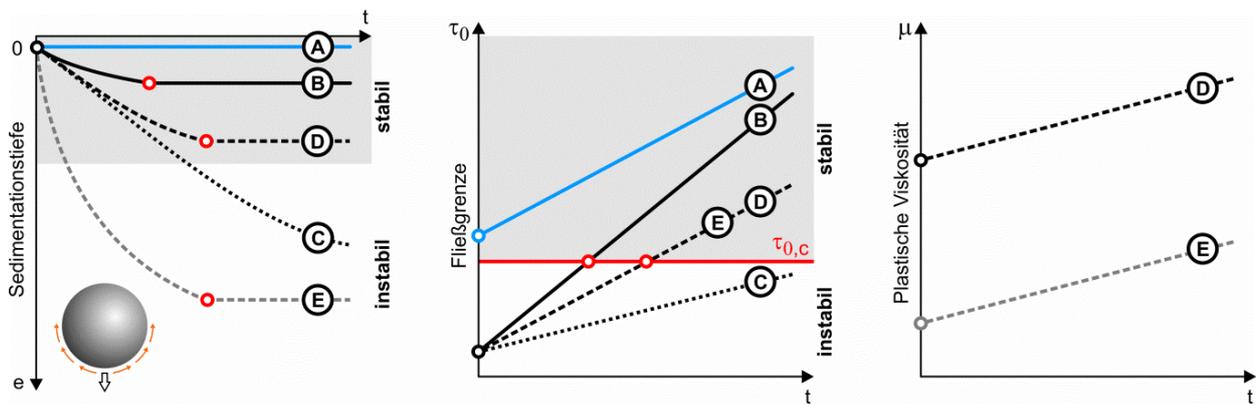


Bild 82: Typische Szenarien des Sedimentationsverhaltens Selbstverdichtender Betone

dass der SVB eine gute Sedimentationsbeständigkeit aufweist. Bei gering ausgeprägter Thixotropie hingegen, ist die Zeitpanne zum Erreichen der kritischen Fließgrenze und somit der Zeitraum, in welchem Sedimentation stattfindet, zu lang. Der SVB ist in diesem Fall als nicht stabil einzustufen, Bild 82 C.

Die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone kann somit direkt durch die Thixotropie gesteuert werden.

◇ (D) und (E) Stabilität infolge Thixotropie und Viskosität

Während die plastische Viskosität im Hinblick auf dynamische Entmischungsprozesse eine entscheidende Rolle spielt^{61,62,63}, ist sie für die statische Sedimentation nur von untergeordneter Bedeutung. Die Sedimentation der groben Gesteinskörnung kann durch eine hohe plastische Viskosität zwar verlangsamt, jedoch nicht vollständig unterbunden werden⁶⁴.

Bei der kombinierten Betrachtung mit den thixotropen Eigenschaften kann eine hohe Viskosität dennoch positive Effekte auf die Stabilität haben, da der Sedimentationsfortschritt zunächst bis zum Erreichen der kritischen Fließgrenze infolge der thixotropen Eigenschaften begrenzt wird. Somit kann bereits bei einer mäßig ausgeprägten Thixotropie Sedimentationsbeständigkeit erreicht werden, Bild 82 D. Bei einer geringen Viskosität hingegen sind mäßig ausgeprägte thixotrope Eigenschaften im Hinblick auf die Stabilität nicht ausreichend⁶⁵, Bild 82 E.

◇ Kritische Zeitspanne

Bei der Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit durch die Erhöhung der Thixotropie ggf. in Kombination mit der Viskosität muss beachtet wer-

den, dass der Sedimentationsvorgang bereits innerhalb weniger Sekunden bis Minuten zu einer ungleichmäßigen Grobkornverteilung im Bauteil führen kann. Diese Tatsache ist in Bild 83 veranschaulicht, in welchem der Sedimentationsfortschritt eines idealisierten kugelförmigen Grobkornpartikels (30 mm/2,75 g/cm³) im Mörtel eines SVB dargestellt ist. Während die Kugel bei Sollwassergehalt stabil in der Mörtelmatrix gehalten wird, kommt es bei einer Wasserüberdosierung von 15 l/m³ bereits innerhalb weniger Sekunden zu einer deutlichen Sedimentation^{66,67}. Legt man zur Charakterisierung eines gerade noch stabilen SVB eine maximale Sedimentationstiefe von 100 mm zugrunde⁶⁸, so beträgt die *kritische Zeitspanne* zur Begrenzung der Sedimentation im dargestellten Beispiel weniger als 30 s.

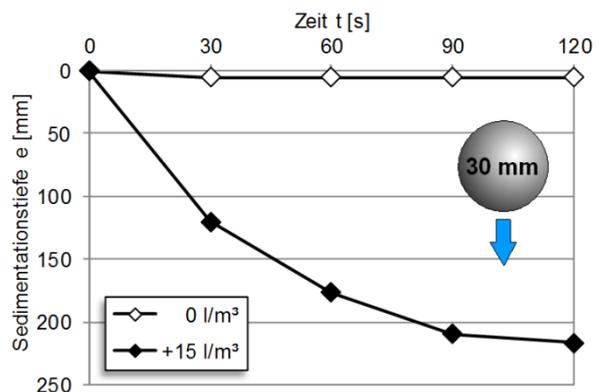


Bild 83: Zeitliche Entwicklung der Sedimentation eines idealisierten kugelförmigen Grobkornpartikels im Mörtel eines SVB ($d = 30 \text{ mm}$, $\rho_s = 2,75 \text{ g/cm}^3$)

⁶¹ vgl. Shen: Dynamic Segregation *ACI Mat J* (2009)

⁶² vgl. Spangenberg: Flow ind. particle migration *Cem Con Res* (2012)

⁶³ vgl. Safawi: Vibration in high fluidity concrete. *Cem Con Res* (2005)

⁶⁴ vgl. auch Roussel: Stability of fresh concrete *Mat Struct* (2006)

⁶⁵ vgl. auch Koehler: Static and dynamic yield stress (2008) Fig.5

⁶⁶ vgl. auch Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011) Fig.5

⁶⁷ vgl. auch Shen: Testing Static Segregation (2005) S.733, Fig.6

⁶⁸ Lowke: Schnelltest Sedimentationsneigung SVB *Beton* (2005)

5 Mikrostrukturelle Beschreibung des Verformungs- und Fließverhaltens unter Berücksichtigung der interpartikulären Wechselwirkungen

5.1 Notwendigkeit der Berücksichtigung der Mikrostruktur

Bislang wurde das „Fluid“ Selbstverdichtender Beton als kontinuierliches homogenes Medium ohne Berücksichtigung des inneren Aufbaus betrachtet. Die Beschreibung beruhte allein auf Basis des makroskopischen Deformationsverhaltens mithilfe rheologischer Zustandsgleichungen und Modelle. Diese eignen sich jedoch in erster Linie zur Beschreibung des Fließverhaltens bei hohen Scherraten. Im Bereich kleiner Scherraten sind sie hingegen mit einer großen Unsicherheit belegt¹. Zudem nimmt die Genauigkeit mit steigendem Feststoffanteil aufgrund zunehmender elastischer Eigenschaften der Suspension ab².

Zum Verständnis der ursächlichen Mechanismen und zur Herleitung von physikalisch fundierten rheologischen Materialgesetzen ist es notwendig, den dispersen Aufbau des Selbstverdichtenden Betons zu betrachten. Dabei gilt es insbesondere, alle in Kapitel 3 diskutierten Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Partikeln und die Mikrostruktur der Suspension zu berücksichtigen. In den folgenden Abschnitten soll daher eine vertiefte mikrostrukturelle Betrachtung der rheologischen Parameter Fließgrenze und Thixotropie im Hinblick auf die Sedimentation der groben Gesteinskörnung im SVB entsprechend der in Abschnitt 4.5.2 vorgestellten Optimierungsstrategien durchgeführt werden. Aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Relevanz hinsichtlich der statischen Sedimentation soll die (plastische) Viskosität

in den nachfolgenden Ausführungen nicht weiter betrachtet werden. Neben der Darstellung der Mechanismen und der wesentlichen Einflussgrößen werden Modelle vorgestellt, welche die Fließgrenze und die Thixotropie unter Berücksichtigung mikrostruktureller Parameter beschreiben. Zudem wird diskutiert, wie die rheologischen Eigenschaften unter besonderer Berücksichtigung der Mikrostruktur experimentell erfasst werden können.

5.2 Fließgrenze

5.2.1 Strukturbildung in zementbasierten Suspensionen

Die Ursache für die Existenz einer Fließgrenze τ_0 sind Strukturen innerhalb eines Fluids, die in der Lage sind, mechanische Arbeit als Verformungsenergie zu speichern⁴. In zementbasierten Suspensionen baut sich eine derartige Struktur zwischen den willkürlich ausgerichteten Zement- und Zusatzstoffpartikeln sowie den frühen Hydratphasen aus, Bild 84. Die Stärke des Netzwerkes wird durch die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* zwischen den Partikeln sowie durch den Feststoffanteil und die Partikelpackung bestimmt, vgl. auch Abschnitt 3.6.

Die Partikelstruktur ist aus rheologischer Sicht als starrer Festkörper zu betrachten und bestimmt bei niedriger Scherbeanspruchung das Verhalten der Suspension. Bei ansteigender Scherspannung τ kommt es daher nicht sofort zum viskosen Fließen. Vielmehr ist ein viskoelastisches Verhalten zu beobachten, Bild 85. Mit zunehmender Spannung steigt die Verformung allmählich an. Bei Erreichen der kri-

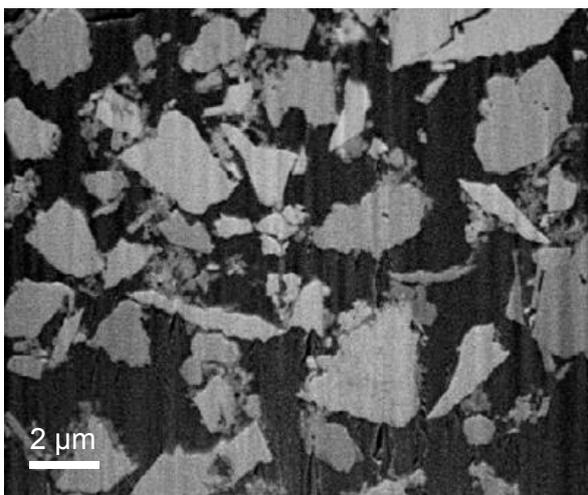


Bild 84: Partikelstruktur einer zementbasierten Suspension. Cryo-FIB-Aufnahme des Querschnitts eines agglomerierten Zementleims, Hydratationsdauer: 24 min, aus Zingg³

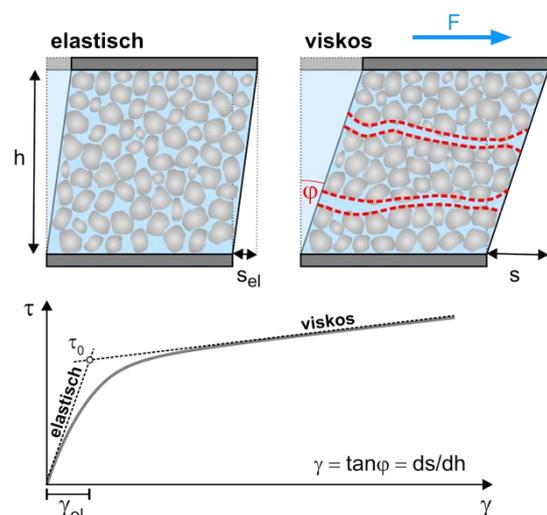


Bild 85: Entwicklung von Scherverformung γ und Scherspannung τ einer viskoelastischen Suspension

¹ vgl. Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009) 39f.

² Papo: Rheological models *Mat Struc* (1988)

³ Zingg: Microstructure of fresh cement *Cem Con Res* (2008)

⁴ Hoch verdünnte Suspensionen ohne Partikelnetzwerk zeigen hingegen ein newton'sches Fließverhalten ohne Ausprägung einer Fließgrenze.

tischen Verformung kommt es dann schließlich zur Zerstörung der Struktur. Die Scherspannung an diesem Punkt ist als Fließgrenze τ_0 definiert. Oberhalb der Fließgrenze setzt viskoses Fließen ein.

Die Abgrenzung eines durch die Viskosität dominierten zu einem von der Fließgrenze bestimmten Fließvorgang kann in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ mit Hilfe der *Bingham-Zahl* B_n erfolgen.

$$B_n = \tau_0 \gamma_c / \mu \dot{\gamma} \quad 5.1$$

Die *Bingham-Zahl* beschreibt das Verhältnis der Fließgrenze τ_0 zu den viskosen Spannungsanteilen $\mu \dot{\gamma} / \gamma_c$, wobei γ_c eine charakteristische Scherverformung darstellt. Während bei sehr niedrigen Scherraten ($B_n \gg 1$) in erster Linie das infolge von *Oberflächen-Wechselwirkungen* gebildete Partikelnetzwerk die Materialeigenschaften⁵ bestimmt, dominieren beim viskosen Fließen mit zunehmender Scherrate ($B_n < 1$) die hydrodynamischen Wechselwirkungen⁶ zwischen den dispergierten Partikeln.

5.2.2 Einflussgrößen zur Steuerung der Fließgrenze

✧ *Feststoffanteil und Partikelpackung*

Die Stärke der Partikelstruktur und damit auch die Fließgrenze erhöhen sich mit zunehmendem Feststoffanteil Φ ^{7,8,9,10,11} (bzw. abnehmendem *w/b*-Wert), solange bis ein kritischer Feststoffanteil Φ_{div} in der Suspension erreicht wird, Bild 86.

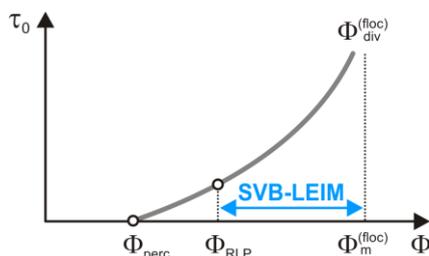


Bild 86: Einfluss des Feststoffanteils Φ einer Suspension auf die Fließgrenze τ_0 (qualitativ)

Experimentelle und numerische Untersuchungen¹² zeigen, dass im Falle starrer Kugeln der kritische Feststoffanteil Φ_{div} dem maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m der Suspension bei dichter Packung der Partikel entspricht¹³.

$$\Phi_{div} \cong \Phi_m \quad 5.2$$

Bei einem über die dichte Packung hinaus gehenden Feststoffanteil kommt es zum Übergang von einer Suspension zu einem nicht mit Wasser gesättigtem Kornhaufwerk, in welchem zusätzliche interpartikuläre Wechselwirkungen, wie Kapillarkräfte zu berücksichtigen sind (Die Ausführungen in dieser Arbeit sollen sich jedoch auf das Fließen von Suspensionen beschränken).

Im Falle zementbasierter Suspensionen ohne Fließmittel bzw. mit geringen Fließmittelgehalten muss zusätzlich der Einfluss der Agglomeration bzw. Flockulation der Partikel berücksichtigt werden. In stark flockulierten Suspensionen entsteht eine primäre Struktur aus Partikelagglomeraten, welche erst bei sehr hohen Scherspannungen separiert werden können. Diese Primärstrukturen bilden nun – analog den Einzelpartikeln in einer dispergierten Suspension – eine Sekundärstruktur, welche die Fließgrenze bestimmt. Das in den Agglomeraten eingeschlossene Wasser ist rheologisch unwirksam und muss daher effektiv dem Feststoffanteil zugerechnet werden^{14,15}, $eff \Phi^{floc} \geq \Phi^{disp}$. Aus diesem Grund wird die kritische Partikelkonzentration bei welcher die Fließgrenze divergiert Φ_{div}^{floc} bei einer Partikelkonzentration unterhalb der geometrisch dichten Packung zu beobachten sein, $\Phi_{div}^{floc} < \Phi_{div}^{disp}$. Im Falle stark flockulierter Suspensionen stellt Φ_{div}^{floc} ein Maß der tatsächlich mit den Partikelagglomeraten erreichbaren dichten Packung Φ_m^{floc} dar^{13,16}, vgl. Abschnitt 3.6.6.

$$\Phi_{div}^{floc} \cong \Phi_m^{floc} \quad 5.3$$

✧ *Kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen*

Neben dem Feststoffanteil und der Partikelpackung wird die Fließgrenze einer Partikelsuspension maßgeblich von den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* geprägt. Betontechnologisch können diese u.a. durch die Wahl des Zements sowie den Einsatz von verflüssigenden Zusatzmitteln gesteuert werden.

Ein experimenteller Nachweis des Zusammenhangs zwischen den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und den rheologischen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen konnte Uchikawa^{17,18} mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie erbringen. Beim Vergleich der experimentell bestimmten, maximalen Abstoßung der Oberflächen mit der Fließfähigkeit entsprechender Zementleime mit verschiedenen Fließmitteln zeigte sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen, Bild 11

⁵ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.78f.

⁶ vgl. Abschnitt 3.8 Hydrodynamische Wechselwirkungen

⁷ Zhou: Rheology of metal oxide suspensions (2001)

⁸ Flatt: Prediction of concrete rheology (2004)

⁹ Toutou: Multi scale study of concrete rheology (2006)

¹⁰ Kjeldsen: Molecular structure and rheology *Cem Con Res* (2006)

¹¹ Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009) S.108,172

¹² Orvallez: Constitutive law of a dense suspension (2006)

¹³ vgl. Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.81

¹⁴ Das effektive Volumen dieser Agglomerate ist aufgrund des darin eingeschlossenen Wassers größer als die Summe der Volumina der dispergierten Einzelpartikel, was mit einer Erhöhung der effektiven Partikelkonzentration gleichzusetzen ist, $eff \Phi^{floc} \geq \Phi^{disp}$.

¹⁵ vgl. auch Cheng: Thixotropy (1987) S.171

¹⁶ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) S.1246

¹⁷ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997)

¹⁸ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)

(S.12). Der Vergleich der Wechselwirkungen im reinen Wasser (ausschließlich *elektrostatistische Doppelschicht-Wechselwirkungen*) mit den Wechselwirkungen von Oberflächen mit adsorbiertem Fließmittel (zusätzlich *sterische Abstoßung*) bestätigt zudem, wie zuvor theoretisch hergeleitet, dass die sterischen Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen im Betrag deutlich übersteigen. Die sterischen Wechselwirkungen stellen damit im Hinblick auf die Fließfähigkeit den maßgebenden Mechanismus dar¹⁹.

Für Suspensionen ohne verflüssigende Zusatzmittel konnten u.a. Zhou²⁰ und Haist²¹ einen direkten Zusammenhang zwischen der Fließgrenze sowie dem Verformungsverhalten unterhalb der Fließgrenze und dem Zetapotential der Partikel nachweisen.

5.2.3 Modellierung der Fließgrenze von Suspensionen unter Berücksichtigung der Mikrostruktur und der interpartikulären Wechselwirkungen

Zur Modellierung der Fließgrenze in hochkonzentrierten Suspensionen müssen - den vorangegangenen Ausführungen folgend - sowohl die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* als auch weitere, die Mikrostruktur beeinflussende Parameter, wie Partikelgröße a , Partikelgrößenverteilung $Q_r(a_i)$, Feststoffanteil Φ , maximaler Feststoffanteil bei dichter Packung Φ_m und Perkulations-Feststoffanteil Φ_{perc} berücksichtigt werden.

Entsprechende Modelle auf Basis interpartikulärer Wechselwirkungen wurden u.a. von Flatt^{23,24,25} und Haist²² entwickelt. Das Modell von Haist²² fußt auf rheologischen Grundelementen und beschreibt neben der Fließgrenze auch das Verformungsverhalten von Zementleimen ohne Fließmittel unterhalb und oberhalb der Fließgrenze. Die Kennwerte der rheologischen Elemente, wie Dämpfungviskositäten, Federsteifigkeiten und Reibspannungen werden aus den interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den Partikeln abgeleitet, wobei der Feststoffanteil, die dichte Packung, die spezifische Oberfläche sowie das Zetapotential bzw. der C₃S-Gehalt als Eingangsparameter Berücksichtigung finden.

Das YODEL-Modell von Flatt^{23,24,25} (Yield stress mODEL) ist in der Lage, die Fließgrenze hochkonzentrierter Suspensionen mit und ohne verflüssigende Zusatzmittel zu prognostizieren. Dieses Modell bezieht die interpartikulären Kräfte zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe auf die statistische Verteilung von Partikelpaaren entsprechend der Partikel-

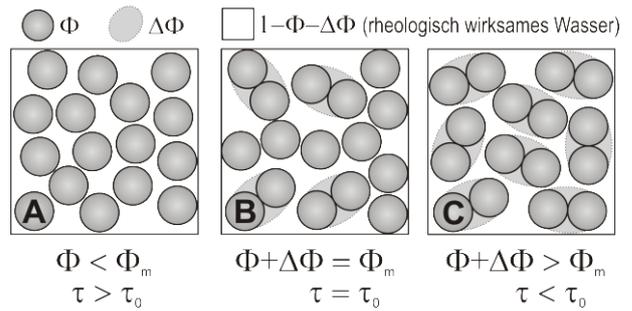


Bild 87: YODEL - Schematische Darstellung der Änderung des effektiven Volumens $\Phi + \Delta\Phi$ in Abhängigkeit der Anzahl nicht separierter Partikelpaare, nach Flatt³⁰

größenverteilung. Die grundlegende Idee des Modells ist die Identifizierung der Anzahl von Partikelpaaren in direktem Kontakt, welche bei der aufgebrauchten Scherspannung nicht separiert werden können²⁶. Das effektive Volumen eines Partikelpaars ist aufgrund des darin eingeschlossenen, rheologisch unwirksamen Wassers $\Delta\Phi$ größer als die Summe der Volumina der dispergierten Einzelpartikel Φ , Bild 87 A und C. Mit steigender Scherspannung τ können die Partikelpaare zunehmend separiert werden, wodurch $\Delta\Phi$ sinkt²⁷, Bild 87 C-B-A. Sobald die Summe von Feststoffanteil Φ und rheologisch unwirksamen Wasser $\Delta\Phi$ unterhalb des maximalen Feststoffanteils bei dichter Packung Φ_m sinkt, wird im Modell angenommen, dass die Suspension beginnt zu fließen^{28,29}, Bild 87 B.

Das YODEL-Modell berücksichtigt sowohl die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* als auch die *Kontakt-Wechselwirkungen* und wurde an rheologischen Daten von sub-mikro Metalloxid-Suspensionen³¹ validiert. Der grundlegende Zusammenhang wird beschrieben mit³²:

$$\tau_0 = \frac{A_S a^*}{12 h_v^2} \cdot \frac{1,8 u_{kk} f(Q_r)^*}{\pi^4 a_{r50}^2} \cdot \frac{\Phi^2 (\Phi - \Phi_{perc})}{\Phi_m (\Phi_m - \Phi)}$$

5.4

Der erste Faktor beschreibt den Einfluss der anziehenden *Oberflächen-Wechselwirkungen* und damit die Stärke der *weichen* Partikelkontakte ($\sim F_{att}$, vgl. Gl.3.50), wobei A_S die Hamaker-Konstante, a^* den Radius der Kontaktpunkte der Partikel und h_v den Partikelabstand darstellen. Die Beziehung erfasst die Tatsache, dass die Fließgrenze mit abnehmender adsorbierter Polymerschichtdicke $\delta_{eff} \sim h_{eq}$ zunimmt.

¹⁹ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997) S.47f.

²⁰ Zhou: Rheology of metal oxide suspensions (2001)

²¹ Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009) S.156ff.

²² Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009)

²³ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

²⁴ Flatt: Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions (2007)

²⁵ Flatt: Prediction of concrete rheology. *Mat Struct* (2004)

²⁶ Diese Partikelpaare sind nicht mit den zuvor diskutierten Agglomeraten in stark flockulierten Suspensionen gleichzusetzen. Im Modell wird davon ausgegangen, dass die Bruchwahrscheinlichkeit aller Partikelpaare gleich ist. In stark flockulierten Suspensionen ist die Bruchwahrscheinlichkeit innerhalb des Agglomerats jedoch deutlich geringer.

²⁷ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Gl.29&22

²⁸ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) S.1246

²⁹ Flatt: Prediction of concrete rheology *Mat Struct* (2004) S.296

³⁰ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Fig.1

³¹ Zhou: Rheology of metal oxide suspensions (2001)

³² Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) Gl.4 in Verbindung mit Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Gl.44, 45

Die letzten beiden Faktoren erfassen den Einfluss der *Kontakt-Wechselwirkungen*. Dabei stellen $f(Q_r)^*$ eine eindeutige Funktion der Partikelgrößenverteilung entsprechend Anhang A.8, u_{kk} das normierte Volumen des unwirksamen Wassers bei monodisperser Partikelgrößenverteilung, a_{r50} den mittleren Partikelradius, Φ den aktuellen Feststoffanteil, Φ_m den maximalen Feststoffanteil der Suspension bei dichter Packung der Partikel und Φ_{perc} den Perkolations-Feststoffanteil dar. Der zweite Faktor bildet die inverse Proportionalität der Fließgrenze zum Partikelradius ab³³, während der dritte Faktor die Einflüsse aus der Packung der Partikel beschreibt. Die Faktoren leiten sich physikalisch aus der Anzahl der Partikelkontakte der N (Produkt aus Partikelanzahl n und Koordinationszahl N_C), der Wahrscheinlichkeit der Agglomeration eines Partikelpaares sowie dem rheologisch unwirksamen Wasseranteil ($\Phi_m - \Phi$) bei Erreichen der Fließgrenze ab³⁴. Der Einfluss des Perkolations-Feststoffanteils kann nach Flatt³⁵ für hohe Feststoffanteile $\Phi > 25\%$, wie sie in Zementsuspensionen üblich sind, vernachlässigt werden.

Erste Untersuchungen zeigen, dass das Modell grundsätzlich auch für die Prognose der Fließgrenze zementbasierter Suspensionen geeignet ist³⁶. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass im Modell die maximale Packungsdichte als die Partikelkonzentration angenommen wird, bei welcher die Fließgrenze divergiert, $\Phi_m \equiv \Phi_{div}$. Diese Annahme ist jedoch für stark flockulierte Systeme - z.B. Zementleime ohne Fließmittel ($\Phi_{div} \neq \Phi_m$) - nicht gültig, da in diesem Fall die Bruchwahrscheinlichkeit, welche dem Modell zugrunde liegt, nicht länger zutreffend ist^{26,37}.

5.3 Thixotropie

5.3.1 Ausprägung und Ursprung der Thixotropie in zementbasierten Suspensionen

In zementbasierten Suspensionen stellen die rheologischen Parameter Viskosität und Fließgrenze eine Funktion der Dauer und der Höhe der Scherbelastung dar. Dieser zeitabhängige und reversible Prozess der Verringerung von Viskosität und Fließgrenze wird als *Thixotropie* bezeichnet.

Der Ursprung der thixotropen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen liegt in einer Änderung der Mikrostruktur der Suspension in Abhängigkeit der Scherbelastung. So konnten Haist³⁸ und Ferron³⁹ mit zunehmender Dauer der Scherbelastung und zunehmender Scherrate eine Abnahme der

Größe der Partikelagglomerate in einer zementbasierten Suspensionen experimentell nachweisen. Durch einen äußeren Energieeintrag kommt es zu einer fortschreitenden Zerstörung der Mikrostruktur und somit zu einer Verringerung von Viskosität und Fließgrenze, Bild 88.

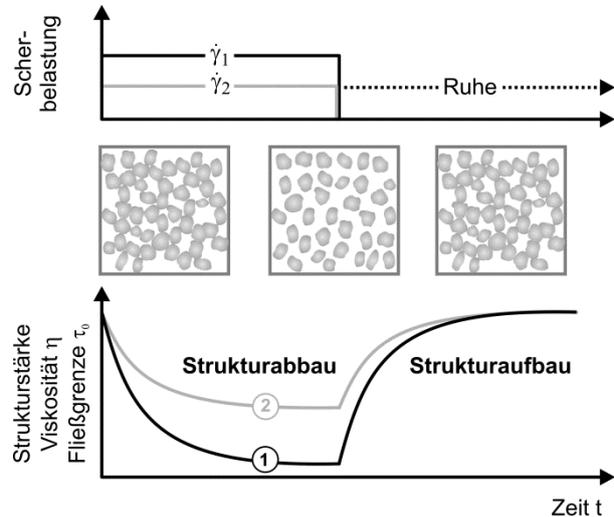


Bild 88: Thixotropie und Mikrostruktur

Nach Beendigung der Beanspruchung findet ein Wiederaufbau der Mikrostruktur statt. Bei zementbasierten Suspensionen ist der Strukturaufbau in erster Linie auf die Verflochtung der mehlfinen Partikel des Zements, der Zusatzstoffe sowie der ersten Hydratationsprodukte zurückzuführen^{40,41,42}.

Das Phänomen des Strukturaufbaus wird sowohl durch die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen*⁴³, als auch durch die *Hydratationsreaktion* gesteuert^{44,45,46,47,48}. Zeitlich lässt sich der Strukturaufbau nach Roussel⁴⁹ in drei Phasen unterteilen, Bild 89.

1. Bildung eines Netzwerkes infolge kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen

Bedingt durch die *Brown'sche Bewegung* diffundieren die Partikel in der flüssigen Phase und können sich gegenseitig annähern. Mit abnehmendem Partikelabstand steigen die anziehenden *van der Waals Kräfte* überproportional an. Bei minimalem Partikelabstand werden die *Brown'schen Wechselwirkungen* schließlich von der *van der Waals Anziehung* dominiert⁵⁰, vgl. Abschnitt 3.5.4 & 3.7.2. Da die Partikel nun allein durch

³³ vgl. auch Zhou: Rheology of metal oxide suspensions (2001) S.2908

³⁴ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Gl.23ff.

³⁵ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

³⁶ Flatt: Prediction of concrete rheology. *Mat Struct* (2004)

³⁷ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.81

³⁸ Haist: Rheologie & physikalische Wechselwirkungen (2009) Abb.4-16

³⁹ Ferron: In-situ Characterization of Microstructure (2009) Fig.2

⁴⁰ vgl. Banfill: Die Rheologie Beton. *BWI* (2004) S.88

⁴¹ vgl. Roussel: A thixotropy model *Cem Con Res* (2006)

⁴² vgl. Keck: Fließverhalten von Zementleim (1997) S.56f.

⁴³ vgl. z.B. Cheng: Thixotropy (1987)

⁴⁴ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

⁴⁵ Oosterheld: Effect of stabilizer in cement paste (2009)

⁴⁶ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.79

⁴⁷ Roussel: Origins of thixotropy (2012) S.154

⁴⁸ Keck: Fließverhalten von Zementleimen (1997) S.56, 60

⁴⁹ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.79

⁵⁰ Je nach Betrag des Energieminimums $G_{c,min}$ liegt die Suspension gut dispergiert bis geringfügig agglomeriert vor, wobei ab $|5 kT|$ von einer Agglomeration der Partikel ausgegangen werden kann.



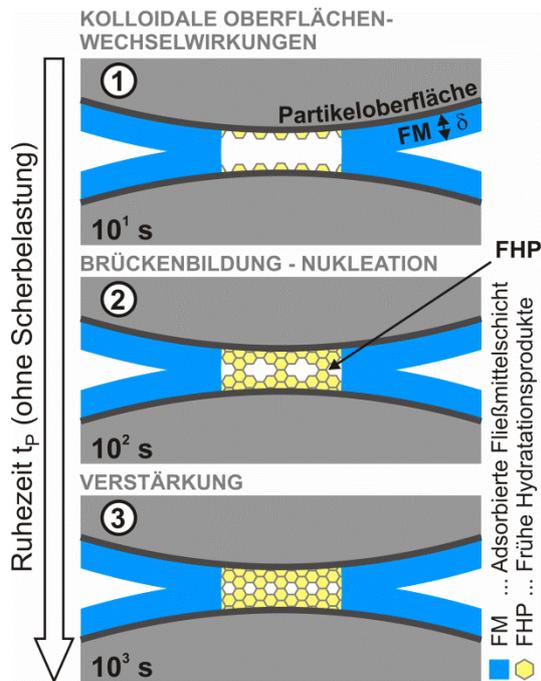


Bild 89: Mechanismen des Strukturaufbaus in Abhängigkeit der Ruhezeit

die *Brown'sche Bewegung* nicht wieder separiert werden können, kommt es zur Strukturbildung⁵¹. Untersuchungen von Roussel zeigen, dass dieser *physikalische* Prozess nur wenige Sekunden andauert⁵². Die Stärke der Kontakte bestimmt sich zunächst ausschließlich aus der Höhe der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen*, Bild 89-1.

2. Brückenbildung durch Nukleation von frühen Hydratationsprodukten

Gleichzeitig kommt es auf den Partikeloberflächen auch während der Induktionsperiode (bzw. dormanten Phase) der Hydratationsreaktion zur Nukleation von ersten Hydratationsprodukten. An den *weichen* Kontaktpunkten kommt es zunehmend zur Bildung von Brücken aus ersten metastabilen C-S-H-Phasen^{53,54} und anderen frühen Hydratationsprodukten wie bspw. Ettringit, Bild 89-2. Das zunächst auf *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* basierende Netzwerk wandelt sich nach und nach in ein auf der Verbrückung früher Hydratationsprodukte basierendes Netzwerk um. Diesen *chemisch* gesteuerten Prozess kann eine Dauer ca. 30 bis 100 s zugeordnet werden.

3. Verstärkung des Netzwerks

Anschließend resultiert eine weitere Verstärkung der Struktur aus einer Erhöhung der Anzahl und der Größe der hydratationsinitiierten Verbrückungen

zwischen den Partikeln, Bild 89-3. Diese Phase dauert so lange an, bis die Prozesse des Strukturaufbaus und des Strukturabbaus mit einsetzender Erstarrung nicht mehr reversibel sind.

◇ Reversibilität des Strukturaufbaus

Da die Thixotropie als reversible Änderung rheologischer Eigenschaften definiert ist, gilt es an dieser Stelle der Frage nachzugehen, inwiefern eine auf der Verbrückung früher Hydratationsprodukte basierende Struktur der Anforderung der Reversibilität genügt. Die Bildung einer Brücke aus frühen C-S-H-Phasen oder Ettringit stellt zunächst einen nicht reversiblen chemischen Prozess dar. Während der dormanten Phase (bzw. Induktionsperiode) der Hydratationsreaktion sind diese aus frühen Hydratationsprodukten bestehenden Brücken zwischen den Partikeln jedoch vergleichsweise schwach ausgeprägt und können so in Abhängigkeit der Scherbelastung auch wieder zerstört werden. Gleichzeitig können jederzeit neue hydratationsinitiierte Verbrückungen zwischen den Partikeln gebildet werden, solange ausreichend Ausgangsstoffe für die Hydratationsreaktion in der Suspension vorliegen. Makroskopisch betrachtet kann somit auch der Auf- und -abbau einer auf der Verbrückung früher Hydratationsprodukte basierten Struktur als reversibel betrachtet werden⁵⁵. Experimentell konnte dies durch Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der elastischen Anteile der Ruhestuktur von Zementleimen mittels Oszillationsmessungen von Bellotto⁵⁶ nachgewiesen werden. So war die Kinetik der Erhöhung des E-Moduls in Ruhe vor und nach einem Strukturbruch vergleichbar.

Der Grad des Abbaus der Ruhestuktur ist ungeachtet des Ursprungs der Struktur durch das Kräftegleichgewicht zwischen der Stärke der einzelnen Verbindungen zwischen den Partikeln und der Höhe der Scherbelastung geprägt. Eine vollständige Reversibilität von Strukturab- und -aufbau ist somit nur bei einer ausreichend hohen Scherbelastung gegeben, Bild 88 Kurve 1. Bei geringeren Scherbelastungen gibt es demnach in Abhängigkeit der Höhe der aufgetragenen Scherbelastung auch irreversible Anteile des Strukturaufbaus - sowohl bei den Bindungen infolge *kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen* als auch bei den auf der Verbrückung früher Hydratationsprodukte basierenden Bindungen, Bild 88 Kurve 2.

Mit zunehmender Anzahl und Stärke der Verbindungen geht der Strukturaufbau dann mit Beginn der Beschleunigungsperiode der Hydratation in einen Erstarrungsprozess über. Die Struktur bildet sich zunehmend irreversibel aus und kann nun auch bei

⁵¹ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.80

⁵² Roussel: Origins of thixotropy *Cem Con Res* (2012) S.154 & Fig.8

⁵³ vgl. Gutberlet: Hydratation der Calciumsilikate (2012)

⁵⁴ vgl. Bellmann: Formation of an intermediate phase (2012)

⁵⁵ vgl. Roussel: Origins of thixotropy *Cem Con Res* (2012) S.155

⁵⁶ Bellotto: Particle Aggregation Phenomena (2011)

hohen Scherraten nicht mehr vollständig zerstört werden. Mit Einsetzen der Erstarrung wird somit der thixotrope Strukturaufbau zeitlich begrenzt.

5.3.2 Instationäre und stationäre Fließvorgänge in viskoelastischen thixotropen Suspensionen

Neben den thixotropen Eigenschaften weisen zementbasierte Suspensionen gleichzeitig viskoelastische Eigenschaften auf. Das Verhalten einer derartigen thixotrop-viskoelastischen Suspension ist daher zu Beginn der Scherung durch einen stark *instationären Fließvorgang (Transient Flow)* geprägt⁵⁷. Dieser ist durch eine ständige Änderung der Scherspannung gekennzeichnet, Bild 90 links. Mit Beginn der Scherbelastung kommt es zunächst mit zunehmender Scherverformung γ zu einer annähernd linearen Erhöhung der Scherspannung bis zu einem zur Initiierung des Fließvorgangs nötigen Maximum τ_m , Bild 90 rechts (1). Dieser linear viskoelastische Bereich wird im Falle zementbasierter Suspensionen durch eine kritische Scherverformung γ von ca. 0,05-0,1 [-] begrenzt^{58,59}. Bei einer darüber hinaus gehenden Scherverformung kommt es dann, bedingt durch die fortschreitende Zerstörung der Ruhestuktur infolge der konstanten Scherbelastung, zu einem stetigen Abfall der Scherspannung.

Mit zunehmender Dauer der Scherung nähert sich der Grad der Zerstörung der Ruhestuktur schließlich einem Maximum. Strukturabbauende und strukturaufbauende Vorgänge stehen nun in Abhängigkeit der Höhe der Scherbelastung im Gleichgewicht, was makroskopisch durch eine minimale Gleichgewichtsscherspannung τ_{eq} gekennzeichnet ist^{60,61,62,63,64}, Bild 90 rechts (2). Im weiteren Verlauf kommt es dann zu einem *stationären Fließen (Steady state flow)* der Suspension⁵⁷.

Bedingt durch den Strukturabbau infolge Scherung, besitzt eine thixotrope Suspension demnach

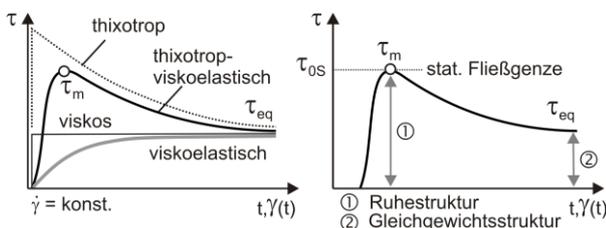


Bild 90: Entwicklung der Scherspannung τ bei konstanter Scherrate⁶⁵ (links) und statische Fließgrenze τ_{0S} bei konstanter, sehr geringer Scherrate (rechts)

⁵⁷ vgl. Roussel: Steady and transient flow *Cem Con Res* (2005) S.1657

⁵⁸ Roussel: Origins of thixotropy *Cem Con Res* (2012) S.155

⁵⁹ Ovarlez: Structuration rate of SCC (2007) S.288

⁶⁰ vgl. Keck: Fließverhalten von Zementleim (1997) Abb. 4-32, 4-44

⁶¹ vgl. Roussel: Steady and transient flow *Cem Con Res* (2005) Fig.5,8

⁶² vgl. Geiker: Measuring Procedure and Coagulation Rate (2003) Fig.3

⁶³ vgl. Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

⁶⁴ vgl. Ghezal: Pseudoplastic and Thixotropic Properties of SCC (2003)

⁶⁵ nach Cheng: Yield stress, A time-dependent property (1986) Fig.6.

mit dem anfänglichen *instationären* und dem anschließenden *stationären* Fließregime zwei, sich deutlich unterscheidende, rheologische Charakteristiken. Dies muss auch im Hinblick auf die Fließgrenze berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der Fließgrenze ist es daher notwendig, die Belastungsgeschichte der Struktur genau zu definieren. Neben der Dauer ist dabei auch die Höhe der Scherbelastung von Bedeutung. In Abhängigkeit des Bereichs, in dem die Messung durchgeführt wird (*instationäres / stationäres Fließen*), und der Höhe der Scherbelastung lassen sich die Fließgrenze der Ruhestuktur (*statische Fließgrenze* τ_{0S}) und die Fließgrenze der bewegten Struktur (*dynamische Fließgrenze* τ_{0D}) unterscheiden.

Die *statische Fließgrenze* τ_{0S} kennzeichnet die Scherspannung, die überwunden werden muss, um die ruhende Struktur in Bewegung zu versetzen. Sie bestimmt sich aus der Höhe der maximalen Scherspannung τ_m während des instationären Fließens, Bild 91 $\tau(\dot{\gamma})_m$. Wählt man eine sehr niedrige Scherrate, bei welcher der Anteil der Scherspannung aus viskoser Reibung vernachlässigbar klein ist $\mu\dot{\gamma} \ll \tau_0$, kann die maximale Scherspannung τ_m direkt als statische Fließgrenze τ_{0S} definiert werden^{66,67,68}, Bild 90 rechts. Vorteil hierbei ist, dass die statische Fließgrenze so mit nur einer Messung charakterisiert werden kann.

Die *dynamische Fließgrenze* τ_{0D} kennzeichnet die Scherspannung, die mindestens zur Aufrechterhaltung des Fließvorgangs eines bereits fließenden Fluids notwendig ist bzw. die Scherspannung, die not-

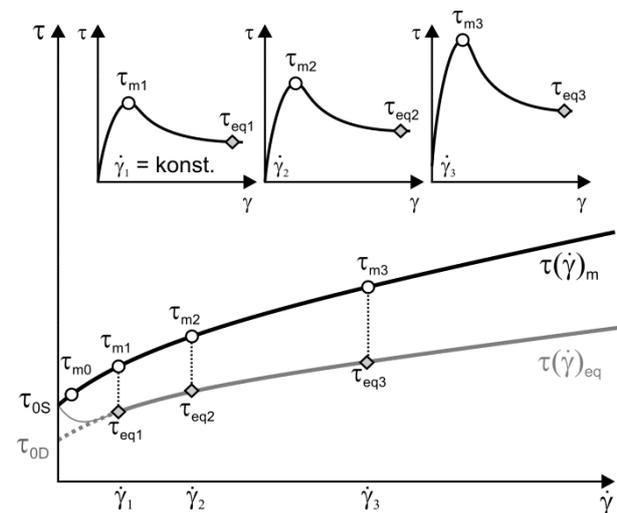


Bild 91: Statische Fließgrenze τ_{0S} und dynamische Fließgrenze τ_{0D} einer Suspension nach einer konstanten Ruhezeit sowie die Entwicklung der maximalen Scherspannung $\tau(\dot{\gamma})_m$ und der Gleichgewichtsscherspannung $\tau(\dot{\gamma})_{eq}$ in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ ⁶⁹

⁶⁶ vgl. Orvallez: Structuration rate of fresh SCC (2007) Fig.1

⁶⁷ vgl. Billberg: Development of yield stress at rest (2005) S.586

⁶⁸ vgl. Lootens: Yield Stress during setting *Cem Con Res* (2009) S.404

⁶⁹ Lapasin zeigte, dass sich die Differenz zwischen statischer Fließgrenze und dem Gleichgewichts-Scherwiderstand τ_{eq} mit zunehmender Scherrate logarithmisch entwickelt. Lapasin: Thixotropic behaviour *Cem Con Res* (1979) Fig.1.

wendig ist, um ein nur kurzzeitig in Ruhe verbliebenes Fluid in Bewegung zu versetzen. Hierzu muss durch eine ausreichend lange Scherbelastung die Ruhestuktur bis zum Gleichgewichtszustand zerstört werden. Durch Messung der Gleichgewichtsscherspannung τ_{eq} bei verschiedenen Scherraten und Wahl eines geeigneten Fließmodells kann schließlich die dynamische Fließgrenze bestimmt werden⁷⁰, Bild 91 $\tau(\dot{\gamma})_{eq}$.

Die statische Fließgrenze τ_{0S} liegt oberhalb der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} , da zunächst die gesamte Ruhestuktur überwunden werden muss, während bei der dynamischen Fließgrenze die Ruhestuktur bereits zerstört ist. **Die statische Fließgrenze stellt somit ein direktes Maß für die Stärke der Ruhestuktur dar.**

5.3.3 Bestimmung der Thixotropie als Entwicklung der statischen Fließgrenze über die Zeit

Da die Fließgrenze sowohl für die Verarbeitungseigenschaften (Fließfähigkeit, Selbstnivellierung, Selbstentlüftung etc.) als auch für die Sedimentation den bestimmenden Parameter darstellt (vgl. Abschnitt 4.3), bietet es sich an, die zeitliche Entwicklung dieses Parameters auch direkt zur Beurteilung der thixotropen Eigenschaften heranzuziehen.

✧ Messzyklus und Scherrate

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der thixotropen Eigenschaften einer zementbasierten Suspension:

- (a) die Quantifizierung des Strukturabbaus bei einer vergleichsweise hohen Scherbelastung oder
- (b) die Quantifizierung des Strukturaufbaus bei einer geringen Scherbelastung.

Bei der Wahl des Messregimes ist zu berücksichtigen, dass dieses idealerweise die Belastungsgeschichte des Selbstverdichtenden Betons in der Praxis widerspiegeln sollte. Die Scherbelastung eines SVB ist während der Herstellung, des Transports und des Einbaus durch hohe Scherraten gekennzeichnet, während der Beton anschließend in der Schalung keiner weiteren signifikanten Scherung unterworfen ist, vgl. Bild 10 (S.11). Somit ist der Aufbau der Struktur im Ruhezustand im Hinblick auf die Sedimentation der groben Gesteinskörnung von besonderem Interesse. Dabei ist sowohl die Geschwin-

digkeit als auch die Höhe des Strukturaufbaus entscheidend.

Zudem ist zu beachten, dass der Fließvorgang zur Initiierung der Sedimentation durch sehr kleine Scherraten gekennzeichnet ist. Somit sollte auch die experimentelle Bestimmung der Thixotropie idealerweise im Übergangsbereich von einer ruhenden Suspension hin zu einer Fließbewegung bei sehr kleinen und konstanten Scherraten erfolgen. Alle zuvor genannten Anforderungen können durch die Bestimmung der statischen Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit erfüllt werden.

Eine sinnvolle Abschätzung der Scherrate kann über die charakteristische Dauer des Fließprozesses erfolgen, mit welchem das Messergebnis verknüpft werden soll⁷¹. Setzt man als Stabilitätsgrenzwert eine maximale Sedimentationstiefe von 10 mm bei einem Verarbeitungszeitraum von bis zu 3 h an, liegt die Sedimentationsgeschwindigkeit im Bereich von 10^{-6} m/s. Wie die Messungen zum Sedimentationsverhalten im Rahmen dieser Arbeit jedoch zeigten ist eine langsame und stetige Sedimentation über den gesamten Zeitraum bis zum Ansteifen des Betons eher unwahrscheinlich. Vielmehr findet die Sedimentation bedingt durch die thixotropen Eigenschaften des SVB innerhalb weniger Minuten nach dem Einbau des Betons statt, vgl. Bild 83 (S.84). Bei ungenügendem Sedimentationswiderstand kann der Geschwindigkeitsbereich somit zwischen 10^{-2} m/s bei starker Sedimentation und 10^{-3} m/s bei langsamem Sedimentationsfortschritt eingegrenzt werden⁷². Die mittlere Scherrate $\dot{\gamma}$ kann schließlich durch den Quotienten aus der Sinkgeschwindigkeit und dem Durchmesser der sedimentierenden Partikel abgeschätzt werden^{73,74}. Für den hier betrachteten Fall der Sedimentation der groben Gesteinskörnung (d_{max} ca. 10 bis 30 mm) in SVB liegt diese demnach im Bereich zwischen 1 und 10^{-2} s⁻¹.

Ein entsprechender Messzyklus zur Bestimmung des Strukturaufbaus thixotrop-viskoelastischer Suspensionen bei geringen Scherraten ist schematisch in Bild 92 dargestellt. Vor Beginn der Messung ist die Probe einer ausreichend hohen und ausreichend langen Scherbelastung zu unterwerfen, um eine vollständige Zerstörung der Partikelstrukturen in der Suspension zu erreichen, vgl. Bild 88 (S.88). Anschließend wird der Aufbau der Ruhestuktur durch Bestimmung der statischen Fließgrenze nach unterschiedlichen Ruhezeiten t_p bestimmt. Unmittelbar nach dem Strukturbruch ($t_p \approx 0$) entspricht die statische Fließgrenze in etwa der dynamischen Fließgrenze. Mit zunehmender Zeit schreitet der Aufbau der

⁷⁰ Bei thixotropen Fluiden ist bei der Bestimmung der dynamischen Fließgrenze zu beachten, dass die Scherbelastung ausreichend hoch ist. Bei sehr geringen Scherraten kann es zu einem Anstieg der Gleichgewichtsfliesskurve $\tau(\dot{\gamma})_{eq}$ kommen, Bild 91 $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$. Die Gleichgewichtsscherspannung τ_{eq} nähert sich dann mit abnehmender Scherbeanspruchung der maximalen Scherspannung τ_m an und charakterisiert nun zunehmend auch die Anteile der nicht zerstörten Ruhestuktur der Suspension. Vgl. Cheng: Yield stress, A time-dependent property (1986) Fig.13

⁷¹ vgl. Cheng: Yield stress, A time-dependent property (1986) S.546f.

⁷² 10^{-2} m/s = 1 cm/s, 10^{-3} m/s = 1 mm/s

⁷³ He: Particle movement in non-Newtonian slurries *Che Eng Sci* (2001)

⁷⁴ Hartnett: The Yield Stress (1989) S.672

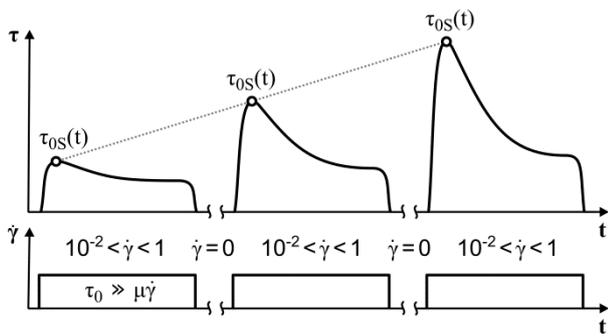


Bild 92: Bestimmung der Thixotropie als Entwicklung der statischen Fließgrenze über die Zeit ($d\tau_{0S}/dt$)

Ruhestruktur dann kontinuierlich fort, was durch eine Zunahme der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$ quantifiziert werden kann. Durch eine Bewertung der statischen Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit $d\tau_{0S}/dt$ wird schließlich eine Aussage über die Thixotropie möglich.

In Bild 93 sind Untersuchungen von Roussel⁷⁵ bei Verwendung eines entsprechenden Messzyklus dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die statische Fließgrenze mit zunehmender Dauer der Ruhephase steigt. Gleichzeitig erhöht sich auch die Dauer zum Erreichen der Gleichgewichtsscherspannung τ_{eq} . Die Gleichgewichtsscherspannung selbst bleibt zunächst konstant. Die Erhöhung nach 30 min ist durch die fortschreitende Hydratationsreaktion zu erklären und stellt einen irreversiblen Strukturaufbau dar. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Vorgehensweise grundsätzlich zur Charakterisierung der Thixotropie geeignet ist. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, dass die statische Fließgrenze zu den bestimmten Zeitpunkten mit nur jeweils einer Messung charakterisiert werden kann. Zudem werden auch nicht-thixotrope Strukturanteile erfasst, die infolge der fortschreitenden Hydratationsreaktion während der Ruhephase entstehen. Bei der Bewertung hinsichtlich

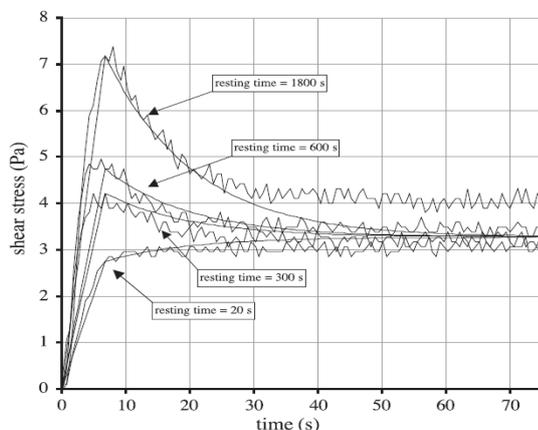


Bild 93: Entwicklung der Scherspannung über die Zeit bei niedriger Scherrate ($0,5 \text{ s}^{-1}$) nach variierender Ruhedauer⁷⁶

⁷⁵ vgl. Roussel: Steady and transient flow behavior (2005) S.1661

der Sedimentationseigenschaften ist dies durchaus erwünscht, da auch im realen Bauteil nichtreversible Anteile des Strukturaufbaus zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit beitragen können.

✧ *Parameter zur Beschreibung der Thixotropie*

In gleicher Weise wie soeben beschrieben, bestimmten auch verschiedene andere Autoren^{77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88} die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze bei geringen Scherraten an SVB bzw. entsprechenden Mörteln und Leimen. Dabei konnte eine nahezu lineare Entwicklung der statischen Fließgrenze bis zu einem Alter von ca. 30 - 45 min festgestellt werden⁸⁹, Bild 94.

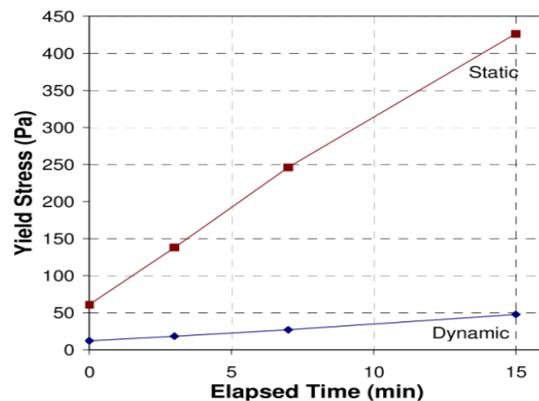


Bild 94: Statische und dynamische Fließgrenze eines Selbstverdichtenden Betons, aus Koehler⁹⁰

Durch die lineare Entwicklung der statischen Fließgrenze kann die Thixotropie im Falle zementbasierter Suspensionen durch nur einen Parameter charakterisiert werden. Dies kann entweder absolut mithilfe der Thixotropierate A_{thix} [Pa/s] oder relativ zur dynamischen Fließgrenze mit dem Strukturparameter λ [-] erfolgen, Gl.5.5 und Bild 95.

$$A_{thix} = \frac{\tau_{0S}(t) - \tau_{0D}}{t_p}, \quad \lambda(t) = \frac{\tau_{0S}(t) - \tau_{0D}}{\tau_{0D}} \quad 5.5$$

⁷⁶ Roussel: Steady and transient flow (2005) Fig.5
⁷⁷ Billberg: Development of yield stress at rest (2005)
⁷⁸ Billberg: Form Pressure (2006) Fig.6.9, $\approx 0,15 \text{ Pa/s}$
⁷⁹ Billberg: Fresh SCC at Rest (2009)
⁸⁰ Khayat: Formwork pressure of SCC (2005)
⁸¹ Khayat: Evaluation of SCC Formwork pressure (2009) Fig.8&11
⁸² Roussel: Steady and transient flow *Cem Con Res* (2005) S.1661
⁸³ Mahaut: Effect of coarse particles *Cem Con Res* (2008), $0,2 \text{ Pa/s}$
⁸⁴ Ovarlez: Lateral stress (2006) $0,1-0,2 \text{ Pa/s}$ (SCC)
⁸⁵ Ovarlez: Structuration rate of SCC (2007) Fig.2, $0,1-0,2 \text{ Pa/s}$ (Leim)
⁸⁶ Koehler: Static and dynamic yield stress (2008) Fig.3, $\approx 0,4 \text{ Pa/s}$ (SCC)
⁸⁷ Beitzel: Frischbetondruck (2009) S.94, $0,2-0,4$ (SCC)
⁸⁸ Lecompte: Cement-based mixes *Cem Con Res* (2012) Fig.10
⁸⁹ Untersuchungen zum Strukturaufbau an Leimen durch Messungen von Hystereseschleifen bei hohen Scherraten zeigen leicht überproportionale Verläufe. Im Hinblick auf die Sedimentation sind dabei jedoch die Einschränkungen infolge der hohen Scherraten zu beachten. Douglas: Effects on Thixotropic Rate (2005) und Ferron: Evaluate Structural Buildup (2007)
⁹⁰ Koehler: Static and dynamic yield stress (2008) Fig.3

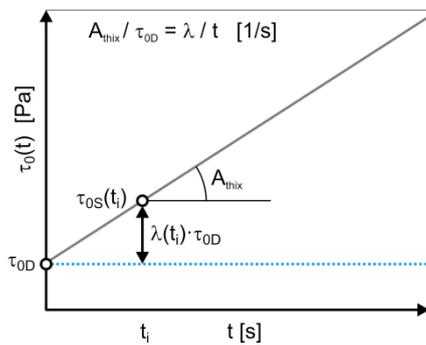


Bild 95: Bestimmung der Thixotropierate A_{thix} und des Strukturparameters $\lambda(t)$

Bei der experimentellen Bestimmung des thixotropen Strukturaufbaus zementbasierter Suspensionen ist zu beachten, dass die Höhe des Strukturaufbaus von der Spannung während der Ruhephase τ_p beeinflusst wird. So zeigen Untersuchungen von Billberg⁹¹ und Ovarlez⁹², dass der Strukturaufbau in einer Suspension unter Spannung $0 < \tau_p < \tau_{0S}$ stärker ausfällt als in einer Suspension, welche während der Ruhephase nicht unter Spannung steht $\tau_p = 0$. Unabhängig von der Spannung während der Ruhephase war jedoch auch bei diesen Messungen ein linearer Verlauf der statischen Fließgrenze zu beobachten.

◇ Dauer der Ruhephase

Die Dauer der Ruhephase t_p während der Messung sollte in Abhängigkeit von der zu bewertenden Eigenschaft des Betons gewählt werden. Der Fokus der Mehrzahl der zuvor zitierten Untersuchungen lag auf dem Schalungsdruck und somit auf der Entwicklung der thixotropen Eigenschaften während der gesamten Verarbeitungszeit eines SVB. Die Messungen wurden daher in Abständen von mehreren Minuten durchgeführt, so dass bislang nur wenige Informationen über die thixotropen Eigenschaften unmittelbar nach Beendigung der Scherbelastung vorhanden sind. Dieser nur wenige Sekunden lange Zeitraum ist jedoch im Hinblick auf die Sedimentation von entscheidender Bedeutung, vgl. Bild 83 (S.84). Im Rahmen dieser Arbeit werden die thixotropen Eigenschaften der untersuchten Mörtel daher in kurzen Intervallen innerhalb der ersten 150 s bestimmt, vgl. Abschnitt 8.1.2.

5.3.4 Betontechnologische Einflussgrößen zur Steuerung der thixotropen Eigenschaften

Die thixotropen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen können durch eine Vielzahl beton-technologischer Maßnahmen gesteuert werden. Aus den bisher in der Literatur dokumentierten Untersu-

chungen können die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden. Demnach steigt der absolute Betrag des thixotropen Strukturaufbaus A_{thix} (entsprechend der dynamischen Fließgrenze) mit:

- ◇ abnehmendem Fließmittelgehalt⁹³
- ◇ zunehmendem Feststoffanteil im Bindemittelleim^{94,95}
- ◇ zunehmender Feinheit von Zement und Zusatzstoffen^{96,97}

Zudem kann der thixotrope Strukturaufbau durch die Zugabe stabilisierender oder thixotropierender Zusatzmittel (Tonminerale, Nanosilika, Polymere) deutlich erhöht werden. Da der Einfluss stabilisierender bzw. thixotropierender Zusatzmittel im Rahmen dieser Arbeit jedoch keinen Untersuchungsgegenstand darstellt, sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeit von Oesterheld et al.⁹⁸ verwiesen.

Die Ergebnisse der Literaturrecherche belegen, dass der Einfluss einzelner betontechnologischer Parameter auf die Thixotropie (bei entsprechend variierender dynamischer Fließgrenze) qualitativ gut prognostizierbar ist. Ändern sich jedoch mehrere Parameter gleichzeitig - z.B. um die Fließfähigkeit konstant zu halten - ist die Prognose mit einer großen Unsicherheit belegt, da die Einzelparameter bislang nicht quantifizierbar sind. So zeigen Untersuchungen von Billberg^{100,101,102,103} an Selbstverdichtenden Betonen, dass der Strukturaufbau bei jeweils konstanter Fließfähigkeit mit einem hohen Feststoffgehalt und höherer FM-Dosierung schneller erfolgt, als mit einem niedrigerem Feststoffgehalt und entsprechend niedrigerem FM-Gehalt, Bild 96. Bei Untersuchun-

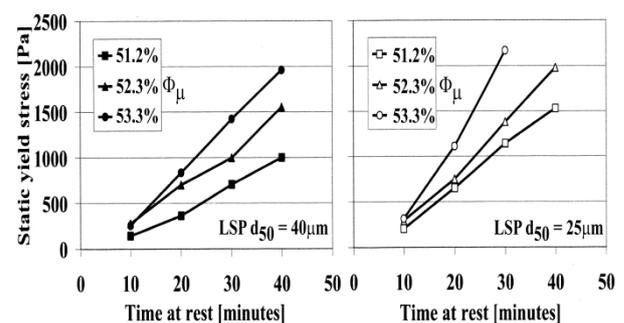


Bild 96: Einfluss des Feststoffanteils Φ im Bindemittelleim und der Feinheit auf die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_{0S} , aus Billberg⁹⁹

⁹³ Fernández-Altale: Influence of mixing *Cem Con Res* (2006)

⁹⁴ Lapasin: Thixotropic behaviour *Cem Con Res* (1979) Fig.6ff

⁹⁵ Douglas: Effects on Thixotropic Rate (2005)

⁹⁶ Lapasin: Thixotropic behaviour *Cem Con Res* (1979) Fig.1

⁹⁷ Billberg: Development of yield stress at rest (2005)

⁹⁸ Oesterheld et al.: Effect of Stabilizer in Cement Paste (2009)

⁹⁹ Billberg: Fresh SCC at Rest (2009) Fig.5

¹⁰⁰ Billberg: Development of yield stress at rest (2005)

¹⁰¹ Billberg: Form Pressure Generated by SCC (2006)

¹⁰² Billberg: Formwork Pressure (2007)

¹⁰³ Billberg: Fresh SCC at Rest (2009)

⁹¹ Billberg: Form Pressure (2006) Fig.6.9

⁹² Ovarlez: Structuration rate of SCC (2007) Fig.2, $\tau_{0S}(\tau_p > 0) \approx 3\tau_{0S}(\tau_p = 0)$

gen von Ferron¹⁰⁴ an Bindemittelleimen konnte jedoch in Abhängigkeit des verwendeten Zusatzstoffs auch eine gegensätzliche Tendenz beobachtet werden. So wurde bei Verwendung eines Zement-Flugasche-Gemisches die höhere Thixotropie bei niedrigem Feststoffgehalt bestimmt. Demnach kann der im Hinblick auf eine hohe Strukturbildung positive Einfluss eines erhöhten Feststoffgehalts unter bestimmten Umständen durch die negativen Einflüsse einer erhöhten Fließmitteldosierung übertroffen werden.

Auch bei Austausch des Zements durch Zusatzstoffe zeigt sich ein uneinheitliches Bild. So kommt es Ferron¹⁰⁵ zufolge bei Zement/Silikastaub-Gemischen mit niedrigem w/z -Wert (0,35) zu einer Erhöhung der thixotropen Eigenschaften während bei höherem w/z -Wert (0,45) ein gegenläufiger Trend zu beobachten ist. Bei Austausch von Zement durch Flugasche verringert sich der Wiederaufbau der Struktur ebenfalls deutlich.

Mahaut¹⁰⁷ und Lecompte¹⁰⁸ zeigten, dass neben den interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Partikeln des Bindemittelleims auch die Konzentration größerer Partikel wie Sand einen wesentlichen Einfluss auf die thixotropen Eigenschaften eines Mörtels hat. Der absolute Betrag der Thixotropie steigt entsprechend der dynamischen Fließgrenze mit zunehmender Konzentration der groben Partikel Φ_{cp} zunächst an. Bezieht man die Thixotropie jedoch auf die dynamische Fließgrenze des Mörtels, so nimmt diese relative Thixotropie Lecompte¹⁰⁹ zufolge mit zunehmender Konzentration der groben Partikel ab, Bild 97. Übersteigt die Konzentration der groben Partikel Φ_{cp} eine kritische Konzentration $\Phi_{c,cp}$, wird die Thixotropie der Bindemittelphase durch granulare Wechselwirkungen der groben Partikel dominiert. Bei Erreichen der

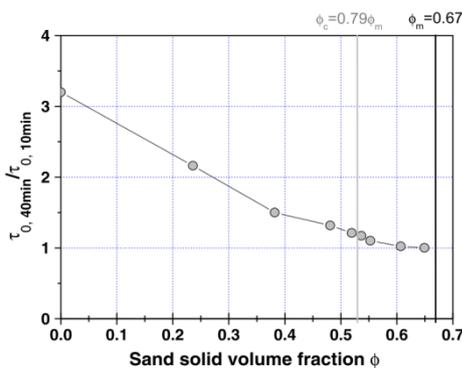


Bild 97: Einfluss des Sandgehalts auf den Strukturaufbau von Mörteln, aus Lecompte¹⁰⁶

dichten Packung der groben Partikel $\Phi_{m,cp}$ weist der Mörtel makroskopisch schließlich keine thixotropen Eigenschaften auf.

5.3.5 Strukturkinetische Modellierung der thixotropen Eigenschaften von zementbasierten Suspensionen unter Berücksichtigung der interpartikulären Wechselwirkungen

Bei der strukturkinetischen Modellierung stellen die rheologischen Parameter der Zustandsgleichung eine Funktion eines Parameters λ zur Beschreibung des Strukturierungs- bzw. Koagulationsgrades der Suspension dar. Dieser Parameter stellt im Falle der Thixotropie selbst wiederum eine kinetische Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Dauer t der Scherbelastung dar^{110,111}, Bild 98. Entsprechende Modelle zur Beschreibung der thixotropen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen wurden u.a. von Hattori und Izumi¹¹² (*Coagulation Rate Theory*), Wallevik¹¹³ (*Particle Flow Interaction Theory*) oder Roussel¹¹⁴ entwickelt.

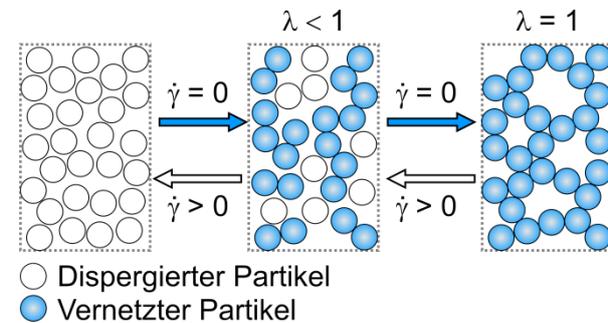


Bild 98: Einfluss der Scherrate $\dot{\gamma}$ auf den Strukturierungsgrad λ des Partikelnetzwerks

✧ Particle Flow Interaction Theory (PFI)

Die *Particle Flow Interaction Theory* (PFI) von Wallevik¹¹⁵ liefert eine umfassende strukturkinetische Beschreibung des rheologischen Verhaltens thixotroper zementbasierter Suspensionen in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Schergeschichte unter Berücksichtigung chemischer und kolloidaler interpartikulärer Wechselwirkungen. Sie basiert auf der *Coagulation Rate Theory* von Hattori und Izumi¹¹⁶ zur Beschreibung der Viskosität entsprechend Gl.5.6.

$$\eta \approx B_3 \cdot J_3^{2/3} = B_3 \cdot n_3^{2/3} \cdot \lambda^{2/3} \quad 5.6$$

Darin stellen J_3 die Anzahl der interpartikulären Reibungspunkte in einem Einheitsvolumen [m^{-3}] und B_3 einen empirischen Reibungskoeffizienten [Ns]

¹⁰⁴ Ferron: Evaluate Structural Buildup (2007)

¹⁰⁵ Ferron: Evaluate Structural Buildup. (2007) Fig.15f.

¹⁰⁶ Lecompte: Cement-based mixes *Cem Con Res* (2012) Fig.12

¹⁰⁷ Mahaut: Effect of coarse particles on thixotropy (2008)

¹⁰⁸ Lecompte: Cement-based mixes *Cem Con Res* (2012) S.143f.

¹⁰⁹ Lecompte: Cement-based mixes *Cem Con Res* (2012)

¹¹⁰ vgl. Mewis: Thixotropy (2009)

¹¹¹ vgl. Cheng: Thixotropy (1987) S.172ff.

¹¹² Hattori: Coagulation Rate Theory *J Dis Sci Tech* (1982)

¹¹³ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

¹¹⁴ Roussel: A thixotropy model for fluid concrete *Cem Con Res* (2006)

¹¹⁵ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

¹¹⁶ Hattori: Coagulation Rate Theory *J Dis Sci Tech* (1982)

dar. Die Anzahl der interpartikulären Reibungspunkte J_3 bestimmt sich aus der Anzahl der koagulierten (d.h. agglomerierten) Partikel, welche mit Hilfe des Koagulationsgrads λ und der Gesamtpartikelanzahl im Einheitsvolumen n_3 quantifiziert werden. Der Koagulationsgrad λ gibt dabei das Verhältnis der Anzahl der Partikel-Partikel-Kontakte J_3 zur Gesamtanzahl der Einzelpartikel n_3 an und dient somit zur Beschreibung des Partikelnetzwerks der Suspension, vgl. Bild 98. Weitergehende Informationen zur *Coagulation Rate Theory* können den Anhängen A.9 und A.10 entnommen werden.

Wallevik entwickelt diese Modellvorstellung weiter und berücksichtigt zusätzlich zur Viskosität explizit die Fließgrenze sowie eine von der Scherrate abhängige Koagulationsrate $H(\dot{\gamma})$ im Modell^{117,118}. Neben den auf *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* basierenden Partikelverbindungen werden zusätzlich *chemisch bedingte Verbindungen* integriert. Zudem wird vom gleichzeitigen Vorliegen *reversibler* und *permanenter* Verbindungen ausgegangen. Die *PFI-Theorie* unterscheidet im Wesentlichen zwischen sechs Arten von Partikelverbindungen¹¹⁹:

⇒ Reversible und permanente „Kontakte“ infolge anziehender *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* J_3 bzw. J_3^p sowie

⇒ Reversible und permanente „Verknüpfungen“ infolge der Hydratationsreaktion, wobei zusätzlich zwischen kolloidalen und quasi-kolloidalen Partikeln $< 40 \mu\text{m}$ J_3^s bzw. J_3^p und größeren, nicht-kolloidalen Partikeln J_4^s bzw. J_4^p unterschieden wird.

Eine schematische Übersicht über die verschiedenen Verbindungsarten ist in Bild 99 ersichtlich.

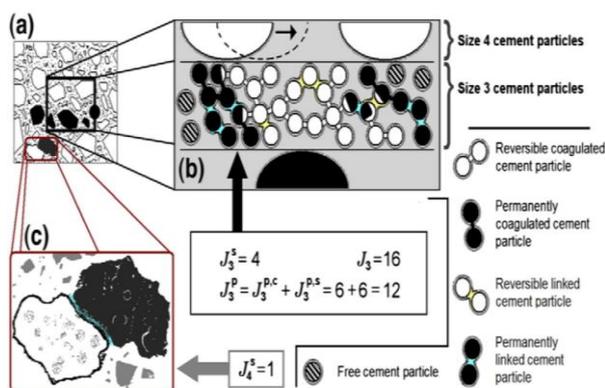


Bild 99: Verbindungsarten zwischen den Partikeln in einer zementbasierten Suspension entsprechend der Particle Flow Interaction Theory nach Wallevik¹²⁰

Die *PFI-Theorie* bildet die Mikrostruktur in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Mechanismen ab. Das Modell ist in der Lage, das experimentell bestimmte zeit- und scherratenabhängige rheologische Verhalten zementbasierter Suspensionen in guter Übereinstimmung abzubilden^{121,122}. Die Beschreibung der Stärke der Verbindungen sowie der Koagulations- und der Dispergierungsvorgänge erfolgt im Modell jedoch durch eine hohe Zahl empirischer Materialparameter^{123,124}. Diese Materialparameter sind nicht direkt bestimmbar, sondern müssen durch einen automatischen Parameter-Identifikationsalgorithmus berechnet werden. Aufgrund der hohen Komplexität des Modells ist eine Lösung daher nur mittels rechenintensiver numerischer Methoden möglich¹²⁵. Zudem ist eine direkte Verknüpfung mit experimentell bestimmbareren Eigenschaftskennwerten der Partikel in der Suspension sowie der Zusammensetzung der Suspension bislang nicht vorhanden. Für die Zielstellung dieser Arbeit ist die Anwendung der *PFI-Theorie* daher nicht zweckmäßig.

◇ Thixotropiemodell nach Roussel

Das Thixotropiemodell von Roussel¹²⁶ zur Beschreibung der Fließeigenschaften thixotroper zementbasierter Suspensionen setzt sich entsprechend Gl.5.7 aus zwei Bestandteilen zusammen (a) Der rheologischen Zustandsgleichung zur Beschreibung des Fließvorgangs und (b) der kinetischen Gleichung zur Beschreibung der Entwicklung des Strukturierungsgrades der Suspension.

$$\tau = (1 + \lambda)\tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad 5.7a$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{T\lambda^m} - \alpha\lambda\dot{\gamma} \quad 5.7b$$

Darin stellen λ den Strukturierungsgrad der Suspension, T ein Parameter zur Beschreibung des Strukturbaus, α ein Parameter zur Beschreibung des Strukturabbaus und m einen Skalierungsparameter dar. Der Term $1/(T\lambda^m)$ in Gl.5.7b beschreibt somit den Struktur Aufbau in Ruhe während der Term $-\alpha\lambda\dot{\gamma}$ mit dem Strukturabbau bei Scherung verbunden ist¹²⁷, vgl. Bild 98. Bei vollständiger Dispergierung der Suspension ist der Strukturierungsgrad $\lambda = 0$, womit die Gl.5.7a dem Herschel-Bulkley-Modell nach Gl.4.4 entspricht. Mit zunehmender Strukturbildung steigt λ , wodurch die Fließgrenze τ_0

¹¹⁷ Wallevik: Thixotropic behavior (2004) S.26f.

¹¹⁸ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

¹¹⁹ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009) S.18

¹²⁰ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

¹²¹ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

¹²² Oosterheld et al.: Effect of Stabilizer in Cement Paste (2009)

¹²³ Wallevik: Rheology of Particle Suspensions (2006) S.47

¹²⁴ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

¹²⁵ vgl. Oosterheld et al.: Effect of Stabilizer in Cement Paste (2009)

¹²⁶ Roussel: A thixotropy model for fluid concrete *Cem Con Res* (2006)

¹²⁷ Roussel: Steady and transient flow *Cem Con Res* (2005) S.1658

sowie die Viskosität $\eta = \tau_0/\dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^{n-1}$ der Suspension steigen.

Das Thixotropiemodell kann für Selbstverdichtende Betone vereinfacht werden, indem für die Beschreibung des stationären Fließens das Bingham-Modell entsprechend Gl.4.3 herangezogen wird ($n = 1$ und $k = \mu$). Darüber hinaus wurde, wie zuvor gezeigt, durch experimentelle Untersuchungen nachgewiesen, dass sich die statische Fließgrenze im Ruhezustand ohne Scherung ($\dot{\gamma} = 0$) linear mit der Zeit entwickelt, vgl. Abschnitt 5.3.3. Der Parameter m kann somit zu 0 angenommen werden. Zudem kann nach Roussel¹²⁸ der Parameter $1/T$ entfallen, da im Falle zementbasierter Suspensionen die charakteristische Zeit für den Strukturaufbau in Ruhe T deutlich größer als die charakteristische Zeit für den Strukturabbau bei Scherung $1/\alpha\dot{\gamma}$ ist. Somit ergibt sich eine vereinfachte Form des Thixotropiemodells entsprechend Gl.5.8

$$\begin{aligned}\tau &= (1 + \lambda)\tau_0 + \mu\dot{\gamma} \\ \frac{d\lambda}{dt} &= -\alpha\lambda\dot{\gamma}\end{aligned}\quad 5.8$$

Durch Integration der zweiten Gleichung erhält man:

$$\lambda = \lambda_0 e^{-\alpha\dot{\gamma}t} \quad 5.9$$

Die Scherspannung bestimmt sich somit entsprechend Gl.5.10.

$$\tau = (1 + \lambda_0 e^{-\alpha\dot{\gamma}t})\tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad 5.10$$

Im Ruhezustand ($\dot{\gamma} = 0$) kann die zeitliche Entwicklung der Fließgrenze somit entsprechend Gl.5.11 beschrieben werden.

$$\tau_{0S}(t) = (1 + \lambda)\tau_{0D} = \tau_{0D} + A_{thix}t \quad 5.11$$

Wobei τ_{0S} die statische Fließgrenze, τ_{0D} die dynamische Fließgrenze und A_{thix} [Pa/s] eine experimentell bestimmbare Thixotropierate darstellen.

Eine Verknüpfung mit experimentell bestimmbaren Eigenschaften der Partikel in der Suspension oder der Zusammensetzung der Suspension ist auch in diesem Modell nicht vorhanden. Die Vorteile des Thixotropiemodells von Roussel liegen jedoch in seiner Einfachheit sowie in der geringen Anzahl an Eingangsparametern. Somit ist dieses Modell sehr gut als Basis für eine Verknüpfung mit den ursächlichen Mechanismen bei Berücksichtigung der interpartikulären Wechselwirkungen geeignet. Die kinetische Funktion des Strukturparameters λ kann belie-

big mit Materialparametern der Partikel in der Suspension, wie bspw. dem Feststoffanteil, der maximalen Packungsdichte oder der Fließmitteldesorption bzw. der Oberflächenbelegung verknüpft werden. Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit ist zudem die explizite Beschreibung der Fließgrenze sowie deren Entwicklung im Ruhezustand von Interesse.

5.4 Zusammenfassung

Die Ausführungen zur mikrostrukturellen Beschreibung des Verformungs- und Fließverhaltens hochkonzentrierter zementbasierter Suspensionen zeigen, dass intensive Forschungsarbeiten der letzten Jahre ein vertieftes Verständnis der ursächlichen Wirkmechanismen zur Ausbildung von Fließgrenze und Thixotropie ermöglicht haben. Im Hinblick auf die Thixotropie zeigt sich jedoch, dass die gezielte Beeinflussung und quantitative Prognose, insbesondere hinsichtlich des Einflusses verflüssigender Zusatzmittel, auf Basis des aktuellen Kenntnisstandes nicht zielsicher möglich sind. Die Einflüsse bei Veränderung eines Parameters sind qualitativ weitestgehend vorhersehbar. Im Praxisfall ist in der Regel jedoch die gleichzeitige Änderung zweier Parameter notwendig, um die Verarbeitbarkeit des SVB konstant zu halten - z.B. wird bei der Absenkung des w/b -Werts eine erhöhte Fließmitteldosierung nötig. Sind die Auswirkungen auf die thixotropen Eigenschaften gegenläufig, bleibt bislang unklar, welche Eigenschaftsänderung überwiegt.

Da die Thixotropie einen signifikanten Einfluss auf die Sedimentationseigenschaften eines SVB hat (vgl. Abschnitt 4.5), scheint es zielführend, zur Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit gezielt die thixotropen Eigenschaften zu erhöhen. Zur quantitativen Vorhersage der Auswirkungen verschiedener Zusammensetzungen des Bindemittelleims auf die thixotropen Eigenschaften des Systems Selbstverdichtender Beton bedarf es eines tieferen Einblicks in die ursächlichen Mechanismen. Die Grundlagen sollen im Rahmen dieser Arbeit geschaffen und in einem einfach anzuwendenden Modell beschrieben werden. Als Basis soll das makroskopische Thixotropiemodell von Roussel verwendet und in Anlehnung an das Fließgrenzenmodell von Flatt mit den interpartikulären Wechselwirkungen verknüpft werden.

Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit eines SVB unter baupraktischen Bedingungen (vgl. Abschnitt 1.2) soll darüber hinaus die Robustheit von Fließgrenze und Thixotropie gegenüber einer Variation des Wassergehalts bei der Modellierung Berücksichtigung finden.

6 Experimentelle Untersuchungen und Modellierung – Konzept und Versuchsprogramm

6.1 Mehrskalensansatz

Zur Klärung der ursächlichen Mechanismen der Thixotropie, der Sedimentationsbeständigkeit und der Robustheit Selbstverdichtender Betone bedarf es auch bei den experimentellen Untersuchungen einer mehrskaligen Betrachtungsweise - ausgehend vom makroskopischen Phänomen der Sedimentation im Beton selbst (A), über die rheologischen Eigenschaften der Mörtelphase auf der Mesoebene (B), bis hin zu den interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf Mikro- und Nanoebene (C), Bild 100.

Auf der Makroebene wird das **Sedimentationsverhalten** des SVB durch die Bestimmung der Grobkornverteilung im Frischbeton charakterisiert, Bild 100 (A). Durch die Bestimmung der Sedimentationsbeständigkeit bei variierenden Wassergehalten wird zudem die **Robustheit** des SVB quantifiziert.

Die **rheologischen Eigenschaften** des Mörtels werden mithilfe eines Rotationsrheometers bei Verwendung einer Kugelgeometrie durchgeführt, Bild 100 (B). Durch die Wahl dieser Geometrie kön-

nen während der rheologischen Messung alle bei der Sedimentation eines Gesteinskörnungspartikels relevanten geometrischen Randbedingungen unmittelbar in der Messung erfasst werden. Kernelement der rheologischen Untersuchungen ist die Bestimmung des **thixotropen Strukturaufbaus** A_{thix} mithilfe der **statischen Fließgrenze** $\tau_{0S}(t)$. Um die thixotropen Eigenschaften experimentell vollständig zu erfassen, ist es notwendig, die rheologischen Eigenschaften unter Bedingungen zu messen, welche die Struktur bzw. den Strukturaufbau nicht wesentlich beeinflussen. Aus diesem Grund wurden die Messungen der rheologischen Eigenschaften im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen bei sehr geringen Scherraten in Bereichen durchgeführt, die der tatsächlichen Schergeschwindigkeit beim Sedimentieren der groben Gesteinskörnung im Beton entsprechen. Auch in der Mesoebene wird die **Robustheit R** der rheologischen Eigenschaften bei variierenden Wassergehalten bestimmt

Zur Verknüpfung der rheologischen Kenndaten mit dem Sedimentationsverhalten erfolgen - zusätzlich zu den theoretischen Betrachtungen - Sedimen-

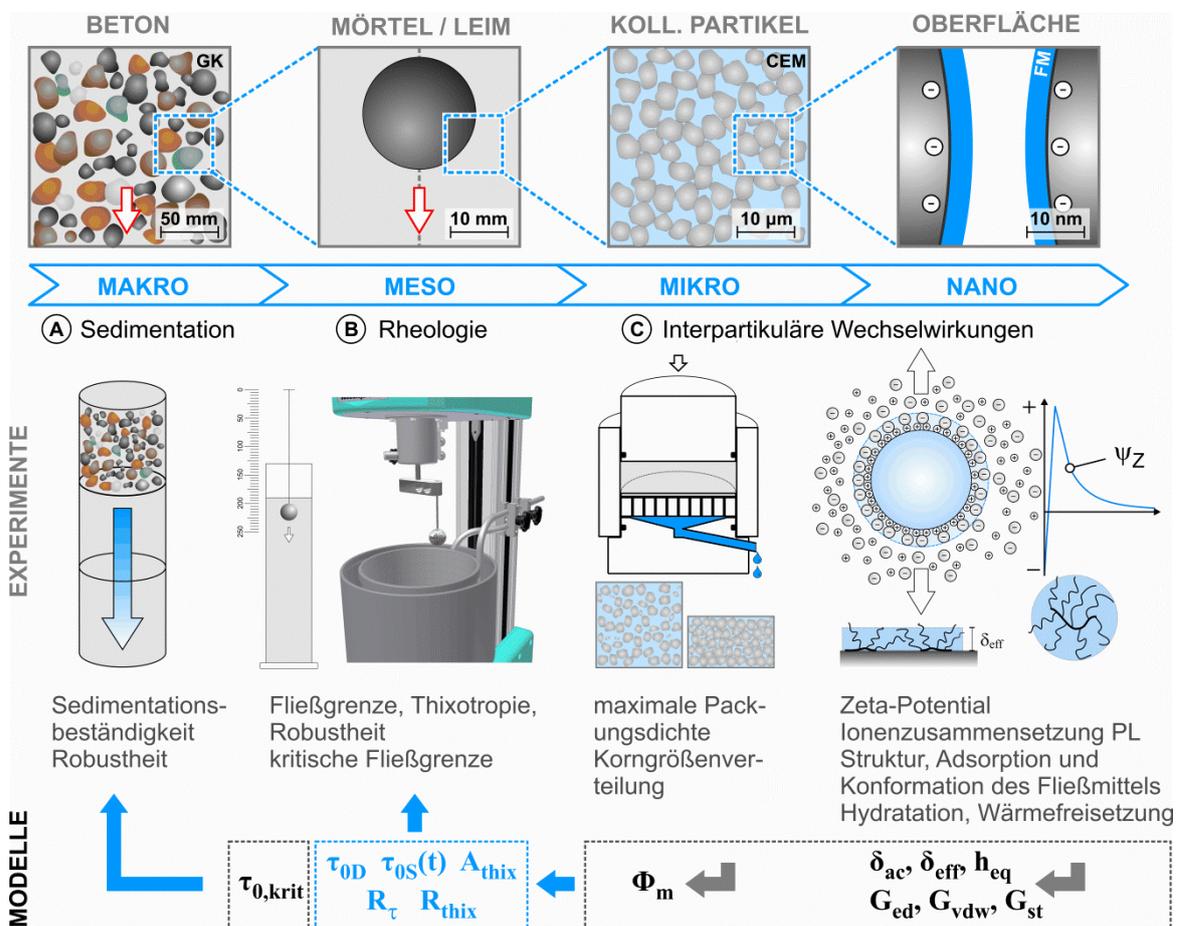


Bild 100: Konzept der Untersuchungen – Mehrskalensansatz

Tabelle 22: Zusammensetzung und Eigenschaften von Zement, Kalksteinmehl und Flugasche

Bezeichnung	Stoffart	Alit [M.%]	Belit [M.%]	C ₃ A [M.%]	C ₄ AF [M.%]	CaSO ₄ [M.%]	Na ₂ O-Äqu [M.%]	ρ_1 [g/cm ³]	d_{v50} [μ m]
CEM.A	CEM I 32,5 R	62,3	10,5	8,0	6,7	4,3	0,9	3,15	14,8
CEM.B	CEM I 32,5 R	68,8	5,2	8,7	6,1	3,8	0,7	3,14	15,2
CEM.C	CEM I 32,5 R	69,6	5,2	5,3	10,8	3,8	0,4	3,14	18,9
CEM.B(f)	CEM I 52,5 R	66,3	10,4	7,9	5,4	4,4	-	3,15	8,7
KS(f)	Kalksteinmehl	-	-	-	-	-	-	2,75	1,6
KS(m)	Kalksteinmehl	-	-	-	-	-	-	2,75	5,3
KS(c)	Kalksteinmehl	-	-	-	-	-	-	2,75	8,2
FA	Flugasche	-	-	-	-	-	-	2,23	18,7

tationsversuche eines kugelförmigen Einzelpartikels in der Mörtelmatrix. Dieser entspricht in Größe und Dichte der groben Gesteinskörnung und simuliert somit unmittelbar die Sedimentation eines einzelnen Partikels im Beton, Bild 100 (B).

Für die Beschreibung der **interpartikulären Wechselwirkungen** der in dieser Arbeit untersuchten Systeme wurden als Basiskenngrößen das Zeta-potential (ψ_z), die Ionenkonzentrationen in der Porenlösung (c, I), die Struktur und Konformation des Fließmittels ($P, N, n, r_{g,z}, r_h$), die Fließmitteladsorption (Γ_2), die Sättigungsadsorption ($\Gamma_{2,s}$), die Partikelgrößenverteilung ($Q_r(a_i)$) des Bindemittelgemisches, die maximale Packungsdichte (Φ_m), das gebundene Wasser infolge der frühen Hydratationsreaktion (w_{hyd}), der Wärmefluss (I_m) während der frühen Hydratationsreaktion sowie die spezifische Oberfläche (S_m) bestimmt, Bild 100 (C). Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Basiskenngrößen für die Beschreibung der interpartikulären Wechselwirkungen erfolgten am Bindemittelleim.

Mit Hilfe dieser Basiskenngrößen können die wesentlichen chemischen, kolloidalen und kontaktinduzierten interpartikulären Wechselwirkungen abgeschätzt werden. Diese gehen dann als Eingangsparameter in ein strukturkinetisches Modell zur Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus ein. Die Basis für die Modellierung bilden das Fließgrenzenmodell nach Flatt^{1,2} (YODEL) sowie das Thixotropiemodell nach Roussel³. Ziel ist ein einfach anzuwendendes Modell, das die wesentlichen rheologischen Einflüsse auf die Sedimentationsbeständigkeit und die Robustheit Selbstverdichtender Betone auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen beschreibt. Die wesentlichen Eingangsparameter sollen dabei experimentell bestimmbare materialspezifische Eigenschaftskennwerte des SVB sein.

Auf Grundlage der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sowie der Modellierung können abschließend die in Abschnitt 4.5 hergeleiteten Strategien zur Optimierung der Sedimentationsbestän-

digkeit über die rheologischen Eigenschaften des SVB mit konkreten, baupraktisch anwendbaren, betonotechnologischen Maßnahmen verknüpft werden.

6.2 Ausgangsstoffe und Zusammensetzung

6.2.1 Ausgangsstoffe

Bei den Untersuchungen kamen drei Portlandzemente CEM I 32,5 R (Bez.: CEM.A, B, C) ein Portlandzement CEM I 52,5 R (Bez.: CEM.B(f)), drei Kalksteinmehle (Bez.: KS(c), (m), (f)) sowie eine Flugasche zum Einsatz (Bez.: FA).

Zement, Kalksteinmehl und Flugasche wurden hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgenbeugung (XRD), der Dichte mittels Heliumpyknometrie sowie der Korngrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie charakterisiert. Die mineralogische Zusammensetzung, die Dichte ρ und der volumetrisch mittlere Partikeldurchmesser d_{v50} sind aus Tabelle 22 ersichtlich. Die Korngrößenverteilung der Stoffe kann Bild 101 rechts entnommen werden.

Während die mineralogische Zusammensetzung und die Korngrößenverteilung der drei Portlandzemente CEM I 32,5 R vergleichbar sind, weisen die Zemente deutlich unterschiedliche Na₂O-Äquivalente auf ($A > B > C$). Der Zement CEM.B(f) stammt aus dem gleichen Herstellwerk wie der Zement CEM.B. Der wesentliche Unterschied zwischen CEM.B und CEM.B(f) liegt somit in der Mahlfineinheit. Auch die drei verwendeten Kalksteinmehle weisen die gleiche Herkunft und somit die gleiche Mineralogie und Fazies, jedoch deutlich unterschiedliche Mahlfineinheiten auf.

Als Gesteinskörnung wurden ein Quarzsand 0-2 mm mit einer Dichte von 2,64 g/cm³ sowie Kies 4-16 mm mit einer Dichte von 2,75 g/cm³ verwendet. Die Selbstverdichtenden Betone und die entsprechenden Mörtel bzw. Leime wurden mit einem Polycarboxylat-Ether-basierten Fließmittel mit einem Feststoffanteil von 35% hergestellt. Die zahlenmittlere Molmasse betrug 69.000 g/mol, der mittlere hydrodynamische Radius wurde zu 9,5 nm bestimmt, vgl. Abschnitt 3.4.5 und Anhang B.3.1.

¹ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

² Flatt: Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions (2007)

³ Roussel: A thixotropy model for fluid concrete (2006)

Tabelle 23: Beeinflussung der interpartikulären Wechselwirkungen durch Variation der Betonzusammensetzung

Variation	Serie	Kontakt-Wechselwirkung		Oberflächen-Wechselwirkung			Summe	
		Aktueller Feststoffanteil	Maximaler Feststoffanteil	Sterisch	Elektrostat. Doppelschicht	Van der Waals		
								Belegung, Partikelabstand
Φ	Φ_m	θ, h_{eq}	$\Psi_D, c_{i,0}$	A_H	$\Sigma \sim \tau_{0D}$			
V_w/V_p	1,25; 1,00; 0,75	I	✘	konstant	○	○	konstant	KONSTANT
KGV Zusatzstoff	KS(c), (m), (f)	II	konstant	✘	○	vergleichbar	konstant	
KGV Zement	CEM.B, B(f)	III	konstant	✘	○	○	konstant	
ZUS Zement	CEM.A, B, C	IV	konstant	vergleichbar	✘	✘	○	
ART Zusatzstoff	KS, FA	V	konstant	✘	✘	✘	○	

✘ Zielgröße: Planmäßig gesteuerte Beeinflussung, ○ Indirekte Beeinflussung

6.2.2 Betontechnologische Variationen

Die experimentellen Untersuchungen konzentrieren sich auf den Einfluss der Zusammensetzung der Leimphase auf die Thixotropie, die Robustheit und die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone. Ziel der betontechnologischen Variationen war es, die maßgeblichen interpartikulären Wechselwirkungen entsprechend der rheophysikalischen Klassifizierung in Abschnitt 3.9 in der Bindemittelsuspension zu beeinflussen. Im Fokus des Interesses standen dabei die *Kontakt-Wechselwirkungen*, die *sterischen Wechselwirkungen* und die *elektrostatistischen Doppelschicht-Wechselwirkungen*. Eine gezielte Beeinflussung der *van der Waals Wechselwirkungen* wurde nicht durchgeführt, da die experimentelle Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften bzw. der Hamaker-Konstante der verwendeten Ausgangsstoffe den Rahmen der Arbeit überstiegen hätte. Hierbei wird sich auf die in der Literatur vorhandenen und in Abschnitt 3.3 detailliert diskutierten Erkenntnisse gestützt.

Zur gezielten Variation der *Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* wurden in fünf Versuchsserien das Wasser/Feststoffverhältnis, die Korngrößenverteilung des Kalksteinmehls, die Korngrößenverteilung des Zements, die Zusammensetzung des Zements sowie die Art des Zusatzstoffes variiert. In Tabelle 23 sind die Variationen der Leimzusammensetzung und die dadurch beeinflussten interpartikulären Wechselwirkungen zusammengefasst. Die mit einem Kreuz (✘) gekennzeichnete Größe stellt dabei die Zielgröße der jeweiligen Versuchsserie dar.

In den **Serien I bis III** lag der Fokus auf den **Kontakt-Wechselwirkungen**. Der aktuelle Feststoffanteil Φ wurde durch verschiedene w/b -Werte bzw. V_w/V_p -Verhältnisse (1,25; 1,00; 0,75) variiert, Bild 101 links. Die Steuerung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m erfolgte über den Parameter maximale Packungsdichte des Bindemittels, indem

die Korngrößenverteilung des Zusatzstoffs Kalksteinmehl (KS(c), (m), (f)) bzw. die Feinheit des Zements (CEM.B, CEM.B(f)) variiert wurde, Bild 101 rechts. Durch die unterschiedlichen Fließmitteldosierungen zum Erreichen einer vergleichbaren Fließfähigkeit aller Varianten werden in den ersten drei Serien gleichzeitig die *sterischen Wechselwirkungen* zwischen den Mehlkornpartikeln beeinflusst. Eine Veränderung der *Kontakt-Wechselwirkungen* ist somit vor der baupraktischen Notwendigkeit vergleichbarer Verarbeitungseigenschaften immer mit einer Änderung der *sterischen Wechselwirkungen* verknüpft. Zudem werden durch die Variation des V_w/V_p -Verhältnisses und der Zementfeinheit das Zetapotential Ψ_Z und die Ionenkonzentration c der Porenlösung und damit die *elektrostatistischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* beeinflusst.

Um den Einfluss der **kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen** weitestgehend unabhängig vom aktuellen und maximal möglichen Feststoffanteil zu erfassen, wurden in **Serie IV** verschiedene Zemente mit vergleichbarer Korngrößenverteilung (CEM.A, B, C) aber unterschiedlichen Fließmittelan sprüchen verwendet, Bild 101 rechts.

Die **Serie V** diente dem Vergleich der häufig in SVB eingesetzten Zusatzstoffarten Kalksteinmehl (KS) und Flugasche (FA). Durch den Austausch dieser beiden Stoffe werden sowohl die **Kontakt-Wechselwirkungen** (Korngrößenverteilung und max. Packungsdichte) als auch die **Oberflächen-Wechselwirkungen** (Fließmitteldosierung, Zetapotential und Ionenkonzentration der Porenlösung) beeinflusst.

Neben den physikalischen bzw. kolloidchemischen Einflussgrößen sind insbesondere bei der Variation der Zusammensetzung sowie der Feinheit des Zements auch chemische Einflüsse aus der **Reaktivität** des Zements zu berücksichtigen. Diese werden durch die Bestimmung des gebundenen

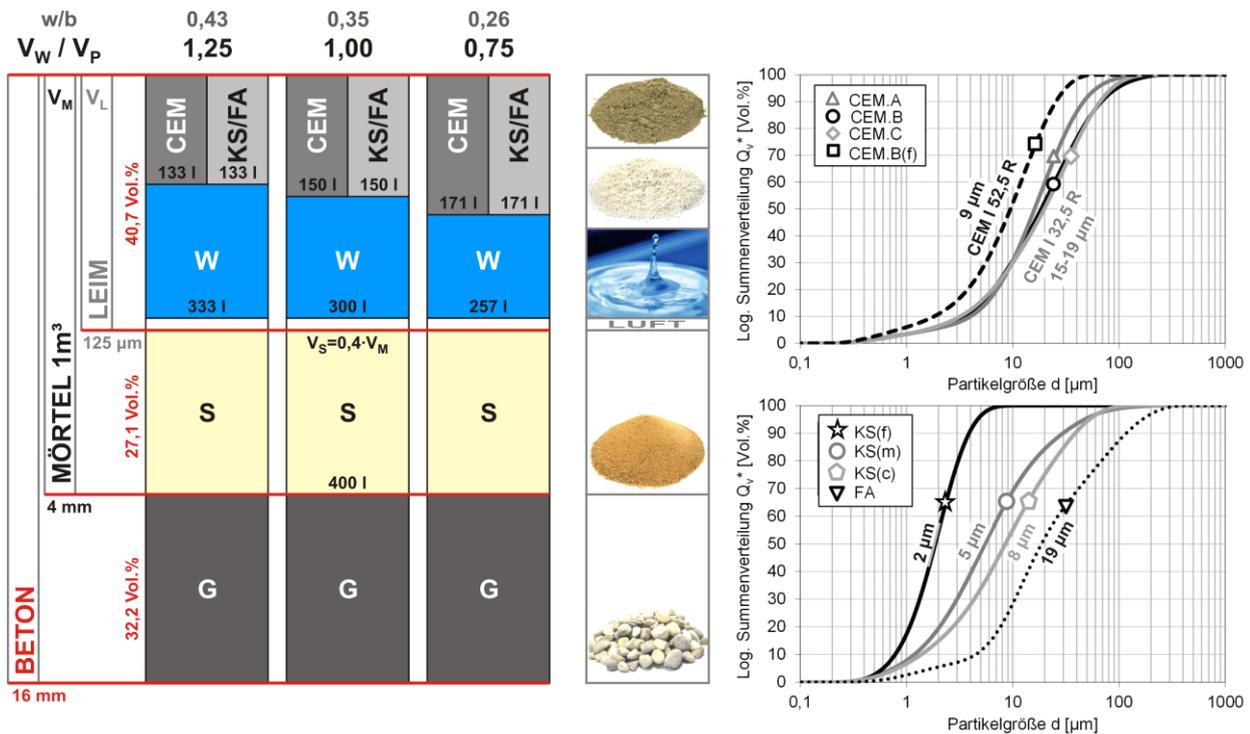


Bild 101: Zusammensetzung der Leime, Mörtel und Betone (links) und volumetrische Korngrößenverteilung der Zemente CEM.A,B,C,B(f), der Kalksteinmehle KS(f),(m),(c) sowie der Flugasche FA (rechts)

Wassers infolge Hydratation, der Hydratationswärmeentwicklung sowie der Fließmitteladsorption in den nachfolgenden Untersuchungen erfasst.

6.2.3 Zusammensetzung von Leim und Mörtel

Die Zusammensetzung der Leime zur Bestimmung der Basiskenngrößen für die interpartikulären Wechselwirkungen und der Mörtel für die rheologischen Messungen und den Kugeleindringversuch sind aus Bild 101 und Tabelle 24 (bezogen auf 1 m³ Mörtel) ersichtlich.

Entsprechend den diskutierten betontechnologischen Variationen unterscheiden sich die Leime in den Volumenanteilen von Wasser und Feststoff V_w/V_p , den verwendeten Zementen und Zusatzstoffen (Art und Korngrößenverteilung) sowie den Fließmitteldosierungen. Der Feststoff bestand bei al-

len Varianten aus 50 Vol.% Zement und 50 Vol.% Zusatzstoff.

Die Mörtel setzten sich jeweils aus 40 Vol.% Sand und 60 Vol.% Leim (Zement + Zusatzstoff + Wasser) zusammen. Der Fließmittelgehalt wurde bei allen Varianten so gewählt, dass die Mörtel ein Ausbreitfließmaß mit dem Hägermannkonus von 255 \pm 5 mm aufwiesen, Tabelle 25. Für die Leime wurde der gleiche Fließmittelgehalt wie in den entsprechenden Mörteln verwendet.

Um die Robustheit der Mörtel gegenüber einer Wasserüberdosierung zu untersuchen, wurden weitere Mörtel mit einem um 15 l/m³ erhöhten Wassergehalt hergestellt. Die Zusammensetzung der Feststoffe und der Fließmittelgehalt blieben unverändert. Eine Wasserüberdosierung dieser Größenordnung, z.B. verursacht durch eine ungenaue Eigenfeuchte-

Tabelle 24: Mörtelzusammensetzung (1 m³)

	Soll-Wassergehalt			Erhöhter Wassergehalt +15 l/m ³		
	gleiche Fließfähigkeit 260 \pm 10mm			FM-Gehalt unverändert		
V_w/V_p (Leimphase) [-]	1,25	1,00	0,75	1,32	1,06	0,79
w/b (m_w/m_p) [-]	0,43	0,35	0,26	0,45	0,36	0,27
Feststoffanteil Leim Φ [Vol.-%]	44,4	50,0	57,1	43,3	48,8	55,7
Feststoffanteil Mörtel Φ [Vol.-%]	66,7	70,0	74,3	65,7	69,0	73,2
Zement CEM [l/m ³]	133,3	150,0	171,4	133,3	150,0	171,4
Zusatzstoff (KS oder FA) [l/m ³]	133,3	150,0	171,4	133,3	150,0	171,4
Sand [l/m ³]	400,0	400,0	400,0	400,0	400,0	400,0
Wasser [l/m ³]	333,4	300,0	257,2	333,4	300,0	257,2
Zusätzliches Wasser [l/m ³]	-	-	-	15,0	15,0	15,0

Tabelle 25: Fließmitteldosierung der Mörtel und Betone (Ausbreitfließmaß 255±5 mm bzw. Setzfließmaß 700±10 mm)

V_w/V_p	Zement Zusatzstoff	II		III	IV			V	
		B KS(c)	B KS(f)	B(f) KS(m)	A KS(m)	B KS(m)	C KS(m)	B FA	
Mörtel									
I	1,25	FM-Dosierung	-	-	0,42	0,33	0,26	0,22	0,31
	1,00	[M.%CEM]	0,50	0,70	0,61	0,50	0,38	0,31	0,50
	0,75		-	-	1,08	0,91	0,59	0,49	0,93
Beton									
I	1,25	FM-Dosierung	-	-	0,51	0,48	0,49	-	-
	1,00	[M.%CEM]	0,64	0,81	0,66	0,62	0,56	0,44	0,75
	0,75		-	-	-	0,96	0,76	-	-

bestimmung des Sandes, ist durchaus praxisrelevant und soll den Streubereich bei der Wasserdosierung während der Betonherstellung widerspiegeln.

6.2.4 Beton

Aus den jeweiligen Mörteln wurden entsprechende Selbstverdichtende Betone hergestellt. Die Betone setzten sich aus 67,8 Vol.% Mörtel und 32,2 Vol.% Kies 4-16 mm zusammen, vgl. Bild 101. Die Fließmitteldosierung wurde so angepasst, dass

ein Setzfließmaß von 700±10 mm erreicht wurde, Tabelle 25. Analog zu den Mörteluntersuchungen wurden zusätzlich Betone mit erhöhtem Wassergehalt hergestellt, um die Robustheit gegenüber einer Wasserüberdosierung zu untersuchen. Dazu wurde der Wassergehalt um + 10 l/m³ erhöht, was einer Wasserüberdosierung von + 15 l/m³ bezogen auf den Mörtel entspricht. Der Fließmittelgehalt blieb im Vergleich zu den Betonen mit Soll-Wassergehalt wiederum unverändert.

7 Interpartikuläre Wechselwirkungen – Experimentelle Untersuchungen am Bindemittelleim

7.1 Ziele und Untersuchungsmethoden

Ziel der Untersuchungen am Bindemittelleim war es, die Basiskenngrößen für die verschiedenen Anteile der chemischen, kolloidalen und kontaktinduzierten interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen experimentell zu quantifizieren. Diese Kenngrößen stellen die Grundlage für die Ausführungen in den nachfolgenden Abschnitten der Arbeit dar - sowohl im Hinblick auf die qualitative Interpretation von Rheologie, Sedimentationsverhalten und Robustheit der untersuchten Mörtel und Betone in den Abschnitten 8 und 10 als auch für die Modellierung in Abschnitt 9.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Basiskenngrößen zur Beschreibung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen*, der *sterischen Wechselwirkungen*, der *Kontakt-Wechselwirkungen* sowie von Wechselwirkungen infolge der *Nukleation von Hydratphasen* auf den Partikeloberflächen entsprechend Tabelle 26 bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der angewendeten Untersuchungsmethoden kann Anhang B

sowie den Abschnitten 3.4 und 3.6 entnommen werden.

In Bezug auf die *van der Waals Wechselwirkungen* wurden, mit Ausnahme der Bestimmung der Dichte der Feststoffe, im Rahmen dieser Arbeit keine weitergehenden experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Für die Beschreibung der *van der Waals Wechselwirkungen* in Abschnitt 9 werden Literaturangaben für die dielektrischen Eigenschaftskennwerte sowie die Hamakerkonstante der verwendeten Ausgangsstoffe entsprechend Abschnitt 3.3 herangezogen.

7.2 Charakterisierung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen

7.2.1 Experimentell bestimmte Kenngrößen

Zur Charakterisierung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* wurden die Ionenkonzentrationen in der Porenlösung c bzw. die Ionenstärke I und das Zetapotential Ψ_Z experimentell bestimmt, vgl. Abschnitt 3.2.12.

Tabelle 26: Basiskenngrößen und Methoden zur Charakterisierung der chemischen, kolloidalen und kontaktinduzierten interpartikulären Wechselwirkungen

Materialparameter / Basiskenngröße	Formelzeichen / Einheit	Wechselwirkung	Methode	Zeitpunkt	Versuchsbeschreibung
Zetapotential	Ψ_Z [mV]	Elektrost. Doppelschicht	Elektroakustik	15 min	Anhang B.1
Ionenkonzentrationen in der Porenlösung	c, I [mol/l]	Elektrost. Doppelschicht	Ionenchromatographie, ICP-OES	15 min	Anhang B.2
Mittlerer kraft-äquivalenter Abstand der Partikeloberflächen	h_{eq}	Sterisch	Indirekt: Kombination von Molekularer Struktur des FM, Oberflächenbelegung & Rheologie	-	-
Molekulare Struktur des Fließmittels	P, N, n, δ_{ac} [-]	Sterisch	NMR	-	Abschnitt 3.4.5
Sättigungsadsorption, Adsorption und Oberflächenbelegung	$\Gamma_{2m,S}, \Gamma_{2m}, \theta$ [mg/g], [%]	Sterisch Oberflächen-Nukleation	TOC-Lösungsdifferenz	15 min	Anhang B.4
Spezifische Oberfläche	S_m [m ² /g]	Sterisch	Stickstoffadsorption (BET-Methode)	-	-
Fließgrenze	τ_{0D}	Sterisch	Fließversuche	15 min	Abschnitt 8.1.2
Dichte des Fließmittels	ρ_2 [g/cm ³]	Sterisch	Heliumpyknometrie	-	-
Konformation des Fließmittels	$r_{g,z}, r_h$	Sterisch	GPC, DLS, SLS	-	Anhang B.3
Partikelgrößenverteilung	$Q_r(d_i)$ [Vol.%]	Kontakt	Laserdiffraktometrie	-	-
Maximale Packungsdichte	Φ_m [-]	Kontakt	Filterdruckversuch	15 min	Abschnitt 3.6.7
Gebundenes Wasser infolge Hydratation	w_{hyd} [%]	Reaktivität ► Kontakt	Wassergehaltsdifferenz	15 min	Anhang B.5
Spezifischer Wärmefluss	$I_m = \delta Q_m / \delta t$ [W/g]	Reaktivität ► Kontakt Reaktivität ► Nukleation	Wärmeflusskalorimetrie	>15 min	Anhang B.6

Tabelle 27: Calcium- und Sulfat-Konzentration, Calcium-Sulfat-Verhältnis und Ionenstärke der Porenlösung sowie Zetapotential des Bindemittelgemisches

V_w/V_p	Zement Zusatzstoff			III	IV		V	
				B(f) KS(m)	A KS(m)	B KS(m)	C KS(m)	B FA
I	0,75			281	461	239	267	-
	1,00	Ionenstärke	I [mmol/l]	247	342	190	239	259
	1,25			234	300	184	160	-
1,00	Calcium-Konzentration	$c(Ca^{2+})$ [mmol/l]	23,7	11,6	16,0	48,0	19,2	
1,00	Sulfat-Konzentration	$c(SO_4^{2-})$ [mmol/l]	39,9	81,7	42,1	46,1	65,9	
1,00	Calcium/Sulfat	Ca^{2+}/SO_4^{2-}	0,59	0,14	0,39	1,04	0,29	
1,00	Zetapotential	ψ_Z [mV]	+2,0	-4,2	-2,3	+2,1	-2,5	

7.2.2 Ionenstärke der Porenlösung

Der Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses (Serie I) sowie der Feinheit, der Zusammensetzung und der Art von Zement und Zusatzstoffen (Serien III/IV/V) auf die Ionenstärke der Porenlösung ist in Tabelle 27 dargestellt. Die Ionenstärke aller untersuchten Bindemittelleime liegt zwischen 160 und 461 mmol/l. Aus den betontechnologischen Variationen lassen sich folgende Kernaussagen ableiten:

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNIS (I): Mit zunehmendem V_w/V_p -Verhältnis (d.h. abnehmendem Feststoffanteil) sinkt bei allen Leimen erwartungsgemäß die Ionenkonzentration.

FEINHEIT ZEMENT (III): Dabei weisen der Leim mit dem feineren Zement CEM.B(f) aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche eine höhere Ionenstärke auf als der Leim mit dem gröberen Zement CEM.B.

ZUSAMMENSETZUNG ZEMENT (IV): Mit zunehmendem Na_2O -Äquivalent des Zements ($A > B > C$) steigen auch die Natrium- und Kaliumkonzentration in der Porenlösung und damit gleichzeitig die Ionenstärke ($I_A > I_B > I_C$).

ART DES ZUSATZSTOFFS (V): Der Zement-Flugasche-Leim weist eine höhere Ionenstärke auf als der vergleichbare Zement-Kalksteinmehl-Leim, was insbesondere auf die Lösung zusätzlicher Natrium-, Kalium- und Sulfat-Ionen aus der Flugasche zurückzuführen ist.

Wie die Sensitivitätsanalyse in Abschnitt 3.2.12 zeigt, ist der Einfluss der Ionenkonzentration auf die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* bei den in zementbasierten Suspensionen typischen hohen Ionenkonzentrationen im Vergleich zum Zetapotential von untergeordneter Bedeutung, vgl. Bild 29 (S.32). Damit können die betontechnologischen Einflüsse auf die Ionenstärke der Porenlösung für die Berechnung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* weitestgehend vernachlässigt werden.

7.2.3 Zetapotential

Der Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses, der Feinheit des Zements und der Art von Zement und Zusatzstoff auf das Zetapotential ist in Tabelle 27, Bild 102 und Bild 103 dargestellt. Bei allen untersuchten, für Selbstverdichtende Betone typischen Bindemittelleimen weist das Zetapotential sehr geringe Beträge im Bereich zwischen -4,2 bis +2,1 mV auf, Bild 103 und Tabelle 27. Dies kann in erster Linie auf die Adsorption der in hoher Konzentration in der Porenlösung vorliegenden Ionen auf den Partikeloberflächen und die damit verbundene Reduzierung des Oberflächenpotentials zurückgeführt werden.

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNIS (I): Der Einfluss des Feststoffanteils auf das Zetapotential wurde bereits detailliert in Abschnitt 3.2.9 am Beispiel von reinen Zementleimen diskutiert, vgl. Bild 25 (S.28). Demnach steigt das Zetapotential mit abnehmendem Feststoffanteil bzw. zunehmendem V_w/V_p -Verhältnis an. Auch im Falle der Zement-Zusatzstoff-Leime steigt das Zetapotential mit zunehmendem V_w/V_p -Verhältnis an. In Bild 102 ist dieser Zusammenhang stellvertretend am Bindemittelleim B/KS(m) bei V_w/V_p -Verhältnissen zwischen 1,0 und 4,0 dargestellt.

FEINHEIT ZEMENT, ZUSAMMENSETZUNG ZEMENT UND ART DES ZUSATZSTOFFS (III-V): Das Zetapotential wird signifikant durch die Feinheit und die Zusammensetzung des Zements sowie die Zusatzstoffart beeinflusst, Bild 103. Demnach steigt das Zetapotential bei Verwendung des feineren Zements CEM.B(f) sowie mit abnehmendem Na_2O -Äquivalent des Zements an ($\psi_{Z,A} < \psi_{Z,B} < \psi_{Z,C}$). Zudem ist das Zetapotential des Zement-Kalksteinmehl-Leims höher als das des entsprechenden Zement-Flugasche-Leims.

Sämtliche betontechnologischen Einflüsse auf das Zetapotential ψ_Z beruhen auf einer Änderung in der Zusammensetzung der Porenlösung. Dabei sind bei den grundsätzlich hohen Ionenkonzentrationen

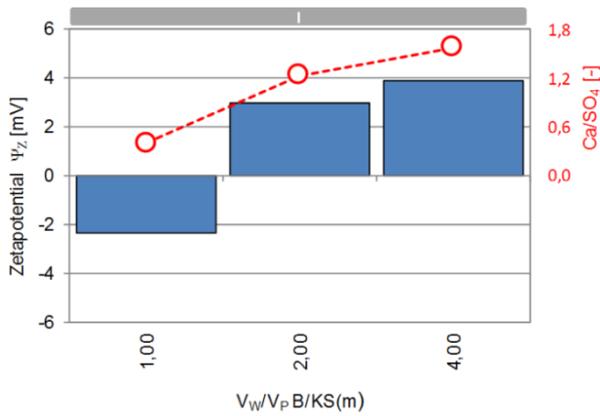


Bild 102: Zetapotential Ψ_Z und Ca/SO₄-Verhältnis der Porenlösung, Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses, Bindemittelleim B/KS(m)

in zementbasierten Suspensionen weniger die Unterschiede in der Ionenstärke I als vielmehr die Änderungen in der Konzentration der mehrwertigen Ionen maßgebend. In zementbasierten Suspension wird das Zetapotential wesentlich durch die Calcium- und die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung bestimmt und kann wie in Abschnitt 3.2.9 diskutiert durch das Ca/SO₄-Verhältnis beschrieben werden. Mit zunehmendem Ca/SO₄-Verhältnis nimmt die Zahl positiver Ladungen auf den Partikeloberflächen zu, was eine Erhöhung des Zetapotentials zu Folge hat, vgl. Bild 26 (S.29).

Mit dem Ca/SO₄-Verhältnis lassen sich sowohl der Einfluss des Feststoffanteils als auch die Einflüsse aus der Zementfeinheit sowie der Zement- und Zusatzstoffart beschreiben. So steigt das Ca/SO₄-Verhältnis mit abnehmendem Feststoffanteil an, was eine Erhöhung des Zetapotentials mit zunehmendem V_w/V_p bzw. w/b -Wert zur Folge hat, Bild 102. Auch die Erhöhung des Zetapotentials bei Verwendung des feineren Zements, mit abnehmendem Alkaliäquivalent des Zements und bei der Verwendung von Kalksteinmehl statt Flugasche resultiert aus einem erhöhten Ca/SO₄-Verhältnis, Bild 103.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist jedoch zu beachten, dass eine Erhöhung des Zetapotentials nicht in jedem Fall gleichbedeutend mit einer Zunahme der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkung* einhergeht, da hier der Betrag des Zetapotentials maßgebend ist. So kommt es ausgehend von negativen Zetapotentials mit zunehmendem Ca/SO₄-Verhältnis zunächst zu einer Verringerung des Betrags des Zetapotentials und damit zu einer Verringerung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen*.

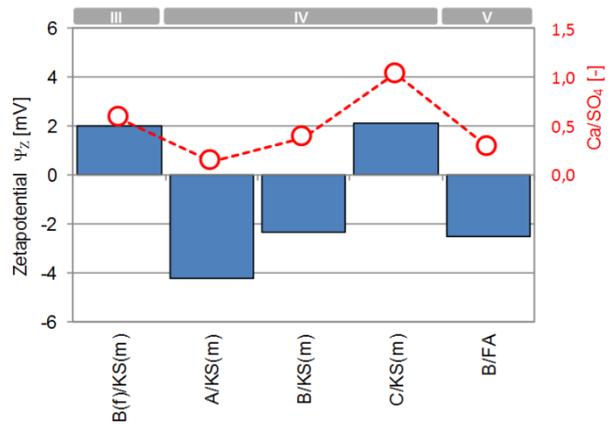


Bild 103: Zetapotential Ψ_Z und Ca/SO₄-Verhältnis der Porenlösung, Einfluss der Feinheit des Zements, der Zusammensetzung des Zements und der Art des Zusatzstoffs, $V_w/V_p = 1,00$

7.3 Charakterisierung der sterischen Wechselwirkungen

7.3.1 Experimentell bestimmte Kenngrößen

Zur Charakterisierung der *sterischen Wechselwirkungen* wurden entsprechend Abschnitt 3.4.11 folgende Kenngrößen experimentell bestimmt:

- Die spezifische Masse der auf den Zement- und Zusatzstoffpartikeln adsorbieren Fließmittelpolymere Γ_{2m} [mg/g_p], die Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ sowie die Oberflächenbelegung θ [-] (Abschnitt 7.3.2). Zur Berechnung der auf die Oberfläche bezogenen Fließmitteladsorption Γ_2 [mg/m²] wurde zudem die spezifische Oberfläche S_m [m²/g] der Zement-Zusatzstoff-Gemische mittels Stickstoffadsorption (BET-Methode) bestimmt.
- Die Dichte ρ_2 und die Konformation $r_{g,z}/r_h$ der Polymere (Abschnitt 7.3.3)
- Die molekulare Struktur der Fließmittelpolymere P , N , n , δ_{ac} (Abschnitt 7.3.4)
- Der mittlere kraft-äquivalente Partikelabstand h_{eq} (Abschnitt 7.3.5)

7.3.2 Fließmitteladsorption, Sättigungsadsorption und Oberflächenbelegung

Die Fließmitteladsorption wurde mit Hilfe des TOC-Lösungsdifferenzverfahrens entsprechend Anhang B.4 bei verschiedenen Fließmitteldosierungen bestimmt. Während Γ_{2m} die Fließmittelmenge beschreibt, welche auf den Partikeloberflächen adsorbiert sein muss, um die designierten Verarbeitungseigenschaften zu gewährleisten (hier ein Ausbreitmaß von 255 mm im Mörtel), charakterisiert die $\Gamma_{2m,s}$ die Fließmittelmenge, welche maximal bei einer Monoschichtbelegung auf den Partikeloberflächen adsorbieren kann. Die Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ wird benötigt, um nachfolgend die Oberflächenbele-

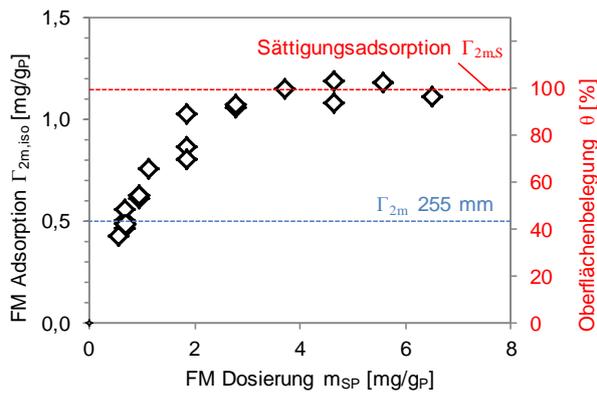


Bild 104: Adsorptionsisotherme $\Gamma_{2m,iso}(m_{sp})$ bezogen auf die Masse der Feststoffe m_p , Bindemittelgemisch B/KS(m)

gung θ und den kraft-äquivalenten Partikelabstand h_{eq} bei Fließmitteldosierungen unterhalb der Sättigung quantifizieren zu können.

Zur Bestimmung der Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ wurden die Adsorptionsisothermen der verschiedenen Bindemittelkombinationen ermittelt. In Bild 104 ist stellvertretend die Adsorptionsisotherme des Bindemittelleims B/KS(m) dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Fließmitteldosierung m_{sp} zunächst auch die adsorbierte Fließmittelmenge $\Gamma_{2m,iso}$ stetig ansteigt. Nach Überschreiten des Sättigungspunktes bleibt dann die adsorbierte Fließmittelmenge $\Gamma_{2m,iso}$ trotz zunehmender Fließmitteldosierung konstant. Die Höhe dieses Adsorptionsplateaus wurde als Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ definiert.

Untersuchungen zum Einfluss des Wasser-Feststoff-Verhältnisses im Bereich von $V_w/V_p = 0,75$ bis 1,25 bei konstanter Fließmitteldosierung bezogen auf den Feststoffgehalt zeigten, dass die adsorbierte Fließmittelmenge unabhängig vom Wasser-Feststoff-Verhältnis konstant bleibt (hier nicht dargestellt). Die in Tabelle 28 angegebenen Sättigungsadsorptionsmengen $\Gamma_{2m,s}$ gelten somit gleichermaßen für $V_w/V_p = 0,75; 1,00$ und 1,25.

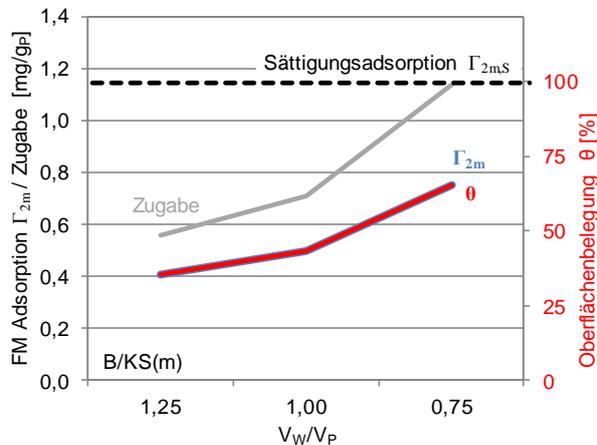


Bild 105: Fließmitteladsorption, Sättigung und Oberflächenbelegung - Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses

Auf Grundlage der Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ kann schließlich die Oberflächenbelegung θ entsprechend Gl.7.3 bestimmt werden, vgl. auch Bild 104.

$$\theta = \Gamma_{2m} / \Gamma_{2m,s} \quad 7.1$$

Die Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ sowie die Fließmitteladsorption Γ_{2m} und die Oberflächenbelegung θ bei einer dem Mörtel entsprechenden Fließmittelzugabemenge sind in Abhängigkeit des Wasser/Feststoff-Verhältnisses (Serie I), der Feinheit des Zusatzstoffs (Serie II), der Feinheit des Zements (Serie III) sowie der Art von Zement und Zusatzstoff (Serien IV/V) in Tabelle 28 (S.107) sowie Bild 105 bis Bild 107 dargestellt. Aus den betontechnologischen Variationen lassen sich folgende Kernaussagen ableiten:

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNISS (I): Die Fließmitteladsorption und die Oberflächenbelegung bei einer Fließmittelzugabemenge entsprechend der Mörteldosierung (Ausbreitfließmaß 255 mm) sind exemplarisch für den Bindemittelleim B/KS(m) in Bild 105 dargestellt. Mit sinkendem V_w/V_p -Verhältnis bzw. zunehmendem Feststoffgehalt steigt erwartungsgemäß auch die notwendige Fließmittelzugabemenge, um die designierte Fließfähigkeit von 255 mm zu erreichen. Dies spiegelt sich auch in einer erhöhten Adsorption der Fließmittelpolymere Γ_{2m} und somit in einer höheren Oberflächenbelegung θ wieder, Bild 105.

FEINHEIT ZUSATZSTOFF (II): Ein uneinheitliches Bild ergibt sich im Hinblick auf den Einfluss der Feinheit und der Korngrößenverteilung des Zusatzstoffs, Bild 106. Sowohl der Mörtel mit dem sehr feinen Kalksteinmehl KS(f) als auch die Variante mit dem groben Kalksteinmehl KS(c) benötigen mehr Fließmittel, um die designierte Fließfähigkeit zu erreichen, als der Mörtel mit dem Kalksteinmehl mittlerer Feinheit KS(m), Bild 106. Dies spiegelt sich auch in der Adsorption Γ_2 bei den entsprechenden Bindemittelleimen wider. Die Sättigungsadsorption

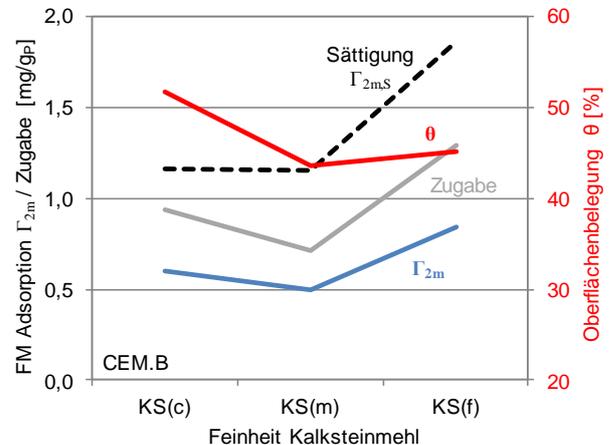


Bild 106: Fließmitteladsorption, Sättigung und Oberflächenbelegung - Einfluss der Korngrößenverteilung

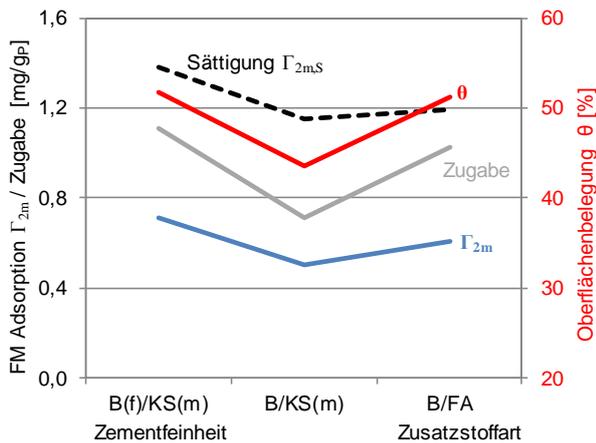


Bild 107: Fließmitteladsorption, Sättigung und Oberflächenbelegung - Einfluss der Zementfeinheit und der Art des Zusatzstoffs

hingegen ist im Falle des KS(c) und des KS(m) in etwa gleich, während der Bindemittelleim mit dem sehr feinen Kalksteinmehl KS(f) eine deutlich höhere Sättigung aufweist. Infolgedessen hat der Leim mit dem sehr feinen Kalksteinmehl trotz der sehr hohen Adsorption in etwa eine vergleichbare Oberflächenbelegung wie die Variante mit dem mittelfeinen KS(m). Das Bindemittelgemisch mit dem groben Kalksteinmehl weist hingegen eine höhere Oberflächenbelegung auf, Bild 106. Der Fließmittelanpruch und die entsprechende Oberflächenbelegung zur Erreichung einer bestimmten Fließfähigkeit werden demnach auch bei vergleichbarer mineralogischer Zusammensetzung des Bindemittels nicht ausschließlich durch die spezifische Oberfläche von Zement und Zusatzstoff gesteuert. Vielmehr scheint auch die Packungsdichte eine wesentliche Rolle zu spielen, vgl. Bild 113.

FEINHEIT ZEMENT UND ART DES ZUSATZSTOFFS (III/V): Sowohl bei Verwendung des feineren Zements B(f) als auch bei Verwendung der Flugasche FA weisen die Mörtel mit einem Ausbreitfließmaß von 255 mm einen deutlich höheren Fließmittelanpruch auf als der vergleichbare Mörtel B/KS(m). Dies spiegelt sich in einer erhöhten Adsorption Γ_{2m} bei den entsprechenden Bindemittelleimen wider, vgl. Bild 107 und Tabelle 28. Gleichzeitig steigt zwar auch die Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$, im Endergebnis weisen die Bindemittelleime mit dem feineren Zement B(f) bzw. mit der Flugasche FA jedoch eine höhere Oberflächenbelegung θ auf als der Leim mit Zement B und Kalksteinmehl KS(m) ($\theta_{B(f)/KS(m)} > \theta_{B/FA} > \theta_{B/KS(m)}$).

ZUSAMMENSETZUNG ZEMENT (IV): Bei Variation der Zementzusammensetzung stellt bei den untersuchten Zementen mit vergleichbarer Korngrößenverteilung das Na_2O -Äquivalent die maßgebende Einflussgröße im Hinblick auf das Adsorptionsverhalten dar. Mit zunehmendem Na_2O -Äquivalent des

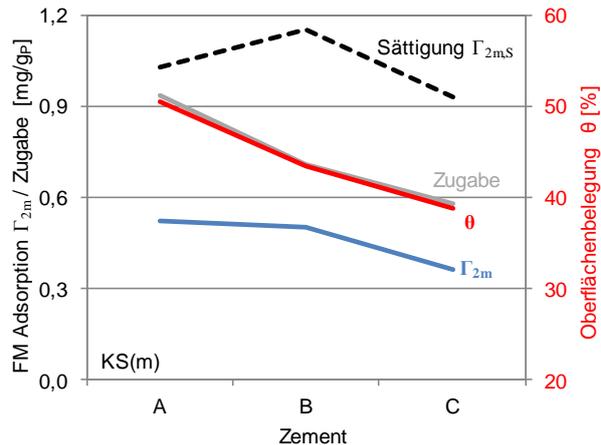


Bild 108: Fließmitteladsorption, Sättigung und Oberflächenbelegung - Einfluss der Zusammensetzung des Zements

Zements ($A > B > C$) steigt bei konstanter Fließfähigkeit sowohl die notwendige Fließmittelzugabemenge als auch die Oberflächenbelegung der Zement- und Zusatzstoffpartikel ($\theta_A > \theta_B > \theta_C$). Ein Zusammenhang zwischen Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,s}$ und Na_2O -Äquivalent ist nicht erkennbar, Bild 108.

7.3.3 Dichte und Konformation der Fließmittelpolymere

Die Dichte des getrockneten Fließmittelpolymers wurde mittels Heliumpyknometrie zu $\rho_2 = 1,26 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Darüber hinaus wurden der hydrodynamische Radius sowie der Gyrationradius der Fließmittelpolymere bei einer Ionenstärke von $I = 100 \text{ mmol/l}$ und $\text{pH} = 12$ zu $r_h = 9,5 \text{ nm}$ und $r_{g,z} = 19,9 \text{ nm}$ bestimmt. Mit einem ρ -Verhältnis von $r_{g,z}/r_h = 2,09$ liegt das verwendete Fließmittelpolymer gut gestreckt und vom Lösungsmittel durchflutet in der Lösung vor, vgl. Abschnitt 3.4.8. Die wässrige Porenlösung stellt somit für das Fließmittelpolymer ein gutes Lösungsmittel dar. Entsprechend Abschnitt 3.4.7 scheint daher ein Flory-Huggins-Parameter von $\chi = 0,37$ für die Berechnungen der sterischen Wechselwirkungen sinnvoll.

7.3.4 Molekulare Struktur der Fließmittelpolymere und Schichtdicke bei vollständiger Oberflächenbelegung

Die Informationen zum chemisch-strukturellen Aufbau des Fließmittels wurden mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) gewonnen. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse wurde bereits in Abschnitt 3.4.5 geführt. Das verwendete Fließmittelpolymer kann mit einer Hauptkettenlänge nN von ca. 17·4 Methacrylat-Einheiten und einer Seitenkettenlänge P von 87 Ethylenoxid-Einheiten als *Stretched Backbone Worm (SBW)* klassifiziert werden. Eine Darstellung der gestreckten Polymerstruktur ist in Bild 41 (S.48) ersichtlich.

Tabelle 28: Massebezogene Fließmitteladsorption, Sättigung und Oberflächenbelegung im Bindemittelleim sowie mittlerer kraft-äquivalenter Partikelabstand

V _w /V _p	Zement Zusatzstoff			II		III	IV		V	
				B	B	B(f)	A	B	C	B
				KS(c)	KS(f)	KS(m)	KS(m)	KS(m)	KS(m)	FA
	Dichte	ρ	[g/cm ³]	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,69
	Spez. Oberfläche	S_m	[m ² /g]	1,32	2,37	1,53	1,23	1,32	1,18	1,19
	FM-Sättigung	$\Gamma_{2m,S}$	[mg/g]	1,19	1,86	1,38	1,03	1,15	0,93	1,19
0,75	FM-Zugabe (Mörtel 255 mm)		[M.% _{CEM}]	-	-	1,08	0,91	0,61	0,49	0,93
1,00				0,50	0,69	0,60	0,50	0,38	0,31	0,50
1,25				-	-	0,42	0,33	0,30	0,22	0,31
I	FM adsorbiert	Γ_{2m}	[mg/g _p]	-	-	1,09	0,79	0,75	0,49	-
1,00				0,59	0,84	0,71	0,52	0,50	0,36	0,61
1,25				-	-	0,58	0,42	0,41	0,29	-
I	Oberflächen- Belegung	θ	[%]	-	-	79	76	65	53	-
1,00				50	45	52	50	43	39	51
1,25				-	-	42	41	36	31	-
I	Mittlerer kraft-äquivalenter Partikelabstand	h_{eq}	[nm]			4,4	3,9	2,2	1,1	-
1,00				0,8	0,6	1,0	0,9	0,5	0,3	0,9
1,25				GL.7.11		0,5	0,4	0,3	0,2	-

Auf Basis der Informationen zum strukturellen Aufbau des Fließmittels kann die rechnerische Schichtdicke bei vollständiger Oberflächenbelegung ($\theta = 1$) zu $\delta_{ac} = 5,2$ nm bestimmt werden, vgl. Abschnitt 3.4.9.

7.3.5 Mittlerer kraft-äquivalenter Abstand der Partikeloberflächen bei partieller Oberflächenbelegung

Die Bestimmung des mittleren kraft-äquivalenten Abstands der Partikeloberflächen h_{eq} bei partieller Oberflächenbelegung mit Fließmittelpolymeren erfolgte in Anlehnung an Kjeldsen et al.¹ durch die Verknüpfung der Polymerschichtdicke δ_{ac} bei vollständiger Oberflächenbelegung $\theta = 1$ mit der Fließgrenze τ_0 der Suspension bei variierender partieller Oberflächenbelegung $\theta < 1$. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich der Partikelabstand - ausgehend von der doppelten Schichtdicke der adsorbierten Polymere $2\delta_{ac}$ bei vollständiger Oberflächenbelegung - mit abnehmender Oberflächenbelegung proportional zu einer Funktion der Fließgrenze τ_0 verringert, Gl.7.2.

$$h_{eq} = 2\delta_{ac} \cdot f(\theta, \tau_0) \quad \theta \leq 1 \quad 7.2$$

Für die Untersuchungen zur Bestimmung des mittleren kraft-äquivalenten Partikelabstands h_{eq} wurden zusätzlich zu den in Abschnitt 6 beschriebenen betontechnologischen Variationen Bindemittelleime und Mörtel mit den Zementen A, B, C, B(f) und dem Kalksteinmehl KS(m) bei variierenden Fließmitteldosierungen und entsprechend variierenden Fließfähigkeiten hergestellt. Dabei wurden die Fließmitteldosierungen derart gewählt, dass die

Fließfähigkeit der Mörtel zwischen 200 und 315 mm im Hägermanntrichter betrug. Zur Berechnung der Oberflächenbelegung wurde die Fließmitteladsorption $\Gamma_{2m,iso}$ mit Hilfe des TOC-Lösungsdifferenzverfahrens, wie in Anhang B.4 beschrieben, an den Zement-Kalksteinmehl-Leimen quantifiziert. Für die Sättigungsadsorption $\Gamma_{2m,S}$ wurden die Werte entsprechend Tabelle 28 herangezogen. Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} wurde an den entsprechenden Mörteln mit konstantem Feststoffgehalt ($V_w/V_p = 1,00$) mit Hilfe von Ausbreitfließversuchen, wie in Abschnitt 8.1.2 beschrieben, charakterisiert.

Die Bestimmung des mittleren kraft-äquivalenten Abstands der Partikeloberflächen h_{eq} aus den rheologischen Eigenschaften und der entsprechenden Adsorptionscharakteristik kann auf Basis der in Abschnitt 3.5 und 5.2 diskutierten Mechanismen erfolgen. Wie in Abschnitt 5.2.3 diskutiert, weist die Fließgrenze τ_0 einer Suspension eine direkte Proportionalität zur *maximalen Anziehung* F_{att} bei Superposition der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* auf.

$$\tau_0 \sim F_{att} \quad 7.3$$

Bei Vernachlässigung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* bestimmt sich die maximale Anziehung wiederum aus der Höhe der *van der Waals Wechselwirkungen*, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet ($h = h_{eq}, F_c = 0$), Gl.7.4.

$$F_{att} = -A_s a^* / (12(h_{eq} + 2\delta_0)^2) \quad 7.4$$

Der Abstand der Partikel im Gleichgewicht h_{eq} wird wesentlich durch die Fließmitteladsorption Γ_{2m} bzw. die Oberflächenbelegung θ gesteuert.

¹ Kjeldsen: Molecular structure and rheology *Cem Con Res* (2006) S.1237

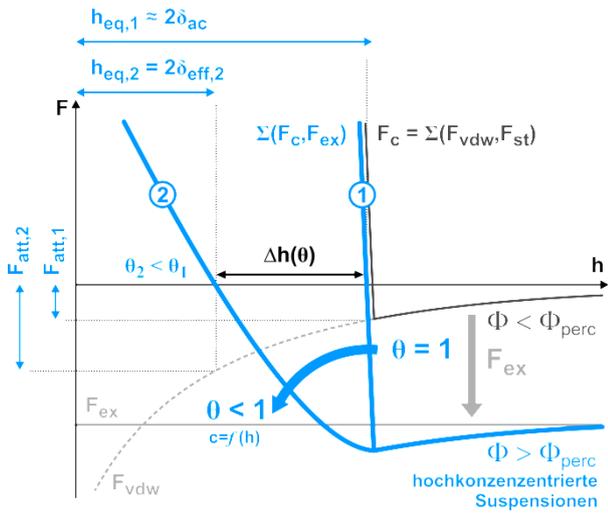


Bild 109: Schematische Darstellung des Kräftegleichgewichts der Oberflächen-Wechselwirkungen in hochkonzentrierten Suspensionen bei vollständiger und partieller Oberflächenbelegung θ sowie des daraus resultierenden mittleren Partikelabstands h_{eq} und der maximalen Anziehung F_{att}

$$h_{eq} \sim \Gamma_{2M}^m \sim \theta^n \quad 7.5$$

Kommt es zur Annäherung zweier Partikeloberflächen, werden die *anziehenden van der Waals Wechselwirkungen* im Falle einer vollständigen Oberflächenbelegung ($\theta = 1$) aufgrund der hohen Polymer-Segmentdichte $c_2(x)$ bereits bei einer sehr geringen Überlappung der adsorbierten Polymerschichten (Beginn der *sterischen Wechselwirkung*) ausgeglichen. Der Abstand der Partikel im Gleichgewicht entspricht somit in etwa der doppelten Schichtdicke, welche aus der molekularen Struktur der Fließmittelpolymeren resultiert $h_{eq} \approx 2\delta_{ac}$, vgl. Bild 109 Kurve 1 und Abschnitt 3.5.4.

Mit abnehmender Oberflächenbelegung $\theta < 1$ kommt es zu einer Verringerung der Polymer-Segmentdichte $c_2(x)$ in den äußeren Bereichen der Polymerschicht ($x \rightarrow \delta_{ac}$) sowie zu einer Verringerung der mittleren Polymerkonzentration \bar{c}_2 auf der Partikeloberfläche (Bereiche mit und ohne Fließmittelpolymeren), vgl. Abschnitt 3.5.4 und Bild 60 B & C (S.65). Für ein Gleichgewicht der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen müssen die Polymerschichten nun tiefer ineinander eindringen ($h_{eq} < 2\delta_{ac}$), vgl. Bild 109 Kurve 2. Verstärkt wird dieser Mechanismus durch äußere Kräfte F_{ex} , welche bei hochkonzentrierten Suspensionen über das Partikelnetzwerk übertragen werden. Die äußeren Kräfte F_{ex} müssen zusätzlich durch die abstoßenden *Oberflächen-Wechselwirkungen* kompensiert werden, was insbesondere bei partieller Oberflächenbelegung eine weitere Verringerung des Partikelabstands h_{eq} nach sich zieht², Bild 109.

² Bei sehr geringen Oberflächenbelegungen ($\theta \ll 1$) kann es darüber hinaus zunehmend zu direkten Partikelkontakten ohne sterische Wechselwirkungen kommen ($h_{eq} = 0$), was bei makroskopischer Betrachtung

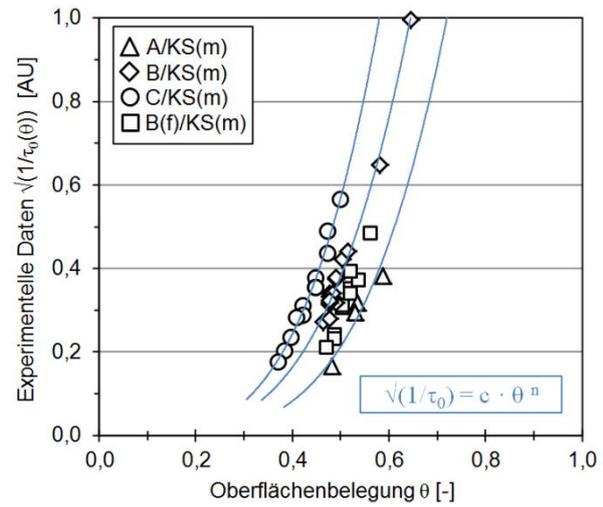


Bild 110: Wurzel der inversen Fließgrenze $\sqrt{(1/\tau_{0D})}$ in Abhängigkeit der Oberflächenbelegung θ

Entsprechend Gl.7.4 steht die maximale Anziehung F_{att} in direkter Proportionalität zum inversen Quadrat des mittleren Partikelabstands h_{eq} zuzüglich der Differenz des Nullpunkts zwischen *sterischen* und *van der Waals Wechselwirkungen* δ_0 , Gl.7.6.

$$F_{att} \sim (h_{eq} + 2\delta_0)^{-2} \quad 7.6$$

Im Sinne der Gleichungen 7.3 und 7.6 stellt die Quadratwurzel der inversen Fließgrenze $\sqrt{(1/\tau_{0D})}$ ein Maß für den mittleren Partikelabstand h_{eq} dar, welcher sich in Abhängigkeit der Oberflächenbelegung θ ausbildet.

$$h_{eq} + 2\delta_0 \sim \sqrt{(1/\tau_{0D})} \quad 7.7$$

Durch Verknüpfung von experimentell bestimmter Fließgrenze $\tau_{0D,exp}$ mit der experimentell bestimmten Oberflächenbelegung θ_{exp} , kann somit der mittlere kraft-äquivalente Abstand der Partikeloberflächen h_{eq} bestimmt werden.

In Bild 110 ist der Zusammenhang zwischen der Quadratwurzel der inversen Fließgrenze $\sqrt{(1/\tau_{0D})}$ und Oberflächenbelegung θ dargestellt. Die Oberflächenbelegung der untersuchten Mörtel und Bindemittelleime liegt zwischen 0,37 und 0,65. Mit zunehmender Oberflächenbelegung steigt erwartungsgemäß auch die Quadratwurzel der inversen Fließgrenze als Maßstab für den mittleren kraft-äquivalenten Abstand der Partikeloberflächen h_{eq} . Qualitativ weisen alle Mörtel einen ähnlichen parabelförmigen funktionalen Zusammenhang zwischen der Oberflächenbelegung θ und der Quadratwurzel der inversen Fließgrenze $\sqrt{(1/\tau_{0D})}$ auf. Die Mörtel befinden sich jedoch in verschiedenen Höhenlagen, was in erster Linie auf die granulometrischen, kolloid-chemischen und chemischen Unterschiede der Zemente zurück-

der Suspension rechnerisch ebenfalls zu einer Verringerung des mittleren Partikelabstands im Gleichgewicht $h_{eq,mean}$ führt, vgl. Abschnitt 3.5.4.

zuführen ist. Um die experimentellen Daten von diesen Einflussgrößen zu bereinigen, wurde eine Normierung durchgeführt. Dazu ist es notwendig, einen funktionalen Zusammenhang $f(\theta)$ der Oberflächenbelegung zu finden, der es erlaubt, die experimentellen Datensätze mit einem Normierungsfaktor f_N in Abhängigkeit des verwendeten Zements in einer Masterkurve zu vereinigen.

$$f(\theta) = f_N \cdot \sqrt{1/\tau_{0D,exp}} + x = c \cdot \theta^n + x \quad 7.8$$

Die Normierungsfunktion weist zwei wesentliche Randbedingungen auf: (a) Sie muss den charakteristischen Verlauf der experimentellen Daten abbilden und (b) zur Beschreibung des mittleren kraft-äquivalenten Abstands der Partikeloberflächen h_{eq} muss die Differenz zwischen $\theta = 1$ und $\theta = 0$ der doppelten aus den strukturellen Parametern des Fließmittels resultierenden Schichtdicke $\delta_{ac} = 5,2$ nm entsprechen, vgl. Abschnitt 3.4.9 und 7.3.4.

$$f(1) - f(0) = 2\delta_{ac} = 2 \cdot 5,2 \text{ nm} \quad 7.9$$

Als typische Fließgrenze für die Mörtel ohne Fließmittelzugabe $\tau_0(\theta = 0)$ wurden 1000 Pa angesetzt, so dass die Funktion zudem einen Ordinatenabschnitt von 0,03 aufweisen muss. Für die untersuchten Mörtel erfüllt die in Gl.7.10 dargestellte Funktion die zuvor genannten Anforderungen. Die entsprechenden Normierungsfaktoren N_δ sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

$$f(\theta) = 10,4 \cdot \theta^{3,6} + 0,03 \quad 7.10$$

Tabelle 29: Normierungsfaktor N_δ in Abhängigkeit des verwendeten Zements

Zement	N_δ
A	4,15
B	2,27
C	1,66
B(f)	2,90

In Bild 111 sind die normierten experimentellen Daten in Abhängigkeit der Oberflächenbelegung dargestellt. Alle Mörtel sind nun in einer einzigen Kurve vereinigt. Die Normierungsfunktion ist in der Lage, die Kurvenverläufe unabhängig von den granulometrischen, kolloid-chemischen und chemischen Randbedingungen der verschiedenen Zemente abzubilden und stellt somit den funktionalen Zusammen-

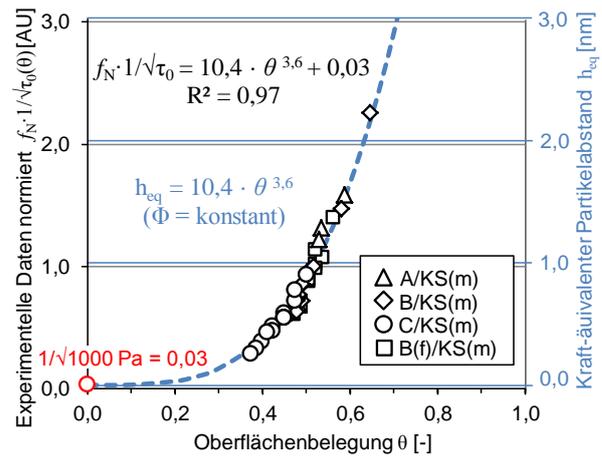


Bild 111: Einfluss der Oberflächenbelegung θ auf den mittleren kraft-äquivalenten Abstand der Partikeloberflächen h_{eq}

hang zwischen der Oberflächenbelegung θ und dem mittleren Partikelabstand h_{eq} dar. Für das in dieser Arbeit verwendete Fließmittel lässt sich der mittlere kraft-äquivalente Abstand der Partikeloberflächen h_{eq} somit entsprechend Gl.7.11 bestimmen.

$$h_{eq} = 10,4 \cdot \theta^{3,6} \quad 7.11$$

Die in dieser Arbeit betrachteten Mörtel für die Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten und der Robustheit von SVB (betontechnologische Variationen entsprechend Abschnitt 6) weisen Oberflächenbelegungen zwischen 0,31 und 0,79 auf, was einem mittleren kraft-äquivalenten Partikelabstand h_{eq} zwischen 0,2 und 4,4 nm entspricht, vgl. Tabelle 28. Bei einem V_w/V_p -Verhältnis von 1,00 entsprechen die kraft-äquivalenten Partikelabstände (0,3 - 1,0 nm) in etwa der Dicke zweier vollständig komprimierter Polymerschichten. Bei geringeren Feststoffgehalten ($V_w/V_p = 1,25$) mit entsprechend geringerem Fließmittelanspruch liegt der mittlere kraft-äquivalente Partikelabstand sogar unterhalb der Dicke der entsprechenden komprimierten Polymerschichten. Dies ist ein Indiz dafür, dass ein Großteil der direkten Partikelkontakte in Bereichen ohne Polymerbedeckung erfolgt ($h_{eq} = 0$). Bei niedriger Fließmitteladsorption spiegelt der mittlere kraft-äquivalente Partikelabstand somit zunehmend die statistische Verteilung von Partikelkontakten in Bereichen mit Polymeren ($h_{eq} > 0$) und der daraus resultierenden sterischen Abstoßung und Partikelkontakten in Bereichen ohne Polymeradsorption ($h_{eq} = 0$) wider.

7.5 Charakterisierung der Kontakt-Wechselwirkungen

7.5.1 Experimentell bestimmte Kenngrößen

Zur Charakterisierung der *Kontakt-Wechselwirkungen* wurden das chemisch gebundene Wasser w_{hyd} 15 min nach Wasserzugabe sowie die maximale Packungsdichte Φ_m bestimmt.

7.5.2 Gebundenes Wasser infolge der frühen Hydrationsreaktion

Unmittelbar nach der Wasserzugabe kommt es in der Initialperiode zu einer zeitlich begrenzten (ca. 15...30 min) aber dennoch signifikanten Anfangsreaktion im Zement-Zusatzstoff-Leim. Dabei wird Wasser in die ersten Hydrationsprodukte eingebaut und steht somit aus rheologischer Sicht nicht mehr zur Verfügung. Zur Bestimmung der *Kontakt-Wechselwirkungen* in zementbasierten Suspensionen muss der Anteil dieses chemisch gebundenen Wassers w_{hyd} daher dem Feststoffanteil Φ zugerechnet werden.

$$\Phi = \Phi_{dry} + \Phi_{hyd}(w_{hyd}) \quad 7.12$$

Das chemisch gebundene Wasser w_{hyd} im Bindemittelleim ($V_w/V_p = 1,00$) wurde 15 min nach Wasserzugabe entsprechend Anhang B.5 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 und Bild 112 dargestellt. Der Anteil des chemisch gebundenen Wassers w_{hyd} beträgt im Falle des Bindemittelgemisches B/KS(m) 26,2 ml/g_{CEM}, was im Bindemittelleim ($V_w/V_p = 1,00$) mit einem Zementgehalt von 785 kg/m³ einem Feststoffanteil von $\Phi_{hyd} = 2,0$ Vol.% entspricht. Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss des Feststoffgehalts wurden nicht durchgeführt. Für die Charakterisierung der *Kontakt-Wechselwirkungen* bei variierendem Feststoff-

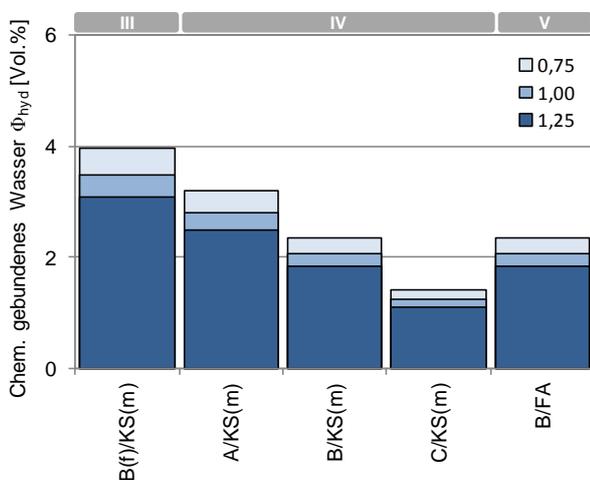


Bild 112: Volumenanteil des chemisch gebundenen Wassers Φ_{hyd} im Bindemittelleim, Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses, der Feinheit des Zements, der Zusammensetzung des Zements und der Zusatzstoffart

gehalt wurde angenommen, dass mit zunehmendem Zementanteil auch der Anteil des chemisch gebundenen Wassers entsprechend steigt. Zudem wurde bei den Untersuchungen davon ausgegangen, dass die Feinheit des weitestgehend inerten Kalksteinmehls vernachlässigbar ist. Der Gehalt des chemisch gebundenen Wassers wurde daher bei Variation der Feinheit des Kalksteinmehls (KS(f), (m), (c)) als konstant unterstellt. Im Hinblick auf die Feinheit des Zements sowie die Zement- und Zusatzstoffart lassen sich aus den betontechnologischen Variationen folgende Kernaussagen ableiten:

FEINHEIT ZEMENT (III): Bei Verwendung des feineren Zements B(f) anstelle des Zements B steigt infolge der größeren Reaktivität der Anteil des chemisch gebundenen Wassers signifikant (um ca. 70 %) an, Bild 112.

ZUSAMMENSETZUNG ZEMENT (IV): Bei den Zement-Kalksteinmehl-Leimen verringert sich mit abnehmendem Alkaligehalt ($A > B > C$) der Zemente der Anteil des chemisch gebundenen Wassers ($w_{hyd,A} > w_{hyd,B} > w_{hyd,C}$), Bild 112. Dies erklärt u.a. den zuvor konstatierten abnehmenden Fließmittelbedarf bei abnehmendem Alkaligehalt des Zements.

ART DES ZUSATZSTOFFS (V): Bei Verwendung von Flugasche statt Kalksteinmehl ist kein signifikanter Einfluss auf den Anteil des chemisch gebundenen Wassers infolge der frühen Hydrationsreaktion feststellbar.

7.5.3 Maximale Packungsdichte

Die maximale Packungsdichte Φ_m der Bindemittelgemische wurde mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren entsprechend Abschnitt 3.6.7 charakterisiert. Dazu wurden Suspensionen der zu untersuchenden Bindemittelgemische mit Wasser hergestellt und 15 min nach Wasserzuga-

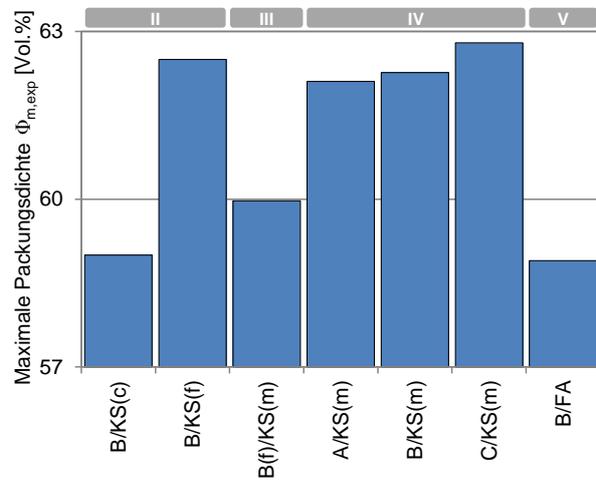


Bild 113: Experimentell bestimmte maximale Packungsdichte $\Phi_{m,exp}$ der Bindemittelgemische, Einfluss der Feinheit von Zusatzstoff und Zement, der Zusammensetzung des Zements und der Zusatzstoffart

Tabelle 30: Chemisch gebundenes Wasser Δw_{hyd} 15 min nach Wasserzugabe im Bindemittelleim und Maximale Packungsdichte $\Phi_{m,exp}$ der Bindemittelgemische

			II		III	IV		V	
Zement			B	B	B(f)	A	B	C	B
Zusatzstoff			KS(c)	KS(f)	KS(m)	KS(m)	KS(m)	KS(m)	FA
	w_{hyd}	[ml/g _{CEM}]	▼	▼	44,2	35,6	26,2	15,8	26,3
Chemisch gebundenes Wasser	$\Phi_{hyd}(0,75)^\blacklozenge$	[Vol.%]	▼	▼	3,9	3,2	2,3	1,4	2,3
	$\Phi_{hyd}(1,00)^\blacklozenge$	[Vol.%]	▼	▼	3,4	2,8	2,0	1,2	2,0
	$\Phi_{hyd}(1,25)^\blacklozenge$	[Vol.%]	▼	▼	3,0	2,5	1,8	1,1	1,8
Feinheit der KGV									
Oberflächenmittlerer Partikelradius	a_{50}	[μ m]	0,72	0,53	0,68	0,71	0,72	0,72	0,82
Maximale Packungsdichte	$\Phi_{m,exp}$	[%]	59,0	62,5	60,0	62,1	62,3	62,8	58,9

▼ entsprechend B/KS(m), ◆ bezogen auf den Bindemittelleim mit 698, 785 bzw. 897 kg/m³ Zement

be in Anlehnung an Flatt¹ und Kjeldsen² mittels Filterdruckversuch bei sehr hohen Drücken von 2 bis 40 MPa verdichtet, vgl. Bild 65 (S.70). Anschließend wurde der Hohlraumgehalt der verdichteten Proben durch Trocknung bestimmt. Da die Packungsdichte an einer Wasser-Bindemittel-Suspension bestimmt wird, ist der Anteil des chemisch gebundenen Wassers bzw. des Feststoffanteils der frühen Hydratationsprodukte Φ_{hyd} bereits im Ergebnis beinhaltet. Die experimentell bestimmten maximalen Packungsdichten der Bindemittelgemische $\Phi_{m,exp}$ sind in Tabelle 30 und Bild 113 dargestellt. Die maximalen Packungsdichten der untersuchten Zement-Kalksteinmehl- bzw. Zement-Flugasche-Gemische bewegen sich in einem Bereich zwischen 58,9 und 62,8 Vol.%. Darüber hinaus wurden die maximalen Packungsdichten der entsprechenden Bindemittel-Sand-Gemische experimentell bestimmt, welche im Bereich zwischen 77,2 und 79,6 Vol.% liegen (hier nicht dargestellt). Aus den betontechnologischen Variationen lassen sich die folgenden Kernaussagen ableiten:

FEINHEIT ZUSATZSTOFF (II): Mit zunehmender Feinheit des Kalksteinmehls nimmt die maximale Packungsdichte der Bindemittelgemische mit einem Zement/Kalksteinmehl-Volumenverhältnis von 50/50 zu ($\Phi_{m,(c)} < \Phi_{m,(m)} < \Phi_{m,(f)}$) zu. Dies kann vor allem auf eine Erhöhung des Abstands der Korngrößenverteilungen von Zement und Kalksteinmehl ($a_{50,CEM} - a_{50,KS}$) und die daraus resultierende Verbreiterung der „Gesamt“-Korngrößenverteilung des Zement / Kalksteinmehl - Gemisches zurückgeführt werden, vgl. Bild 101. Mit einer Zunahme der maximalen Packungsdichte von 3,3 % ist dieser Effekt besonders beim Vergleich der Bindemittelgemische B/KS(c) und B/KS(m) ausgeprägt. Beim Austausch des mittelfeinen KS(m) mit dem sehr feinen KS(f) hingegen ist eine vergleichsweise geringe Erhöhung

der maximalen Packungsdichte um 0,2 Vol.% zu verzeichnen.

FEINHEIT ZEMENT (III): Durch die Verwendung des feinen Zements B(f) kommt es zu einer Verringerung des Abstands der Korngrößenverteilung von Zement und Kalksteinmehl ($a_{50,CEM} - a_{50,KS}$) und infolgedessen zu einer deutlichen Reduzierung der maximalen Packungsdichte um 2,3 Vol.% im Vergleich zum Gemisch B/KS(m), Bild 113, Tabelle 30.

ZUSAMMENSETZUNG ZEMENT (IV): Mit zunehmendem a_{50} der Zemente ($A < B < C$, Bild 101) nehmen die Breite der Korngrößenverteilung der Zement-Kalksteinmehl-Gemische und somit auch die maximale Packungsdichte Φ_m leicht zu. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Korngrößenverteilungen der drei Zemente ist die maximale Packungsdichte der entsprechenden Bindemittelgemische jedoch vergleichbar ($\Phi_m = 62,4 \pm 0,4$), Bild 113, Tabelle 30.

ART DES ZUSATZSTOFFS (V): Bei Verwendung der Flugasche verringert sich der Abstand der Korngrößenverteilung von Zement und Zusatzstoff ($a_{50,CEM} - a_{50,KS/FA}$) deutlich im Vergleich zum Kalksteinmehl-Gemisch. Infolgedessen verringert sich auch die maximale Packungsdichte um 3,4 Vol.%, Bild 113, Tabelle 30.

7.6 Charakterisierung der Wechselwirkungen infolge der Nukleation früher Hydratphasen auf den Partikeloberflächen

Neben den stationären rheologischen Eigenschaften sollen auch die instationären thixotropen Eigenschaften im Hinblick auf die Robustheit und das Sedimentationsverhalten der SVB Berücksichtigung finden. Daher wurden zusätzlich zu den *physikalisch-kolloidalen Wechselwirkungen* auch *chemische Wechselwirkungen* während der Induktionsperiode (bzw. dormanten Periode) der Hydratationsreaktion mithilfe

¹ Flatt: Yield Stress Model for Suspensions *J. Am. Cer. Soc.* (2006) S.1252

² Kjeldsen: Consolidation of cement-based systems (2007) S.24

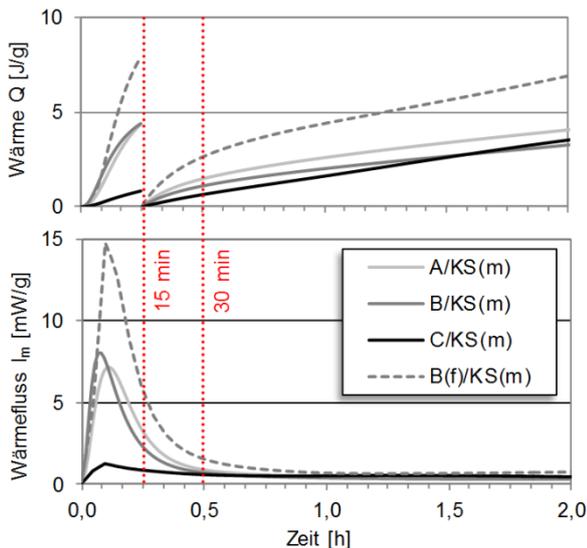


Bild 114: Wärmefluss I_m der Zement-Kalksteinmehl-Leime, Einfluss von Feinheit und Zusammensetzung des Zements

der zeitlichen Entwicklung des Wärmeflusses I_m charakterisiert, Bild 114 und Bild 115.

Ziel ist es, den in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Mechanismus der *Verbrückung* von Partikeln infolge der *Nukleation früher Hydratphasen* auf den Oberflächen zu erfassen. Während der *Initialperiode* der Hydratationsreaktion gehen - unmittelbar nach der Wasserzugabe - zunächst Teile der Alkalisulfate, des Abbindereglers, des Freikalks sowie geringe Mengen des C_3A in Lösung. Gleichzeitig beginnt die Nukleation von frühen Hydratphasen (AFt, frühes C-S-H)^{3,4,5,6,7}, sowohl auf den Oberflächen der Zement- und Zusatzstoffpartikel als auch in der Porenlösung. Diese nur wenige Minuten andauernde *Initialperiode* (< 15...30 min) ist durch einen sehr hohen Wärmefluss gekennzeichnet, welcher im Wesentlichen durch die Lösungsprozesse bestimmt wird⁸. Beim Vergleich der verschiedenen Bindemittelvarianten zeigen sich deutliche Unterschiede, wobei die Feinheit der Partikel und der Alkaligehalt des Zements⁹ die wesentlichen Einflussgrößen darstellen. So steigt der lösungsbedingte frühe Wärmefluss deutlich mit zunehmendem Alkaliäquivalent des Zements ($I_{m,A} \approx I_{m,B} > I_{m,C}$), mit zunehmender Feinheit des Zements ($I_{m,B(f)} > I_{m,B}$) sowie bei Verwendung des sehr feinen Kalksteinmehls ($I_{m,(f)} > I_{m,(m)}$), Bild 114 und Bild 115.

Mit fortschreitender Hydratationsreaktion werden die Partikeloberflächen zunehmend durch eine dünne Hydratschicht bedeckt¹⁰. Infolge der Hydratschicht und der zunehmenden Ionenkonzentration

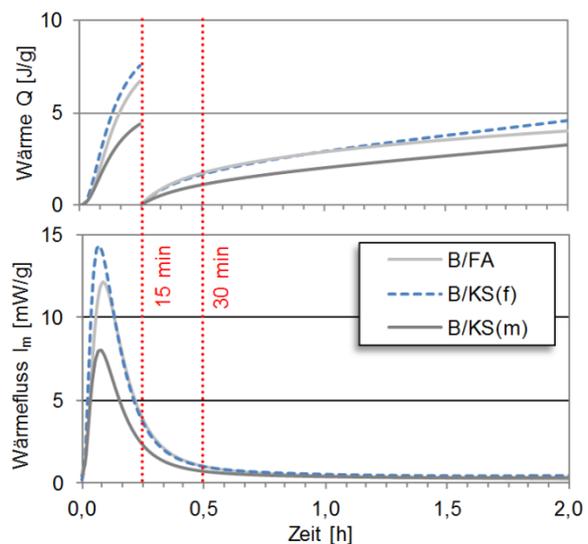


Bild 115: Wärmefluss I_m , Einfluss der Feinheit und der Art des Zusatzstoffs

in der Porenlösung verlangsamen sich die Lösungsprozesse in der nun folgenden *Induktionsperiode* deutlich. Dies geht mit einer signifikanten Verringerung des Wärmeflusses einher, welcher nun hauptsächlich aus der Bildung der frühen Hydratationsprodukte resultiert und bis zum Ende der Induktionsperiode nahezu konstant bleibt¹¹. Dementsprechend nähert sich der Wärmefluss I_m der untersuchten Bindemittelleime nach einer Hydratationsdauer von über 30 min einem unteren Grenzwert zwischen 0,3 und 0,7 mW/g an, Bild 114 und Bild 115.

Der Wärmefluss während der Induktionsperiode wurde herangezogen, um die Nukleationsgeschwindigkeit während der Verarbeitungszeit des Bindemittels bzw. SVB zu charakterisieren. Zum besseren Vergleich der verschiedenen betontechnologischen Variationen ist im oberen Bereich von Bild 114 und Bild 115 zusätzlich die Gesamtwärmemenge Q ab der 15. Minute dargestellt. Es zeigt sich, dass die Wärmeentwicklung der Bindemittelleime unabhängig von der Zementzusammensetzung, der Feinheit des Kalksteinmehls oder der Art des Zusatzstoffs in einer vergleichbaren Größenordnung liegt. Bei Verwendung des feinen Zements B(f) ist hingegen eine erhöhte Wärmeentwicklung vorhanden. Während der *Induktionsperiode* scheint die *Nukleationsgeschwindigkeit* demnach wesentlich nur durch die Feinheit des Zements beeinflusst zu werden. Bei den anderen untersuchten betontechnologischen Variationen kann indes von einer vergleichbaren *Nukleationsgeschwindigkeit* während der *Induktionsperiode* ausgegangen werden.

³ Kumar: Modelling Early age hydration *Cem Con Res* (2012)

⁴ Taylor: Cement Chemistry (1997) S.152, 154f., 193

⁵ Hesse: Reaktionsverlauf der frühen Hydratation (2009) S.15

⁶ Gutberlet: Hydratation der Calciumsilikate (2012)

⁷ Bellmann: Formation of an intermediate phase (2012)

⁸ Kumar: Early age hydration *Cem Con Res* (2012) S.908 & Fig.8,11

⁹ z.B. Grzeszczyk: Hydrative Reactivity of Cement *Cem Con Res* (1990)

¹⁰ vgl. Bellmann: Formation of an intermediate phase (2012)

¹¹ vgl. Dittrich: Hydratation in der ersten 7 Tagen (2012) Abb.3

8 Rheologie – Experimentelle Untersuchungen am Mörtel

8.1 Ziele und Untersuchungsmethoden

8.1.1 Ziele

Mit den experimentellen Untersuchungen am Mörtel der Selbstverdichtenden Betone wurden im Wesentlichen zwei Ziele verfolgt.

I) Das Hauptziel der Arbeiten war die Quantifizierung des Einflusses der betontechnologischen Variationen (Serien I - V) auf die für das Sedimentationsverhalten relevanten **rheologischen Eigenschaften** der Mörtel, vgl. Abschnitt 4.5. Zu diesem Zweck wurden (a) die **dynamische Fließgrenze** τ_{0D} , (b) die **thixotropen Eigenschaften** (charakterisiert durch die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$) sowie (c) die **Robustheit** dieser Eigenschaften bei einer Überdosierung des Wassers erfasst.

II) Um die maßgebenden rheologischen Kenngrößen der Mörtel zu identifizieren und mit dem makroskopischen Phänomen der Sedimentation der groben Gesteinskörnung im Beton verknüpfen zu können, wurde zudem experimentell ein **Stabilitätskriterium** $\tau_{0,c}$ für hochkonzentrierte zementbasierte Suspensionen entsprechend Abschnitt 4.4 bestimmt. Dazu wurde zusätzlich zu den oben genannten Untersuchungen das **Sedimentationsverhalten** eines kugelförmigen Partikels im Mörtel bei variierenden Fließgrenzen analysiert.

Eine Übersicht der durchgeführten experimentellen Untersuchungen ist in Bild 116 dargestellt.

8.1.2 Fließversuche und Rotationsrheometrie zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der **dynamischen Fließgrenze** der Mörtel erfolgte mithilfe von Ausbreit-



Bild 117: Rheometer mit Kugelgeometrie zur Bestimmung von statischer Fließgrenze und Thixotropie (Fa. Schleibinger)

fließversuchen im Hägermanntrichter. Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} wurde entsprechend Roussel¹ aus den Ausbreitfließmaßen $d_s = 2r_s$ mit $\tau_{0D} = 225\rho g V^2 / (128\pi^2 r_s^5) - \lambda_s r_s^2 / V$ berechnet. Darin stellen V das Volumen des Hägermanntrichters, ρ die Dichte des Mörtels, g die Erdbeschleunigung und $\lambda_s = 0,005$ einen Faktor zur Berücksichtigung von Oberflächenspannung und Kontaktwinkel dar.

Die **thixotropen Eigenschaften** der untersuchten Mörtel wurden durch die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$ charakterisiert. Die Bestimmung der statischen Fließgrenzen erfolgte im Zeitraum zwischen 10 und 13 min nach der Wasserzugabe mit einem Rotationsrheometer. Dabei wurde eine Kugelgeometrie mit einem Radius von 10 mm entsprechend Bild 117 verwendet.

Die Kugelgeometrie wurde gewählt, um die Sedimentation der groben Gesteinskörnung in fließfä-

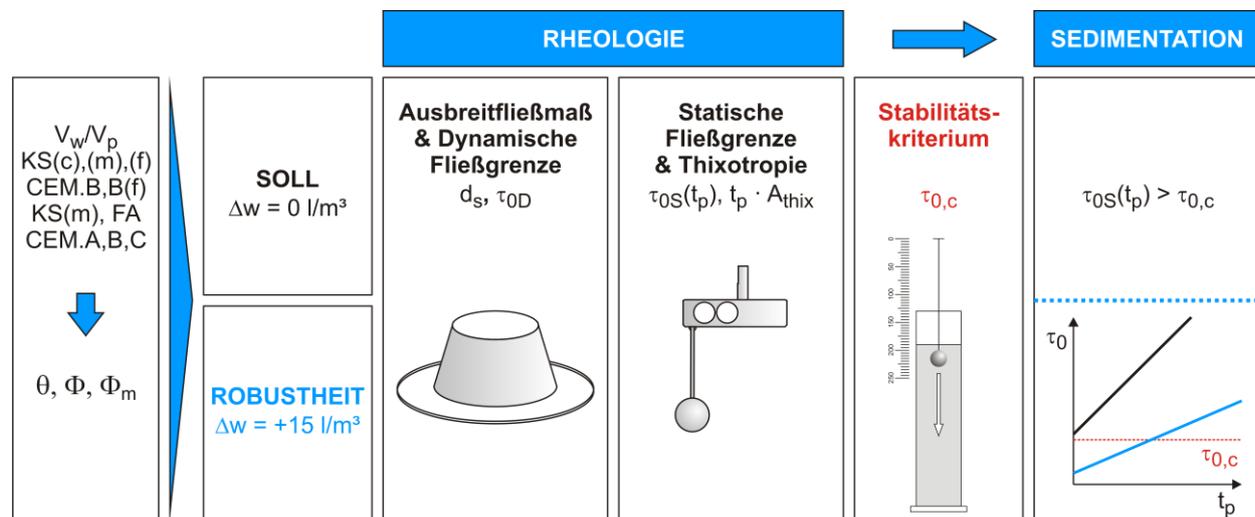


Bild 116: Kenngrößen und Methoden zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der Mörtelsuspension

¹ Roussel: Mini-cone test and yield stress. *Cem Con Res* (2005) G1.19

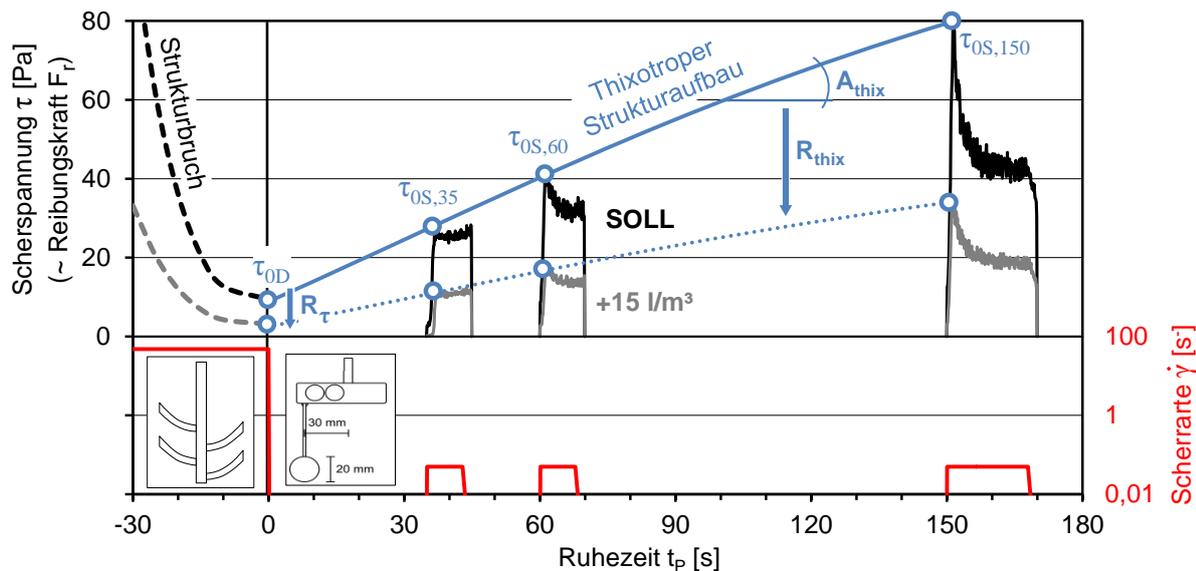


Bild 118: Versuchsablauf zur Charakterisierung des thixotropen Strukturaufbaus A_{thix} und der Robustheit R durch Bestimmung der statischen Fließgrenze τ_{0s} in Abhängigkeit der Ruhezeit t_p bei Soll-Wassergehalt und Überdosierung (+15 l/m³)

higen Betonen zu simulieren. Durch die Verwendung einer Kugel ist es möglich, alle relevanten geometrischen Randbedingungen während der Sedimentation mit der rheologischen Messung zu erfassen.

In Bild 118 ist ein typischer Scherspannungsverlauf des Versuchs zur Charakterisierung der thixotropen Eigenschaften dargestellt. Vor Versuchsbeginn wird der Mörtel mit einem Mischwerkzeug für 30 s einer hohen Scherbelastung unterworfen. Dadurch wird die Fließgrenze auf ein Minimum reduziert. Ziel des Versuchs ist es, den nun folgenden thixotropen Strukturaufbau in Abhängigkeit der Dauer der Ruhephase t_p zu bestimmen. Dazu wird in regelmäßigen Abständen ($t_p = 35, 60, 150$ s) die Widerstandskraft F_{max} bestimmt, die benötigt wird, um die Kugel durch die Mörtelsuspension zu bewegen. Die Messung erfolgt bei einer sehr geringen Geschwindigkeit von $v = 0,5$ mm/s ($\dot{\gamma}$ ca. $0,025$ s⁻¹), so dass die gemessene Widerstandskraft F_{max} hauptsächlich aus dem statischen Reibungsanteil infolge der Fließgrenze der Mörtelsuspension resultiert². Unter Vernachlässigung des viskosen Reibungsanteils der Scherkraft kann so eine obere Grenze der statischen Fließgrenze τ_{0s} unter Verwendung von $\tau_{0s} = F_{max} / (3\pi d^2)$ berechnet werden, vgl. Gl.4.10. Die Ableitung der dynamischen und der statischen Fließgrenzen $\tau_{0D}(0s)$, $\tau_{0s}(35, 60, 150$ s) über die Dauer der Ruheperiode $d\tau_0(t_p)/dt_p$ stellt schließlich ein Maß für die Thixotropie A_{thix} dar, Bild 118. Zur statistischen Absicherung der Messwerte wurde jede Mischung 3 bis 10 mal hergestellt und rheologisch charakterisiert.

Zur Bestimmung der **Robustheit** wurden alle rheologischen Experimente sowohl bei Soll-Wassergehalt als auch bei einer Überdosierung des Wassers Δw um +15 l/m³ durchgeführt. Die Robustheit beschreibt dabei den Einfluss der Wasserüberdosierung auf die Fließgrenze $R_r = \tau_{0(\Delta w)} / \tau_0$ und die Thixotropie $R_{thix} = A_{thix(\Delta w)} / A_{thix}$ der Mörtel, Bild 118. Da Fließgrenze und Thixotropie wiederum maßgebend für die Sedimentation sind, können daraus auch Rückschlüsse auf die Robustheit der Betone hinsichtlich der Sedimentationsbeständigkeit gezogen werden.

8.1.3 Kugeleindringversuch zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens am Mörtel

Im Hinblick auf die Sedimentation bei Wasserüberdosierung muss neben der relativen Verringerung der rheologischen Kenngrößen zwischen Soll-Wassergehalt und Wasserüberdosierung gleichzeitig der absolute Betrag der Fließgrenze berücksichtigt werden. Die Fließgrenze darf auch bei Wasserüberdosierung einen Stabilitätsgrenzwert nicht unterschreiten $\tau_{0(\Delta w)} \geq \tau_{0,c}$, um die Sedimentation der Grobkornpartikel zu verhindern, vgl. Abschnitt 4.4.

Zur Analyse des Sedimentationsverhaltens auf der Mörtelenebene wurde der Kugeleindringversuch durchgeführt, Bild 119. Die Idee des Kugeleindringversuchs liegt in der Bewertung des Eindringverhaltens von Kugeln mit definiertem Durchmesser und definierter Dichte in den Mörtel³. Entgegen rheologischen Messverfahren, wie bspw. einem Kugelfallviskosimeter, dient dieser Test nicht dazu, die Fließgrenze oder die Viskosität des Betons zu bestimmen. Es soll vielmehr das Sedimentationsverhalten der

² Der untergeordnete Einfluss des viskosen Reibungsanteils im betrachteten Geschwindigkeitsbereich konnte in Vorversuchen experimentell nachgewiesen werden. So war der Betrag der maximalen Kraft F_{max} im Bereich zwischen $v = 0,5$ und $2,5$ mm/s nur geringfügig von der Geschwindigkeit der Kugel abhängig.

³ Lowke: Schnelltest Sedimentationsneigung SVB *Beton* (2006)

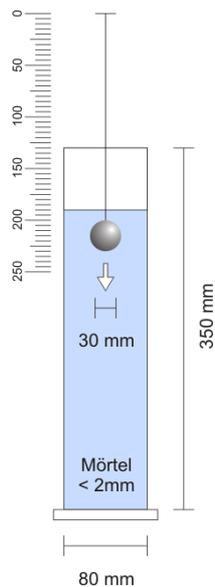


Bild 119: Kugleindringversuch

groben Gesteinskörnung simuliert werden. Aus diesem Grund gleicht die Kugel in Dichte und Dimension der groben Gesteinskörnung. So entsprechen die Kraft- und Geschwindigkeitsverhältnisse dem realen Vorgang der Sedimentation der groben Gesteinskörnung in der Mörtelmatrix. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurde eine Kugel mit einer Dichte von $2,75 \text{ g/cm}^3$ und einem Durchmesser von 30 mm verwendet.

Der Kugleindringversuch wurde 10 min nach Wasserzugabe durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wird dazu zunächst der Mörtel für 30 s aufgemischt und in einen Zylinder mit einem Durchmesser von 80 mm eingefüllt. Anschließend wird ein definierter Strukturbruch in der Mörtelprobe erzeugt. Der Strukturbruch erfolgt mit Hilfe einer Lochscheibe ($d = 65 \text{ mm}$) mit 19 Rundlöchern ($d = 8 \text{ mm}$) und einem konzentrisch angeordnetem Griff, indem diese parallel auf die Mörteloberfläche aufgesetzt und innerhalb von 5 s zweimal vollständig in den Mörtel eingedrückt und wieder herausgezogen wird. Unmittelbar danach wird die Kugel von oben vollständig in den Mörtel eingeführt und arretiert. Nach einer Ruhephase von $t_p = 15 \text{ s}$ wird die Arretierung der Kugel gelöst, so dass diese frei in den Mörtel eindringen kann. Beim Einsinkvorgang wird die Sedimentations-tiefe e_{15} in Abhängigkeit der Zeit für 120 s aufgezeichnet. Aus den ermittelten Messwerten kann schließlich die Sedimentationsneigung bestimmt werden.

8.2 Experimentelle Bestimmung eines Stabilitätskriteriums

Um die rheologischen Kennwerte der untersuchten Mörtel in einen direkten Kontext zum Sedimentationsverhalten entsprechender Selbstverdichtender Betone zu stellen, wurde zunächst ein Stabilitätskri-

terium $\tau_{0,c}$ bestimmt. Zu diesem Zweck wurden das Sedimentationsverhalten und die rheologischen Eigenschaften der Basismörtel entsprechend Tabelle 24 (S.100) gezielt durch die Veränderung des Wasser- und/oder Fließmittelgehalts variiert und charakterisiert. Das Sedimentationsverhalten wurde mit Hilfe des Kugleindringversuchs bestimmt, während die dynamische Fließgrenze τ_{0D} auf Basis von Ausbreitfließversuchen ermittelt wurde. Da der Kugleindringversuch versuchsbedingt das Sedimentationsverhalten nach einer Ruhezeit von $t_p = 15 \text{ s}$ bestimmt, wurden zusätzlich die thixotropen Eigenschaften A_{thix} mittels Rotationsrheometrie erfasst.

In Bild 120 links oben ist die Sedimentationstiefe e_{15} in Abhängigkeit der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} für den Mörtel B/KS(m) bei Wasser/Mehlkorn-Verhältnissen V_w/V_p von 0,75; 1,00 und 1,25 dargestellt. Die nicht-modifizierten Basismörtel (Soll-Wassergehalt und Soll-Fließmittelgehalt entsprechend Tabelle 25) mit einem Ausbreitfließmaß von $255 \pm 5 \text{ mm}$ ($\tau_{0D} = 9,3 \pm 1,3 \text{ Pa}$) können unabhängig vom V_w/V_p -Verhältnis als sedimentationsbeständig eingestuft werden. Auch bei geringeren Fließgrenzen ist zunächst keine Sedimentation zu verzeichnen. Bei Unterschreiten einer kritischen Fließgrenze kommt es dann jedoch plötzlich zu einer signifikanten Sedimentation ($e > 100 \text{ mm}$). Die Abgrenzung zwischen stabilen und nicht-stabilen Mörteln ist dabei scharf ausgeprägt. Dieses Verhalten ist insbesondere im Hinblick auf die baupraktische Anwendung von Interesse. Liegt die designierte Fließgrenze eines bei Soll-Zusammensetzung stabilen Betons nahe der kritischen Fließgrenze können demnach bereits vergleichsweise geringe rheologische Änderungen zur Sedimentation der groben Gesteinskörnung im Beton führen.

Zur Quantifizierung der kritischen Fließgrenze $\tau_{0,c}$ muss der thixotrope Strukturaufbau A_{thix} während der Ruhephase von 15 s berücksichtigt werden. Aus Bild 120 links unten wird deutlich, dass dieser sowohl vom Feststoffgehalt der Basismörtel (V_w/V_p) als auch vom Wasser- und Fließmittelgehalt der Mörtelvariation und somit von der dynamischen Fließgrenze abhängig ist. Auf die zugrunde liegenden Mechanismen soll an dieser Stelle jedoch noch nicht eingegangen werden, da diese detailliert in Abschnitt 9 erörtert werden.

Verknüpft man nun dynamische Fließgrenze und Thixotropie $\tau_{0S,15} = \tau_{0D} + t_p \cdot A_{thix}$ mit dem Sedimentationsverhalten e_{15} , wie in Bild 120 rechts dargestellt, so lässt sich schließlich ein Stabilitätsgrenzwert $\tau_{0,c}$ ($d = 30 \text{ mm}$) für die untersuchten Mörtel ableiten. Dieser liegt in Abhängigkeit der Dichte der Mörtel ($V_w/V_p = 0,75 \dots 1,25$) zwischen 7,5 und 9,0 Pa, Tabelle 31.

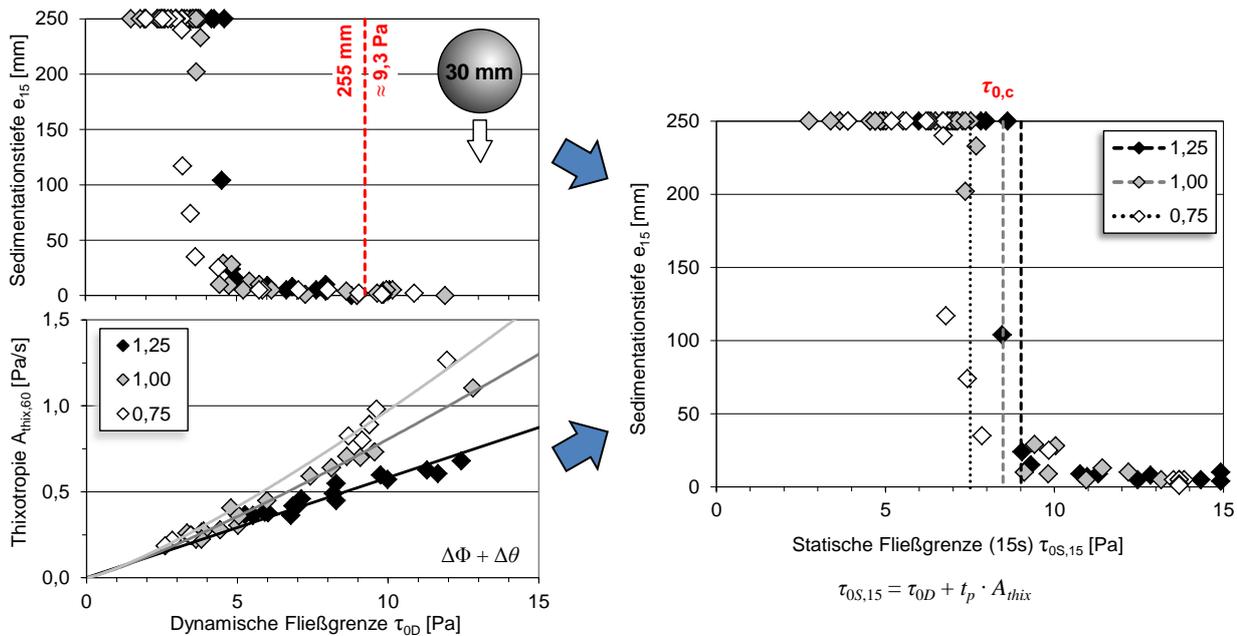


Bild 120: Ableitung eines Stabilitätskriteriums $\tau_{0,c}$, Einfluss der statischen Fließgrenze $\tau_{0S,15}$ auf die Sedimentationstiefe e_{15} , $t_p = 15$ s nach Strukturbruch, Kugel: $d = 30$ mm, $\rho = 2,75$ g/cm³, Mörtel: B/KS(m), $V_w/V_p = 0,75 / 1,00 / 1,25$

Entsprechend Gl.4.13 ergibt sich aus den experimentell bestimmten Stabilitätskriterien $\tau_{0,c,exp}$ und den entsprechenden Dichten der Mörtel ein K-Faktor von ca. 3, was in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen und anderen experimentellen Untersuchungen^{4,5,6} ist, vgl. Tabelle 21. Geht man nun für typische Selbstverdichtende Betone von einem Größtkorn d_{max} zwischen 16 und 20 mm und einer Dichtedifferenz von Grobkorn und Mörtel $\Delta\rho$ zwischen 0,4 und 0,7 g/cm³ aus, so sollte der Mörtel eine kritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$ von ca. 3,5...7,5 Pa nicht unterschreiten ($K = 3$).

Tabelle 31: Stabilitätskriterium $\tau_{0,c}$ des Mörtels (0-2 mm) und K-Faktor

V_w/V_p	$\Delta\rho$	$\tau_{0,c,exp}$ ($d = 30$ mm)	K_{exp}
[-]	[g/cm ³]	[Pa]	[-]
0,75	0,43	7,5	2,8
1,00	0,51	8,5	2,9
1,25	0,58	9,0	3,1

8.3 Rheologie der Mörtel – Betontechnologische Einflüsse auf Thixotropie und Robustheit

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNIS (I)

Das Wasser/Feststoff-Verhältnis des Bindemittels (w/z bzw. V_w/V_p) stellt einen der wichtigsten Parameter zur Steuerung der Festbetoneigenschaften dar - aber auch hinsichtlich der Frischbetoneigenschaften ist dieser Parameter von herausragender

Bedeutung. Bei fließfähigen Betonen erfolgt über das Wasser/Feststoff-Verhältnis eine Beeinflussung des Fließmittelanspruchs. Ziel dieser Versuchsreihe war es, das Wechselspiel zwischen Wasser/Feststoff-Verhältnis und Fließmittelanspruch und deren Auswirkungen auf die Thixotropie, die Robustheit und das Sedimentationsverhalten zu untersuchen. Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} ($t_p = 0$ s) und die Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_{0S} ($t_p > 0$ s) in Abhängigkeit der Ruhezeit nach Strukturbruch t_p ist in Bild 121 links für verschiedene Wasser/Feststoff-Verhältnisse am Beispiel des Mörtels C/KS(m) dargestellt.

◇ Rheologie bei Soll-Wassergehalt

Die gefüllten Symbole in Bild 121 kennzeichnen die Mörtel mit Soll-Wassergehalt. Die Fließfähigkeit wurde bei allen Mörteln mit Soll-Wassergehalt durch eine entsprechende Variation des Fließmittelgehalts konstant gehalten ($d_s = 255 \pm 5$ mm). Unmittelbar nach dem Strukturbruch weisen diese Mörtel dementsprechend unabhängig vom Wasser/Feststoff-Verhältnis (V_w/V_p) eine vergleichbare dynamische Fließgrenze $\tau_{0,D}$ von 8,2...9,6 Pa auf.

Anschließend steigt die statische Fließgrenze τ_{0S} in Abhängigkeit des V_w/V_p -Verhältnisses mit zunehmender Dauer der Ruhephase t_p auf das ca. 10 bis 20fache nach 150 s an. Die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze stellt ein Maß für die Thixotropie der Mörtel ($A_{thix} = (\tau_{0S}(t_p) - \tau_{0D}) / t_p$) dar. Bei den Mörteln mit geringem Wasser/Feststoff-Verhältnis und hohem Fließmittelgehalt ist ein steilerer Anstieg der statischen Fließgrenze und somit ein deutlich ausgeprägteres thixotropes Verhalten zu beobachten. Ein hoher Feststoffan-

⁴ Jossic: Drag and Stability in a Yield Stress Fluid *AICHE J* (2001)

⁵ Ansley: Motion of Spherical Particles *AICHE J* (1967) S.1195

⁶ Bethmont: The role of granular lattice solid fraction (2007) Fig.2

teil Φ im Bindemittelleim scheint sich demnach positiv auf die Thixotropie auszuwirken.

◇ *Robustheit – Rheologie bei Überdosierung des Wassers*

Zur Bestimmung der Robustheit R_r bzw. R_{thix} wurde der Wassergehalt der Mörtel um $+15 \text{ l/m}^3$ erhöht, was einer Wasserüberdosierung von $+10 \text{ l/m}^3$ bezogen auf den Beton entspricht. Eine Wasserüberdosierung dieser Größenordnung, z.B. verursacht durch eine ungenaue Eigenfeuchtebestimmung des Sandes, ist durchaus praxisrelevant und soll den Streubereich bei der Wasserdosierung während der Betonherstellung widerspiegeln. Erwartungsgemäß ist bei allen Mörteln ein deutlicher Abfall sowohl der dynamischen Fließgrenze $\tau_{0D(\Delta w)}$ als auch der statischen Fließgrenze $\tau_{0S(\Delta w)}$ und der Thixotropie $A_{thix(\Delta w)}$ zu verzeichnen, Bild 121 (offene Symbole). Überraschend ist jedoch, dass dieser Abfall umso größer ausfällt, je höher der Feststoffanteil im Bindemittelleim (geringes V_w/V_p) der Ausgangsmischung ist. So sinkt die statische Fließgrenze nach 60 s bei $V_w/V_p = 0,75$ dramatisch um ca. -84% ($\Delta\tau_{0,60} = 86 \text{ Pa}$) während der Abfall bei $V_w/V_p = 1,25$ mit ca. -19% ($\Delta\tau_{0,60} = 9 \text{ Pa}$) deutlich geringer ausfällt. Die Fließgrenze des Mörtels mit niedrigem V_w/V_p und hohem Fließmittelgehalt liegt nun sogar zu jedem Messzeitpunkt unter der Fließgrenze der Mörtel mit höheren V_w/V_p und geringerem Fließmittelgehalt. Auch bei Verwendung der Zemente A, B und B(f) konnten die gleichen qualitativen Zusammenhänge zwischen Feststoffanteil, Thixotropie und Robustheit nachgewiesen werden, vgl. Anhang C.1, Bild 188.

Die Robustheit fließfähiger Betone lässt sich somit über das Wasser-/Feststoffverhältnis gezielt op-

timieren. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich hinsichtlich der Robustheit gegenüber Wassergehaltsschwankungen ein geringer Feststoffanteil Φ (hohes V_w/V_p) mit niedrigem Fließmittelgehalt bzw. geringer Oberflächenbelegung θ positiv auswirkt. Da bei dieser Versuchsserie Feststoffanteil Φ und Oberflächenbelegung θ gleichzeitig variiert wurden, bleibt jedoch offen, inwiefern beide Parameter tatsächlich als ursächlich für die Robustheit anzusehen sind bzw. welcher Parameter die Robustheit maßgebend beeinflusst.

◇ *Sedimentation*

Im Hinblick auf die Sedimentation muss bei Wasserüberdosierung gleichzeitig der absolut verbleibende Betrag der Fließgrenze berücksichtigt werden, da zur Gewährleistung der Mischungsstabilität eine kritische Fließgrenze (Stabilitätskriterium) nicht unterschritten werden darf, $\tau_{0(\Delta w)} \geq \tau_{0,c}$. In Bild 121 rechts ist daher der für die Stabilität relevante Bereich der Fließgrenze des Mörtels C/KS(m) im Detail dargestellt. Bei der gewählten Überdosierung des Wassergehalts von 15 l/m^3 fällt die dynamische Fließgrenze aller Mörtel zunächst unterhalb des Stabilitätskriteriums $\tau_{0,c}$ ab. Für die Sedimentationsbeständigkeit wird daher zusätzlich zur dynamischen Fließgrenze der thixotrope Strukturaufbau bei Wasserüberdosierung maßgebend. Während die Mörtel mit niedrigem Feststoff- und Fließmittelgehalt aufgrund der hohen Thixotropie den kritischen Bereich innerhalb weniger Sekunden verlassen, benötigt der Mörtel mit hohem Feststoff- und Fließmittelgehalt über 20 s um den Stabilitätsgrenzwert $\tau_{0,c}$ zu überschreiten. Innerhalb dieser Zeitspanne kann es, wie in Abschnitt 4.5 gezeigt, bereits zu einer erheblichen Sedimentation

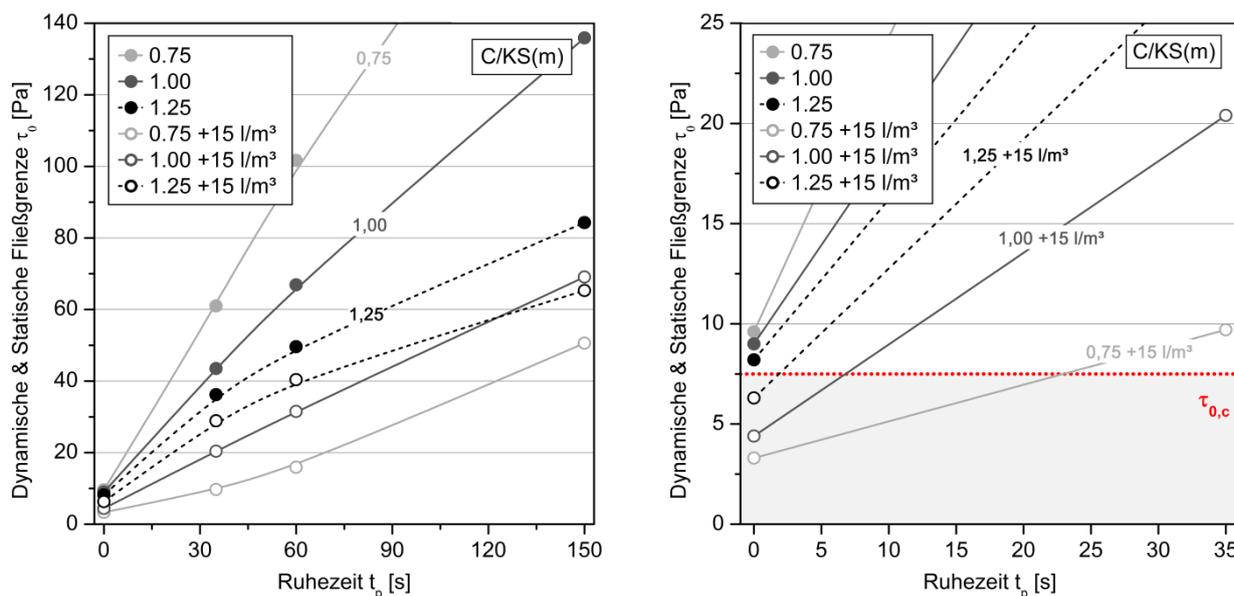


Bild 121: Dynamische und statische Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch $\tau_0(t_p)$ - Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p , Mörtel C/KS(m) bei $V_w/V_p = 0,75; 1,00$ und $1,25$ (links) und Detaildarstellung bis 35 s zur Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit (rechts)

des Grobkorns im SVB kommen, vgl. Bild 83 (S.84). Der Mörtel bei einem V_w/V_p -Verhältnis von 0,75 ist demzufolge deutlich schlechter für die Herstellung eines auch bei praxisüblichen Schwankungen des Wassergehalts sedimentationsbeständigen SVB geeignet als die Mörtel mit einem V_w/V_p -Verhältnis von 1,00 bzw. 1,25.

FEINHEIT DES ZUSATZSTOFFS (II)

Die Feinheit bzw. die Korngrößenverteilung der Feststoffe stellt den wesentlichen Parameter zur Beeinflussung der maximalen Packungsdichte des Bindemittelgemisches und somit des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m im Bindemittelleim dar. Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Einfluss des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m auf die rheologischen Eigenschaften und die Robustheit der Mörtel zu erfassen. Die Variation des maximal möglichen Feststoffanteils wurde dabei durch die Verwendung dreier Kalksteinmehle gleicher mineralogischer Zusammensetzung aber unterschiedlicher Mahlfineinheit KS(c),(m),(f) in Kombination mit Zement B realisiert.

Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} und die Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_{0S} in Abhängigkeit der Ruhezeit nach Strukturbruch t_p sind in Bild 122 links für die entsprechenden Mörtel bei einem Wasser-/Feststoff-Volumenverhältnis des Bindemittelleims von 1,00 dargestellt.

◇ Rheologie bei Soll-Wassergehalt

Aufgrund der vergleichbaren Fließfähigkeit der Mörtel bei Soll-Wassergehalt (gefüllte Symbole) ist die dynamische Fließgrenze mit 8,3 bis 9,0 Pa

unabhängig von der Feinheit des Kalksteinmehls nahezu identisch. Auch im anschließenden thixotropen Strukturaufbau weisen die Mörtel mit Soll-Wassergehalt in den ersten 60 s nach Strukturbruch nur geringe Unterschiede auf. Im weiteren Verlauf ist der Anstieg der statischen Fließgrenze dann beim feinen Kalksteinmehl KS(f) etwas stärker ausgeprägt als bei den Mörtel-Varianten mit dem groben Kalksteinmehl KS(c) bzw. dem mittelfeinen Kalksteinmehl KS(m).

◇ Robustheit – Rheologie bei Überdosierung des Wassers

Bei einer Wasserüberdosierung von $+15 \text{ l/m}^3$ ist der größte Abfall von dynamischer Fließgrenze und Thixotropie beim Mörtel mit dem groben Kalksteinmehl KS(c) zu verzeichnen, Bild 122 (offene Symbole). Diese Bindemittelkombination weist gleichzeitig die geringste maximale Packungsdichte Φ_m und die höchste Oberflächenbelegung θ mit adsorbierten Fließmittelpolymeren auf, vgl. Bild 113 und Tabelle 28. Die Robustheit scheint demnach mit abnehmendem maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m im Bindemittelleim und zunehmender Oberflächenbelegung θ zu sinken. Die Mörtel mit KS(f) und KS(m) weisen dementsprechend aufgrund der höheren maximalen Packungsdichte der Bindemittelgemische und der geringeren Oberflächenbelegung θ eine vergleichsweise hohe Robustheit auf. Da jedoch maximale Packungsdichte bzw. maximal möglicher Feststoffanteil Φ_m und Oberflächenbelegung θ gleichzeitig variiert wurden, bleibt auch hier zunächst die Frage offen, inwiefern beide Parameter kausal mit der Robustheit im Zusammenhang stehen bzw. welcher der Parameter maßgebend ist.

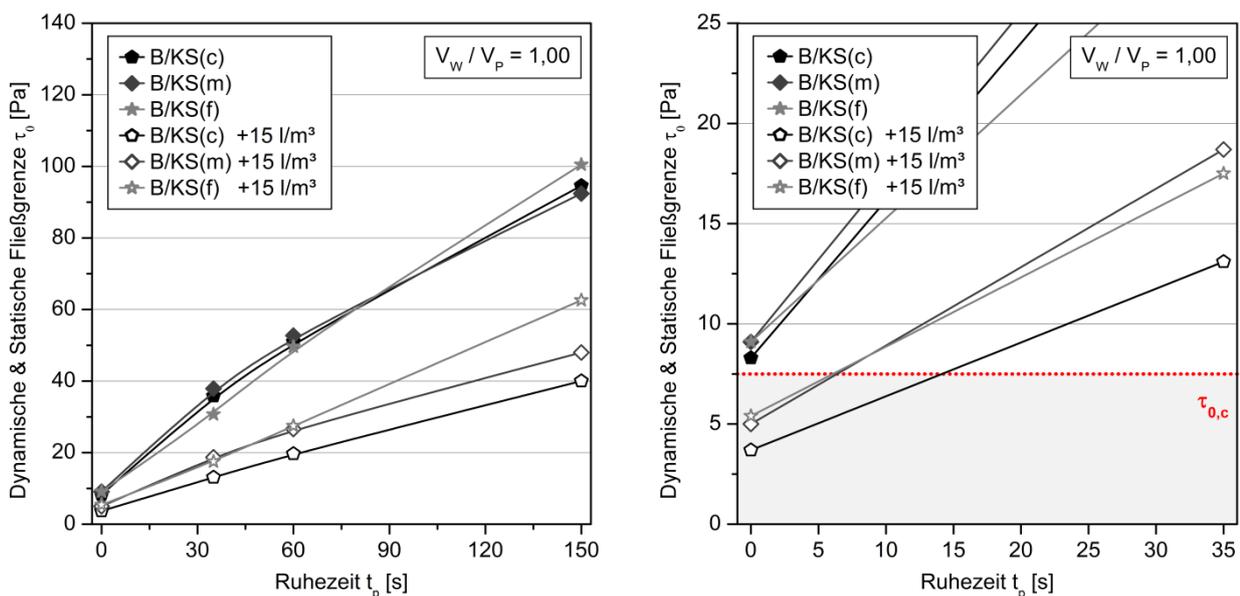


Bild 122: Dynamische und statische Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch $\tau_0(t_p)$ - Einfluss der Feinheit des Zusatzstoffs, Mörtel mit Zement B und Kalksteinmehlen verschiedener Feinheiten KS(c),(m),(f) bei $V_w/V_p = 1,00$ (links) und Detaildarstellung bis 35 s zur Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit (rechts)

◇ *Sedimentation*

Im Hinblick auf die Sedimentation unterschreiten bei einer Wasserüberdosierung von 15 l/m² wiederum alle Mörtel die kritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$, Bild 122 rechts. Die geringe Robustheit des Mörtels mit dem groben Kalksteinmehl - sowohl in Bezug auf die dynamische Fließgrenze R_τ als auch auf die Thixotropie R_{thix} - wirkt sich entsprechend negativ auf das Sedimentationsverhalten aus. Während die robusteren Varianten mit KS(m) und KS(f) nur wenige Sekunden zur Überschreitung des Stabilitätskriteriums benötigten, verbleibt die Fließgrenze des Mörtels B/KS(c) für ca. 15 s im kritischen Bereich.

FEINHEIT DES ZEMENTS UND ART DES ZUSATZSTOFFS (III/V)

Der Einfluss der Feinheit des Zements (CEM.B bzw. CEM.B(f)) und der Art des Zusatzstoffs (KS bzw. FA) auf die Thixotropie und die Robustheit der entsprechenden Mörtel ist in Bild 123 dargestellt.

◇ *Rheologie bei Soll-Wassergehalt*

Bei Soll-Wassergehalt bleiben die thixotropen Eigenschaften der Mörtel B/KS(m) mit einem CEM I 32,5 und Kalksteinmehl, B(f)/KS(m) mit einem CEM I 52,5 und Kalksteinmehl sowie B/FA mit einem CEM I 32,5 und Flugasche zunächst nahezu unbeeinflusst von der Feinheit des Zements bzw. der Art des Zusatzstoffs.

◇ *Robustheit – Rheologie bei Überdosierung des Wassers*

Die Robustheit der Mörtel verringert sich jedoch sowohl bei Verwendung des feineren Zement B(f)

als auch bei Verwendung der im Vergleich zum Kalksteinmehl KS(m) größeren Flugasche. Beide betontechnologischen Variationen sind mit einer deutlichen Verringerung der maximalen Packungsdichte und somit des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m sowie einer höheren Oberflächenbelegung θ verbunden. Aufgrund der kombinierten Variation von Φ_m und θ kann jedoch auch hier wiederum keine Aussage getroffen werden, inwiefern tatsächlich beide Parameter die Ursache darstellen oder welcher der beiden Parameter den maßgebenden Einfluss hat.

◇ *Sedimentation*

Mit der verringerten Robustheit R_τ bzw. R_{thix} bei Verwendung des feinen Zements bzw. der Flugasche geht - bedingt durch die geringere dynamische Fließgrenze sowie die geringere Thixotropie bei Wasserüberdosierung - eine deutliche Abnahme der Mischungsstabilität bei Variation des Wassergehalts einher. So benötigen der Flugaschemörtel B/FA und der Mörtel mit dem feinen Zement B(f)/KS(m) im Vergleich zum Mörtel B/KS(m) deutlich länger, um die kritische Fließgrenze zu überschreiten, Bild 123 rechts.

ZUSAMMENSETZUNG DES ZEMENTS (IV)

In dieser Versuchsreihe wurde der Frage nachgegangen, inwiefern durch die gezielte Wahl eines Zements die Robustheit und die Sedimentationsbeständigkeit des Betons beeinflusst werden kann, vgl. Abschnitt 6. Hierbei lag der Fokus auf dem Fließmittelbedarf der verschiedenen Zemente. Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} und die Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_{0S} in Abhängigkeit der Ruhezeit nach Strukturbruch t_p sind für die Mörtel mit den

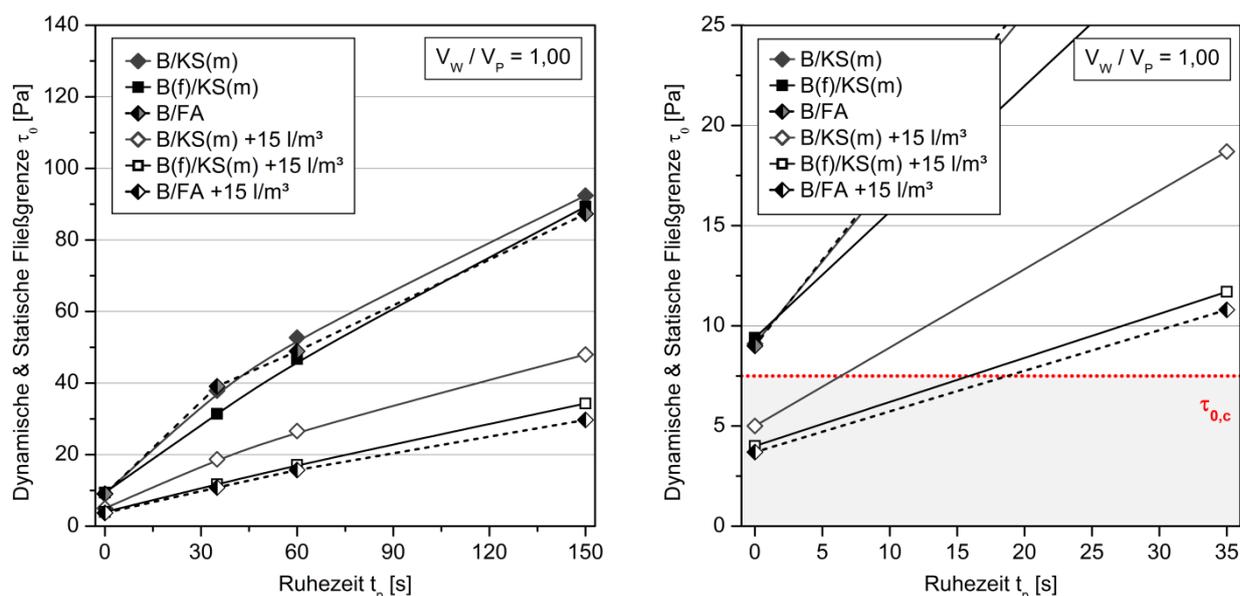


Bild 123: Dynamische und statische Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch $\tau_0(t_p)$ - Einfluss der Feinheit des Zements und der Art des Zusatzstoffs, Mörtel B/KS(m), B(f)/KS(m) und B/FA bei $V_w/V_p = 1,00$ (links) und Detaildarstellung bis 35 s zur Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit (rechts)

Zementen A, B, C und dem Kalksteinmehl KS(m) bei einem V_w/V_p -Verhältnis von 1,00 in Bild 124 dargestellt.

✧ *Rheologie bei Soll-Wassergehalt*

Die dynamische Fließgrenze τ_{0D} ($t_p = 0$) der Mörtel mit den Zementen A, B bzw. C liegt bei Soll-Wassergehalt (volle Symbole) entsprechend der mittels Fließmittel eingestellten Fließfähigkeit von 255 ± 5 mm in einer vergleichbaren Größenordnung von 9,0...9,6 Pa. Anschließend steigt die statische Fließgrenze τ_{0S} mit zunehmender Ruhezeit t_p in Abhängigkeit des verwendeten Zements auf das ca. 6 bis 15fache in nur wenigen Sekunden an und liegt 150 s nach dem Strukturbruch im Bereich zwischen 59 Pa (CEM.A) und 136 Pa (CEM.C). Die thixotropen Eigenschaften sind demnach umso stärker ausgeprägt je geringer der Fließmittelanspruch des verwendeten Zements und somit die Fließmitteldosierung im entsprechenden Mörtel ist ($A_{thix,C} > A_{thix,B} > A_{thix,A}$, $FM_C < FM_B < FM_A$).

✧ *Robustheit – Rheologie bei Überdosierung des Wassers*

Erwartungsgemäß führt die Erhöhung des Wassergehalts (offene Symbole) zu einem deutlichen Abfall von dynamischer Fließgrenze τ_{0D} , statischer Fließgrenze τ_{0S} und Thixotropie A_{thix} . Interessant dabei ist, dass der Abfall der dynamischen Fließgrenze bei allen Mörtelvarianten unabhängig vom Zement in der gleichen Größenordnung liegt, vgl. Bild 124 rechts. Der anschließende Anstieg der statischen Fließgrenze mit zunehmender Ruhezeit (Thixotropie) gestaltet sich dann wiederum in Abhängigkeit des verwendeten Zements. Dabei bleibt jedoch die

Reihenfolge der Mörtel hinsichtlich der Ausprägung der thixotropen Eigenschaften unverändert zum Soll-Wassergehalt $A_{thix,C} > A_{thix,B} > A_{thix,A}$. Die Bindemittelvarianten mit den Zementen A, B, C weisen demzufolge die gleiche Robustheit R_r bzw. R_{thix} bei Überdosierung des Wassers auf.

Im Unterschied zu den zuvor diskutierten beton-technologischen Variationen wurde bei dieser Versuchsserie mit der Oberflächenbelegung θ lediglich ein Parameter variiert. Sowohl der aktuelle Feststoffanteil Φ ($V_w/V_p = 1,00$) als auch der maximal mögliche Feststoffanteil Φ_m ($62,4 \pm 0,4$) hingegen bleiben beim Austausch der Zemente konstant. Da die Robustheit bei Variation der Zemente A, B und C konstant ist, scheint die Oberflächenbelegung θ somit im Hinblick auf die Robustheit von untergeordneter Bedeutung zu sein. Damit sind, in Kombination mit den Erkenntnissen der Serien I, II, III und V, der aktuelle Feststoffanteil Φ sowie der maximal mögliche Feststoffanteil Φ_m im Bindemittelleim als maßgebende Parameter zur Steuerung der Robustheit anzusehen.

✧ *Sedimentation*

Aufgrund der vergleichbaren Robustheit ist die dynamische Fließgrenze $\tau_{0D,\Delta w}$ bei Wasserüberdosierung der Mörtel mit den Zementen A, B und C mit $4,6 \pm 0,2$ Pa nahezu identisch. Die Thixotropie der Mörtel wird damit zum einzigen und entscheidenden Kriterium für die Sedimentationsbeständigkeit bei einer Überdosierung des Wassers. Mit zunehmender Thixotropie steigt demnach die Sedimentationsbeständigkeit, da die kritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$ in kürzerer Zeit überschritten werden kann, Bild 124 rechts.

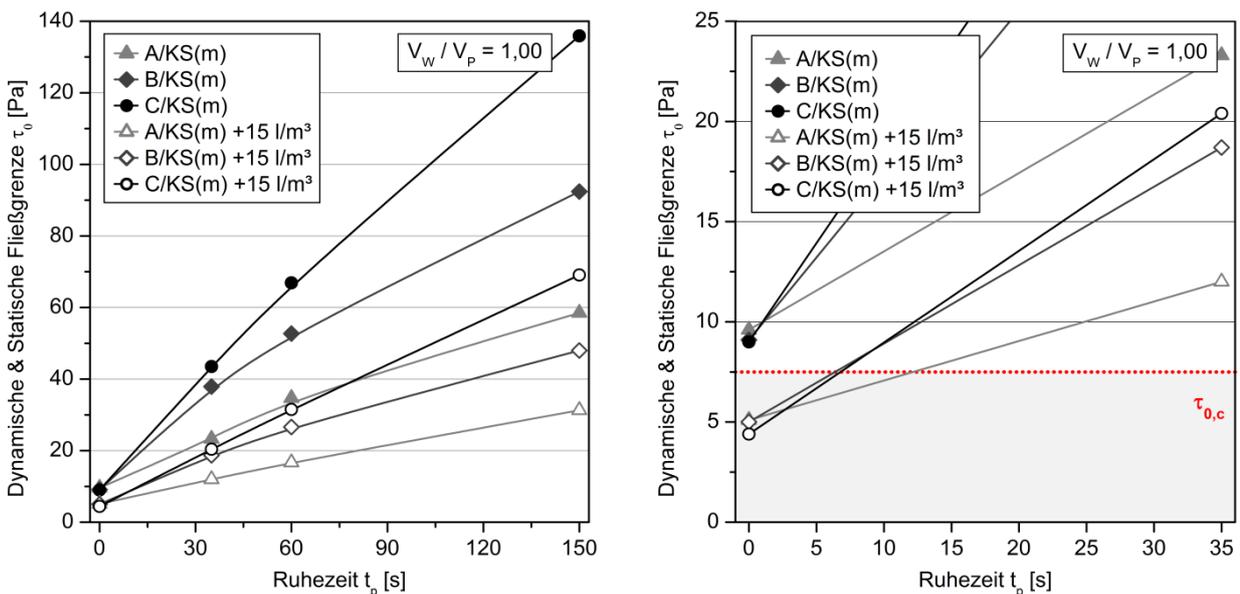


Bild 124: Dynamische und statische Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch $\tau_0(t_p)$ - Einfluss der Zusammensetzung des Zements, Mörtel mit Zement A bis C und Kalksteinmehl KS(m) bei $V_w/V_p = 1,00$ (links) und Detaildarstellung bis 35 s zur Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit (rechts)

8.4 Schlussfolgerungen

Ziel der experimentellen Untersuchungen am Mörtel war es, die betontechnologischen Einflussgrößen auf die für das Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone wesentlichen rheologischen Eigenschaften zu quantifizieren. Im Hinblick auf eine praxisrelevante Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit wurde neben den rheologischen Eigenschaften bei Soll-Zusammensetzung auch die Robustheit bei einer Überdosierung des Wassers berücksichtigt.

Zunächst konnte experimentell nachgewiesen werden, dass neben der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} vor allem die thixotropen Eigenschaften A_{thix} für die Mischungsstabilität von Relevanz sind.

Als Haupteinflussgrößen auf die Thixotropie bei konstanter Fließfähigkeit konnten der Feststoffanteil Φ sowie die Oberflächenbelegung θ identifiziert werden. So stieg die Thixotropie der untersuchten Mörtel (a) mit zunehmendem Feststoffanteil sowie (b) mit abnehmender Oberflächenbelegung, Bild 125.

Ferner konnte nachgewiesen werden, dass die Robustheit R_τ bzw. R_{thix} , d.h. der Abfall von dynamischer Fließgrenze und Thixotropie bei Wasserüberdosierung, primär durch den aktuellen Feststoffanteil Φ sowie den maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m im Bindemittleim gesteuert wird. Demnach kann die Robustheit, sowohl hinsichtlich der dynamischen Fließgrenze als auch der Thixotropie, (a) mit abnehmendem Feststoffanteil und (b) mit zunehmendem maximal möglichen Feststoffanteil erhöht werden, Bild 125.

Für die Erhöhung des Widerstands der Mörtelmatrix eines SVB gegen eine Sedimentation des Grobkorns bei praxisrelevanten Schwankungen des Wassergehalts sind alle Maßnahmen zielführend, die zum Anstieg von Thixotropie und Robustheit führen. Bei der gleichzeitigen Optimierung von Thixo-

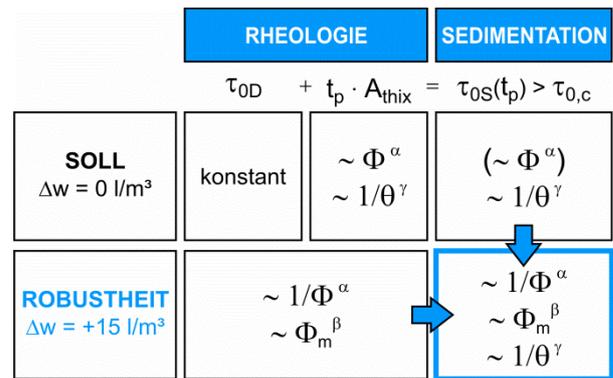


Bild 125: Materialspezifische Einflussgrößen auf Thixotropie, Robustheit und Sedimentationsverhalten

tropie und Robustheit resultiert somit zunächst ein Dilemma aus den gegenläufigen Anforderungen an den Feststoffanteil Φ . Da eine ausgeprägte Thixotropie, im Gegensatz zur Robustheit, für den baupraktischen Einsatz Selbstverdichtender Betone jedoch kein hinreichendes Kriterium darstellt, werden die betontechnologischen Anforderungen für eine hohe Robustheit maßgebend. Dementsprechend können zur Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone folgende betontechnologische Maßnahmen zweckmäßig angewendet werden:

- Verringerung der Oberflächenbelegung θ durch Reduzierung des Fließmittelgehalts (z.B. Wahl eines alternativen Zements mit geringerem Fließmittelanspruch)
- Erhöhung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m im Bindemittleim durch Erhöhung der maximalen Packungsdichte des Bindemittelgemisches (z.B. Wahl eines alternativen Zusatzstoffs)
- Verringerung des aktuellen Feststoffanteils Φ durch Erhöhung des Wasser/Mehlkorn-Verhältnisses V_w/V_p

9 Modellierung von thixotropem Strukturaufbau und Robustheit auf Basis interpartikulärer Wechselwirkungen und betontechnologische Optimierungsstrategien – Theoretische Betrachtungen am Mörtel

9.1 Ausgangssituation und Ziele

Die rheologischen Untersuchungen am Mörtel haben deutlich gezeigt, dass das Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone bei praxisrelevanten Schwankungen des Wassergehalts maßgeblich durch die Robustheit sowie die thixotropen Eigenschaften beeinflusst wird. Zudem konnten auf Basis der Ergebnisse qualitativ bereits betontechnologische Optimierungsstrategien abgeleitet werden. Demnach können Thixotropie und Robustheit im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone durch die Verringerung der Oberflächenbelegung mit Fließmittelpolymeren θ , die Verringerung des aktuellen Feststoffanteils Φ oder die Erhöhung des maximalen Feststoffanteils Φ_m im Bindemittel leim erhöht werden.

In den folgenden Ausführungen sollen nun die für das Sedimentationsverhalten relevanten makroskopischen Eigenschaften Thixotropie A_{thix} , zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$ und Robustheit R mit den ursächlichen Mechanismen in Beziehung gesetzt werden. Es soll gezeigt werden, inwiefern eine Modellierung dieser Eigenschaften auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen möglich ist.

Die Modelle sollen in der Lage sein, Tendenzen sowie Relationen z.B. zwischen verschiedenen betontechnologischen Variationen quantitativ abzubilden. Dadurch wird es möglich, die maßgebenden betontechnologischen Einflussgrößen für den thixotropen Strukturaufbau und die Robustheit zu bestimmen und somit die Effektivität der verschiedenen Optimierungsstrategien hinsichtlich der Erhöhung des Sedimentationswiderstands Selbstverdichtender Betone zu bewerten.

9.2 Modellierungsansatz

Bei der Modellierung sollen sowohl die Mikrostruktur der Bindemittelsuspension als auch die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen der Zement- und Zusatzstoffpartikel Berücksichtigung finden. Als Eingangsparameter sollen die in Abschnitt 7 experimentell bestimmten Basiskenngrößen zur Charakterisierung der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* und der *Kontakt-Wechselwirkungen* herangezogen werden. Die Ausgangsparameter der Modelle sollen direkt Aussagen über die für das Sedimentationsverhalten relevanten makroskopischen rheologischen Eigenschaften Thixotropie A_{thix} , zeitliche

Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$ und Robustheit R bei Änderung des Wassergehalts zulassen. Eine Übersicht der einzelnen Bausteine der Modellierung von thixotropem Strukturaufbau und Robustheit ist in Bild 126 dargestellt.

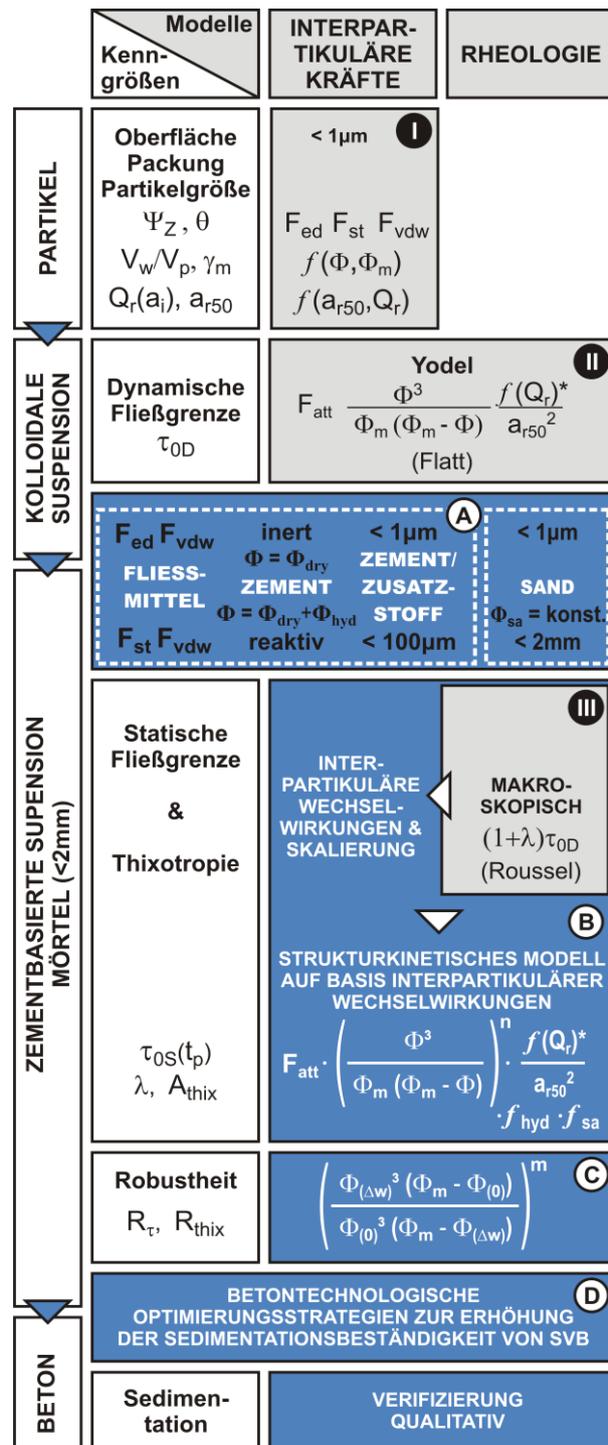


Bild 126: Übersicht zur Modellierung von Thixotropie und Robustheit auf Basis interpartikulärer Wechselwirkungen

Ausgangspunkt der Modellierung stellen bereits vorhandene Modelle aus der Literatur dar:

(I) Modelle zur Beschreibung der interpartikulären Wechselwirkungen F_{eds} , F_{st} , F_{vdw} , $f(\Phi, \Phi_m)$ und $f(Q_r, a_{r50})$, entsprechend Abschnitt 3,

(II) das Fließgrenzenmodell (YODEL) nach Flatt zur Beschreibung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} kolloidaler Suspensionen auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen entsprechend Abschnitt 5.2.3 sowie

(III) ein makroskopisches Modell zur Beschreibung der Thixotropie nach Roussel (ohne Berücksichtigung der ursächlichen Mechanismen) entsprechend Abschnitt 5.3.5.

In einem ersten Schritt wurden die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* sowie die *Kontakt-Wechselwirkungen* auf Basis der experimentell bestimmten Basisgrößen am Bindemittelleim entsprechend Abschnitt 7 quantifiziert, Bild 126 (A), vgl. Abschnitt 9.3. Dabei galt es insbesondere den Einfluss der verflüssigenden Zusatzmittel sowie die Reaktivität der Zementpartikel zu berücksichtigen.

Ausgangspunkt der Modellierung des thixotropen Strukturaufbaus (B) stellte das makroskopische Thixotropiemodell nach Roussel (III) dar. Darin wird die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze mit Hilfe eines Strukturfaktors λ beschrieben. Eine Verknüpfung mit experimentell bestimmbar Eigenschaften der Partikel in der Suspensionen oder der Zusammensetzung der Suspension ist in diesem Modellansatz nicht vorhanden. Daher wurde das Thixotropiemodell (III) grundlegend erweitert und in Anlehnung an das Fließgrenzenmodell nach Flatt (II) mit den *interpartikulären Wechselwirkungen* (A) verknüpft, Bild 126 (B), vgl. Abschnitt 9.4. Neben den Randbedingungen Reaktivität des Zements Φ_{hyd} und Fließmittelladsorption war dabei insbesondere der Einfluss der bei der Bestimmung von Feststoffanteil Φ und maximaler Packungsdichte Φ_m berücksichtigen, teilweise nicht kolloidalen Partikel zwischen 1 und 100 μm zu bewerten. Zudem galt es den Einfluss der Sandpartikel bis 2 mm zu berücksichtigen.

Zur Beschreibung der Robustheit der Mörtel - sowohl im Hinblick auf die Thixotropie als auch die dynamische Fließgrenze - wurde die Funktion zur Beschreibung der Partikelpackung $P_s = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m)$ herangezogen, Bild 126 (C). Durch die Variation des Eingangsparameters Φ können mit Hilfe dieses Modells Aussagen zur Veränderung von Fließgrenze und Thixotropie bei Variation des Wassergehalts Δw abgeleitet werden, Abschnitt 9.5.

9.3 Quantifizierung der interpartikulären Wechselwirkungen im Bindemittelleim Selbstverdichtender Betone (A)

9.3.1 Kolloidale Oberflächen-Wechselwirkungen

Zur Quantifizierung der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* wurden die in Abschnitt 3 hergeleiteten Berechnungsansätze verwendet, welche in den nachfolgenden Gleichungen noch einmal zusammengefasst sind. Dabei wurden zunächst die anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen*, die abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* sowie die abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen* berücksichtigt.

✧ Kraft infolge abstoßender elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen gemäß Gl.3.10 (Abschnitt 3.2)

$$F_{ed} = 64\pi\kappa_B T N_A I a^* \tanh^2 \left(\frac{e_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \quad 9.1$$

ψ_s Stern-Potential / Zetapotential [mV]
 I Ionenstärke [mol m⁻³]
 κ Reziproke Debye-Hückel-Länge [m] Gl.3.9
 h Minimaler Abstand der Partikeloberflächen [m]
 a^* Repräsentativer Partikelradius bzw. Radius der Kontaktpunkte
 k_B Boltzmannkonstante [J K⁻¹] (1,38·10⁻²³)
 T Temperatur [K] (293,15)
 N_A Avogadrozahl [n mol⁻¹] (6,03·10²³)
 e_0 Elementarladung [C] (1,60218·10⁻¹⁹)

✧ Kraft infolge anziehender van der Waals Wechselwirkungen gemäß Gl.3.31 (Abschnitt 3.3)

$$F_{vdw} \cong A_S \cdot f_R(h_v) \cdot \frac{a^*}{12h_v^2} \quad 9.2$$

A_S Abgeschirmte Hamaker-Konstante [J]
 $f_R(h_v)$ Retardierungsfunktion [-]
 h_v Abstand [m] $h_v = h + 2\delta_0$
 δ_0 Differenz des Ursprungs der van der Waals-Wechselwirkungen [m]

✧ Kraft infolge abstoßender sterischer Wechselwirkungen gemäß Gl.3.47 (Abschnitt 3.4)

$$F_{st} = 2\pi a^* \frac{N_A}{V_{m1}} \left(\frac{\Gamma_2}{\rho_2 \delta_{eff}} \right)^2 k_B T \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) (2\delta - h) \quad 9.3$$

V_{m1} Molares Volumen Dispersionsmedium [m³/mol]
 Γ_2 Spez. Masse des adsorbierten Polymers (je Flächeneinheit) [g/m²] $\Gamma_2 = \delta c_2$
 ρ_2 Dichte des Polymers [g/m³]
 χ_1 Flory-Huggins-Parameter [-]
 δ Dicke der adsorbierten Polymerschicht [m]

✧ *Repräsentativer Partikelradius und Radius der Kontaktpunkte*

Bei den untersuchten Bindemittelgemischen weisen - bezogen auf die Partikelanzahl - ca. 99% der Partikel einen Radius von weniger als 1 µm auf. Die überwiegende Anzahl der interpartikulären Kontakte liegt demnach in dieser Größenordnung. Für die Berechnung der *Oberflächen-Wechselwirkungen* wurde der repräsentative Partikelradius bzw. der Radius der Kontaktpunkte entsprechend Abschnitt 3.5.2 unabhängig von Zement und Zusatzstoffen für alle Bindemittelgemische mit $a^* = 0,5 \mu\text{m}$ angenommen.

9.3.2 *Ausprägung der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen*

Durch Überlagerung der anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* mit den abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen* und den abstoßenden *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* erhält man schließlich die resultierende *kollektive Oberflächen-Wechselwirkung* zwischen den Partikeln, vgl. Abschnitt 3.5.

Um das Potential der einzelnen Oberflächen-Wechselwirkungen zu erfassen, wurde der Betrag der jeweiligen Wechselwirkung bei dem der Oberflächenbelegung θ entsprechenden mittleren kraft-äquivalenten Partikelabstand $h = h_{eq}$ nach Abschnitt 7.3.5 verglichen. In Bild 127 sind die Kräfte infolge der *kollektiven Oberflächen-Wechselwirkungen* am Beispiel des Bindemittelleims B/KS(m) mit einem V_w/V_p -Verhältnis von 1,00 gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass die Kräfte infolge der *van der Waals Wechselwirkungen* F_{vdw} und der *sterischen Wechselwirkungen* F_{st} deutlich stärker ausgeprägt sind als die Kräfte infolge der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* F_{ed} und diese ca. um einen Faktor von 10^1 bis 10^2 übersteigen. Die *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* können somit bei der Superposition der *kollektiven Oberflächen-Wechselwirkungen* im Bindemittelleim typischer Selbstverdichtender Betone vernachlässigt werden (Eine detaillierte Diskussion zur Superposition der *kollektiven Oberflächen-Wechselwirkungen* in zementbasierten Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln kann Abschnitt 3.5.4 entnommen werden.).

Die *Oberflächen-Wechselwirkungen* wurden daher durch die maximale Anziehung F_{att} bei Superposition von *van der Waals Wechselwirkungen* und *sterischen Wechselwirkungen* zweier Partikel im Gleichgewicht entsprechend Gl.3.51 (Abschnitt 3.5.4) beschrieben. Der Partikelabstand entspricht dabei dem mittleren kraft-äquivalenten Partikelabstand $h = h_{eq}$ entsprechend Abschnitt 7.3.5.

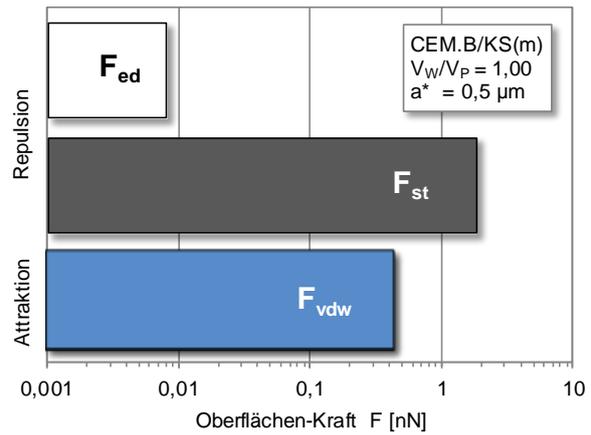


Bild 127: Vergleich der anziehenden und abstoßenden kolloidalen Oberflächen-Kräfte am Beispiel des Bindemittelleims B/KS(m), $V_w/V_p = 1,00$, $a^* = 0,5 \mu\text{m}$, $h_{eq} = 0,52 \text{ nm}$

$$F_{att} = A_s \cdot f_R \cdot \frac{a^*}{12(h_{eq} + 2\delta_0)^2} \quad 9.4$$

- A_s Abgeschirmte Hamaker-Konstante [J]
- f_R Retardierungsfunktion [-]
- a^* Repräsentativer Partikelradius bzw. Radius der Kontaktpunkte [m]
- h_{eq} Mittlerer kraft-äquivalenter Partikelabstand [m]
- δ_0 Differenz des Ursprungs der van der Waals-Wechselwirkungen [m]

9.3.3 *Kontakt-Wechselwirkungen*

Kontakt-Wechselwirkungen treten auf, sobald die einzelnen Partikel mit zunehmendem Feststoffanteil Φ nicht mehr fein dispergiert in der flüssigen Phase vorliegen und beginnen ein Partikelnetzwerk mit direkten Kontakten zu bilden. Die Stärke der Verbindungen zwischen den Partikeln wird dabei durch die *Oberflächen-Wechselwirkungen* bestimmt. Die *Kontakt-Wechselwirkungen* sind sowohl von der Partikelpackung der Feststoffe in der Suspension $P_s = f(\Phi, \Phi_m)$ als auch der Partikelgröße und -größenverteilung $f(Q_r, a_r)$ abhängig. Die Beschreibung der *Kontakt-Wechselwirkungen* K_s in der Suspension erfolgte entsprechend dem Fließgrenzenmodell von Flatt¹, Gl.9.6 bis Gl.9.8.

Bei der Quantifizierung der *Kontakt-Wechselwirkungen* stellt die Berücksichtigung der Reaktivität der zementbasierten Suspension ein wesentliches Element dar. So ist das chemisch gebundene Wasser infolge der frühen Hydratationsreaktion w_{hyd} (vgl. Tabelle 30) dem Feststoffanteil Φ zementbasierter Suspensionen zuzurechnen.

$$\Phi = \Phi_{dry} + \Phi_{hyd}(w_{hyd}) \quad 9.5$$

¹ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

✧ *Kontakt-Wechselwirkungen* K_s gemäß Gl.3.58 und Gl.5.4 (Abschnitt 3.6 und 5.2.3)

$$P_s = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m) = \frac{\Phi^3}{\Phi_m (\Phi_m - \Phi)} \quad 9.6$$

Φ Vol. aktueller Feststoffanteil inklusive Volumenanteil des chemisch gebundenen Wassers Φ_{hyd} [-]

Φ_m Vol. maximal möglicher Feststoffanteil [-] (entspricht der maximalen Packungsdichte)

$$f(Q_r, a_r) = \frac{f(Q_r)^*}{a_{r50}^2} \quad 9.7$$

$f(Q_r)^*$ Normierte Funktion der Partikelgrößenverteilung [-] (Anhang A.8)

a_{r50} Mittlerer Partikelradius [-],

$r = n \dots$ Anzahl, $s \dots$ Oberfläche, $v \dots$ Volumen

$$K_s = P_s \cdot f(Q_r, a_r) \quad 9.8$$

Als mittlere Partikelgröße wurden die oberflächenmittleren Partikelradien a_{s50} der Bindemittelgemische (0,5...0,8 μm) entsprechend Tabelle 30 (S.111) verwendet. So zeigen experimentelle Untersuchungen von Zhou^{2,3}, dass die Fließgrenze von Aluminiumoxidsuspensionen mit dem inversen Quadrat der oberflächenmittleren Durchmesser korreliert. Dementsprechend wurde auch die Funktion der Partikelgrößenverteilung $f(Q_s)^*$ mit den auf die Oberflächen bezogenen Verteilungen $Q_s(a_i)$ bestimmt.

9.3.4 Betontechnologische Einflüsse auf die Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen

In Bild 128 bis Bild 131 sind die auf Basis der experimentellen Untersuchungen am Bindemittelgemisch (Abschnitt 7) berechneten *Oberflächen-* und *Kontakt-Wechselwirkungen* der verschiedenen betontechnologischen Variationen (Serien I - V) dargestellt.

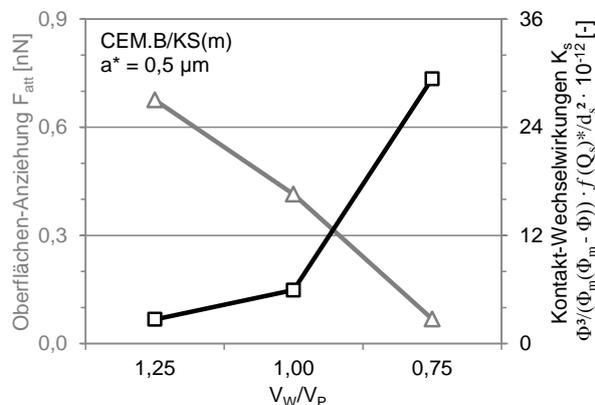


Bild 128: Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen, Einfluss des Wasser-Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p

Zunächst sollen diese Ergebnisse qualitativ im Hinblick auf die betontechnologischen Einflüsse interpretiert werden. Auf dieser Grundlage soll dann in den nachfolgenden Ausführungen die Herleitung der Modelle für die quantitative Einbindung der interpartikulären Wechselwirkungen erfolgen.

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNISS (I)

In Abhängigkeit des V_w/V_p -Verhältnisses unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen Feststoffanteile Φ im Bindemittelgemisch auch die *Kontakt-Wechselwirkungen* deutlich. Erwartungsgemäß steigen mit zunehmendem Feststoffanteil die *Kontakt-Wechselwirkungen* überproportional an, Bild 128. Auf der anderen Seite wurde der Fließmittelgehalt bei allen betontechnologischen Variationen so gewählt, dass die Mörtel eine vergleichbare Fließfähigkeit von 255 ± 5 mm und somit eine konstante dynamische Fließgrenze τ_{0D} von $9,3 \pm 1,3$ Pa aufweisen⁴. Mit zunehmendem Feststoffanteil geht daher - aufgrund des erhöhten Fließmittelbedarfs und der damit verbundenen Erhöhung des mittleren kraft-äquivalenten Partikelabstands h_{eq} - ein Abfall der *maximalen Anziehung zwischen den Partikeloberflächen* einher. Die Veränderung einer Wechselwirkung zieht somit eine gegenläufige Entwicklung der anderen Wechselwirkungen nach sich.

FEINHEIT DES ZUSATZSTOFFS (II)

Bei Verwendung des groben und des sehr feinen Kalksteinmehls KS(c) bzw. KS(f) steigen im Vergleich zum Bindemittelgemisch mit dem mittelfeinen Kalksteinmehl KS(m) die *Kontakt-Wechselwirkungen* an, Bild 129. Während dies beim groben KS(c) in erster Linie auf eine verminderte maximale Packungsdichte Φ_m zurückgeführt werden kann, ist beim sehr feinen KS(f) die deutlich geringere mittlere Partikelgröße a_{s50} ursächlich. Sowohl der Bindemittel-

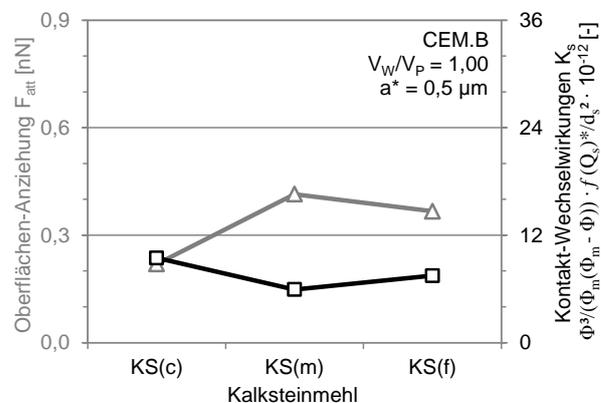


Bild 129: Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen, Einfluss der Korngrößenverteilung

² vgl. Zhou: Rheology of metal oxide suspensions *J Rheo* (2001) S.2909
³ vgl. Flatt: Yield Stress Model *J Am Cer Soc* (2006) S.1244

⁴ Zudem besaßen alle Mörtel unabhängig von der Zusammensetzung des Bindemittelgemischs einen konstanten Sandgehalt von 400 l/m³.

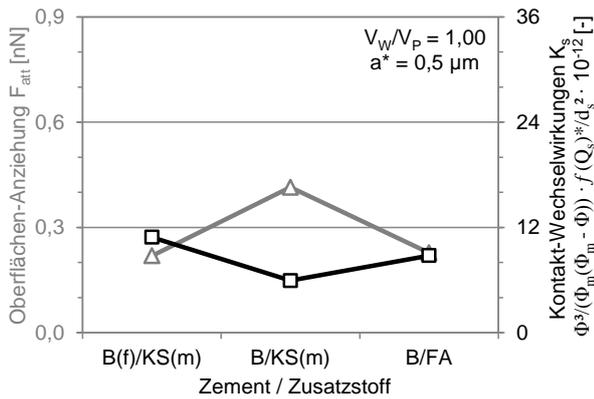


Bild 130: Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen, Einfluss der Zementfeinheit und der Art des Zusatzstoffs

teileim mit KS(c) als auch mit KS(f) weisen gleichzeitig einen höheren Fließmittelanpruch sowie einen höheren kraft-äquivalenten Abstand der Partikeloberflächen h_{eq} auf, was eine Verringerung der maximalen Anziehung F_{at} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* zur Folge hat. Auch hier kann qualitativ wiederum das gegenseitige Wechselspiel von *Oberflächen-Wechselwirkungen* und *Kontakt-Wechselwirkungen* festgestellt werden.

FEINHEIT DES ZEMENTS UND ART DES ZUSATZSTOFFS (III/V)

Bei Verwendung des feineren Zements B(f) kommt es infolge der geringeren Packungsdichte Φ_m sowie des erhöhten Anteils an chemisch gebundenem Wasser Φ_{hyd} zu einer deutlichen Erhöhung der *Kontakt-Wechselwirkungen* sowie zu einer mit dem erhöhten Fließmittelanpruch korrespondierenden Abnahme der *maximalen Anziehung* F_{at} der Oberflächen, Bild 130.

Auch durch den Austausch des Kalksteinmehls KS(m) mit der Flugasche kommt es bedingt durch die Verringerung der maximalen Packungsdichte zu einer Erhöhung der *Kontakt-Wechselwirkungen*, Bild 130. Gleichzeitig bedingt wiederum der erhöhte Fließmittelanpruch eine Verringerung der Anziehung F_{at} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen*.

ZUSAMMENSETZUNG DES ZEMENTS (IV)

Bei der Variation der Zementzusammensetzung sind die Unterschiede in den *interpartikulären Wechselwirkungen* in erster Linie durch die unterschiedliche Ausprägung der frühen Hydratationsreaktion und dem daraus resultierenden zusätzlichen Feststoffanteil Φ_{hyd} sowie dem Fließmittelbedarf bedingt. Mit abnehmendem Alkaligehalt sinken der Anteil an chemisch gebundenem Wasser und damit einhergehend die *Kontakt-Wechselwirkungen* geringfügig, Bild 131. Gleichzeitig steigt die Anziehung F_{at} infolge

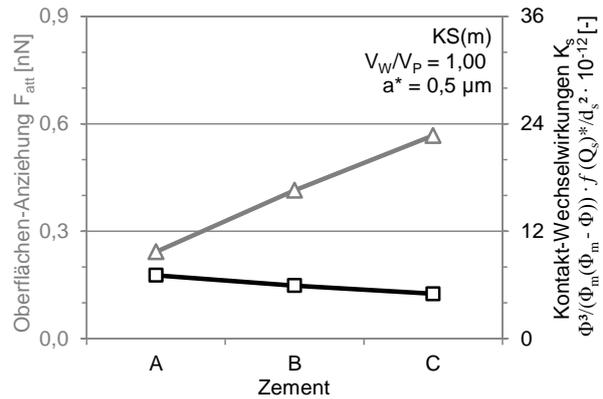


Bild 131: Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen, Einfluss der Zusammensetzung des Zements

ge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* aufgrund des geringeren Fließmittelbedarfs deutlich an.

9.4 Strukturkinetische Modellierung der thixotropen Eigenschaften (B)

9.4.1 Makroskopische Zustandsgleichung

Für die makroskopische Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$ der SVB-Mörtel infolge der thixotropen Eigenschaften A_{thix} wurde ein strukturkinetischer Modellansatz nach Roussel⁵ entsprechend Abschnitt 5.3.5 herangezogen. Bei der strukturkinetischen Modellierung stellen die rheologischen Parameter der Zustandsgleichung eine Funktion eines Parameters λ zur Beschreibung des Strukturierungs- bzw. Koagulationsgrades der Suspension dar. Dieser stellt im Falle der Thixotropie eine kinetische Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Dauer t der Scherbelastung dar. Für das für die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone relevante Phänomen des Strukturaufbaus in Ruhe (ohne Scherbelastung $\dot{\gamma} = 0, t = t_p$) vereinfacht sich die kinetische Funktion auf eine zeitabhängige Gleichung $\lambda(t_p)$. Die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze $\tau_{0S}(t_p)$ kann somit entsprechend Gl.9.9 beschrieben werden.

$$\tau_{0S}(t_p) = (1 + \lambda(t_p)) \tau_{0D} = \tau_{0D} + t_p \cdot A_{thix} \quad 9.9$$

Worin τ_{0S} die statische Fließgrenze, τ_{0D} die dynamische Fließgrenze, λ den zeitabhängigen Strukturierungsgrad der Suspension, t_p die Ruhezeit und A_{thix} [Pa/s] die Thixotropierate darstellen.

Eine Verknüpfung mit experimentell bestimmbar Eigenschaften der Partikel in der Suspension oder der Zusammensetzung der Suspension ist in diesem Modell nicht vorhanden. Das Modell zeichnet sich jedoch durch seine Einfachheit sowie die ge-

⁵ Roussel: A thixotropy model for fluid concrete (2006)

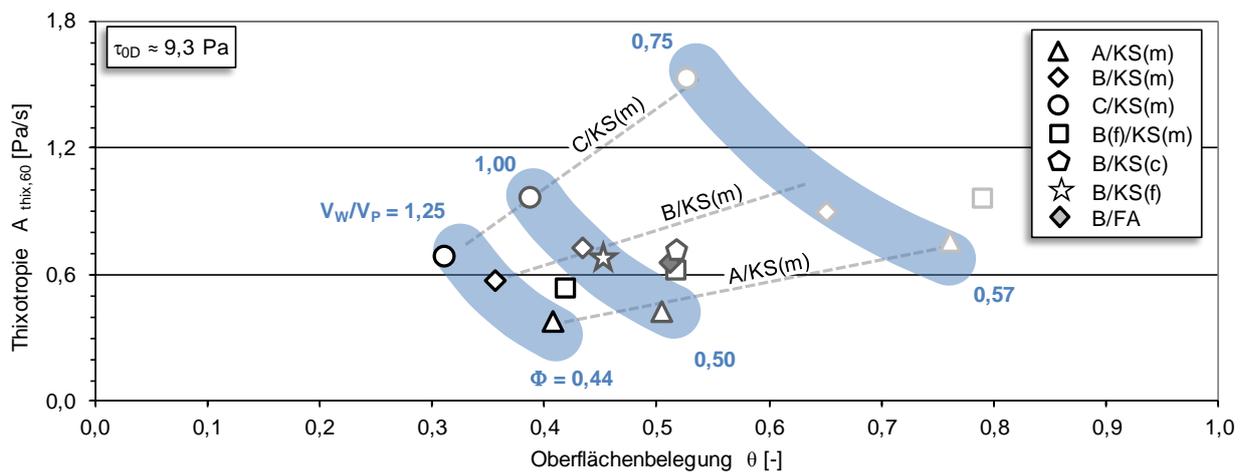


Bild 132: Einfluss der Oberflächenbelegung θ auf die Thixotropierate A_{thix} bei konstanter dynamischer Fließgrenze τ_{0D} und Variation des Wasser/Feststoff-Verhältnisses, der Feinheit von Zusatzstoff und Zement, der Art des Zusatzstoff sowie der Zusammensetzung des Zements

ringe Anzahl an Eingangsparametern aus. Aufgrund der linearen Entwicklung der statischen Fließgrenze über die Zeit kann der Strukturaufbau durch einen einzelnen Parameter A_{thix} bzw. λ beschrieben werden. Somit ist dieses Modell sehr gut als Basis für eine Verknüpfung mit den ursächlichen Mechanismen bei Berücksichtigung der *interpartikulären Wechselwirkungen* geeignet.

In einer Erweiterung des Modells soll daher nachfolgend die kinetische Funktion des Strukturparameters $\lambda(t_p)$ bzw. die Thixotropierate A_{thix} auf Basis materialspezifischer Eigenschaften der Partikel in der Suspension sowie der Zusammensetzung der Suspension modelliert werden.

9.4.2 Qualitative Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus und der ursächlichen Mechanismen in zementbasierten Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln

Intensive Forschungsarbeiten der letzten Jahre haben dazu beigetragen, ein vertieftes Verständnis der betontechnologischen Einflüsse auf die thixotropen Eigenschaften zementbasierter Suspensionen sowie der ursächlichen Wirkmechanismen zu erlangen, vgl. Abschnitt 5.3. Im Hinblick auf den thixotropen Strukturaufbau bei der Verwendung verflüssigender Zusatzmittel bestehen jedoch weiterhin offene Fragen, (a) zum Einfluss der verflüssigenden Zusatzmittel, (b) zu den dabei wirkenden ursächlichen Mechanismen und (c) zum gleichzeitigen Zusammenwirken verschiedener Einflussgrößen. Letzgenannter Aspekt ist von besonderer Praxisrelevanz, da in der Regel die gleichzeitige Änderung zweier betontechnologischer Parameter notwendig ist, um die Verarbeitbarkeit konstant zu halten (so wird z.B. bei der Absenkung des w/b -Werts eine erhöhte Fließmitteldosierung nötig).

Vor einer quantitativen Modellierung der thixotropen Eigenschaften der Mörtel Selbstverdichtender Betone bei Verwendung verflüssigender Zusatzmittel sollen die oben genannten Aspekte zunächst qualitativ auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten betontechnologischen Variationen erörtert werden.

✧ *Betontechnologische Einflussgrößen*

In Bild 132 ist der Einfluss der Oberflächenbelegung θ auf die Thixotropierate A_{thix} der Mörtel mit konstanter Fließfähigkeit ($\tau_{0D} \approx 9,3$ Pa) bei Variation des Wasser/Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p bzw. des Feststoffanteils Φ , der Feinheit des Zusatzstoffs (KS(c),(m),(f)), der Feinheit des Zements (CEM.B(f)), der Art des Zusatzstoffs (FA) sowie der Zusammensetzung des Zements (CEM.A, B, C) dargestellt. In Abhängigkeit des Feststoffanteils lassen sich grob drei Gruppen unterscheiden ($\Phi = 0,44$; 0,50 und 0,57). Bei jeweils konstantem Feststoffgehalt und vergleichbarer Partikelgröße (CEM.A, B, C) fällt die Thixotropierate A_{thix} mit zunehmender Oberflächenbelegung der Partikel stark ab. Zemente mit niedrigem Fließmittelanpruch weisen demnach eine höhere Thixotropie auf ($A_{thix,C} > A_{thix,B} > A_{thix,A}$).

Bei gleicher Zementart steigt die Thixotropie jedoch trotz gleichzeitig steigender Oberflächenbelegung θ mit zunehmendem Feststoffanteil Φ an, vgl. Bild 132 graue Strichlinien ($A_{thix,44} < A_{thix,50} < A_{thix,57}$). Der Einfluss des Feststoffanteils scheint demnach einen größeren Einfluss auf die thixotropen Eigenschaften einer zementbasierten Suspension auszuüben als die Oberflächenbelegung.

Zudem ist ein deutlicher Einfluss der maximalen Packungsdichte des Bindemittelgemisches bzw. des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m der Suspension ersichtlich. So weisen die Bindemittelgemische mit geringer maximaler Packungsdichte B(f)/KS(m),

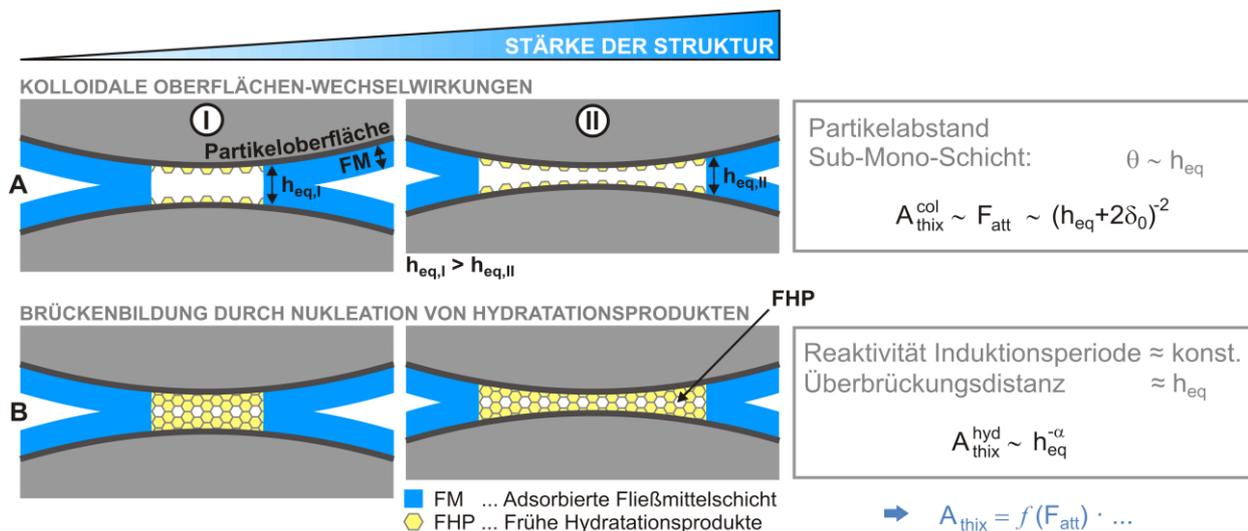


Bild 133: Schematische Darstellung der Mechanismen des Strukturaufbaus in zementbasierten Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln

B/KS(c) und B/FA (vgl. Bild 113, S.110) trotz einer deutlich erhöhten Oberflächenbelegung nur eine geringfügig reduzierte Thixotropie im Vergleich zum Mörtel B/KS(m) auf, Bild 132.

✧ *Qualitative Beschreibung der ursächlichen Mechanismen*

Für die qualitative Beschreibung der dem thixotropen Strukturaufbau A_{thix} zementbasierter Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln zugrunde liegenden Mechanismen müssen, wie in Abschnitt 5.3.1 eingehend diskutiert, neben kolloidalen Anteilen⁶ A_{thix}^{col} zusätzlich chemisch bedingte Vorgänge infolge der frühen Hydratationsreaktion^{7,8,9,10,11} A_{thix}^{hyd} Berücksichtigung finden. Eine schematische Darstellung der kolloidalen (A) und chemisch (B) bedingten Mechanismen in Abhängigkeit der Belegung der Partikeloberflächen mit adsorbierten Fließmittelpolymeren ist in Bild 133 ersichtlich.

(A) Unmittelbar nach Ende einer Scherbelastung ist zunächst die kolloid-chemisch bedingte Anziehung F_{att} zwischen den Oberflächen der Partikel entscheidend. Die Höhe der kolloidalen Anziehung bestimmt die Dynamik der Strukturbildung in den ersten Sekunden, $A_{thix}^{col} \sim F_{att}$.

(B) Im weiteren Verlauf der Strukturbildung wird zunehmend die Verbrückung der Partikel durch die ersten metastabilen C-S-H-Phasen sowie andere frühe Hydratationsprodukte wie Ettringit maßgebend, vgl. Abschnitt 5.3.1. Bei einer vergleichbaren Hydratationsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode, wie für die hier untersuchten Zement-/Zusatzstoffgemische beobachtet (vgl. Bild 114f., S.112), stellt die Überbrückungsdistanz, d.h. der Abstand

der Partikeloberflächen h_{eq} , die wesentliche Einflussgröße dar, $A_{thix}^{hyd} \sim h_{eq}^{-\alpha}$. Da der Abstand der Partikeloberflächen wiederum durch die kolloidalen *Oberflächen-Wechselwirkungen* bestimmt wird $(h_{eq} + 2\delta_0)^2 \sim F_{att}$, stellen letztlich auch die chemisch bedingten Anteile der Strukturbildung eine Funktion der kolloidalen Anziehung der Oberflächen dar, $A_{thix}^{hyd} = f(F_{att})$.

Durch die Beschreibung der Anziehung infolge *kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} werden somit sowohl der kolloidal als auch der chemisch bedingte Mechanismus der Strukturbildung erfasst, $A_{thix} \sim F_{att}$. Im Falle zementbasierter Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln wird die Anziehung der Oberflächen F_{att} , und damit auch der Partikelabstand h_{eq} und die Überbrückungsdistanz, durch die Belegung θ der Partikeloberflächen mit adsorbierten Fließmittelmolekülen bestimmt, vgl. Bild 133 I & II. Mit abnehmender Oberflächenbelegung $\theta_I > \theta_{II}$ nimmt die Anziehung F_{att} zu, während der mittlere kraft-äquivalente Partikelabstand $h_{eq,I} > h_{eq,II}$ und damit die Überbrückungsdistanz abnimmt, vgl. Abschnitt 7.3.5. Beide Effekte bedingen schließlich eine Erhöhung des thixotropen Strukturaufbaus und spiegeln somit die experimentellen Beobachtungen zum Einfluss der Oberflächenbelegung wieder, Bild 132.

Der Einfluss des Feststoffanteils Φ sowie des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m kann qualitativ über die Anzahl der Partikelkontakte erklärt werden (welche über die *Kontakt-Wechselwirkungen* erfasst werden). So steigt mit zunehmendem Feststoffanteil und abnehmendem maximal möglichen Feststoffanteil die Anzahl der Partikelkontakte und damit die Anzahl möglicher kolloidaler *Oberflächen-Wechselwirkungen* sowie möglicher Verbrückungen, was wiederum eine Erhöhung des thixotropen Strukturaufbaus zur Folge hat.

⁶ vgl. z.B. Cheng: Thixotropy (1987)

⁷ Wallevik: Thixotropic behavior *Cem Con Res* (2009)

⁸ Oosterheld: Effect of stabilizer in cement paste (2009)

⁹ Roussel: Steady state flow *Cem Con Res* (2010) S.79

¹⁰ Roussel: Origins of thixotropy *Cem Con Res* (2012) S.154

¹¹ Keck: Fließverhalten von Zementleimen (1997) S.56, 60

9.4.3 Modellansatz zur quantitativen Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus

Die quantitative Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus der zementbasierten Mörtel erfolgte mithilfe eines semi-physikalischen Modells (grey box model) auf Basis der *interpartikulären Wechselwirkungen* entsprechend Gl.9.10.

$$[A_{thix}]^{Mörtel} = \left[F_{att} \cdot P_s^n \cdot \frac{f(Q_s)^*}{a_{s50}^2} \cdot f_{hyd} \right]^{Leim} \cdot f_{sa}$$

9.10

Die Grundstruktur des Berechnungsansatzes wurde in Anlehnung an das Fließgrenzenmodell YODEL (Yield stress mODEL) nach Flatt^{12,13,14} entsprechend Abschnitt 5.2.3. ausgebildet. Dabei werden sowohl die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen der Zement- und Zusatzstoffpartikel als auch die Mikrostruktur der Bindemittelsuspension berücksichtigt. Während die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* physikalisch fundiert formuliert werden, erfolgt die Beschreibung des funktionalen Zusammenhangs zwischen *Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen*, der Hydratationsgeschwindigkeit sowie des Einflusses nicht-kolloidaler Partikel im Mörtel durch empirische Parameter.

Der erste Faktor quantifiziert die *anziehenden kolloidalen Wechselwirkungen* F_{att} entsprechend Gl.9.4 und erfasst somit, den vorangegangenen Ausführungen folgend, die kolloidal und die chemisch bedingte Strukturbildung infolge der Nukleation früher Hydrationsprodukte auf den Partikeloberflächen.

Die Faktoren P_s und $f(Q_s)^*/a_{s50}^2$ quantifizieren die *Kontakt-Wechselwirkungen* im Bindemittelleim ($a < 100 \mu m$). Während $P_s = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m)$ die Partikelpackung in der Suspension als Funktion des aktuellen Feststoffanteils Φ (inklusive des chemisch gebundenen Wassers Φ_{hyd}) sowie des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m entsprechend Gl.9.5 und Gl.9.6 beschreibt, werden mit a_s und $f(Q_s)^*$ die Einflüsse aus der Partikelgröße und -größenverteilung erfasst.

Der empirische Exponent n quantifiziert den funktionalen Zusammenhang zwischen den *Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* zur Beschreibung der Thixotropie. Neben den chemischen Anteilen der Strukturbildung enthält dieser insbesondere Einflüsse auf die Packungsdichte resultierend aus (a) der Berücksichtigung nicht-kolloidaler Partikel zwischen 1 und 100 μm und (b) der Agglomeration der Partikel in zementbasierten Suspensionen.

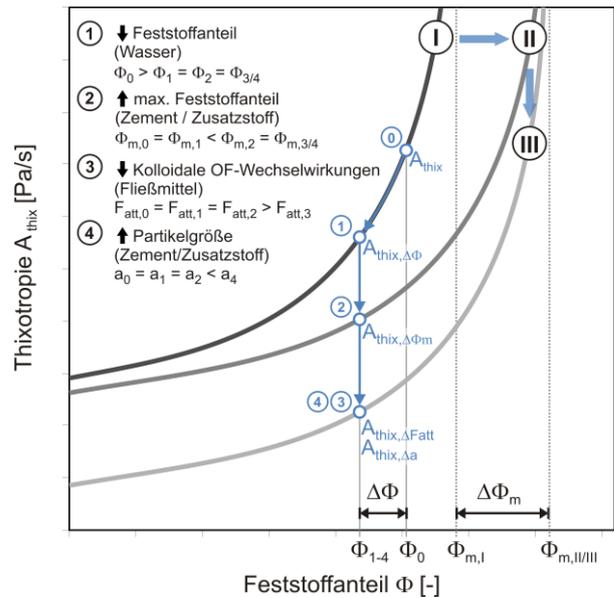


Bild 134: Schematische Darstellung der durch das Modell beschriebenen Einflussfaktoren auf die Thixotropie

Der empirische Faktor f_{hyd} beschreibt schließlich die (konstante¹⁵) Hydratationsgeschwindigkeit der Bindemittelmische und formt den gesamten Ausdruck in eine Strukturierungsrate um [Pa/s]. Gleichzeitig wird f_{hyd} als Skalierungsfaktor verwendet. Die Skalierung von Bindemittelleim zum Mörtel erfolgt in Anlehnung an Mahaut¹⁶ durch einen von der Zusammensetzung des Bindemittelleims unabhängigen Skalierungsfaktor f_{sa} [-]. Da der Sandgehalt im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert wurde - und f_{sa} somit als konstant betrachtet werden kann - ist eine explizite Quantifizierung auf Basis der durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht möglich. Die Skalierungsfaktoren $f_{hyd} \cdot f_{sa}$ wurden daher vereinfacht zusammengefasst.

Die durch das Modell beschriebenen Einflüsse von *Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} , Feststoffanteil Φ , maximal möglichem Feststoffanteil Φ_m und Partikelgröße a auf die Thixotropierate A_{thix} sind schematisch in Bild 134 dargestellt.

1. Variation des Feststoffanteils Φ

Im Diagramm ist die Thixotropie A_{thix} in Abhängigkeit des Feststoffanteils Φ aufgetragen. Ausgehend von einem Feststoffanteil Φ_0 bei einem maximal möglichen Feststoffanteil $\Phi_{m,I}$ kommt es durch die Verringerung des Feststoffanteils $\Delta\Phi$ (z.B. bei erhöhter Wasserzugabe) zu einer Verringerung des thixotropen Strukturaufbaus. Die Variation des Feststoffanteils ist im $\Phi - A_{thix}$ -Diagramm durch eine Verschiebung entlang der Kurve gekennzeichnet, Bild 134 (Punkt 0 nach 1).

¹² Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

¹³ Flatt: Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions (2007)

¹⁴ Flatt: Prediction of concrete rheology. *Mat Struct* (2004)

¹⁵ Der geringfügige Einfluss der Hydratationsgeschwindigkeit der verschiedenen Zement-/Zusatzstoffgemische während der Induktionsperiode wurde vernachlässigt, vgl. Abschnitt 7.6.

¹⁶ Mahaut: Effect of coarse particles on thixotropy (2008) S.1282

2. Variation des maximal möglichen Feststoffanteils bei dichter Packung Φ_m

Bei Erhöhung des maximal möglichen Feststoffanteils $\Phi_{m,II} > \Phi_{m,I}$ (z.B. bei Verwendung eines alternativen Zements oder Zusatzstoffs) ist eine weitere Verringerung der Thixotropie A_{thix} möglich, Bild 134 (Punkt 1 nach 2). Die Variation der maximal möglichen Packungsdichte ist im $\Phi - A_{thix}$ -Diagramm durch eine horizontale Verschiebung der Kurve gekennzeichnet (I nach II).

3. Variation der Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att}

Eine Verringerung der Anziehung infolge der Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att} (z.B. durch Zugabe eines Fließmittels) führt ebenfalls zu einer Absenkung der Thixotropie, Bild 134 (Punkt 2 nach 3). Die Variation der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* ist im $\Phi - A_{thix}$ -Diagramm durch eine vertikale Verschiebung der Kurve gekennzeichnet (II nach III).

4. Variation der Partikelgröße a

Eine Variation von Partikelgröße a ist ebenfalls durch eine vertikale Verschiebung der Kurve charakterisiert, Bild 134 (Punkt 2 nach 4). Mit zunehmender Partikelgröße sinkt demnach die Thixotropie.

Der Modellansatz ist somit grundsätzlich in der Lage, die betontechnologischen Variationen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen abzubilden, vgl. Abschnitt 6.

9.4.4 Quantifizierung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Thixotropie und interpartikulären Wechselwirkungen

Ausgangspunkt für die Quantifizierung des funktionalen Zusammenhangs zwischen *Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* zur Beschreibung der Thixotropie stellt der in Bild 132 (S.127) dargestellte Einfluss der Oberflächenbelegung θ auf die Thixotropierate A_{thix} dar. Die dargestellten Mörtel variieren im Feststoffanteil Φ , der Feinheit des Zusatzstoffs (KS(c),(m),(f)), der Feinheit des Zements (CEM.B(f)), der Art des Zusatzstoffs (FA) sowie der Zusammensetzung des Zements (CEM.A, B, C), weisen jedoch gleichzeitig eine konstante dynamische Fließgrenze auf ($\tau_{0D} \approx 9,3$ Pa).

Bei Variation der Zusammensetzung des Zements kann mit zunehmender Oberflächenbelegung θ - als maßgebenden Eingangsparameter für die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* - eine Reduzierung der Thixotropie konstatiert werden. Dabei ist jedoch eine deutliche Gruppierung in Abhängigkeit des Feststoffanteils Φ , d.h. in Abhängigkeit der *Kontakt-Wechselwirkungen* festzustellen. Zudem ist eine ausgeprägte Differenzierung der thixotropen Eigen-

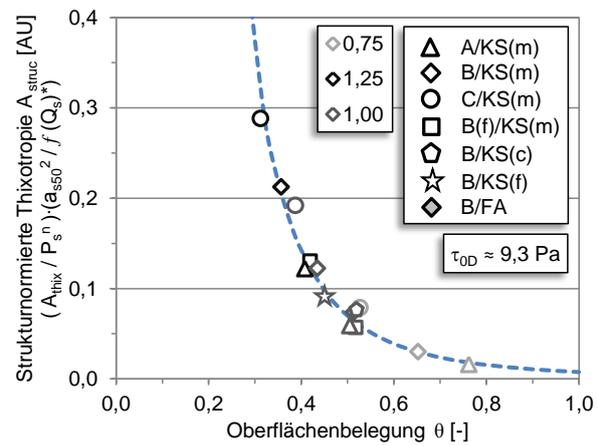


Bild 135: Einfluss der Oberflächenbelegung auf die strukturierte Thixotropie ($n = 1$) bei konstanter dynamischer Fließgrenze

schaften in Abhängigkeit der Korngrößenverteilung von Zement und Zusatzstoff sichtbar. Auch die Korngrößenverteilung beeinflusst über den maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m und die Feinheit a_{s50} wiederum maßgeblich die *Kontakt-Wechselwirkungen*.

Durch eine Normierung der Thixotropierate A_{thix} auf die *Kontakt-Wechselwirkungen* - im weiteren als strukturierte Thixotropie bezeichnet $A_{struc} = (A_{thix} / P_s^n) \cdot (a_{s50}^2 / f(Q_r)^*)$ - ist es möglich, den Einfluss aller betontechnologischen Variationen auf die Thixotropie in einer gemeinsamen Master-Funktion der Oberflächenbelegung θ darzustellen, Bild 135. So kann die strukturierte Thixotropie A_{struc} in sehr guter Näherung durch eine Potenzfunktion der Oberflächenbelegung θ beschrieben werden, Gl.9.11.

Die Verknüpfung der strukturierten Thixotropie A_{struc} mit den *Oberflächen-Wechselwirkungen* kann nun über den aus der Oberflächenbelegung θ resultierenden kraft-äquivalenten Partikelabstand h_{eq} entsprechend Gl.9.12 (vgl. Abschnitt 7.3.5) zuzüglich der Differenz der Ursprungsebenen $2\delta_0$ erfolgen (vgl. Abschnitt 3.5.1). Substituiert man die Oberflächenbelegung θ durch den für die kollektive Anziehung der Oberflächen maßgebenden Abstand $(h_{eq} + 2\delta_0)$ zeigt sich, dass die strukturierte Thixotropie A_{struc} mit $n = 1,2$ eine inverse Proportionalität zum Quadrat des Abstands $(h_{eq} + 2\delta_0)$ mit $\delta_0 = 0,35$ nm aufweist, Gl.9.13 und Bild 136.

Die Anziehung F_{att} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* weist definitionsgemäß ebenfalls eine inverse Proportionalität zum Quadrat des Abstands $(h_{eq} + 2\delta_0)$ auf, Gl.9.14. Die strukturierte Thixotropie A_{struc} kann somit sehr gut durch eine lineare Funktion der Anziehung infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} dargestellt werden, Gl.9.15 und Bild 137.

Für die Beschreibung der Thixotropierate A_{thix} der untersuchten zementbasierten Mörtel ist die Packungsdichtefunktion $P_s^n = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m)$ entspre-

	Kontakt-Wechselwirkungen & Thixotropie - Strukturierte Thixotropie	Oberflächen-Wechselwirkungen
	A_{struc}	F_{att}
Oberflächenbelegung θ	$A_{struc} = \frac{A_{thix}}{P_s^n} \cdot \frac{a_{s50}^2}{f(Q_r)^*} \approx c \cdot \theta^x \text{ (#)}$ (Bild 135)	$h_{eq} \sim \theta^{3,6}$ 9.12
Mittlerer kraft-äquivalenter Partikelabstand h_{eq} ($\delta_0 = 0,35 \text{ nm}$)	$A_{struc} = \frac{A_{thix}}{P_s^{1,2}} \cdot \frac{a_{s50}^2}{f(Q_r)^*} \approx c \cdot (h_{eq} + 2\delta_0)^{-2} \text{ (#)}$ (Bild 136)	$F_{att} \sim (h_{eq} + 2\delta_0)^{-2}$ 9.14
Verknüpfung	$A_{struc} = \frac{A_{thix}}{P_s^{1,2}} \cdot \frac{a_{s50}^2}{f(Q_r)^*} \approx c \cdot F_{att} \text{ (#)}$ (Bild 137)	9.15

(#) $\tau_{OD} = konst.$

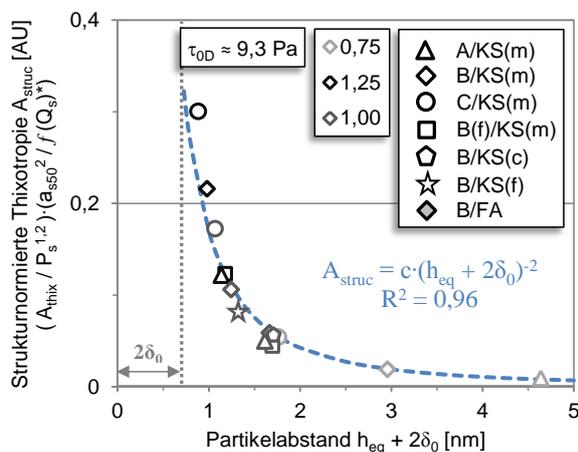


Bild 136: Funktionaler Zusammenhang zwischen kraft-äquivalenten Partikelabstand und strukturierte Thixotropie bei konstanter dynamischer Fließgrenze

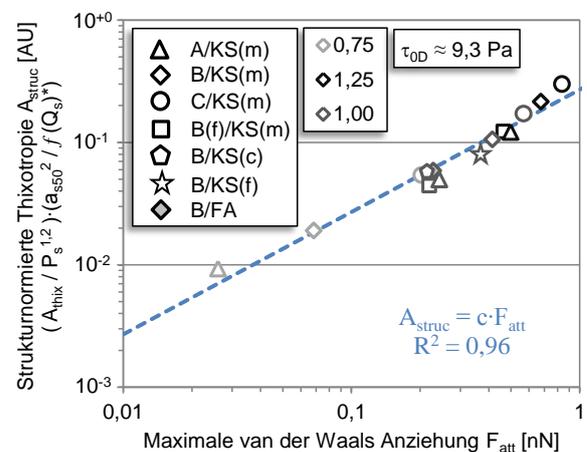


Bild 137: Verknüpfung von Oberflächen- Wechselwirkungen und strukturierte Thixotropie bei konstanter dynamischer Fließgrenze

chend Gl.9.15 mit dem Exponenten $n = 1,2$ zu berücksichtigen. Der daraus resultierende im Vergleich zu den *Oberflächen-Wechselwirkungen* deutlich stärkere Einfluss der *Kontakt-Wechselwirkungen* ist neben den kolloidal und chemisch begründeten Mechanismen auch (a) auf die Präsenz nicht kolloidaler Partikel bei der experimentellen Bestimmung der maximalen Packungsdichte als auch (b) auf die Agglomeration der Partikel in zementbasierten Suspensionen zurückzuführen:

(a) *Nicht-Kolloidale Partikel* – Durch die Differenz der Partikelgrößen zwischen den für die *Oberflächen-Wechselwirkungen* relevanten kolloidalen Bindemittelpartikeln $< 1 \mu\text{m}$ und der zur Bestimmung der maximalen Packungsdichte verwendeten Suspension mit teilweise nicht-kolloidalen Partikeln bis $100 \mu\text{m}$ wird die maßgebliche maximale Packungsdichte der kolloidalen Partikel Φ_m^{col} überschätzt. Dies führt zu einer Unterschätzung der *Kontakt-Wechselwirkungen*

zwischen den kolloidalen Partikel $< 1 \mu\text{m}$ und damit zu einer Erhöhung des Exponenten n .

(b) *Agglomeration* – Aufgrund des in den Agglomeraten eingeschlossenen und damit rheologisch unwirksamen Wassers wird der effektive Feststoffanteil $eff \Phi^{floc}$ unterschätzt, was wiederum eine Unterschätzung der tatsächlichen *Kontakt-Wechselwirkungen* zur Folge hat.

Ungeachtet dieser Aspekte kann die Thixotropie mit hoher Genauigkeit durch die *kolloidalen Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* beschrieben werden, vgl. Bild 137, $R^2 = 0,96$. Die Modellierung des thixotropen Strukturaufbaus zementbasierter Suspensionen auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen ist somit möglich. Zudem sind die durchgeführten experimentellen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Basiskenngrößen der *kolloidalen Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* sowie die gewählten Berechnungsansätze zur Quantifizierung

selbiger für nicht-inerte zementbasierte Suspensionen geeignet. Die Berücksichtigung des chemisch gebundenen Wassers infolge der frühen Hydratationsreaktion stellt dabei ein wesentliches Element dar.

9.4.5 Verknüpfung der interpartikulären Wechselwirkungen mit der makroskopischen Zustandsgleichung

Die kinetische Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus der Mörtel kann schließlich durch Zusammenführen der makroskopischen Zustandsgleichung (Gl.9.9) und dem Thixotropiemodell auf Basis der *kolloidalen Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* (Gl.9.10) mit $n = 1,2$ entsprechend Gl.9.16 erfolgen. Voraussetzung für die Gültigkeit des Berechnungsansatzes ist eine konstante Fließgrenze der Mörtel ($9,3 \pm 1,3$ Pa) bei einer gegenläufigen Variation der *Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen*.

$$\tau_0(t_p) = \tau_{0D} + t \cdot A_{thix}$$

$$[\tau_0(t_p)]^{Mörtel} = \tau_{0D} + t \cdot \left[F_{att} \cdot P_s^{1,2} \cdot \frac{f(Q_r)^*}{a_{s50}^2} \cdot f_{hyd} \right]^{Leim} \cdot f_{sa}$$

9.16

9.5 Robustheit bei einer Variation des Wassergehalts (C)

Bei einer Überdosierung des Wassergehalts Δw kommt es zu einer Verringerung sowohl der dynamischen Fließgrenze $\Delta \tau_{0D}$ als auch der Thixotropie ΔA_{thix} bzw. der statischen Fließgrenze $\Delta \tau_0(t_p)$. Der Grad der Verringerung zwischen Soll-Wassergehalt (0) und Wasserüberdosierung (Δw) stellt ein Maß für die Robustheit R der Mörtel dar, Gl.9.17 und Gl.9.18:

$$R_\tau = \frac{\tau_{0D(\Delta w)}}{\tau_{0D(0)}} = 1 - \left(\frac{\Delta \tau_{0D}}{\tau_{0D(0)}} \right) \quad 9.17$$

$$R_{thix} = \frac{A_{thix(\Delta w)}}{A_{thix(0)}} = 1 - \left(\frac{\Delta A_{thix}}{A_{thix(0)}} \right) \quad 9.18$$

Ausgangspunkt der Modellierung der Robustheit von Fließgrenze und Thixotropie stellt das Fließgrenzenmodell nach Flatt entsprechend Gl.5.4 bzw. das Thixotropiemodell nach Gl.9.10 dar.

Übersetzt man die Wasserüberdosierung Δw in den entsprechenden Modell-Parameter, kann diese als eine Verringerung des Feststoffanteils $\Delta \Phi$ interpretiert werden. Für die Modellierung der Robustheit ist somit ausschließlich die Packungsdichtefunktion P_s (Gl.9.6) mit den Variablen Soll-Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$ und maximal möglicher Feststoffanteil Φ_m von Interesse, während die Parameter Anziehung infolge der

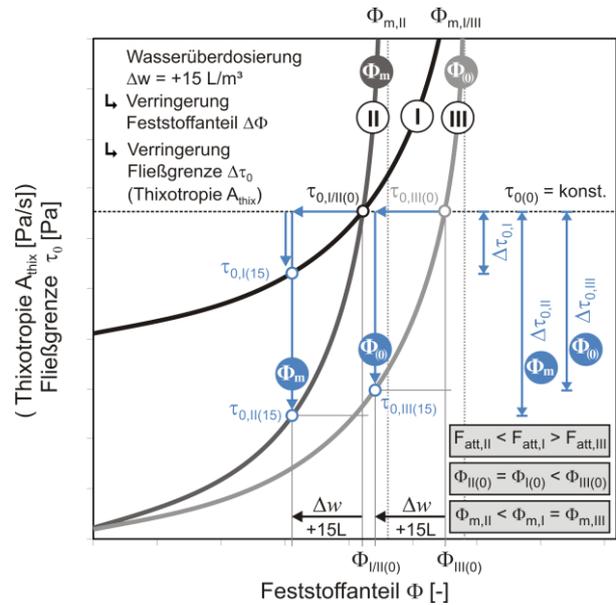


Bild 138: Schematische Darstellung des Einflusses der Modellparameter Soll-Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$ und maximal möglicher Feststoffanteil Φ_m auf die dynamische Fließgrenze $\tau_{0D(\Delta w)}$ und die Thixotropie $A_{thix(\Delta w)}$ bei Überdosierung des Wassergehalts Δw

kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen, Partikelgröße und –größenverteilung als konstant angesehen werden können.

Der Einfluss der Modellparameter Soll-Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$ und maximal möglicher Feststoffanteil Φ_m auf die dynamische Fließgrenze $\tau_{0D(\Delta w)}$ und die Thixotropie $A_{thix(\Delta w)}$ bei einer Überdosierung des Wassergehalts Δw ist schematisch in Bild 138 dargestellt. Die dargestellten Graphen zeigen die Entwicklung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} bzw. der Thixotropie A_{thix} in Abhängigkeit des Feststoffanteils Φ bei einer Variation des maximalen Feststoffanteils Φ_m (vgl. Kurve I und II) sowie bei einer Variation des Soll-Feststoffanteils $\Phi_{(0)}$ (vgl. Kurve I und III). Eine Wasserüberdosierung Δw wird in der Darstellung durch eine Verschiebung entlang des Kurvenverlaufs in Richtung des Koordinatenursprungs gekennzeichnet, vgl. $\tau_{0,I(0)}$ nach $\tau_{0,I(15)}$.

Beim Vergleich der Kurve I mit den Kurven II (Φ_m) bzw. III ($\Phi_{(0)}$) wird ersichtlich, dass ausgehend von einer konstanten Fließgrenze aller Suspensionen bei Soll-Wassergehalt (bzw. Soll-Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$) $\tau_{0(0)} = \text{konst.}$ die Verringerung der Fließgrenze bei einer Wasserüberdosierung ($\Delta \tau_0 = \tau_{0(0)} - \tau_{0(15)}$) umso höher ausfällt:

(a) je geringer der maximal mögliche Feststoffanteil Φ_m , d.h. je geringer die maximale Packungsdichte eines Partikelgemisches ist, vgl. I \Rightarrow II und

(b) je höher der Feststoffanteil Φ der Suspension ist, vgl. I \Rightarrow III.

Die Robustheit sinkt demnach mit abnehmendem maximalen Feststoffanteil Φ_m und zunehmendem aktuellen Feststoffanteil Φ , was in guter Über-

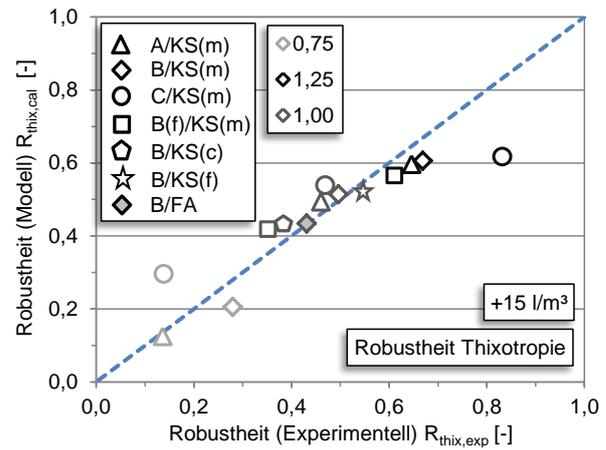
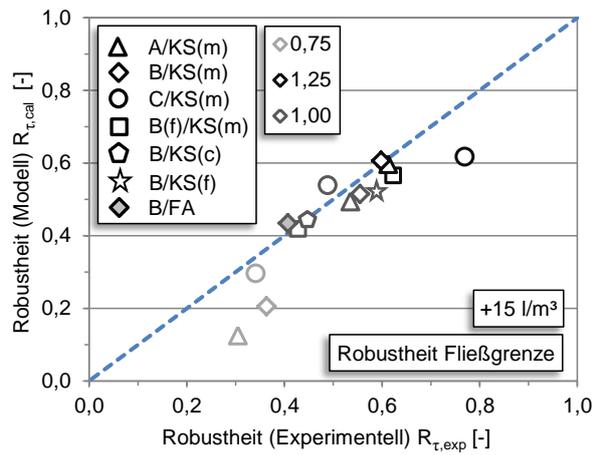


Bild 139: Modellerte und experimentell bestimmte Robustheit der dynamischen Fließgrenze R_r (links) und der Thixotropie R_{thix} (rechts) bei Wasserüberdosierung (15 l/m^3)

einstimmung mit den experimentellen Beobachtungen steht, vgl. Abschnitt 8.4. Der gewählte Modellansatz ist somit sehr gut geeignet, die Robustheit R zementbasierter Suspensionen qualitativ abzubilden.

Quantitativ kann die Robustheit R gegenüber einer Variation des Wassergehalts demnach durch das Verhältnis der Packungsdichtefunktion $P_s = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m)$ (Gl.9.6) bei Wasserüberdosierung (Δw) und Soll-Wassergehalt (0) entsprechend Gl.9.19 beschrieben werden.

$$R = \left(\frac{P_{s(\Delta w)}}{P_{s(0)}} \right)^m = \left(\frac{\Phi_{(\Delta w)}^3 (\Phi_m - \Phi_{(0)})}{\Phi_{(0)}^3 (\Phi_m - \Phi_{(\Delta w)})} \right)^m \quad 9.19$$

Mit dem empirischen Exponenten $m = 3,6$ kann die experimentell bestimmte Fließgrenze bzw. Thixotropierate bei einer Wasserüberdosierung von 15 l/m^3 für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten betontechnologischen Variationen gut durch das Modell abgebildet werden, vgl. Bild 139.

9.6 Strategien für die betontechnologische Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen (D)

9.6.1 Vorgehensweise

Mit Hilfe der entwickelten Modelle können nun Strategien für die betontechnologische Optimierung der Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen hergeleitet werden, Bild 126 (D). Dazu sollen zunächst die in Abschnitt 8 untersuchten Einflüsse auf die für das Sedimentationsverhalten maßgebenden rheologischen Parameter Thixotropie und Robustheit im Kontext der entwickelten Modelle diskutiert werden. Eine systematische Übersicht der wesentlichen betontechnologischen und materialspezifischen Einflussparameter auf die Robustheit und die

Thixotropie sowie der entsprechenden Modellparameter ist in Bild 148 (S.139) ersichtlich.

Aufbauend auf diesem vertieften Verständnis der ursächlichen Mechanismen sollen die betontechnologischen und materialspezifischen Einflüsse dann im Hinblick auf das Sedimentationsverhalten eines SVB bei einer unplanmäßigen Überdosierung des Wassers Δw bewertet werden. Der Bewertung des Sedimentationsverhaltens des Betons liegt die kritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$ des Mörtels zugrunde. Um eine Sedimentation der groben Gesteinskörnung zu minimieren, darf die kritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$ des Mörtels auch bei einer Wasserüberdosierung Δw entweder nicht (Szenario A) oder nur kurzzeitig (B) unterschritten werden, vgl. Bild 82 (Typische Szenarien des Sedimentationsverhaltens Selbstverdichtender Betone, S.84). Um diese Bedingungen zu erfüllen, benötigt der Mörtel eine hohe Robustheit und/oder einen ausgeprägten thixotropen Strukturaufbau. Dabei stellt eine hohe Robustheit ein hinreichendes Kriterium dar (Szenario A). Der thixotrope Strukturaufbau hingegen stellt kein hinreichendes Kriterium dar, wird jedoch immer dann notwendig, wenn ein Mörtel keine ausreichende Robustheit aufweist (Szenario B).

9.6.2 Diskussion

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNIS (I)

Aus den experimentellen Untersuchungen zum Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p auf die Rheologie (Abschnitt 8) konnten die folgenden Kernaussagen abgeleitet werden:

⇒ Die **Thixotropie** der Mörtel bei Soll-Wassergehalt (konst. dynamische Fließgrenze) steigt mit abnehmendem V_w/V_p , d.h. mit zunehmendem Feststoffanteil Φ bei gleichzeitig steigender Oberflächenbelegung θ an, Bild 140 (oben, offene Dreiecke) und Bild 105 (S.105).

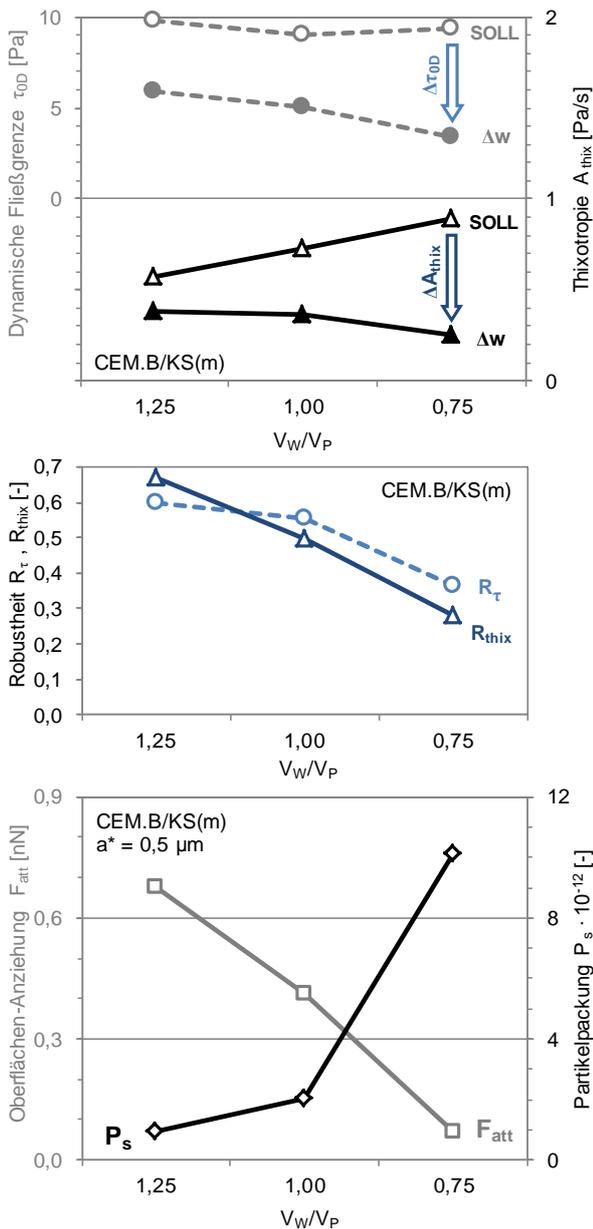


Bild 140: Dynamische Fließgrenze τ_{0D} und Thixotropie A_{thix} (oben), Robustheit R_r und R_{thix} (mitte) sowie Anziehung infolge Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att} und Partikelpackung in der Suspension P_s (unten) in Abhängigkeit des Wasser/Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p

⇒ Bei den Mörteln mit einer Wasserüberdosierung von 15 l/m^3 ist eine entgegengesetzte Abhängigkeit zu beobachten - sowohl Fließgrenze als auch Thixotropie verringern sich mit abnehmendem V_w/V_p bzw. zunehmendem Feststoffanteil Φ , Bild 140 (oben, geschlossene Symbole).

⇒ Die **Robustheit** der Mörtel verringert sich somit bei abnehmendem V_w/V_p bzw. zunehmendem Feststoffanteil Φ (bei gleichzeitig steigender Oberflächenbelegung θ), Bild 140 (mitte).

Die Einflüsse auf die Thixotropie und die Robustheit stehen sich somit konkurrierend entgegen. Da die Mörtel mit hoher Thixotropie bei Soll-Wassergehalt im Falle einer Wasserüberdosierung

von 15 l/m^3 die niedrigste Thixotropie aufweisen, stellt die Robustheit den dominierenden Parameter dar, vgl. Bild 140 (oben, schwarze Symbole). Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit ist daher in diesem Fall die vorrangige Optimierung der Robustheit zielführend.

Im Robustheitsmodell stellt sich der Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses entsprechend Bild 141 dar. Da es sich jeweils um identische Bindeemittelgemische handelt, ist der maximal mögliche Feststoffanteil der Leime Φ_m konstant. Weiterhin entwickelt sich die Anziehung infolge der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} aufgrund der konstanten dynamischen Fließgrenze der Mörtel entgegengesetzt zum Soll-Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$ und somit entgegengesetzt zur Partikelpackung in der Suspension $P_s = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m)$, Bild 140 (unten). Im $\Phi - \tau_{0D}$ - bzw. $\Phi - A_{thix}$ - Diagramm (Bild 141) ist dies durch eine vertikale Verschiebung der Kurven I, II und III gekennzeichnet.

Bei einer Wasserüberdosierung Δw verringern sich der Feststoffanteil $\Delta\Phi$ und damit die Partikelpackung in der Suspension $P_{s(\Delta w)}$ während die Anziehung infolge der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} unverändert bleibt. Die Verringerung der Partikelpackung in der Suspension $P_{s(\Delta w)}$ bedingt schließlich eine Reduzierung von Fließgrenze und Thixotropie. Der absolute Betrag des Rückgangs ist dabei vom Soll-Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$ bzw. von der Packung der Feststoffpartikel in der Suspension $P_{s(0)}$ abhängig. Je kleiner die Differenz zwischen maximal möglichem und aktuellem Feststoffanteil ($\Phi_m - \Phi_{(0)}$) ist, desto steiler wird die Steigung der $\Phi - \tau_{0D}$ - bzw. $\Phi - A_{thix}$ -Kurve, die Anzahl der *Kontakt-Wechselwirkungen* steigt überproportional an. Der Abfall von Fließgrenze und Thixotropie bei einer Wasserüber-

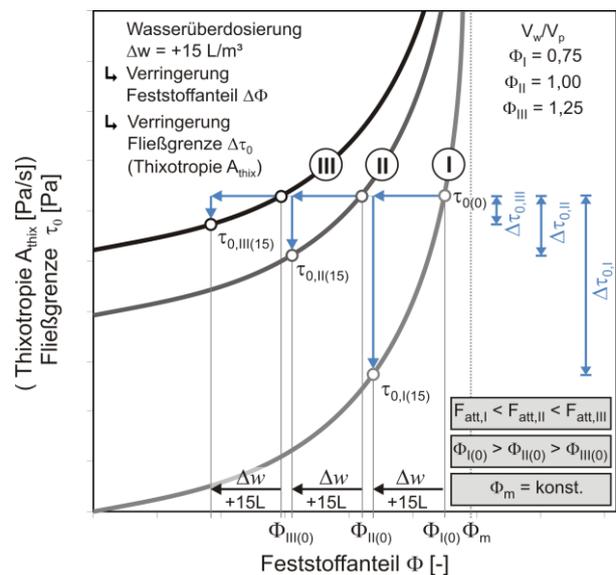


Bild 141: Beschreibung der Robustheit im Modell in Abhängigkeit des Feststoffanteils Φ

dosierung fällt daher mit zunehmender Annäherung des aktuellen Feststoffanteils $\Phi_{(0)}$ an den maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m und somit mit zunehmender Packung der Feststoffpartikel in der Suspension überproportional hoch aus, $\Delta\tau_{0D}$ bzw. $\Delta A_{thix} \sim P_s(0)$. Dies erklärt schließlich, warum der Mörtel mit dem höchsten Feststoffanteil ($V_w/V_p = 0,75$, Kurve I, Bild 141 unten) einen größeren Abfall von Fließgrenze bzw. Thixotropie und damit eine geringere Robustheit aufweist als die Mörtel mit geringerem Feststoffanteil ($V_w/V_p = 1,00$ oder 1,25, Kurven II/III).

◇ Optimierung

Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone sind demnach Bindemittelleime mit niedrigem Feststoffgehalt und entsprechend geringem Fließmittelanspruch (hohe Anziehung infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen*) vorteilhaft, da diese eine höhere Robustheit bei einer unplanmäßigen Überdosierung des Wassergehalts gewährleisten. Die Ursache für die zunehmende Robustheit R stellt die mit sinkendem Feststoffanteil Φ abnehmende Partikelpackung in der Suspension $P_s(0)$ dar.

FEINHEIT DES ZUSATZSTOFFS (II)

Aus den experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Feinheit des Zusatzstoffs Kalksteinmehl auf die Rheologie (Abschnitt 8) konnten die folgenden Kernaussagen abgeleitet werden

⇒ Die **Thixotropie** A_{thix} der Mörtel bei Soll-Wassergehalt (konst. dynamische Fließgrenze) verändert sich nur geringfügig bei der Verwendung von Kalksteinmehlen verschiedener Feinheit, Bild 142 (oben, offene Dreiecke).

⇒ Bei den Mörteln mit einer Wasserüberdosierung von 15 l/m^3 fällt die Reduzierung von Fließgrenze $\Delta\tau_{0D}$ und Thixotropie ΔA_{thix} mit zunehmender Feinheit des Kalksteinmehls geringer aus, Bild 142 (oben, geschlossene Symbole).

⇒ Die **Robustheit** R der Mörtel erhöht sich somit mit zunehmender Feinheit des Kalksteinmehls, Bild 142 (mitte).

Auch bei der Variation der Feinheit des Kalksteinmehls stellt die Robustheit somit die maßgebende Eigenschaft im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit dar. Der Einfluss der Feinheit auf die Robustheit kann wiederum mit dem Robustheitsmodell erklärt und prognostiziert werden, vgl. Bild 143. Durch die Variation der verschiedenen feinen Kalksteinmehle ändert sich neben dem Fließmittelanspruch und der mittleren Partikelgröße a_{50} insbesondere die maximale Packungsdichte Φ_m der Ze-

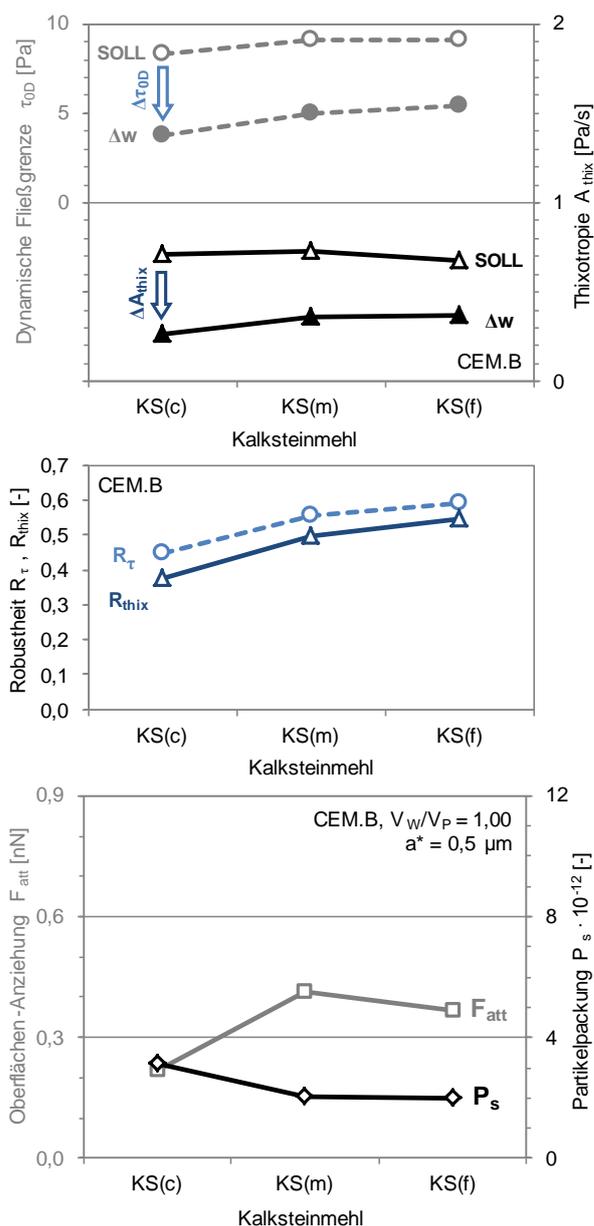


Bild 142: Dynamische Fließgrenze τ_{0D} und Thixotropie A_{thix} (oben), Robustheit R_r und R_{thix} (mitte) sowie Anziehung infolge Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att} und Partikelpackung in der Suspension P_s (unten) in Abhängigkeit der Feinheit des Kalksteinmehls - KS(c),(m),(f)

ment-Kalksteinmehl-Gemische. Mit zunehmender Feinheit des verwendeten Kalksteinmehls wird die Bandbreite der Korngrößenverteilung des Zement-Kalksteinmehl-Gemisches breiter, wodurch sich beim vorliegenden Volumenverhältnis von $V_{CEM}/V_{KS} = 50/50$ die maximale Packungsdichte Φ_m und damit der maximal mögliche Feststoffanteil im Bindemittelleim erhöht ($KS(c) < KS(m) < KS(f)$). In der Folge sinkt mit zunehmender Feinheit gleichzeitig die Partikelpackung $P_s = f(\Phi, \Phi_{hyd}, \Phi_m)$ in der Suspension, Bild 142 (unten). Im $\Phi - \tau_{0D}$ - bzw. $\Phi - A_{thix}$ -Diagramm (Bild 143) ist dies durch eine horizontale Verschiebung der Kurven nach rechts gekennzeichnet (c - m - f). Durch den unterschiedlichen Fließmittelanspruch (und die daraus resultie-

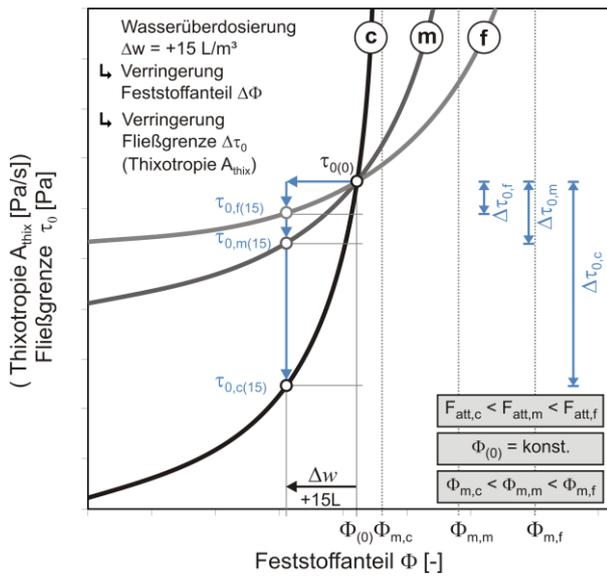


Bild 143: Beschreibung der Robustheit im Modell in Abhängigkeit der Feinheit des Kalksteinmehls

rende unterschiedliche Anziehung F_{att}) sowie die unterschiedliche mittlere Partikelgröße a_{s50} kommt es zudem zu einer vertikalen Verschiebung der Kurven.

Ausgehend von einem konstanten Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$ kommt es bei einer Wasserüberdosierung Δw bzw. $\Delta \Phi$ zu einer von der maximalen Packungsdichte abhängigen Reduzierung der Partikelpackung und somit zu einer Verringerung von Thixotropie und Robustheit. Auch hier gilt, je kleiner die Differenz zwischen maximal möglichem und aktuellem Feststoffanteil ($\Phi_m - \Phi_{(0)}$) ist, desto größer wird die Steigung der $\Phi - \tau_{0D}$ - bzw. $\Phi - A_{thix}$ -Kurve, die Anzahl der *Kontakt-Wechselwirkungen* steigt überproportional an. Der Abfall der Fließgrenze und Thixotropie fällt daher mit zunehmender Annäherung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m an den - in diesem Szenario konstanten - aktuellen Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$, und somit mit zunehmender Packung der Feststoffpartikel in der Suspension $P_{s(0)}$ überproportional hoch aus, $\Delta \tau_{0D}$ bzw. $\Delta A_{thix} \sim P_{s(0)}$. Dies erklärt schließlich, warum der Mörtel mit dem groben Kalksteinmehl KS(c) mit niedriger maximaler Packungsdichte Φ_m einen größeren Abfall und damit eine geringere Robustheit aufweist als die Mörtel mit KS(m) oder KS(f) mit einer höheren maximalen Packungsdichte.

✧ *Optimierung*

Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone sind demnach Bindemittelgemische mit hoher maximaler Packungsdichte Φ_m vorteilhaft, da diese eine höhere Robustheit bei einer unplanmäßigen Überdosierung des Wassergehalts gewährleisten. Die Ursache für die zunehmende Robustheit R ist die mit steigender maximaler Packungsdichte Φ_m abnehmende Partikelpackung in der Suspensionen $P_{s(0)}$.

FEINHEIT DES ZEMENTS UND ART DES ZUSATZSTOFFS (III/V)

Aus den experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Feinheit des Zements und der Art des Zusatzstoffs auf die Rheologie (Abschnitt 8) konnten die folgenden Kernaussagen abgeleitet werden:

⇒ Bei Soll-Wassergehalt werden die **thixotropen Eigenschaften** der Mörtel mit konstanter dynamischer Fließgrenze nur geringfügig von der Feinheit des Zements B(f) oder der Art des Zusatzstoffs FA beeinflusst, Bild 144 (oben, offene Dreiecke).

⇒ Die **Robustheit** der Mörtel verringert sich sowohl bei Verwendung des feineren Zements B(f)

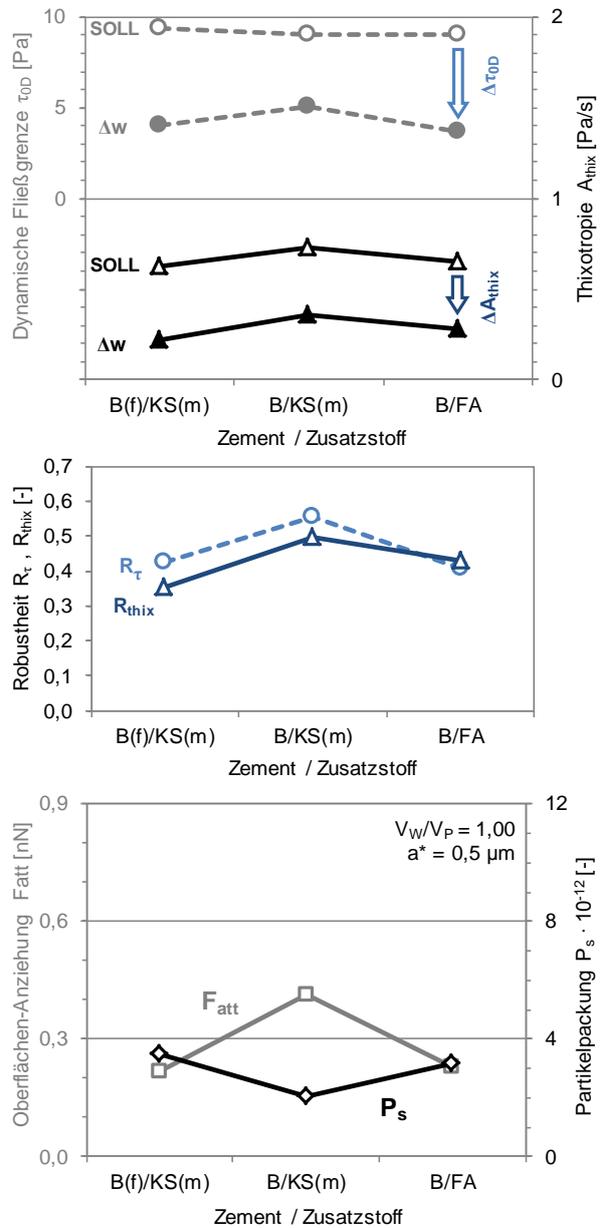


Bild 144: Dynamische Fließgrenze τ_{0D} und Thixotropie A_{thix} (oben), Robustheit R_t und R_{thix} (mitte) sowie Anziehung infolge Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att} und Partikelpackung in der Suspension P_s (unten) in Abhängigkeit der Feinheit des Zements und der Art des Zusatzstoffs

als auch bei Verwendung der Flugasche FA deutlich, Bild 144 (mitte).

Die Robustheit stellt somit wiederum die maßgebende Eigenschaft im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit dar. Ursächlich für die Unterschiede in der Robustheit ist die geringere maximale Packungsdichte der Bindemittelgemische mit dem feinen Zement B(f) bzw. der Flugasche FA und damit der geringere maximal mögliche Feststoffanteil Φ_m der entsprechenden Bindemittelleime. Der absolute Betrag des Rückgangs von Fließgrenze und Thixotropie bei einer Wasserüberdosierung Δw bzw. $\Delta\Phi$ ist - wie zuvor bereits bei der Variation der Feinheit des Kalksteinmehls beschrieben (vgl. Bild 143 Kurve (c)) - vom maximal möglichen Feststoffanteil Φ_m und somit von der Packung der Feststoffpartikel in der Suspension P_s abhängig. Mit zunehmender Annäherung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m an den aktuellen Feststoffanteil $\Phi_{(0)}$, und somit mit zunehmender Packung der Feststoffpartikel in der Suspension fällt die Reduzierung von Fließgrenze und Thixotropie überproportional hoch aus, $\Delta\tau_{0D}$ bzw. $\Delta A_{thix} \sim P_s^{(0)}$. Die geringe Robustheit der Mörtel mit dem feinen Zement B(f) bzw. der Flugasche FA folgt somit aus der hohen Partikelpackung der Feststoffe in der Suspension, vgl. Bild 144 (unten).

◇ Optimierung

Die Untersuchungen zum Einfluss von Zementfeinheit und Art des Zusatzstoffs bestätigen somit die Erkenntnisse der Serie II zum Einfluss der Feinheit des Kalksteinmehls. Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone sind demnach Bindemittelgemische mit hoher maximaler Packungsdichte Φ_m vorteilhaft, da diese eine höhere Robustheit bei einer unplanmäßigen Überdosierung des Wassergehalts gewährleisten. Die Ursache für die zunehmende Robustheit R stellt die mit steigender maximaler Packungsdichte Φ_m abnehmende Partikelpackung in der Suspensionen $P_s^{(0)}$ dar.

ZUSAMMENSETZUNG DES ZEMENTS (IV)

Aus den experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Zusammensetzung des Zements auf die Rheologie (Abschnitt 8) konnten die folgenden Kernaussagen abgeleitet werden:

⇒ Die **Thixotropie** der Mörtel bei Soll-Wassergehalt (konst. dynamische Fließgrenze) steigt mit abnehmendem Fließmittelanspruch bzw. abnehmender Oberflächenbelegung θ deutlich an ($A_{thix,A} < A_{thix,B} < A_{thix,C}$, $\theta_A > \theta_B > \theta_C$), Bild 145 (oben, offene Dreiecke) und Bild 108 (S.106).

⇒ Auch bei einer Wasserüberdosierung von 15 l/m^3 bleibt die Reihung der Mörtel hinsichtlich der Thixotropie erhalten - mit abnehmender Oberflächenbelegung θ steigt der thixotrope Strukturaufbau an, Bild 140 (oben, geschlossene Dreiecke). Der Abfall von Thixotropie und dynamischer Fließgrenze liegt - relativ zu den Werten bei Soll-Wassergehalt - bei allen Zementen in einer vergleichbaren Größenordnung.

⇒ Die Mörtel weisen demzufolge unabhängig von der Zusammensetzung des Zements die gleiche **Robustheit R** gegenüber einer unplanmäßigen Wasserüberdosierung auf, Bild 145 (mitte).

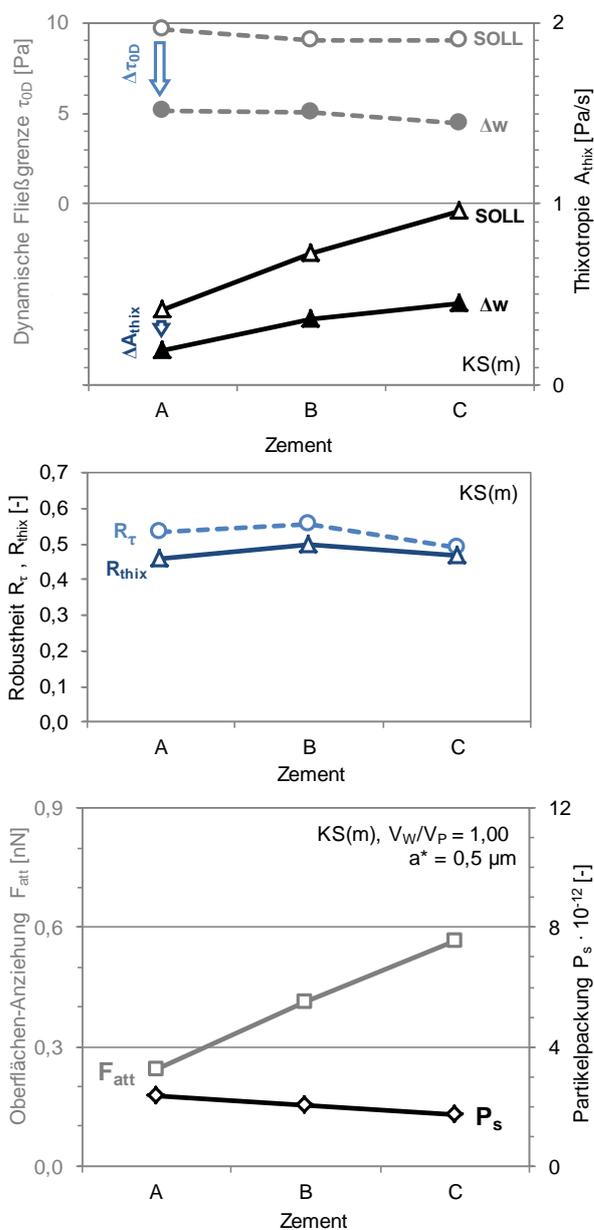


Bild 145: Dynamische Fließgrenze τ_{0D} und Thixotropie A_{thix} (oben), Robustheit R_τ und R_{thix} (mitte) sowie Anziehung infolge Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att} und Partikelpackung in der Suspension P_s (unten) in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Zements

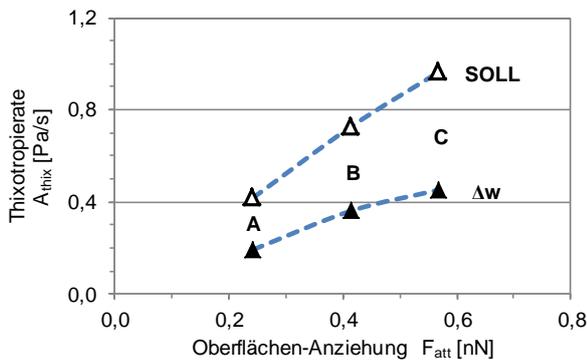


Bild 146: Thixotropierate A_{thix} in Abhängigkeit der Anziehung F_{att} infolge der Oberflächen-Wechselwirkungen

Die vergleichbare Robustheit der Mörtel lässt sich durch die geringen Unterschiede bei der Packung der Feststoffpartikel in der Suspension P_s erklären, vgl. Bild 145 (unten).

Aufgrund der vergleichbaren Robustheit wird in diesem Fall der thixotrope Strukturaufbau der Mörtel zum entscheidendem Kriterium für die Sedimentationsbeständigkeit bei einer Überdosierung des Wassers. Mit zunehmender Thixotropie steigt die Sedimentationsbeständigkeit an, da die kritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$ in einer kürzeren Zeit überschritten werden kann.

Zur Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus müssen entsprechend dem Thixotropiemodell die *Kontakt- und Oberflächen-Wechselwirkungen* sowie die chemischen Einflüsse infolge der *Nukleation* früher Hydratationsprodukte auf den Partikeloberflächen berücksichtigt werden. Da sich die mittlere Partikelgröße $a_{s,50}$, die Partikelgrößenverteilung $Q_s(a_i)$ und die Partikelpackung in der Suspension P_s in einer vergleichbaren Größenordnung bewegen (Bild 145 (unten)) ändern sich die *Kontakt-Wechselwirkungen* der Zement-Kalksteinmehl-Gemische nur geringfügig. Die deutlichen Unterschiede im thixotropen Strukturaufbau bei Verwendung der verschiedenen Zemente müssen daher auf Unterschiede in der kolloidalen Anziehung der Oberflächen sowie der chemisch bedingten Verbrückung der Oberflächen zurückzuführen sein. Beide Mechanismen werden durch den Fließmittelanspruch und die daraus resultierende Oberflächenbelegung θ mit adsorbierten Fließmittelpolymeren gesteuert. Mit abnehmender Oberflächenbelegung ($\theta_A > \theta_B > \theta_C$) sinkt der mittlere Partikelabstand h_{eq} ab, was zum einen eine Erhöhung der Anziehung infolge der *kolloidalen Ober-*

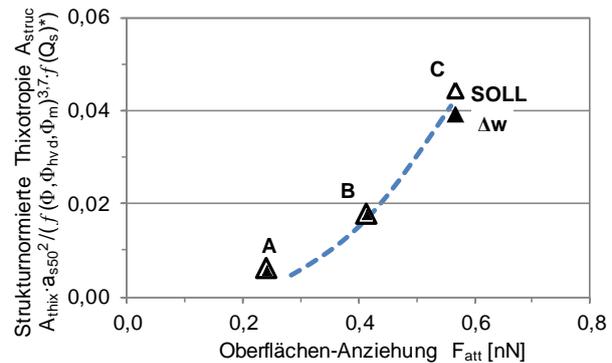


Bild 147: Strukturnormierte Thixotropie A_{struc} in Abhängigkeit der Anziehung F_{att} infolge der Oberflächen-Wechselwirkungen

flächen-Wechselwirkungen $F_{att} \sim (h_{eq} + 2\delta_0)^{-2}$ und zum anderen eine Verringerung der Überbrückungsdistanz zur Folge hat. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung des thixotropen Strukturaufbaus ($A_{thix,A} < A_{thix,B} < A_{thix,C}$).

Im Modell erfolgt die Beschreibung der kolloidalen und chemisch bedingten Anteile der Strukturbildung in einer gemeinsamen Funktion der Anziehung F_{att} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen*. Die Thixotropierate A_{thix} steigt demnach mit zunehmender Anziehung F_{att} stetig an, Bild 146. Die kolloidale und chemisch bedingte Kinetik des Strukturaufbaus zwischen zwei Partikeloberflächen ist dabei unabhängig vom Feststoffanteil der Suspension. Durch Normierung der Thixotropie auf die *Kontakt-Wechselwirkungen* erhält man einen Materialparameter, der den thixotropen Strukturaufbau eines Zement-Zusatzstoff-Fließmittel-Gemisches weitestgehend unabhängig vom Wassergehalt der Suspension charakterisiert. So weisen die Mörtel mit Soll-Wassergehalt und Wasserüberdosierung Δw jeweils eine identische strukturnormierte Thixotropie A_{struc} auf, Bild 147.

✧ Optimierung

Im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone sind Zemente mit niedrigem Fließmittelanspruch und entsprechend geringer Oberflächenbelegung vorteilhaft, da diese eine höhere Thixotropie aufweisen. Mit abnehmender Oberflächenbelegung sinkt die Überbrückungsdistanz während die Anziehung infolge der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} steigt. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung des thixotropen Strukturaufbaus.

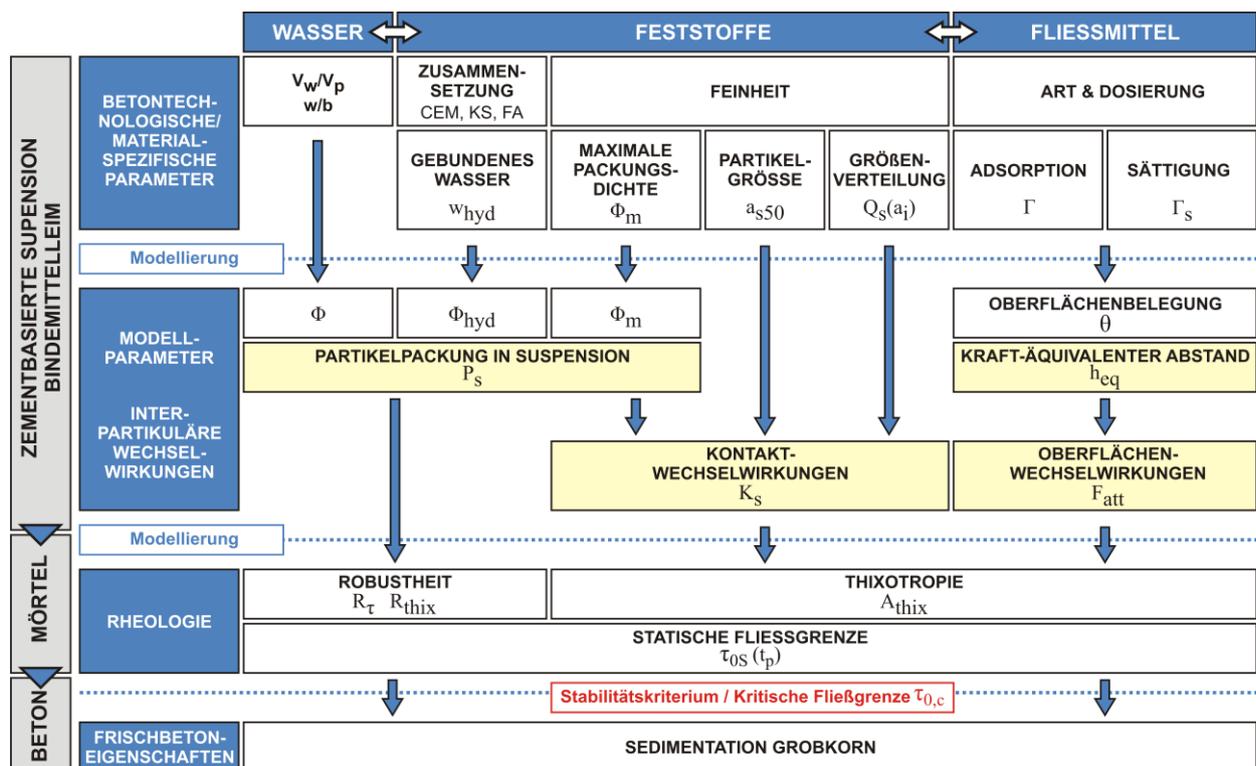


Bild 148: Übersicht über die wesentlichen betontechnologischen und materialspezifischen Einflussparameter auf die Robustheit und Thixotropie sowie entsprechende Modellgrößen

9.7 Zusammenfassung

Ziel der theoretischen Betrachtungen am Mörtel war es, die für das Sedimentationsverhalten maßgebenden rheologischen Parameter Thixotropie und Robustheit mit den ursächlichen Mechanismen in Beziehung zu setzen und auf Basis der interpartikulären Wechselwirkungen zu beschreiben. Mit Hilfe der Modelle sollten dann betontechnologische Optimierungsstrategien zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone abgeleitet werden. Eine systematische Übersicht der wesentlichen betontechnologischen und materialspezifischen Einflussparameter auf die Robustheit und die Thixotropie sowie der entsprechenden Modellparameter ist in Bild 148 ersichtlich.

Es konnte gezeigt werden, dass die Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus mit Hilfe der *Kontakt-Wechselwirkungen* K_s und der maximalen Anziehung F_{att} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* möglich ist. Die Robustheit kann durch das Verhältnis der Partikelpackung in der Suspension P_s bei Wasserüberdosierung und Soll-Wassergehalt beschrieben werden, Bild 148. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Basiskenngrößen der *kolloidalen Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* sowie die gewählten Berechnungsansätze zur Quantifizierung selbiger sind

somit für nicht-inerte zementbasierte Suspensionen geeignet.

Für die betontechnologische Optimierung der für das Sedimentationsverhalten Selbstverdichtender Betone maßgebenden Parameter Robustheit und Thixotropie konnten mit Hilfe der Modelle folgende Optimierungsstrategien abgeleitet werden:

⇒ Für eine Erhöhung der Robustheit R sind alle Maßnahmen sinnvoll, die zu einer Verringerung der Partikelpackung in der Suspension P_s führen. Betontechnologisch kann die verringerte Partikelpackung durch eine Verringerung des Feststoffanteils Φ (= erhöhter V_w/V_p) oder durch eine Erhöhung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m (= erhöhte maximale Packungsdichte) realisiert werden.

⇒ Die Thixotropie A_{thix} kann durch eine Erhöhung der Partikelpackung in der Suspension P_s oder durch eine Erhöhung der Anziehung infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} erreicht werden. Da eine Erhöhung der Partikelpackung gleichzeitig jedoch eine Verringerung der Robustheit bewirken würde, ist im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit nur die Erhöhung der anziehenden *Oberflächen-Wechselwirkungen* zielführend. Betontechnologisch kann dies durch eine Verringerung der Oberflächenbelegung θ (z.B. durch die Wahl von Zementen mit geringem Fließmittelanspruch) realisiert werden.

10 Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit – Experimentelle Untersuchungen am Selbstverdichtenden Beton

10.1 Ziele und Untersuchungsmethoden

10.1.1 Zielstellung

Ziel der Untersuchungen auf der Makroebene war es:

- (a) die betontechnologischen Einflüsse auf die für die Verarbeitung Selbstverdichtender Betone zentralen Frischbetoneigenschaften Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit zu quantifizieren,
- (b) die aus den theoretischen Betrachtungen am Mörtel auf Basis der *interpartikulären Wechselwirkungen* abgeleiteten Optimierungsstrategien am Beton zu verifizieren und
- (c) nachzuweisen, inwiefern die rheologischen Eigenschaften des Mörtels eine direkte Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit des Betons zulassen.

Die Versuchsreihe dient somit dem Nachweis der Praxisrelevanz der auf der Nano-, Mikro- und Mesoebene erzielten Erkenntnisse.

10.1.2 Betontechnologisches Konzept

Für die Untersuchungen am Beton wurden aus den jeweiligen Mörteln entsprechende Selbstverdichtende Betone hergestellt. Die Betone setzten sich aus 67,8 Vol.% Mörtel und 32,2 Vol.% Kies 4-16 mm zusammen, vgl. Bild 101 (S.100). Die Fließmitteldosierung wurde so angepasst, dass ein Setzfließmaß von 700 ± 10 mm erreicht wurde, vgl. Tabelle 25 (S.101). Die betontechnologischen Variationen entsprechen denen der Untersuchungen am Bindemittelteil und am Mörtel.

Analog zu den Mörteluntersuchungen wurden neben den Betonen mit Soll-Wassergehalt auch Betone mit erhöhtem Wassergehalt hergestellt, um die Robustheit gegenüber einer Wasserüberdosierung zu untersuchen. Der Wassergehalt der Betone wurde dazu um $+10 \text{ l/m}^3$ erhöht, was einer Wasserüberdosierung von $+15 \text{ l/m}^3$ bezogen auf den Mörtel entspricht. Der Fließmittelgehalt blieb dabei im Vergleich zu den Betonen mit Soll-Wassergehalt unverändert.

10.1.3 Experimentelle Bestimmung des Sedimentationsverhaltens der Selbstverdichtenden Betone

Zur Bewertung des Sedimentationsverhaltens des Betons wurde der Zylinder-Sedimentationsversuch^{1,2} (bzw. Auswaschversuch) verwendet, Bild 149. Der Versuch ermöglicht es, die reale Sedimentation der

groben Gesteinskörnung zu erfassen. Dabei kann auch der Netzeffekt, d.h. die Interaktion zwischen kleineren nicht sedimentierenden und größeren sedimentierenden Gesteinspartikeln erfasst werden, vgl. Abschnitt 4.4.2.

Zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens mit Hilfe des Zylinder-Sedimentationsversuchs wird nach einer definierten Sedimentationszeit in einer dreiteiligen Zylinderform der Gehalt der groben Gesteinskörnungen in den verschiedenen Höhen bestimmt. Die Prüfapparatur besteht aus einer 450 mm hohen Zylinderform mit einem Durchmesser von 150 mm. Diese Form ist in drei gleich hohe Segmente ($h_i = 150 \text{ mm}$) zerlegbar. Der Versuchsablauf ist schematisch in Bild 150 dargestellt. Die Befüllung des Zylinders erfolgt 15 min nach Wasserzugabe über eine 1 m lange und 20° geneigte Rutsche. Unmittelbar vor der Befüllung wird der Beton für 30 s aufgemischt. Nach einer Ruhezeit von 30 min in der Form, wird der Zylinder in seine drei Teile zerlegt. Anschließend wird das Grobkorn des jeweiligen Zylinderteils separat über einem 8 mm-Sieb ausgewaschen, getrocknet und gewogen.



Bild 149: Zylinder-Sedimentationsversuch

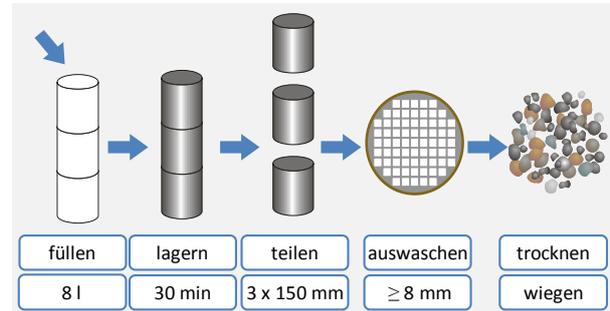


Bild 150: Zylinder-Sedimentationsversuch: Versuchsablauf schematisch

Der Grad der Sedimentation entspricht der maximalen Abweichung Δm des Grobkorngehalts in den Zylindersegmenten m_i vom mittleren Grobkorngehalt der Gesamtprobe $1/3 \sum m_i$ entsprechend Gl.10.1.

¹ DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

² Lowke: Schnelltest Sedimentationsneigung SVB *Beton* (2006)

$$\Delta m = \max \left| 3 \cdot \frac{m_i}{\sum_{i=1}^3 m_i} - 1 \right| \cdot 100 \quad [\%] \quad 10.1$$

Beispielhaft sind in Bild 151 die Kennwerte für die Sedimentationsbeständigkeit den Schnittbildern von parallel hergestellten Zylindern gegenübergestellt. Die Ergebnisse des Zylinder-Sedimentationsversuchs spiegeln gut die visuell erkennbare Verteilung des Grobkorns im Festbeton wieder. Betone mit ungenügender Sedimentationsbeständigkeit können so sicher mit Hilfe des Zylinder-Sedimentationsversuchs erkannt werden. Für eine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit sollte die maximale Abweichung Δm nicht mehr als 20 % betragen³, vgl. Bild 151 Spalte 3 & 4.

10.2 Betontechnologische Einflüsse auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone – Verifizierung der Optimierungsstrategien

Bei den Selbstverdichtenden Betonen mit Soll-Wassergehalt konnte bei keinem der untersuchten Betone eine signifikante Sedimentation der groben Gesteinskörnung verzeichnet werden. In ihrer designierten Zusammensetzung sind somit alle untersuchten Betone als sedimentationsbeständig einzustufen. Bei einer Wasserüberdosierung Δw kommt es dann in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Bindemittelleims zu Sedimentationsercheinungen in deutlich unterschiedlicher Ausprägung. In Bild 152 bis Bild 155 sind die mittels Zylinder-Sedimentationsversuch bestimmten maximalen Abweichungen des Grobkorngehalts vom Probenmittel Δm der verschiedenen betontechnologischen Variationen (Serien I - V) bei einer Überdosierung des Wassers um $+10 \text{ l/m}^3$ dargestellt.

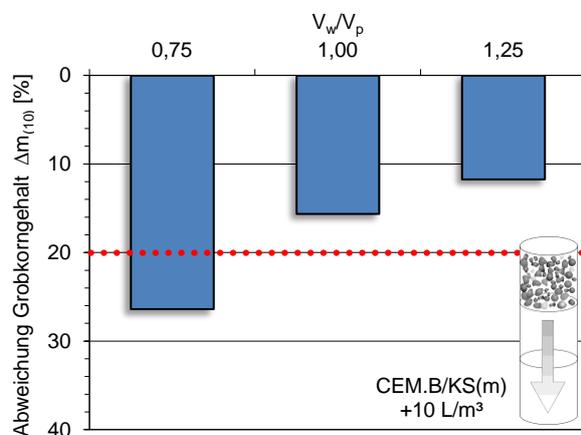


Bild 152: Abweichung des Grobkorngehalts $\Delta m_{(10)}$ bei einer Wasserüberdosierung von 10 l/m^3 , Einfluss des Wasser-Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p

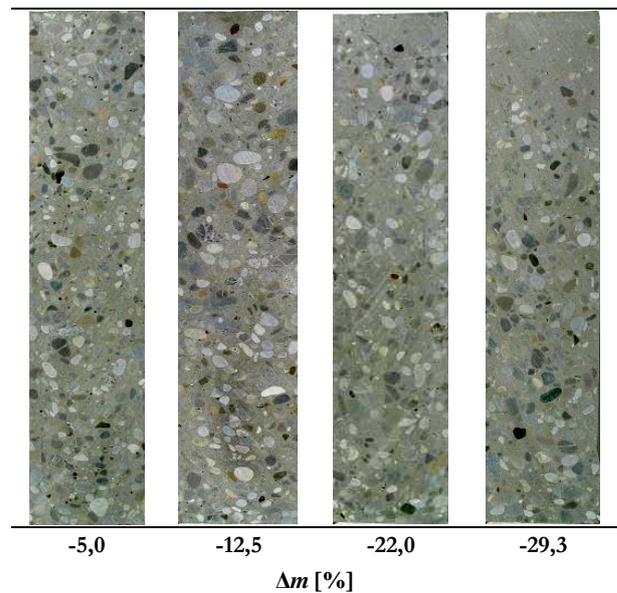


Bild 151: Grobkornverteilung an längs geschnittenen Zylindern und die entsprechenden Ergebnisse des Zylinder-Sedimentationsversuchs Δm

WASSER/FESTSTOFF-VERHÄLTNIS (I)

Bei einem V_w/V_p -Verhältnis von 0,75 weist der SVB keine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit auf, während die Betone mit $V_w/V_p = 1,00$ und 1,25 auch bei einer Wasserüberdosierung von $+10 \text{ l/m}^3$ sedimentationsbeständig bleiben, Bild 152.

Mit zunehmendem Wasser/Feststoffverhältnis V_w/V_p nimmt die maximale Abweichung des Grobkorns deutlich ab. Die Sedimentationsbeständigkeit eines SVB steigt demnach mit abnehmendem Feststoffanteil Φ im Bindemittelleim bzw. abnehmender Partikelpackung in der Suspension P_s an (vgl. Abschnitt 9.6).

FEINHEIT DES ZUSATZSTOFFS (II)

Die Selbstverdichtenden Betone mit dem mittelfeinen und dem sehr feinen Kalksteinmehl KS(m) und KS(f) weisen auch bei einer Wasserüber-

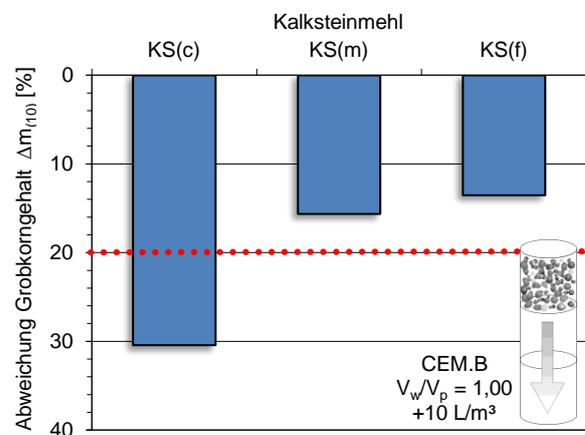


Bild 153: Abweichung des Grobkorngehalts $\Delta m_{(10)}$ bei einer Wasserüberdosierung von 10 l/m^3 , Einfluss der Feinheit des Kalksteinmehls

³ vgl. auch DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

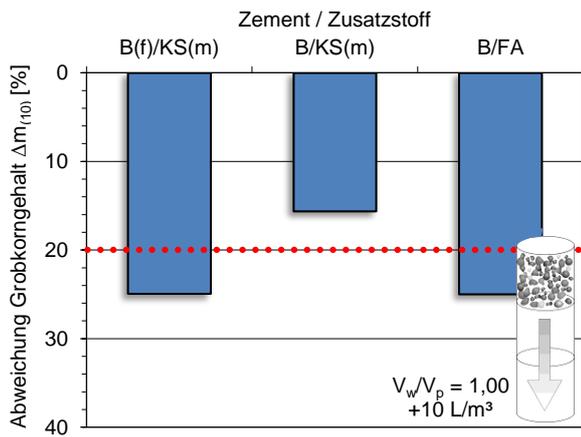


Bild 154: Abweichung des Grobkorngehalts $\Delta m_{(10)}$ bei einer Wasserüberdosierung von 10 l/m^3 , Einfluss des der Feinheit des Zements B(f) und der Art des Zusatzstoffs FA

dosierung von $+10 \text{ l/m}^3$ eine hohe Sedimentationsbeständigkeit auf, Bild 153. Bei Verwendung des groben Kalksteinmehls KS(c) hingegen nimmt die Sedimentation der groben Gesteinskörnung deutlich zu. Dieser SVB ist als nicht-sedimentationsbeständig einzustufen.

Die höhere maximale Packungsdichte Φ_m der Bindemittelgemische B/KS(m) bzw. B/KS(f) und die damit einhergehende Verringerung der Partikelpackung in der Suspension P_s (vgl. Abschnitt 9.6) wirken sich demnach positiv auf die Sedimentationsbeständigkeit aus.

FEINHEIT DES ZEMENTS UND ART DES ZUSATZSTOFFS (III/V)

Sowohl bei Verwendung des feinen Zements B(f) als auch bei Einsatz der Flugasche FA nimmt die Abweichung des Grobkorns signifikant zu, Bild 154. Beide Betonvarianten weisen bei einer Wasserüberdosierung von $+10 \text{ l/m}^3$ keine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit auf.

Die geringere maximale Packungsdichte Φ_m der Bindemittelgemische B(f)/KS(m) bzw. B/FA und die damit einhergehende Erhöhung der Partikelpackung in der Suspension P_s (vgl. Abschnitt 9.6) wirken sich demnach negativ auf die Sedimentationsbeständigkeit aus.

ZUSAMMENSETZUNG DES ZEMENTS (IV)

Die Sedimentation des Grobkorns im Beton Δm bei einer Überdosierung des Wassers um $+10 \text{ l/m}^3$ nimmt mit abnehmendem Fließmittelanpruch bzw. abnehmender Oberflächenbelegung θ deutlich ab ($\Delta m_A > \Delta m_B > \Delta m_C$, $\theta_A > \theta_B > \theta_C$), Bild 155. Der SVB mit Zement A zeigt die größte Abweichung des Grobkorngehalts und weist somit für den Praxiseinsatz eine ungenügende Stabilität auf. Die SVB mit den Zementen B und C hingegen bleiben auch bei einer Wasserüberdosierung sedimentationsbeständig.

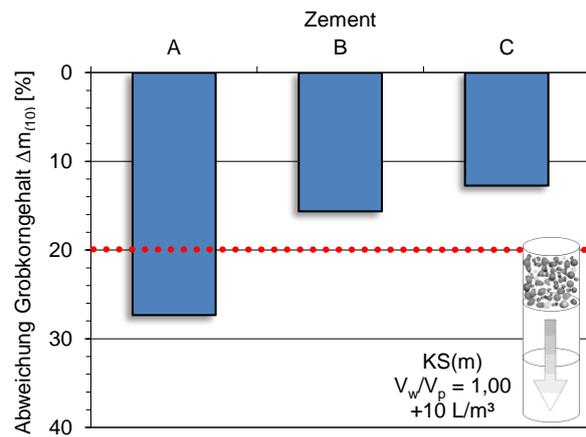


Bild 155: Abweichung des Grobkorngehalts $\Delta m_{(10)}$ bei einer Wasserüberdosierung von 10 l/m^3 , Einfluss der Zusammensetzung des Zements

Die mit abnehmender Oberflächenbelegung θ zunehmende Anziehung F_{att} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* (vgl. Abschnitt 9.6) wirkt sich demnach positiv auf die Sedimentationsbeständigkeit eines SVB aus.

✧ Fazit

Die Untersuchungen am Beton bestätigen somit durchgängig die am Bindemittelleim und Mörtel auf Basis der *interpartikulären Wechselwirkungen* abgeleiteten betontechnologischen Optimierungsstrategien zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit (vgl. Abschnitt 9.6 und 9.7).

Darüber hinaus zeigt sich, dass Selbstverdichtende Betone bei optimierter Zusammensetzung des Bindemittelleims auch bei praxisüblichen Schwankungen des Wassergehalts von $+10 \text{ l/m}^3$ eine hohe Sedimentationsbeständigkeit aufweisen können, vgl. B/KS(m) mit $V_w/V_p = 1,25$ sowie B/KS(m), B/KS(f) und C/KS(m) mit $V_w/V_p = 1,00$. Der SVB B/KS(f) mit $V_w/V_p = 1,00$ zeigte selbst bei einer Wasserüberdosierung von $+20 \text{ l/m}^3$ (nicht im Diagramm dargestellt) mit $\Delta m = 15 \%$ nur geringe Sedimentationserscheinungen. Durch die betontechnologische Optimierung des Bindemittelleims kann die Robustheit Selbstverdichtender Betone gegenüber Schwankungen des Wassergehalts somit auf das Niveau eines Rüttelbetons mit plastischer Konsistenz erhöht werden.

10.3 Einfluss der Rheologie des Mörtels auf die Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone

Zum Nachweis des Einflusses der Rheologie des Mörtels auf die Sedimentationsbeständigkeit des Selbstverdichtenden Betons wurde die statische Fließgrenze der Mörtel ($\Delta w = +15 \text{ l/m}^3 / t = 60 \text{ s}$) $\tau_{0,60(15)}$ der Abweichung des Grobkorngehalts vom

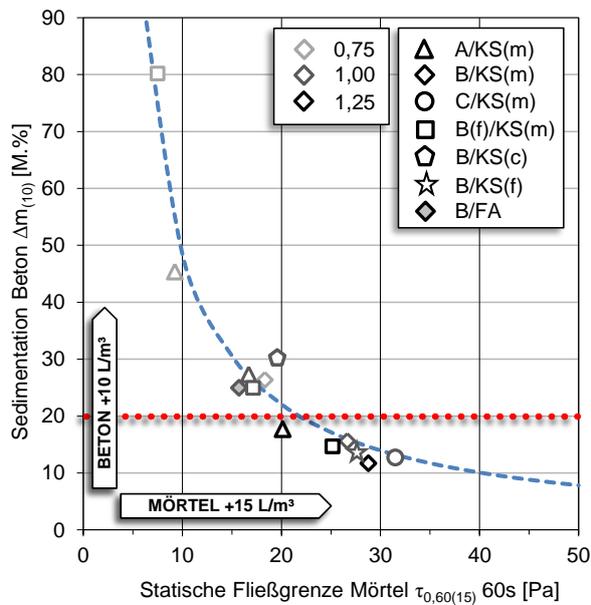


Bild 156: Sedimentation der SVB bei einer Wasserüberdosierung von $+10 \text{ l/m}^3 \Delta m_{(10)}$ in Abhängigkeit der statischen Fließgrenze der Mörtel nach 60 s bei einer Wasserüberdosierung von 15 l/m^3

Probenmittel $\Delta m_{(10)}$ der entsprechenden Betone ($+10 \text{ l/m}^3$) gegenübergestellt, Bild 156. Durch die Wahl der statischen Fließgrenze bei einer Wasserüberdosierung werden sowohl der Einfluss der Robustheit R_τ (Abfall der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} im Vergleich zum Soll-Wassergehalt) als auch der Einfluss der Thixotropie A_{thix} erfasst. Übertragen auf den zeitlichen Ablauf einer SVB-Betonage, beschreibt die statische Fließgrenze die zeitliche Ent-

wicklung des Sedimentationswiderstands der Mörtelmatrix in den ersten Sekunden nach dem Einbringen in die Schalung. Zur Begrenzung der Sedimentation der groben Gesteinskörnung im Beton darf die Fließgrenze des umgebenden Mörtels einen kritischen Wert $\tau_{0,c}$ nicht oder nur kurzzeitig unterschreiten, Gl.10.2.

$$\tau_{0,c} \geq \tau_0(t) = \tau_{0D} + t \cdot A_{thix} \quad 10.2$$

Bei allen untersuchten betontechnologischen Variationen (V_w/V_p , Feinheit Kalksteinmehl, Feinheit Zement, Art Zusatzstoff) kann eine direkte Korrelation zwischen dem Sedimentationsverhalten der Betone und der statischen Fließgrenze der Mörtel nach 60 s $\tau_{0,60(15)}$ festgestellt werden, Bild 156. Es ist somit möglich, aus den rheologischen Eigenschaften des Mörtels Rückschlüsse auf das reale Sedimentationsverhalten entsprechender Selbstverdichtender Betone zu ziehen. Die ursächlichen Mechanismen für die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften können direkt auf die Sedimentationsbeständigkeit der Betone übertragen werden.

Die statische Fließgrenze des Mörtels nach 60 s stellt ein gutes Kriterium zur Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone dar. Diese Tatsache eröffnet die Möglichkeit, den Mörtel mit einfachen rheologischen Messungen im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit des SVB bei einem im Vergleich zu Betonversuchen deutlich geringerem Aufwand zu optimieren.

ringerung des Feststoffanteils Φ) nimmt die Packung der Partikel in der Bindemittelsuspension ab, was eine Erhöhung der Robustheit R gegenüber einer Variation des Wassergehalts Δw zur Folge hat. Mit zunehmender Robustheit weist der SVB auch bei praxisüblichen Schwankungen des Wassergehalts eine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit auf.

Eine Erhöhung des Wasser/Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p bzw. w/b im Bindemittelleim kann bei konstantem w/z -Wert durch eine Reduzierung des Zusatzstoffgehalts realisiert werden. Idealerweise sollte das Volumen der Feststoffe im Bindemittelleim (Zement und Zusatzstoffe) kleiner/gleich dem Volumen des Wassers sein.

✧ *Erhöhung der maximalen Packungsdichte des Zement-Zusatzstoff-Gemisches (bei entsprechender Anpassung der Fließmitteldosierung für eine konstante Fließfähigkeit)*

Auch die Erhöhung der maximalen Packungsdichte Φ_m des Zement-Zusatzstoff-Gemisches führt zu einer Verringerung der Partikelpackung in der Bindemittelsuspension und damit zu einer Erhöhung der Robustheit R gegenüber einer Variation des Wassergehalts Δw . Mit zunehmender Robustheit weist der SVB auch bei praxisüblichen Schwankungen des Wassergehalts eine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit auf.

Die Erhöhung der maximalen Packungsdichte Φ_m kann durch die Wahl eines alternativen Zusatzstoffes bzw. Zements erreicht werden. Mit zunehmender Breite der Korngrößenverteilung des Zement-Zusatzstoff-Gemisches ist eine Erhöhung der Packungsdichte zu erwarten. Demnach sollte sich die Feinheit von Zement und Zusatzstoff idealerweise deutlich unterscheiden.

✧ *Verringerung des Fließmittelanspruchs des Zement-Zusatzstoff-Gemisches (bei entsprechender Verringerung der Fließmitteldosierung für eine konstante Fließfähigkeit)*

Durch die Verringerung des Fließmittelanspruchs des Zement-Zusatzstoff-Gemisches kann in der Regel die Oberflächenbelegung mit adsorbierten

Fließmittelpolymeren gesenkt werden, was einer Erhöhung des thixotropen Strukturaufbaus A_{thix} zur Folge hat. Mit zunehmender Thixotropie ist der SVB in der Lage, auch bei einer zu geringen dynamischen Fließgrenze τ_{0D} die sedimentationskritische Fließgrenze $\tau_{0,c}$ innerhalb kürzester Zeit zu übersteigen und somit eine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit zu gewährleisten.

Eine Verringerung des Fließmittelanspruchs ist z.B. durch die Wahl eines Zement-Zusatzstoff-Gemisches mit geringerer Feinheit möglich. Zudem kann bei Zementen vergleichbarer Mahlfineinheit mitunter eine Abnahme des Fließmittelanspruchs mit sinkendem Na_2O -Äquivalent beobachtet werden.

Die Reihenfolge der aufgeführten Maßnahmen gibt die Effizienz im Hinblick auf die Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit wieder. Die Kombination verschiedener Maßnahmen ist ziel führend und übertrifft die Wirkung einer Einzelmaßnahme.

✧ *Weitere Maßnahmen*

Neben den oben aufgeführten Strategien zur Optimierung der Zusammensetzung des Bindemittelleims werden in der Literatur weitere im Rahmen dieser Arbeit nicht untersuchte Maßnahmen aufgeführt, die zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone geeignet sind.

Demnach kann eine Erhöhung des Widerstands der Mörtelmatrix durch den Einsatz stabilisierender Zusatzmittel sowie eine Optimierung der Sieblinie der Gesteinskörnung hinsichtlich des Netzeffekts erreicht werden, vgl. Abschnitt 1.3 und 4.4.2.

Auf der Einwirkungsseite kann die Sedimentationsbeständigkeit durch eine Verringerung von Durchmesser und Dichte des Grobkorns erhöht werden. Darüber hinaus kann auch die Erhöhung der Dichte der Mörtelmatrix zu einer Verringerung der Sedimentationsneigung führen, vgl. Abschnitt 4.3.3.

12 Zusammenfassung

Ungeachtet seiner zahlreichen betontechnologischen Vorteile hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Ausführungsqualität, die sich bei fachgerechter Anwendung auch wirtschaftlich niederschlagen, ist es den Selbstverdichtenden Betonen (SVB) in Europa bisher nicht gelungen, in großem Umfang zur Anwendung zu kommen. Die geringe Akzeptanz des Baustoffs, insbesondere im Bereich des Transportbetons, ist vor allem den Schwierigkeiten geschuldet, die designierten Frischbetoneigenschaften in einer laufenden Produktion, unter baupraktischen Bedingungen reproduzierbar herzustellen. Bislang offenbaren Selbstverdichtende Betone oft eine geringe Robustheit gegenüber Schwankungen der Mischungszusammensetzung oder Schwankungen der Eigenschaften der Ausgangsstoffe. In der Folge weisen sie entweder unzureichende Verarbeitbarkeits- und Selbstentlüftungseigenschaften oder eine ungenügende Mischungstabilität auf. Dadurch wird ein erhöhter Überwachungsaufwand notwendig, der zu einer Erhöhung von Personalaufwand und Kosten führt. Eine geringe Robustheit stellt somit das Haupthindernis für den sicheren baupraktischen Einsatz Selbstverdichtender Betone dar.

Von hoher baupraktischer Relevanz ist die Robustheit im Hinblick auf die Sedimentation der groben Gesteinskörnung bei Schwankungen des Wassergehalts. Bereits eine Wasserüberdosierung von wenigen Litern infolge ungenauer oder unregelmäßiger Bestimmung der Eigenfeuchte der Gesteinskörnung kann zum Verlust der Stabilität eines SVB führen.

Im Fokus dieser Arbeit stand daher die Erhöhung der Robustheit Selbstverdichtender Betone im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit bei einer Überdosierung des Wassergehalts. Die Erhöhung der Robustheit sollte durch eine Optimierung der Leimphase des SVB unter besonderer Berücksichtigung der instationären rheologischen Eigenschaften sowie der interpartikulären Wechselwirkungen erreicht werden. Die Optimierung erfolgte im Rahmen einer Mehrskalentrachtung. Danach wird das Sedimentationsverhalten durch die **instationären rheologischen Eigenschaften** der das Grobkorn umgebenden Leim- bzw. Mörtelmatrix gesteuert, welche ihrerseits durch die **Wechselwirkungen der kolloidalen Partikel** des Bindemittelleims bestimmt werden. Dem Optimierungsansatz entsprechend wurden auch die experimentellen Untersuchungen in verschiedenen Größenskalen durchgeführt, ausgehend vom makroskopischen Phänomen der Sedimentation im Beton selbst, über die rheologischen Eigenschaf-

ten der Mörtelphase auf der Mesoebene, bis hin zu den interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf der Mikro- und Nanoebene.

✧ *Interpartikuläre Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen*

Bisher findet die quantitative Betrachtung der interpartikulären Wechselwirkungen im Bereich zementgebundener Baustoffe kaum Beachtung. Dementsprechend liegen nur wenige gesicherte Erkenntnisse hinsichtlich der besonderen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen, wie dem Einfluss der Hydrationsreaktion, der hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung, der vergleichsweise geringen Oberflächenbelegung mit Fließmittelpolymeren oder dem hohen Feststoffgehalt, vor. Zusätzlich zur ingenieurwissenschaftlichen Zielstellung der Optimierung verfolgte diese Arbeit daher gleichberechtigt das Ziel, die maßgebenden interpartikulären Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der besonderen Randbedingungen zementbasierter Suspensionen qualitativ und quantitativ zu beschreiben und im Hinblick auf ihre rheologische Relevanz zu klassifizieren. Neben der Übertragung des Wissenstands aus dem Bereich inerter Systeme wurden eigene experimentelle Untersuchungen zur Verifizierung, Präzisierung und Erweiterung der Erkenntnisse für die hier betrachteten reaktiven zementbasierten Suspensionen durchgeführt. Zudem wurden die Berechnungsansätze für eine ingenieurmäßige Anwendung vereinfacht und die wesentlichen experimentell bestimmbareren Einflussgrößen auf die jeweiligen Wechselwirkungen herausgearbeitet. Bei den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* wurden die abstoßenden *elektrostatistischen Doppelschicht-Wechselwirkungen*, die anziehenden *van der Waals Wechselwirkungen* sowie die abstoßenden *sterischen Wechselwirkungen* infolge adsorbierter Fließmittelpolymere berücksichtigt. Darüber hinaus wurde der Einfluss der *Brown'schen Wechselwirkungen*, der *hydrodynamischen Wechselwirkungen* und der *Kontakt-Wechselwirkungen* bewertet.

Bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Partikeln in einer zementbasierten Suspension konnten die folgenden Kernaussagen abgeleitet werden:

1. *Kolloidale elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen:*
 - können mit dem repräsentativen Partikelradius a^* und den experimentell bestimmbareren Parametern Zeta-Potential ψ_z und Ionenstärke der Porenlösung I beschrieben werden.

- wirken repulsiv. Sie sind jedoch zu gering, um Agglomeration in üblichen zementbasierten Suspensionen zu verhindern.
 - werden bei Präsenz von Fließmitteln, in Konzentrationen wie sie in fließfähigen Betonen vorliegen, durch die sterischen Wechselwirkungen dominiert und können bei der Superposition der *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* vernachlässigt werden.
2. *Kolloidale van der Waals Wechselwirkungen:*
- können mit dem repräsentativen Partikelradius a^* und den experimentell bestimmbar Parameter Brechungsindex n_{RI} oder Rohdichte des Feststoffs ρ_1 beschrieben werden.
 - stellen die wesentliche anziehende Komponente in zementbasierten Suspensionen dar und beeinflussen das rheologische Verhalten maßgeblich.
 - führen in üblichen zementbasierten Systemen zu Agglomeration der kolloidalen Zement- und Zusatzstoff-Partikel.
3. *Kolloidale sterische Wechselwirkungen:*
- können mit dem repräsentativen Partikelradius a^* und den experimentell bestimmbar Parameter Dichte des Fließmittels ρ_2 , spezifische Masse der adsorbierten Polymere Γ_2 , rechnerische Schichtdicke der Polymere δ_{ac} und Sättigungsadsorption $\Gamma_{2,S}$ beschrieben werden.
 - stellen die wesentliche repulsive Komponente in zementbasierten Suspensionen dar und beeinflussen das rheologische Verhalten maßgeblich.
 - werden hauptsächlich durch die aus der Fließmittelstruktur resultierenden Reichweite δ_{ac} und die Oberflächenbelegung $\theta = \Gamma_2 / \Gamma_{2,S}$ der Partikel mit Fließmittelpolymeren beeinflusst.
4. *Superposition der kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen:*
- In typischen zementbasierten Suspensionen mit partieller Oberflächenbelegung $\theta < 1$ kann die für die rheologischen Eigenschaften wesentliche maximale Anziehung F_{att} bei Superposition der *sterischen* und der *van der Waals Wechselwirkungen* mit einem mittleren kraft-äquivalenten Partikelabstand $h_{eq}(\theta)$ bestimmt werden.

$$F_{att} = \frac{A_S \cdot a^*}{12(h_{eq} + 2\delta_0)^2}$$

A_S	Abgeschirmte Hamakerkonstante
a^*	Repräsentativer Partikelradius
h_{eq}	Mittlerer kraft-äquivalenter Partikelabstand
δ_0	Differenz des Nullpunkts der Wechselwirkungen

5. *Brown'sche Wechselwirkungen:*

- sind bei für SVB üblichen Fließmitteldosierungen im Vergleich zu den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* von untergeordneter Bedeutung und können somit vernachlässigt werden.

6. *Hydrodynamische Wechselwirkungen:*

- sind im niedrigen Scherratenbereich verglichen mit den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* von untergeordneter Bedeutung und beeinflussen das rheologische Verhalten somit unwesentlich.
- sind daher für den Fall der Sedimentation vernachlässigbar.

7. *Kontakt-Wechselwirkungen:*

- können mithilfe des Feststoffanteils Φ sowie der experimentell bestimmbar Parameter Partikelgrößenverteilung $Q_r(a_i)$ und maximale Packungsdichte Φ_m beschrieben werden. Die maximale Packungsdichte von Zement-/Zusatzstoff-Gemischen kann mittels eines statischen Filterdruckversuchs experimentell bestimmt werden.
- stellen in hochkonzentrierten, zementbasierten Suspensionen, zu denen Selbstverdichtende Betone zu zählen sind, gemeinsam mit den *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* die wesentlichen eigenschaftsbestimmenden Wechselwirkungen dar.

✧ *Rheologie des Mörtels*

Die Verknüpfung der rheologischen Eigenschaften des Mörtels mit den Sedimentationseigenschaften des Betons erfolgte durch die experimentelle Bestimmung eines Stabilitätskriteriums $\tau_{0,c}$. Zur Begrenzung der Sedimentation der groben Gesteinskörnung im Beton darf die Fließgrenze des umgebenden Mörtels den kritischen Wert $\tau_{0,c}$ nicht oder nur kurzzeitig unterschreiten.

Es konnte gezeigt werden, dass die Sedimentationsbeständigkeit direkt von der zeitlichen Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_{0S} des Mörtels in den ersten Sekunden nach Strukturbruch abhängig ist. Die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze wird durch die dynamische Fließgrenze τ_{0D} sowie dem anschließenden thixotropen Struktur Aufbau A_{thix} bestimmt. Bei einer unplanmäßigen Überdosierung des Wassers ist zudem die Robustheit von Bedeutung. Im Hinblick auf eine praxisrelevante Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit eines SVB sind somit, unter der Randbedingung einer konstanten Fließfähigkeit bei Soll-Wassergehalt, sowohl die Thixotropie A_{thix} als auch die Robustheit R

maßgebend. Folglich sind für die Erhöhung des Widerstands der Mörtelmatrix gegen eine Sedimentation des Grobkorns alle Maßnahmen zielführend, die zum Anstieg von Thixotropie und Robustheit führen.

Als betontechnologische Haupteinflussgrößen auf die Thixotropie bei konstanter Fließfähigkeit konnten das Wasser/Feststoff-Verhältnis V_w/V_p sowie die Oberflächenbelegung θ identifiziert werden. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass die Robustheit primär vom Wasser/Feststoff-Verhältnis V_w/V_p sowie von der maximalen Packungsdichte Φ_m gesteuert wird.

✧ *Modellierung von thixotropem Strukturaufbau und Robustheit auf Basis interpartikulärer Wechselwirkungen*

Die Verknüpfung der interpartikulären Wechselwirkungen in der Leimphase mit den instationären rheologischen Eigenschaften der Mörtelsuspension erfolgte durch ein strukturkinetisches Thixotropiemodell in Kombination mit einem Modell zur Beschreibung der Robustheit.

Bei der Modellierung wurden die experimentell untersuchten betontechnologischen und material-spezifischen Variationen:

- Wasser/Feststoff-Verhältnis V_w/V_p
- Zusammensetzung des Bindemittelgemisches und Reaktivität w_{hyd}
- Maximale Packungsdichte Φ_m
- Partikelgrößenverteilung $Q_r(a_i)$
- Mittlere Partikelgröße a_r
- Fließmittelanspruch $\Gamma_2/\Gamma_{2,5}$

in die entsprechenden Modellparameter:

- Aktueller Feststoffanteil Φ
- Maximaler Feststoffanteil Φ_m
- Volumenanteil des chemisch gebundenen Wassers Φ_{hyd}
- Oberflächenbelegung θ und mittlerer kraft-äquivalenter Partikelabstand h_{eq}
- Partikelpackung in der Suspension P_S
- Kontakt-Wechselwirkungen K_S
- Maximale Anziehung infolge der Oberflächen-Wechselwirkungen F_{att}

übersetzt und in Beziehung zu den rheologischen Eigenschaften Thixotropie A_{thix} , statische Fließgrenze τ_{0s} und Robustheit R gebracht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Beschreibung des thixotropen Strukturaufbaus A_{thix} mit Hilfe der *Kontakt-Wechselwirkungen* K_S und der maximalen Anziehung F_{att} infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* möglich ist. Die Robustheit R kann durch das Verhältnis der Partikelpackung in der Suspension P_S

bei Wasserüberdosierung und Soll-Wassergehalt beschrieben werden. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Basiskenngrößen der *kolloidalen Oberflächen- und Kontakt-Wechselwirkungen* sowie die gewählten Berechnungsansätze zur Quantifizierung selbiger sind somit für nicht-inerte zementbasierte Suspensionen geeignet.

Im Hinblick auf die betontechnologische Optimierung des Sedimentationsverhaltens Selbstverdichtender Betone konnten mit Hilfe der Modelle folgende Strategien abgeleitet werden:

⇒ Für eine Erhöhung der Robustheit R sind alle Maßnahmen sinnvoll, die zu einer Verringerung der Partikelpackung in der Suspension P_S führen. Betontechnologisch kann die verringerte Partikelpackung durch eine Verringerung des Feststoffanteils Φ (erhöhter V_w/V_p) oder durch eine Erhöhung des maximal möglichen Feststoffanteils Φ_m (erhöhte maximale Packungsdichte) realisiert werden.

⇒ Die Thixotropie A_{thix} kann durch eine Erhöhung der Partikelpackung in der Suspension P_S oder durch eine Erhöhung der Anziehung infolge der *Oberflächen-Wechselwirkungen* F_{att} erreicht werden. Da eine Erhöhung der Partikelpackung gleichzeitig jedoch eine Verringerung der Robustheit bewirken würde, ist im Hinblick auf die Sedimentationsbeständigkeit nur die Erhöhung der anziehenden *Oberflächen-Wechselwirkungen* zielführend. Betontechnologisch kann dies durch Verringerung der Oberflächenbelegung θ realisiert werden.

✧ *Sedimentationsverhalten des SVB*

Zum Nachweis der Praxisrelevanz der auf der Nano-, Mikro-, und Mesoebene gewonnenen Erkenntnisse wurden abschließend Untersuchungen zur Sedimentationsbeständigkeit Selbstverdichtender Betone auf der Makroebene durchgeführt.

Bei allen untersuchten betontechnologischen Variationen konnte eine direkte Korrelation zwischen dem Sedimentationsverhalten der Betone und der statischen Fließgrenze der Mörtel nach 60 s festgestellt werden. Es ist somit möglich, aus den rheologischen Eigenschaften des Mörtels Rückschlüsse auf das reale Sedimentationsverhalten entsprechender Selbstverdichtender Betone zu ziehen. Die ursächlichen Mechanismen für die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften eines Mörtels können direkt auf die Sedimentationsbeständigkeit des Betons übertragen werden.

Dementsprechend bestätigten die Untersuchungen am Beton durchgängig die am Bindemittelleim

und Mörtel auf Basis der *interpartikulären Wechselwirkungen* abgeleiteten betontechnologischen Optimierungsstrategien zur Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Selbstverdichtende Betone bei optimierter Zusammensetzung des Bindemittelleims auch bei praxisüblichen Schwankungen des Wassergehalts von +10 bis +20 l/m³ eine hohe Sedimentationsbeständigkeit aufweisen können. Durch die betontechnologische Optimierung des Bindemittelleims kann die Robustheit Selbstverdichtender Betone gegenüber Schwankungen des Wassergehalts somit auf das Niveau eines Rüttelbetons mit plastischer Konsistenz erhöht werden.

◇ *Empfehlungen für die Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit eines SVB*

Die für das Sedimentationsverhalten maßgebenden rheologischen Parameter dynamische Fließgrenze, Thixotropie und Robustheit können gezielt durch die Zusammensetzung des Bindemittelleims gesteuert werden. Zur Erhöhung des Widerstands eines SVB gegen die Sedimentation der groben Gesteinskörnung unter baupraktischen Bedingungen können aus der vorliegenden Arbeit folgende betontechnologische Maßnahmen am Bindemittelleim abgeleitet werden.

- ⇒ Verringerung der Fließmitteldosierung auf das für die Selbstverdichtungs- und Formfüllungseigenschaften des Betons notwendige Mindestmaß
- ⇒ Erhöhung des Wasser/Feststoff-Verhältnisses (*w/b*) im Bindemittelleim und entsprechende Verringerung der Fließmitteldosierung bei konstanter Fließfähigkeit des Betons (z.B. durch Reduzierung des Zusatzstoffgehalts)
- ⇒ Erhöhung der maximalen Packungsdichte des Zement-Zusatzstoff-Gemisches und entsprechende Anpassung der Fließmitteldosierung bei konstanter Fließfähigkeit des Betons (z.B. durch Änderung der Korngrößenverteilung des Bindemittelgemisches - Wahl eines alternativen Zements oder Zusatzstoffs)
- ⇒ Verringerung des Fließmittelanspruchs des Zement-Zusatzstoff-Gemisches und entsprechende Verringerung der Fließmitteldosierung bei konstanter Fließfähigkeit des Betons (z.B. Änderung der Feinheit von Zement/Zusatzstoff oder Wahl eines alternativen Zements bei gleicher Feinheit)

Die Reihenfolge der aufgeführten Maßnahmen gibt die Effizienz im Hinblick auf die Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit wieder. Die Kombination verschiedener Maßnahmen ist zielführend und übertrifft die Wirkung einer Einzelmaßnahme.

Literaturverzeichnis

A

- 01 Adamczyk, K.; Prémont-Schwarz, M.; Pines, D.; Pines, R.; Nibbering, E.T.J.: Real-Time Observation of Carbonic Acid Formation in Aqueous Solution. *Science* 326 (2009) S. 1690-1694
- 02 Akcasu, A.Z.; Benmouna, M.: Concentration Effects on the Dynamic Structure Factor in Polymer Solutions. *Macromolecules* 11(1978) S.1193-1198
- 03 D'Aloia Schartzentruber, L.; Bethmont, S.; Ladouceur, L.; Rossi, P.: A Step towards the design of stable Self-Compacting Concrete. In: De Shutter, G.; Boel, V.: Self-Compacting-Concrete, SCC 2007, Proceedings of the 5th International Rilem Symposium, Ghent, Belgium, 2007, S.143-148
- 04 Andersen, P.J.; Roy, D.M.: The effects of adsorption of superplasticizers on the surface of cement. *Cement and Concrete Research* 17(1987), S.805-813
- 05 Ansley, R.W.; Smith, T.N.: Motion of spherical particles in a Bingham plastic. *AIChE Journal* 13(1967)6, S.1193-1196
- 06 Asmus, S.M.F.; Christensen, B.J.: Status of Self-Consolidating Concrete (SCC) in Asia Pacific. In: Shi, C.; Yu, Z.; Khayat, K.H.; Yan, P.: 2nd International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, Beijing, China, 2009. S.35-42
- 07 Assié, S.; Escadeillas, G.; Waller, V.; Marchese, G.; Vachon, M.: Self-Compacting and Vibrated Concrete Compared by their Physico-Chemical Durability Properties. 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, S.373-379

B

- 08 Banfill, P.F.: Die Rheologie von Frischzement und Beton. BetonWerk International. (2004)2, S.86-100
- 09 Barneyback, J.; Diamond, S.: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars. *Cement and Concrete Research* 11(1981), S.279-285
- 10 Bartos, P.J.M.; Sonebi, M.; Tamimi, A.K.: Workability and Rheology of Fresh Concrete: Compendium of Tests, Report of RILEM Technical Committee TC 145-WSM Workability of Special Concrete Mixes; RILEM Publications S.A.R.L. 2002, Cachan, ISBN: 2-912143-32-2
- 11 Bassioni, G.; Plank, J.: Untersuchungen zur kompetitiven Adsorption anorganischer Anionen am Modellsystem Kalksteinmehl. GDCh-Monographie 36 (2006), S. 225-232

12 Beitzel, M.: Frischbetondruck unter Berücksichtigung der rheologischen Eigenschaften. Dissertation Karlsruhe 2009

13 Bell, G.M.; Levine, S.; McCartney, L.N.: Approximate Methods of determining the Double-Layer Free Energy of Interaction between Two Charged Colloidal Spheres. *Journal of Colloid and Interface Science* 33(1970)3, S.335-359

14 Bellmann, F.; Sowoidnich, T.; Damidot, D.; Ludwig, H.: Formation of an intermediate phase during hydration of C₃S. in: 18. Internationale Baustofftagung, ibausil 2012. Weimar, S.I-0036

15 Bellotto, M.: Particle Aggregation Phenomena During the Early Hydration Stages, Studied by Small Amplitude Rheological Measurements. XIII ICCI International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid, Spanien 2012

16 Beris, A.N.; Tsamopoulos, J.A.; Armstrong, R.C.; Brown, R.A.: Creeping motion of a sphere through a Bingham plastic. *Journal of Fluid Mechanics* 158(1985), S. 219-244

17 Bernal, J.D.: Co-ordination of Randomly Packed Spheres. *Nature* 188 (1960), S.910-911

18 Bernhardt, C.: Granulometrie, Klassier- und Sedimentationsmethoden. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.

19 Berger-Böcker, T.; Blobner, A.: Selbstverdichtender Transportbeton: Anwendung mit Zustimmung im Einzelfall. *Beton* 51 (2001) 9

20 Bergström, L.: Hamaker Constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*. 70(1997), S.125-169

21 Bergström, L.; Schilling, C. H.; Aksay, I.A.: Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 75(1992)12, S. 3305-3314

22 Berryman, J.G.: Random close packing of hard spheres and disks. *Physical Review A* (27(1983)3, S.1053-1061

23 Bethmont, S.; D'Aloia Schwartzentruber, L.; Stefani, C.; Leroy, R.: Defining the stability criterion of a sphere suspended in a cement paste: A new way to study the segregation risk in self-compacting concrete (SCC). In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33, S.94-105

24 Bethmont, S.: Mécanismes de ségrégation dans les Bétons Autoplaçants (BAP) – Etude expérimentale des interactions granulaires. Thèse de doctoral de l'ENPC 2005

- 25 Bethmont, S.; Tailhan, J.L.; D'Aloia Schwartzentruber, L.; Rossi, P.: The role of granular lattice solid fraction in the stability of self-compacting concrete. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.149-154
- 26 Bethmont, S.; D'Aloia Schwartzentruber, L.; Stefani, C.; Tailhan, J.L.; Rossi, P.: Contribution of granular interactions to self compacting concrete stability: Development of a new device. *Cement and Concrete Research* 39(2009), S.30-35
- 27 Billberg, P.: Development of SCC static yield stress at rest and its effect on the lateral form pressure. 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, S. 583-589
- 28 Billberg, P.: Form Pressure Generated by Self-Compacting Concrete – Influence of Thixotropy and Structural Behaviour at Rest. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006
- 29 Billberg, P.: Formwork Pressure when using SCC – A Doctoral Project. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.149-154
- 30 Billberg, P.: Increase of SCC robustness to varying aggregate moisture content using VMA. In: Shi, C.; Yu, Z.; Khayat, K.H.; Yan, P.: 2nd International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, Beijing, China, 2009. S.473-482
- 31 Billberg, P.: Stress-Strain Measurement of Fresh SCC at Rest using a Concrete Viscometer. In: Wallevik, O.H.; Kubens, S.; Oesterheld, S.: Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, Rilmen Publications. Bagneux 2009, S.265-271
- 32 Blask, O.: Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen. Dissertation 2002, Universität-Gesamthochschule Siegen.
- 33 Blesa, M.A.; Kallay, N.: The metal oxide - electrolyte solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science* 28(1987), S.111-134
- 34 Bockris, J.O'M.; Conway, B.R.; Yeager, E.: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 1: The Double Layer. New York and London: Plenum Press, 1980. ISBN: 0-306-40275-0
- 35 Bockris, J.O'M.; Reddy, K.N.: Modern Electrochemistry, Ionics. New York: Plenum Press, 1998. ISBN: 0-306-45554-4
- 36 Boel, V.; Helincks P.; Desnerck, P.; De Schutter, G.: Bond Behavior and Shear Capacity of Self-Compacting Concrete. In: Khayat, K.H.; Feys, D.: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete. Springer, Dordrecht 2010, S.367-377
- 37 Bonen, D.; Deshpande, Y.; Olek, J.; Shen, L.; Struble, L.; Lange, D.; Khayat, K.: Robustness of Self-Consolidating Concrete. In: De Schutter, G.; Boel, V.: Self-Compacting-Concrete, SCC 2007, Proceedings of the 5th International Rilem Symposium, Ghent, Belgium, 2007. S.33-42
- 38 Borget, P.; Galmiche, L.; le Meins, J.-F.; Lafuma, F.: Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 260 (2005), S.173-182
- 39 Bornemann, R.; Schmidt, M.: Grundlagen und Strategien zur Verbesserung erdfeuchter Betone, Teil I. Beton- und Fertigteiltechnik (2005)8, S.44-51
- 40 Bornemann, R.; Schmidt, M.: Grundlagen und Strategien zur Verbesserung erdfeuchter Betone, Teil II. Beton- und Fertigteiltechnik (2005)9, S.50-62
- 41 Bornemann, R.: Untersuchungen zur Modellierung des Frisch- und Festbetonverhaltens erdfeuchter Betone. Dissertation Kassel 2005
- 42 Brameshuber, W.; Uebachs, S.: Selbstverdichtender Beton, Anwendung in Deutschland. *Beton- und Stahlbetonbau* 97 (2002) 6, 316-321
- 43 Brameshuber, W.; Uebachs, S.: Sedimentationsstabilität von selbstverdichtenden Betonen. *Beton* 53(2003)1, S.10
- 44 Brameshuber, W.: Selbstverdichtender Beton. Düsseldorf: Verlag Bau und Technik, 2004. ISBN: 3-76400417-7
- 45 Brameshuber, W.; Uebachs, S.; Schießl, P.; Brandes, C.: Anrechnung von Flugasche auf den Wasserzementwert bei Betonen unter Frosttausalzbeanspruchung. Teil 1: Betone mit künstlich eingeführten Luftporen. Ergebnisse von Laboruntersuchungen; *Beton* 55 (2005) 1+2, S.24-31
- 46 Brandl, J.: Selbstverdichtender Beton beim Bau eines U-Bahnhofs. *Beton* 53 (2003) 9, S.424-427
- 47 Brandt, R.: Sauer katalysierte, unterkritisch getrocknete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und daraus abgeleitete Kohlenstoff-Aerogele. Dissertation. Würzburg, 2004
- 48 Breit, W.; Grube, H.; Rickert, J.: Selbstverdichtender Beton - Technologie und Anwendung. *Der Prüflingenieur* (2000)17 S.37-45
- 49 Breitenbücher, R.: Selbstverdichtender Beton, Chancen und Voraussetzungen; *Beton* 51 (2001) 9, S. 496-499
- 50 Brumaud, C.; Baumann, R.; Schmitz, M.; Roussel, N.: Cellulose Ethers and Robustness of Self-Compacting Concrete. In: Proceedings of the 6th RILEM Symposium on SCC, Volume II. Montreal, 2010
- 51 Brux, G.: Tunnelwand im resistenten Gewand, Abtrag von Altbeton und Einbau von selbstverdichtendem

- Beton als chloridresistenter Vorbeton. **B+B, Bauen im Bestand**, Bautenschutz und Bausanierung. 26 (2003)8, S.20-22
- 52 Budelmann, H.; Hariri, K.: Self-Compacting Concrete for the Science Center Phaeno in Wolfsburg, A Case Study. in: SCC 2005, Proceedings of the 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Hanley Wood Publication 2005, Addison, S.1089-1095
- 53 Budnik, J.; Starkmann, H.: Betontechnologische Ausführung beim Science-Center Wolfsburg. **Beton** 53 (2003) 9, S.418-422
- 54 Buchenau, G.: Die rheologischen Eigenschaften eines Selbstverdichtenden Betons mit Steinmehlen. Dissertation. Berlin, 2004
- 55 Bui, V.K.; Montgomery, D.; Hinczak, I.; Turner, K.: Rapid testing method for segregation resistance of self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research** 32 (2002) S. 1489-1496
- 56 Bui, V.K.; Attiogbe, E.: A Rapid Evaluation of Stability of Self-Consolidating Concrete. Symposium on New Developments in Test Methods for Self-Consolidating Concrete (SCC), June 22, 2008, Denver
- 57 Bunde, A.; Roman, H.E.: Gesetzmäßigkeiten der Unordnung. *Physik in unserer Zeit* 27 (1996) 6, S.246-256
- 58 Burchard, W.: Solution Properties of Branched Macromolecules. *Advances in Polymer Sciences*. 143(1999), Branched Polymers II, S.113-194
- 59 Buscall, R.; McGowan, I.J.; Mumme-Young, C.A.: Rheology of Weakly Interacting Colloidal Particles at High Concentration. *Faraday Discussions of the Chemical Society* 90 (1990), S. 115-127
- ### C
- 60 Van Capellen, P.; Charlet, L.; Stumm, W.; Wersin, P.: A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (1993) S.3505-3518
- 61 Cheng, D. C.-H.: Viscosity-concentration equations and flow curves for suspensions. *Chemistry and Industry* (1980) 10, S.403-406, ISSN: 009-3068
- 62 Cheng, D. C.-H.: Yield stress: A time-dependent property and how to measure it. *Rheologica Acta* 25 (1986), S. 542-554
- 63 Cheng, D.C.-H.: Thixotropy. *International Journal of Cosmetic Science* 9(1987), S.151-191
- 64 Cicerone, D.S.; Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A.: Electrokinetic Properties of the Calcite/Water Interface in the Presence of Magnesium and Organic Matter. *Journal of Colloid and Interface Science* 154(1992)2, S.423-433
- 65 Coussot, P.; Ancey, C.: Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Physical Review E* 59(1999) 4, S.4445-4457
- 66 Cussigh, F.: SCC in Practice, Opportunities and Bottlenecks. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.21-27
- 67 Cussigh, F., Bonnard, V.: Summary report of work-package 3.3, Tests for resistance to segregation. In Testing SCC, <http://www2.cege.ucl.ac.uk/research/concrete/Testing-SCC/Testing-SCC%20WP3.3-Summary%20report.pdf>, 5. Januar 2010
- 68 Cyr, M.; Tagnit-Hamou, A.: Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectroscopy. Case of cementitious materials. *Materials and Structures* 34(2001), S.342-350
- ### D
- 69 De Boer, J.H.; Lippens, B.C.; Linsen B.G.; Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A; Osinga, J.: The t-Curve of Multimolecular N₂-Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* (1966) 21, S. 405-414
- 70 Debye, P.; Hückel, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. *Physikalische Zeitschrift* 24(1923)9, S.185-206
- 71 De Larrard, F.; Ferraris, C.F.; Sedran, T.: Fresh Concrete, A Herschel-Bulkley material. *Materials and Structures* 31(1998)
- 72 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
- 73 De Larrard, F.: Concrete Mixture Proportioning, A Scientific Approach. London: E&FN Spon 1999
- 74 Derjaguin, B.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen. *Kolloid Zeitschrift, Colloid & Polymer Science* 69(1934)2, S.155-164
- 75 Derjaguin, B.V.; Rabinovich, Y.I.; Churaev, N.V.: Direct measurement of molecular forces. *Nature* 272(1978), S.313-318
- 76 Dittrich, S.; Neubauer, J.; Götz-Neunhoeffler, F.: Hydratation eines flugaschehaltigen Portlandzements in der ersten 7 Tagen. in: 18. Internationale Baustofftagung, ibausil 2012, Weimar, S.I-0232
- 77 Divet, L.; Randriambololona, R.: Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interactions of Sulphate and C-S-H Phase. *Cement and Concrete Research* 28(1998)3, S.357-363
- 78 Douglas, R.P.; Gregori, A.; Sun, Z.; Bonen, D.; Shah, S.P.: The Effect of Ingredients and Shear History on the Thixotropic Rate of Rebuilding 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, S. 591-596

79 Ducker, W.A.; Senden, T.J.; Pashley, M.: Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature* 353(1991), S.239-241

80 Dukhin, A.S.; Goetz, P.J.: Ultrasound for Characterizing Colloids, Particle Size, Zeta Potential, rheology. Elsevier 2002, ISBN-13: 978-0444511645

E

81 Eagland, D.: The Influence of Hydration on the Stability of Hydrophobic Colloidal Systems. in Franks, F.: Water: a comprehensive treatise. Volume 5: Water in disperse systems. New York and London: Plenum Press, 1975. ISBN 0-306-37185-5

82 Einstein, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderten Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* 17 (1905), S.549-560

83 Einstein, A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik* 19 (1906) S. 289-306

84 Einstein, A.: Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik* 34 (1911) S. 591-592

85 El-Chabib, H.; Nehdi, M.: Effect of Mixture Design Parameters on Segregation of Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal* 103(2006)5, S.374-383

86 Emborg, M.; Simonsson, P.; Carlswärd, J.; Nilsson, M.: Industrial casting of bridges combining new production methods and materials, like a robust SCC, utilizing lean construction principle. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.485-490

87 Emoto, T.; Bier, T.A.: Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics. *Cement and Concrete Research* 37 (2007), S. 647-654

88 Erfurt, S; Mueller, A.: Particle Size Growth of Early Hydrating Cement – Influence of Water Content and Admixtures. In: Wallevik, O.H.; Kubens, S.; Oesterheld, S.: Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, Rilmen Publications. Bagneux 2009, S.62-69

89 Eriksson, R.; Merta, J.; Rosenholm, J.B.: The calcite/water interface, I. Surface charge in different electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*. 313(2007), S.184-193

F

90 Fennis, S.A.A.M: Design of Ecological Concrete by Particle Packing Optimization. Dissertation Delft 2011

91 Fernández-Alttable, V.; Casanova, I.: Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the

rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 36(2006)7, S.1222-1230

92 Ferrari, L.; Kaufmann, J.; Winnefeld, F.; Plank, J.: Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 347(2010), S.15-24

93 Ferrari, L.; Kaufmann, J.; Winnefeld, F.; Plank, J.: Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions. *Cement and Concrete Research* 41(2011), S.1058-1066

94 Ferraris, C.F.; Guthrie, W.; Avilés, A.I; Peltz, M.; Haupt, R.; MacDonald, B.S.: NIST Special Publication 260-166, Certification of SRM 114q, Part II (Particle Size Distribution)

95 Ferron, R.P.; Greogori, A.; Sun, Z.; Shah, S.P.: Rheological Method to Evaluate Structural Buildup in Self-Consolidating Concrete Cement Pastes. *ACI Materials Journal*. 104 (2007) 3, S. 242-250

96 Ferron, R.P.; Shah, S.; Negro, C.: In-Situ Characterization of fresh-state Microstructure in Cementitious Materials, Impact of Aggregation Kinetics. In: Wallevik, O.H.; Kubens, S.; Oesterheld, S.: Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, Rilmen Publications. Bagneux 2009, S.55-61

97 Feys, D.; Verhoeven, R.; De Schutter, G.: The Mechanisms behind Shear Thickening Behaviour of Fresh Self-Compacting Concrete. In: Wallevik, O.H.; Kubens, S.; Oesterheld, S.: Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, Rilmen Publications. Bagneux 2009, S.105-111

98 Fiala, H.; Winzer, R.: Hohe Kunst: Sichtbeton auf japanische Art. *Beton* (2005) 1, S.56

99 Fischer, E.W.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen. *Kolloid-Zeitschrift* 160 (1958) 2, S 120-141

100 Fitts, J.P.; Shang, X.; Flynn, G.W.; Heinz, T.F.; Eissenthal, K.B.: Electrostatic surface charge at aqueous/ α - Al_2O_3 single-crystal interfaces as probed by optical second-harmonic generation. *J Phys Chem B*. 109(2005)16, S.7981-7987.

101 Flatt, R.J.: Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions. Dissertation. Lausanne, 1999

102 Flatt, R.J.; Houst, Y.F.: A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research* 31(2001) S.1169-1176

103 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

- 104 Flatt, R.J.: Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and Structures* 27(2004) June, S.289-300
- 105 Flatt, R.J.: Dispersion forces in cement Suspensions. *Cement and Concrete Research* 24(2004), S.399-408
- 106 Flatt, R.J.: YODEL: A Yield Stress Model for Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 4, S.1244-1256
- 107 Flatt, R.J.: Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions: An Extension of the YODEL (Yield Stress mODEL). *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 4, S.1038-1044
- 108 Flatt, R.J.; Schober, I.; Raphael, E.; Plassard, C.; Lesniewska, E.: Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants. *Langmuir* 25 (2009), S.845-855
- 109 Flatt, R.J.; Zimmermann, J.; Hampel, C.; Kurz, C.; Schober, I.; Frunz, L.; Plassard, C.; Lesniewska, E.: The Role of Adsorption Energy in the Sulfate-Polycarboxylate Competition. In: Holland, T.C.; Gupta, P.R.; Malhotra, V.M.: Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Proceedings 9th ACI International Conference, Seville, Spain, October 2009, S.153-164
- 110 Foxall, T.; Peterson, G.C.; Rendall, H.M.; Smith, A.L.: Charge determination at calcium salt/aqueous solution interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 75(1979), S.1034-1039
- 111 François, J.; Truong, N.D.; Medjahdi, G.; Mestdagh, M.: Aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers: stability in the presence of alkaline earth cations. *Polymer* 38(1997), S.6115-6127
- 112 Frey, E.; Lagaly, G.: Selective coagulation in mixed colloidal suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science.* 70(1979)1, S.46-55
- 113 Friebert, M.; Stark, J.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von selbstverdichtendem Beton. *Beton* (2004)4 S.184-186
- 114 Friedmann, H.; Amriri, O.; Ait-Mokhtar, A.: Physical modelling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 12, S.1394-1400
- 115 Fuchs, F.; Heidt, A.: Application of Hydrophobic Interaction Chromatography (HIC) in Water Analysis. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 22 (1994) 3, S.121-129
- G**
- 116 Gerthsen, C.; Vogel, H.: Physik, Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen. 17., verbesserte und erweiterte Auflage. Berlin: Springer, 1993. ISBN: 3-540-56638-4
- 117 Geiker, M.: On the Combined Effect of Measuring Procedure and Coagulation Rate on Apparent Rheological Properties. In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33, S.49-58
- 118 Geisenhanslüke, C.: Modellierung und Berechnung hochdichter Feinkronpackungen für Beton. *Beton- und Stahlbetonbau*, 45. Forschungskolloquium des DAfStb. Wien Oktober 2005, S.65-68
- 119 Geisenhanslüke, C.: Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen. *Disseration Universität Kassel*
- 120 Geisenhanslüke, C.; Schmitt, M.; Krelaus, R.: Wirkung von Fließmitteln auf Zusatzstoffe im Beton. in: 16. Internationale Baustofftagung, ibausil, Band 1. Weimar, 2006. S. 687-694
- 121 Ghezal, A.F.; Khayat, K.H.: Pseudoplastic and thixotropic properties of SCC equivalent mortar made with various admixtures. In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33, S.69-83
- 122 Glotzbach, C.; Stephan, D.; Amrhein, K.; Fröhlich, S.; Schmidt, M.: Charakterisierung der interpartikulären Wechselwirkungen von Feinstoffleimen. In: 17. Internationale Baustofftagung, ibausil, Band 1. Weimar, 2009. S.319-324
- 123 Glotzbach, C.; Stephan, D.; Schmidt, M.: Using Atomic Force Microscopy to Evaluate Superplasticizers. In: Schmidt et.al: Ultra-High Performance Concrete and Nanotechnology in Construction, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 19. Kassel University Press, Kassel 2012
- 124 Götzinger, M.; Peukert, W.: Dispersive forces of particle-surface interactions: direct AFM measurements and modelling. *Powder Technology* 130(2003), S.102-109
- 125 Grahame, D.: The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* 41(1947)3, S. 441-501
- 126 Graubner, C.; Lieberum, K.; Proske, T.: Eigenschaften von selbstverdichtendem Beton. *Beton- und Stahlbetonbau* 97(2002)12, S.650-656
- 127 Graubner, C.; Proske, T.: Einfluss von Form und Größe der Gesteinskörnungen auf den erforderlichen Mehlkorngesamt und die Festbetoneigenschaften von selbstverdichtendem Beton. AiF-Forschungsvorhaben, Gekürzte Fassung des Abschlussberichts. Darmstadt, 2004
- 128 Graubner, C.; Proske, T.: Frischbetondruck bei Verwendung von Selbstverdichtendem Beton. *Beton- und Stahlbetonbau* 104(2009)2, S.88-96
- 129 Graubner, C.; Boska, E.; Motzko, C.; Proske, T.: Schalungsbelastung durch Hochleistungsbetone mit fließfähiger Konsistenz – Berechnungsmodell und bau-

praktische Umsetzung. *Bauingenieur* 84(2009)4, S.163-171

130 Graubner, C.; Boska, E.; Motzko, C.; Proske, T.; Dehn, F.: Formwork pressure induced by highly flowable concretes – design approach and transfer into practice. *Structural Concrete* 13(2012)1, S.51-60

131 Grube, H.; Rickert, J.: Selbstverdichtender Beton – ein weiterer Entwicklungsschritt des 5-Stoff-Systems Betons. *Beton* (1999)4, S.239-244

132 Gruber, M.: α -Allyl- ω -Methoxy-polyethylenglykolo-co-maleat-basierte Polycarboxylat-Fließmittel für ultrahochfesten Beton (UHPC): Synthese, Eigenschaften, Wirkungsmechanismus und Funktionalisierung. Dissertation TU München 2010.

133 Grünewald, S.; Walraven, J.C.: Rheological Measurements on Self-Compacting Fibre Reinforced Concrete. In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33, S.49-58

134. Grünewald, S.; Walraven, J.C.: The Effect of Viscosity Agents on the Characteristics of Self-Compacting Concrete. In: SCC 2005, Proceedings of the 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Addison: Hanley Wood Publication 2005. ISBN 0-924659-64-5, S.9-15

135 Grünewald, S.; Walraven, J.C.: Characteristics and Influence of Paste on the Behaviour of Self-Compacting Concrete in the fresh State. In: De Shutter, G.; Boel, V.: Self-Compacting-Concrete, SCC 2007, Proceedings of the 5th International Rilem Symposium, Ghent, Belgium, 2007, S.137-142

136 Grünewald, S.; Walraven, J.C.: The optimization of self-compacting concrete with viscosity agents. In: Ibautil 2009 Band 1

137 Grzeszczyk, S.; Kucharska, L.: Hydrative Reactivity of Cement and Rheological Properties of Fresh Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 20(1990), S.165-174

138 Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. *Beton-Information* (1983)1, S.3-8

139 Gutberlet, T.; Hilbig, H.; Beddoe, R.E.: Hydratation der Calciumsilikate. In: 18. Internationale Baustofftagung, ibausil, 2012.12.-15. September 2012, S.701-708

H

140 Habib, M.A.; Bockris, J.O'M.: Specific Adsorption of Ions. in Bockris, J.O'M.; Conway, B.R.; Yeager, E.: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 1: The Double Layer. New York and London: Plenum Press, 1980. ISBN: 0-306-40275-0

141 Hamaker, H.C.: The London - Van der Waals Attraction between spherical Particles. *Physica* IV(1937)10, S.1058-1072

142 Hanehara, S., Yamada, K.: Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture and paste rheology. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) S.1159-1165

143 Hårdtl, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohleflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. DAFStb, Heft 448, Beuth Verlag (1995)

144 Hartnett, J.P.; Hu, R.Y.Z.: Technical Note: The Yield Stress – An Engineering Reality. *Journal of Rheology* 33 (1989) 4, S. 671-679

145 Hattori, K.; Izumi, K.: A rheological expression of coagulation rate theory, Part I-III. *Journal of Dispersion Science and Technology* 3(1982)2, S.129-193

146 Hauck, H.: Fließmittel der neuen Generation für die Transportbetonindustrie, Zusammensetzung und technologische Eigenschaften. *Beton* 54(2004)3, S.128-130

147 Hegger, J.; Görtz, S.; Will, N.; Drössler, C.; Tigges, C.: Tragfähigkeit von Bauteilen aus selbstverdichtendem Beton. *Beton und Stahlbetonbau* 96(2001)11, S.691-697

148 Heinrich, J.G.: Einführung in die Grundlagen der keramischen Formgebung. http://video.tu-clausthal.de/videos/inw/vorlesung/tk-ws2009/Einfuehrung_in_die_Grundlagen_der_keramischen_Formgebung.pdf, 21.03.2011

149 He, Y.B.; Laskowski, J.S.; Klein, B.: Particle movement in non-Newtonian slurries, The effect of yield stress on dense medium separation. *Chemical Engineering Science* 56(2001)9, S.2991-2998

150 Heinz, D.; Göbel, M.; Hilbig, H.; Urbonas, L.; Bujauskaitė, G.: Effect of TEA on fly ash solubility and early strength of mortar. *Cement and Concrete Research* 40(2010), S.392-397

151 Heirman, G.; Hendrickx, R.; Vandewalle, L.; Van Gemert, D.; Feys, D.; De Schutter, G.; Desmet, B.; Vantomme, J.: Integration approach of the Couette inverse problem of powder type self-compacting concrete in a wide-gap concentric cylinder rheometer: Part II. Influence of mineral additions and chemical admixtures on the shear thickening flow behaviour. *Cement and Concrete Research* 39(2009)3, S.171-181

152 Heller, J.M.; Hamm, R.N.; Birkhoff, R.D.; Painter, L.R.: Collective oscillation in liquid water. *The Journal of Chemical Physics*. 60(1974)9, S.3483-3486

153 Hesselink, F.T.; Vrik, A.; Overbeek, J.T.G.: On the Theory of the Stabilization of Dispersions by Adsorbed Macromolecules. *The Journal of Physical Chemistry* 75(1971)14, S.2094-2103

154 Hingston, F.J.; Atkison, R.J.; Posner, A.M.; Quirk, J.P.: Specific Adsorption of Anions. *Nature* 215(1967), S.1459-1461

155 Hirsch, C.: Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Dissertation. München, 2005

156 Holappa, S.; Karesoja, M.; Shan, J.; Tenhu, H.: Solution Properties of Linear and Branched Block Copolymers Consisting of Acidic and PEO Blocks. *Macromolecules*, 35 (2002) 12, S.4733-4738

157 Holdefer, M.: Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R (DK-Werte) von flüssigen und festen Medien. Weilheim: Endress+Hauser Meßtechnik GmbH, 1999

158 Holleman, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2007. ISBN: 978-11-017770-1

159 Holzer, L.; Gasser, P.; Kaeck, A.; Wegmann, M.; Zingg, A.; Wepf, R.; Münch, B.: Cryo-FIB-nanotomography for quantitative analysis of particle structures in cement suspensions. *Journal of Microscopy* 227(2007), S.216-228

160 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)10, S.1197-1209

161 Höveling, H.: Robustheit selbstverdichtender Betone. Dissertation Hannover 2006

I

162 Israelachvili, J.N.; Adams, G.E.: Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100 nm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74(1978), S.975-1001

163 Israelachvili, J.: Intermolecular & Surface Forces. 2nd Edition. San Diego: Academic Press, 2000. ISBN 0-12-375181-0

164 Israelachvili, J.N.: Intermolecular and Surface Forces. 3rd Edition. San Diego: Academic Press, 2011. ISBN 9780123919274

165 Iwaida, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S.; Yaita, T.: Sorption of Alkaline Metal Ions onto C-S-H (Calcium Silicate Hydrated Phases). *Cement Science and Concrete Technology* 55 (2001), S. 21-26

J

166 James, R.O.; Healy, T.W.: Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. II. Charge reversal of SiO₂ and TiO₂ colloids by adsorbed Co(II), La(III), and Th(IV) as model systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 40(1972)1, S.53-64

167 Jeknavorian, A.A.; Koehler, E.; Abelleira, A.; Geary, D.; Cook, R.: Multifunctional Chemical Admixture to Reduce Quality Control Requirements of Self-

Consolidating Concrete. In: Holland, T.C.; Gupta, P.R.; Malhotra, V.M.: Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Proceedings 9th ACI International Conference, Seville, Spain, October 2009, S.35-46

168 Jewell, R.B.; Rathbone, R.F.: Optical Properties of Coal Combustion Byproducts for Particle-Size Analysis by Laser Diffraction. *Coal Combustion and Gasification Products* 1(2009), S.1-7

169 Jönsson, B.; Wennerstroem, H.; Halle, B.: Ion distributions in lamellar liquid crystals. A comparison between results from Monte Carlo simulations and solutions of the Poisson-Boltzmann equation. *The Journal of Physical Chemistry* 84(1980)17, S.2179-2185

170 Jossic, L.; Magnin, A.: Drag and Stability of Objects in a Yield Stress Fluid. *AIChE Journal* 47(2001)12, S.2666-2672

K

171 Kauppi, A.; Andersson, M.; Bergström, L.: Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique. *Cement and Concrete Research* 35(2005), S.133-140

172 Keck, M.: Untersuchung des Fließverhaltens von Zementleim anhand rheologischer Messungen. Dissertation Essen 1997. In: Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft der, Universität Essen, Heft 5. Aachen Shaker 1999

173 Kessler, H.-G.: Kugelmodell für Ausfallkörnungen dichter Betone. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 60 (1994) 11, S. 63-76

174 Khayat, K.H.; Aitcin, P.C.: use of Self-Consolidating Concrete in Canada, Present Situation and Perspectives. In: In: Proceedings of International Workshop on Self-Compacting Concrete. 1998 Kochi. S.11-22

175 Khayat, K.H.; Guizani, Z.: Use of Viscosity-Modifying Admixture to Enhance Stability of Fluid Concrete. *ACI Materials Journal* 94(1997)4, S.332-340

176 Khayat, K.; Assaad, J.; Mesbah, H.; Lessard, M.: Effect of section width and casting rate on variations of formwork pressure of self-consolidating concrete. *Materials and Structures* 38(2005)1, S.73-78

177 Khayat, K.H.; Vanhove, Y.; Pavate, T.V.; Jolicoeur, C.: Multi-Electrode Conductivity Method to Evaluate Static Stability of Flowable and Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal* 104 (2007) 4, S.424-433

178. Khayat, K.H.; Omran, A.: Evaluation of Formwork Pressure. In: Shi, C.; Yu, Z.; Khayat, K.H.; Yan, P.: 2nd International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, Beijing, China, 2009. S.43-55

- 179 Kiriukhin, M.Y.; Collins, K.D.: Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophysical Chemistry* 99(2002), S.155-168
- 180 Kjeldsen, A. M.; Bergström, L.; Geiker, M.: Centrifugal consolidation of MgO-suspensions – The influence of superplasticizers on Particle Packing. in: Proceedings of Nordic Rheology Conference. Reykjavik 2004, S. 31-38
- 181 Kjeldsen, A. M.; Geiker, M.: Modeling inter-particle forces and resulting agglomerate sizes in cement-based materials. 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, S. 105-111
- 182 Kjeldsen, A.M.; Flat, R.J.; Bergström, L.: Realizing the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions. *Cement and Concrete Research* 36 (2006). S.1231-1239
- 183 Kjeldsen, A. M.: Consolidation behavior of cement-based systems, Influence of inter-particle forces. PhD Thesis. Copenhagen: Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark, 2007
- 184 Klug, Y.; Holschemacher, K.: Comparison of the hardened properties of self-compacting and normal vibrated concrete. In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33, S.596-605
- 185 Koetz, J.; Kosmella, S.: Polyelectrolytes and Nanoparticles. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. ISBN 978-3-540-46382-5
- 186 Koehler, E.P.; Fowler, D.W.: Static and dynamic yield stress measurements of SCC. SCC 2008 Conference Proceedings; November 10-12, 2008; Chicago
- 187 König, G.; Holschemacher, K.; Dehn, F.; Weiße, D.: Bond of reinforcement in self-compacting concrete (SCC) under monotonic and cyclic loading. In: Wallevik, O.; Nielsson, I. (editors): Proceedings of 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. Reykjavik. 2003. S.939-947.
- 188 Kordts, S.; Breit, W.: Beurteilung der Frischbetoneigenschaften von selbstverdichtendem Beton. *Beton* 53(2003)11, S.565
- 189 Kordts, S.; Breit, W.: Kombiniertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit von SVB - Auslaufkegel. *Beton* 54 (2004) 4, S.213-219
- 190 Kordts, S.; Breit, W.: The flow cone for assessing the workability of SCC. in: SCC 2005. Proceedings of the 2nd North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete and 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago, 2005, Vol.2, S.751-756
- 191 Kränkel, T.; Lowke, D.; Gehlen, C.: Effect of coarse aggregate on properties of self-compacting concrete. In: Shi, C.; Yu, Z.; Khayat, H.; Yan, P.: Rilem Pro 65, Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, SCC' 2009, Beijing. ISBN 978-2-35158-073-8. S. 201-211
- 192 Kränkel, T.; Lowke, D.; Gehlen, C.: Direct and indirect determination of the segregation resistance of SCC. In: Proceedings of the 6th RILEM Symposium on SCC, Volume II. Montreal, 2010
- 193 Kretschmer, U.: Lärmarme Betonverdichtung. Steine+Erden (1998) 5. www.steine-und-erden.net
- 194 Krieger, I.M.; Dougherty, T.J.: A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheol.* 3 (1959), S. 137-152
- 195 Kubens, S., Wallevik, O.H.: Interaction of cement and admixtures – The influence of cement deliveries on rheological properties. Ibausil, Germany, September, 2006, S.679-686.
- 196 Kühne, C.; Schmidt W.: Der Siebtrennversuch nach prEN 12350-11. *Beton* (2007)10, S.448-454
- 197 Kumar, A.; Bishnoi, S.; Scrivener, K.: Modelling early hydration kinetics of alite. *Cement and Concrete Research* 42(2012), S.903-918

L

- 198 Laaraz, E.; Kauppi, A.; Andersson, K.; Kjeldsen, A.M.; Bergström, L.: Dispersing Multi-Component and Unstable Powders in Aqueous Media Using Comb-Type Anionic Polymers. *Journal of the American Ceramic Society.* 89 (2006) 6, 1847-1852
- 199 Labbez, C.; Jönsson, B.; Pochard, I.; Nonat, A.; Cabane, B.: Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate. *J. Phys. Chem. B* 110(2006), S.9219-9230
- 200 Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.: Dispersionen und Emulsionen, Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Darmstadt: Steinkopff, 1997. ISBN 3-7985-1087-3
- 201 Lange, D.; Struble, L.J.; Dambrosia, M.D.; Shen, L.; Tejada-Dominguez, F.; Birch, B.J.; Brinks, A.J.: Performance and Acceptance of Self-Consolidating Concrete, Final Report. Research Report FHWA-ICT-08-020, A report of the findings of ICT-R44, Illinois Center for Transportation July 2008, ISSN: 0197-9191
- 202 Lapasin, R.; Longo, V.; Rajgelj, S.: Thixotropic behavior of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 9(1979), S.309-318
- 203 Lecomte, A.: The measurement of real and virtual packing density of soft grains. *Materials and Structures* 39(2006), S.63-80
- 204 Lecomte, T.; Perrot, A.; Picandet, V.; Bellegou, H.; Amiziane, S.: Cement-based mixes, Shearing properties and poe pressure. *Cement and Concrete Research* 42(2012), S.139-147

- 205 Li, H.C.; de Bruyn, P.L.: Elektrokinetic and adsorption studies on quartz. *Surface Science* 5(1966), S.203-220
- 206 Li, H.; Wei, S.; Qing, C.; Yang, J.: Discussion on the position of the shear plane. *Journal of Colloid and Interface Science* 258(2003), S.40-44
- 207 Li, Y.Q.; Tao, N.J.; Pan, J.; Garcia, A.A.; Lindsay, S.M.: Direct Measurement of Interaction of Forces between Colloidal Particles Using the Scanning Force Microscope. *Langmuir* (1993)9, S. 637-641
- 208 Lippens, B.C.; de Boer, J.H.: Studies on Pore Systems in Catalysts, V. The t Method. *Journal of Catalysis* (1965) 4, S.319-323
- 209 Littek, H.; May-Jakoby, M.: Sichtbeton - eine Teamleistung. In: *Bauwerk* (2009) 10, S.6-8
- 210 Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.; Rechenberg, W.: Erstarren von Zement, Teil IV: Einfluß der Lösungszusammensetzung. *Zement, Kalk, Gips* 36(1983)4, S.224-231
- 211 Locher, F.W.: Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Düsseldorf: Verlag Bau und Technik, 2000. ISBN 3-7640-0400-2
- 212 Löffler, B.: Wann und auf welchem Wege beeinflussen suspendierte Teilchen Gewicht und Auftrieb einer Flüssigkeit? *Annalen der Physik* 328 (1907) 8, S.517- 531
- 213 Lohaus, L.; Höveling, H.; Schießl, P.; Lowke, D.: Eigenschaften selbstverdichtender Betone. In: Forschung, Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 906. Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen, Abteilung Straßenbau, Straßenverkehr, Bonn 2004. ISBN: 978-3865092151
- 214 Lohaus, L.; Fischer, K.: Robuste Betonzusammensetzungen – Festlegung des Systems Sichtbeton anhand von Prüfschalungen. In: Digitalmoderne Sichtbeton, Sichtbeton zwischen Funktionalität und Ästhetik. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2007. ISBN: 978-3-8167-7390-0
- 215 Lombois-Burger, H.; Colombet, P.; Halary, J.L.; Van Damme, H.: On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers. *Cement and Concrete Research* 38(2008), S.1306-1314
- 216 Lomboy, G.; Sundrarajan, S.; Wang, K.; Subramaniam, S.: A test method for determining adhesion forces and Hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy. *Cement and Concrete Research* 41(2011) S.1157-1166
- 217 London, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. 63(1937)3, S.245-279
- 218 London, F.: The General Theory of Molecular forces. *Transactions of the Faraday Society* 33(1937), S.8-26
- 219 Lootens, D.; Jousset, P.; Roussel, N.; Flatt, R.J.: Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cement and Concrete Research* 39(2009), S.401-408
- 220 Lorenz, C.D.; Ziff, R.M.: Precise determination of the critical percolation threshold for the three-dimensional “Swiss cheese” model using a growth algorithm. *Journal of Chemical Physics*. 114 (2001) 8, S.3659-3661
- 221 Loser, R.; Leemann, A.; Tuschschmid, M.: Chloridwiderstand von SVB im Vergleich zu konventionell vibriertem Beton. *Betonwerk- und Fertigteiltechnik* (2007)3 S.4-13
- 222 Lowke, D.; Wiegrink, K.-H.; Schießl, P.: A Simple and Significant Segregation Test for SCC. In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33, S.365-366
- 223 Lowke, D.; Wiegrink, K.-H.; Schießl, P.: Sedimentationsverhalten selbstverdichtender Betone. In: 15. internationale Baustofftagung, Tagungsbericht - Band 2. Weimar 2003; ISBN 3 00 010932 3
- 224 Lowke, D.: Segregation Resistance of self-compacting concrete. In: 5th International PhD Symposium in Civil Engineering. A.A. Balkema Publishers 2004, Leiden, ISBN 90 5809 679 9
- 225 Lowke, D.; Schießl, P.: Schnelltest zur Bestimmung der Sedimentationsneigung selbstverdichtender Betone. *Beton* 3 (2007) 57, S. 86-90
- 226 Lowke, D.; Schießl, P.: Effect of powder content and viscosity agents on creep and shrinkage of self-compacting concretes. *BFT* 8 (2007) 73, pp.50-60
- 227 Lowke, D.; Schießl, P.: Effect of Powder Content and Viscosity Agents on Creep and Shrinkage of Self-Compacting Concrete. in: Tanabe, T. et al.: Proceedings of the 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures (Concreep 8), September 30th - October 2nd, 2008, Ise-Shima, Japan. pp 655-661. ISBN: 9780415485081
- 228 Lowke, D.; Kränkel, T.; Schießl, P.: Optimization of powder fineness and water/powder ratio to improve segregation resistance of SCC. In: Shi, C.; Yu, Z.; Khayat, H.; Yan, P.: Rilem Pro 65, Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, SCC' 2009. Rilem Publications 2009, Bagnaux, ISBN 978-2-35158-073-8. S.183-193
- 229 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, ISBN: 978-90-481-9663-0
- 230 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, Kassel, S.215-225

231 Ludwig, H.: Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone. In: König, G.; Holschemacher, K.; Dehn, F.: *Selbstverdichtender Beton, Innovationen im Bauwesen, Beiträge aus Praxis und Wissenschaft*. Berlin: Bauwerk Verlag, 2001

232 Lyklema, J.: Water at Interfaces: A Colloid-Chemical Approach. *Journal of Colloid and Interface Science* 58(1977)2, S.242-250

M

233 Mahaut, F.; Mokeddem, S.; Chateau, X.; Roussel, N.; Orvaldez, G.: Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 38 (2008), S.1276-1285

234 Malek, R.I.A.; Roy, D.M.: Electrokinetic Phenomena and Surface Characteristics of Fly Ash Particles. Materials Research Society Symposium Proceedings 42(1985), S.41-50

235 Mangialardi, T.; Paolini, A.E.: Zeta Potential and Workability of Microsilica and Portland Cement Pastes. *Il Cemento* (1987)4, S.337-350

236 Mansoutre, S.; Colombet, P.; van Damme, H.: Water retention and granular rheological behavior of fresh C₃S paste as a function of concentration. *Cement and Concrete Research* 29 (1999), S.1441-1452

237 Meier, D.J.: Theory of Polymeric Dispersants. Statistics of Constrained Polymer Chains. The *Journal of Physical Chemistry* 71(1967)6, S.1861-1868

238 Mesbah, H.A.; Yahia, A.; Khayat, K.H.: Electrical conductivity method to assess static stability of self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Research* 41(2012), S.451-458

239 Meschede, D. (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. 23. Auflage. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-25421-9

240 Mewis, J.; Wagner, N.J.: Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science* 147-148(2009), S.214-227

241 Mikkelsen, R.L.: Where Di Cations Fit in My Fertility Program? News and Views of the Potash & Phosphate Institute. (2006) 6, S.1-3

242 Mollah, M.Y.A.; Adams, W.J.; Schennach, R.; Cocke, D.L.: A review of cement-superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research* 12 (2000) 4, S.153-161

243 Möser, B.; Langenfeld, M.; Stark, J.: Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluß – dargestellt im ESEM-FEG. In: DAfStb- Forschungskolloquium, Beiträge zum 37. Forschungskolloquium am 7. und 8. Oktober 1999 an der Bauhaus-Universität Weimar.

244 Motzko, C.; Huth, J.: Ausgewählte baubetriebliche Betrachtungen zum Einsatz von selbstverdichtendem Beton (SVB) auf Baustellen. 2002, www.gsv-betonschalungen.de/veroeffentlichungen.html

245 Müller, R.H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Einführung in die Theorie, praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996. ISBN: 3-8047-1465-X

246 Murayama, M.; Okada, M.; Fukutomi, T.; Nose, T.: Radius of Gyration and hydrodynamic radius of branched polystyrenes in cyclohexane and toluene measured by static and dynamic light scattering. *Macromol. Chem.* 188(1987), S.829-843

247 Mustafa, S.; Tasleem, S.; Naeem, A.: Surface charge properties of Fe₂O₃ in aqueous and alcoholic mixed solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 275(2004)2, S.523-529

N

248 Nachbaur, L.; Nkinamubanzi, P.-C.; Nonat, A.; Mutin, J.-C.: Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration. *Journal of Colloid and Interface Science* 202(1998), S. 261-268

249 Nagataki, S.; Sakai, E.; Takeuchi, T.: The Fluidity of Fly Ash-Cement Paste with Superplasticizer. *Cement and Concrete Research* 14(1984), S.631-638

250 Nägele, E.: The Zeta-Potential of Cement. *Cement and Concrete Research* 15(1985)3, S.452-462

251 Nägele, E.; Schneider, U.: Das Zeta Potential mineralischer Baustoffe – Theorie, Eigenschaften und Anwendungen. *TIZ International, Magazin für Verfahrenstechnik* 112(1988)7, S.458-467

252 Napper, D. H.: Polymeric stabilization of colloidal dispersions. London: Academic Press, 1983. ISBN 0-12-513980-2

253 Nehdi, M.; El-Chabib, H.; El-Naggar, H.: Cost-Effective SCC for Deep Foundations, Admixtures reduce self-consolidating concrete cost while increasing early-age strength and flowability. *Concrete International* 25 (2003) 3, S. 95-103

254 Nehdi, M.; Pardham, M.; Koshowski, S.: Durability of self-consolidating concrete incorporating high-volume replacement composite cements. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 11, S. 2103-2112

255 Ng, I.Y.T.; Wong, H.H.C., Kwan, A.K.H.: Passing ability and segregation stability of self-consolidating concrete with different aggregate proportions. *Magazine of Concrete Research* 58(2006)7, S.447-457

256 Ninham, B.W.; Parsegian, V.A.: Van der Waals Force, Spherical Characteristics in Lipid-Water Systems and a General Method of Calculation Based on the Lifshitz Theory. *Biophysical Journal* 10(1979), S.646-663

257 Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B.: Formation of polyelectrolyte–surfactant complexes on surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126 (2006), S.105-123

O

258 Odler, I.; Stassinopoulos, E.N.: Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. *TIZ-Fachberichte* 106(1982)6, S.394-401

259 Oesterheld, S.; Wallevik, J.E.; Wallevik, O.H.: Use of Computational Rheology to Analyze the Effect of Stabilizer in Cement Paste. In: Wallevik, O.H.; Kubens, S.; Oesterheld, S.: Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, Rilem Publications. Bagnex 2009, S.163-170

260 Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y.: Fluidizing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers in: Malhotra, V.M. (Ed.): 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome. ACI Farmington Hills 1997, S.359-378

261 Okamura, H.; Ozawa, K.: Mix-Design for Self-Compacting Concrete. Concrete Library of JSCE. No. 25, June 1995, S.107-120 (Translation from Proc. of JSCE, No.496/V-24, 1994, 3)

262 Okamura, H.; Ozawa, K.: Self-Compactable High-Performance Concrete in Japan. In: International Workshop of High Performance concrete. Bangkok, Thailand, 1994. ACI SP-159

263 Onoda, G.Y.; Liniger, E.G.: Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 22, S.2727-2730

264 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) 3, S.259-292

265 Ovarlez, G.; Roussel, N.: A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork. *Materials and Structures*, 39(2006)2, S. 239-248,

266 Orvalez, G.; Roussel, N.: Structuration rate of fresh SCC: Influence of the state of shear during test. in: SCC 2007, Proceedings of the 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Ghent. RILEM Publications S.A.R.L. 2007, Bagnex, ISBN 978-2-35158-047-9, S. 285-290

267 Oesterheld, S.; Wallevik, O.H.: Effect of Stabilizers on Thixotropy and Reduction of Formwork Pressure. in: SCC 2007, Proceedings of the 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Ghent. RILEM Publications S.A.R.L. 2007, Bagnex, ISBN 978-2-35158-047-9, S.497-502

268 Oesterheld, S.; Wallevik, J.E.; Wallevik, O.H.: Use of computational rheology to analyze the effect of stabilizer in cement paste. In: Rheology of Cement Suspensions

such as Fresh Concrete, Rilem Pro 68. pp.163-170, Rilem Publications 2009, Bagnex.

269 Ottewill, R.; Walker, T.: Influence of particle size on the stability of polystyrene lattices with an adsorbed layer of nonionic surface active agent. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1, 70 (1974) S. 917-926

P

270 Palm, S.; Wolter, A.: Determining and optimizing the void filling of dry particle systems. *Cement International* 7(2009)1 S.96-102

271 Panesar, D.K.; Shindman, B.: The effect of segregation on transport and durability properties of self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Research* 42(2012), S.252-264

272 Papo, A.: Rheological Models for cement Pastes. *Materials and Structures* 21(1988), S.41-46

273 Parker, T.J.; Ford, J.E.; Chambers, W.G.: The optical constants of pure fused quartz in the far-infrared, *Infrared Physics* 18(1978)3, S.215-219

274 Pearsons, R.: Thermodynamic Methods for the Study of Interfacial Regions in Electrochemical Systems. in Bockris, J.O'M.; Conway, B.R.; Yeager, E.: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 1: The Double Layer. New York and London: Plenum Press, 1980. ISBN: 0-306-40275-0

275 Parsegian, V.A., Ninham, B.W.: Application of the Lifshitz Theory to the Calculation of Van der Waals Forces across Thin Lipid Films. *Nature* 224(1969), S.1197-1198

276 Parsegian, V.A. in: H. van Olphen and K. J. Mysels (Eds.): IUPAC Commission 1.6 Colloid and Surface Chemistry, Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science, Theorex, La Jolla, Calif. 1975.

277 Parsegian, V.A.; Weiss, G.H.: Spectroscopic Parameters for Computation of van der Waals Forces. *Journal of Colloid and Interface Science* 81(1981)1, S.285-289

278 Pedersen, J.S.; Sommer, C.: Temperature dependence of the virial coefficients and the chi parameter in semi-dilute solutions of PEG. *Progress in Colloid & Polymer Science* 103 (2005), S.70-78

279 Perche, F.: Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et cimentes. Dissertation No. 3041 EPFL Lausanne 2004. biblion.epfl.ch/EPFL/theses/2004/3041/EPFL_TH3041.pdf

280 Persson, B.: A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete. *Cement and Concrete Research* 31(2001) S.193-198

281 Persson, B.: Internal frost resistance and salt scaling of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research* 33(2003) S.373-379

- 282 Petit, J.; Wirquin, E.; Vanhove, Y.; Khayat, K.: Yield stress and viscosity equations for mortars and self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Research*. 37 (2007), S. 655-670
- 283 Philipp, H.R.: Silicon dioxide SiO₂ glass, in: Palik, E.D. (Ed.): Handbook of Optical Constants of Solids, Vol.I, Academic Press, New York, 1985
- 284 Pinson, D.; Zou, R.P.; Yu, A.B.; Zulli, P.; McCarthy, M.J.: Coordination number of binary mixtures of spheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31(1998) S.457-461
- 285 Plank, J.; Schwerd, R.; Vlad, D.; Brandl, A.; Chatzigeorgastou: Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten. in: Tagung Bauchemie, 2004 Erlangen. S. 58-69, ISBN: 3-936028-27-3
- 286 Plank, J.; Bassioni, G.; Dai, Z.; Keller, H.; Sachsenhauser, B.; Zouaoui, N.: Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln. in: 16. Internationale Baustofftagung, ibausil, Band 1. Weimar, 2006. S. 579-598
- 287 Plank, J.; Sieber, R.; Schröfl, C.; Lesti, M.; Gruber, M.: Interactions between polycarboxylate superplasticizers, cement and microsilica in ultra-high strength concrete. In: 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High-Performance Concrete, Tokyo (Japan), 2008, S.129-134.
- 288 Plank, J.; Sachsenhauser, B.: Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cement and Concrete Research* 39(2009), S.1-5
- 289 Plank, J.; Zhimin, D.; Keller, H.; v. Hössle, F.; Seidl, W.: Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C₃A hydrate phases and the role of sulfate present in cement. *Cement and Concrete Research* 40(2010) S.45-57
- 290 Plassard, C.; Lesniewska, E.; Pochard, I.; Nonant, A.: Nanoscale Experimental Investigations of Particle Interactions at the Origin of Chesion of Cement. *Langmuir* 21(2005), S.7263-7270
- 291 Platel, D.: Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment. Dissertation Universität Pierre et Marie Curie Paris 2005.
- 292 Pohlmeier, A.; Haber-Pohlmeier, S.: Ionization of short polymethacrylic acid, Titration, DLS, and model calculations, *J. Colloid Interface Sci.*, 273(2004)2, S.369-380
- 293 Pouliquem, O.; Nicolas, M.; Weidman, P.D.: Crystallization of non-Brownian Spheres under Horizontal Shaking. *Physical Review Letters* 79(1997)19, S.3640-3643
- 294 Pokrovsky, O. S.; Mielczarski, J. A.; Barres, O.; Schott, J.: Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir* 16(2000)6, S.2677-2688
- 295 Pouliot, N.; Sedran, T.; de Larrard, F.; Marchand, J.: Prédiction de la compacité des bétons compactés au rouleau à l'aide d'un modèle d'empilement granulaire. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 223(2001), S.23-36
- 296 Proske, T.: Frischbetondruck bei Verwendung von Selbstverdichtendem Beton, Ein wirklichkeitsnahes Modell zur Bestimmung der Einwirkungen auf Schalung und Rüstung. Dissertation, Darmstadt 2007
- 297 Punktke, W.; Mildner, M.: Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken. *BetonWerk International* (2003)5, S.68-81
- 298 Purcall, E.M.: Elektrizität und Magnetismus, Berkeley Physik Kurs 2. 4., neubearb. Aufl. Berlin Springer, 1989. ISBN: 978-3-540-41571-8

R

- 299 Ramakrishnan, S.; Anuj, Kumar, D.; Jain, A.K.; Gupta, S.: A Study of Segregation Behaviour of SCC. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.223-228
- 300 Ramge, P.; Lohaus, L.: Robustness by Mix Design – A New Approach for Mixture Proportioning of SCC. In: Khayat, K.H.; Feys, D.: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete. Springer 2010, S.37-49
- 301 Ramge, P.; Proske, T.; Kühne, H.C.: Segregation of Coarse Aggregates in Self Compacting Concrete. In: Khayat, K.H.; Feys, D.: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete. Springer 2010, S.113-124
- 302 Rechenberg, W.; Sprung, S.: Composition of the solution in the hydration of cement. *Cement and Concrete Research* 13(1983)1, S.119-126
- 303 Regnaud, L.; Alfani, R.; Vichot, A.; Le Rolland, B.; Borgarello, E.: Interactions Between Comb-Type Superplasticizers and Slag Cement Pastes. In: Holland, T.C.; Gupta, P.R.; Malhotra, V.M.: Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Proceedings 9th ACI International Conference, Seville, Spain, October 2009, S.139-151
- 304 Reschke, T.: Der Einfluss der Granulometrie der Feinststoffe auf die Gefügeentwicklung und Festigkeit von Beton. Dissertation. Weimar, 2000
- 305 Rickert, J.: Zeta-Potential und Rheologie von Zementleimen - Einfluss von Fließmitteln sowie Hütten sand und Kalkstein, Teil 1. *Beton* 60(2010)7+8, S.315-320
- 306 Rickert, J.: Zeta-Potential und Rheologie von Zementleimen - Einfluss von Fließmitteln sowie Hütten sand und Kalkstein, Teil 2. *Beton* 60(2010)9, S.363-365

- 307 Rings, K.H.; Kolczyk, H.; Löschnig, P.: SCC, Grenzen der Betonzusammensetzung. *Beton* (2002)4, S.192-196
- 308 Rise, G.: Selbstverdichtender Beton. *Betonwerk und Fertigteil-Technik* 67 (2001) 1, S.83-85
- 309 Roth, C.M.; Lenhoff, A.M.: Improved Parametric Representation of Water Dielectric Data for Lifshitz Theory Calculations. *Journal of Colloid and Interface Science* 179(1996), S.637-639
- 310 Rotureau, E.; Thomas, F.; Duval, J. F. L.: Relationship between swelling and the electrohydrodynamic properties of functionalized carboxymethyl dextran macromolecules. *Langmuir*, 23(2007)16, S.8460-8473.
- 311 Rößler, C.: Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement – Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers. Dissertation. Weimar, 2006
- 312 Roussel, N.; Stefani, C.; Leroy, R.: From mini-cone test to Abrams cone test, Measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. *Cement and Concrete Research* 35(2005)9, S.817-822
- 313 Roussel, N.: Steady and transient flow behavior of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research* 35(2005)9, S.1656-1664
- 314 Roussel, N.: A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 10, S. 1797-1806
- 315 Roussel, N.: A theoretical frame to study stability of fresh concrete. *Materials and Structures* 39(2006)1, S.81-91
- 316 Roussel, N.; Lemaître, A.; Flatt, R.J.; Coussot, P.: Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and Concrete Research* 40(2010)1, S.77-84
- 317 Roussel, N.; Ovarlez, G.; Garrault, S.; Brumaud, C.: The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research* 42(2012), S.148-157
- 318 Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R.: *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. ISBN 0-521-34188-4
- S**
- 319 Saak, A.W., Jennings, H., Shah, S.: New methodology for designing self-compacting concrete. *ACI Materials Journal* 98(2001)6, S.429-439
- 320 Sachsenhauser, B.K.: Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von α -Allyl- ω -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit CaCO_3 und Portlandzement. Dissertation 2009, TU München.
- 321 Safawi, M.I.; Iwaki, I.; Miura, T.: A study on the application of vibration in fresh high fluidity concrete. *Cement and Concrete Research* 35(2005) S.1834-1845
- 322 Sahimi, M.: *Applications of Percolation Theory*. London: Taylor & Francis, 1994. ISBN: 978-0-7484-0076-8, online:books.google.de
- 323 Sakai, E.; Daimon, M.: Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains. In: Malhotra, V.M.: *Proceedings of the 5th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete*. Detroit, 1997, S.187-202, SP-173
- 324 Sakai, E.; Yamada, K.; Ohta, A.: Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan. *Journal of Advanced Concrete Technology* 1(2003)1, S.16-25
- 325 Sallinger, H.; Adsorptionsmessungen an Quarz. *Fortschrittsberichte über Kolloide und Polymere*. 25 (1927)9-12, S.360-378
- 326 Sallinger, H.: Beitrag zur Theorie der Adsorption aus verdünnten Lösungen, Zugleich Auswertung der Adsorptionsversuche mit Quarz und Hydroxyden. *Fortschrittsberichte über Kolloide und Polymere*. 25(1927)9-12, S.401-412
- 327 Sanchez, L.; De Oliveira Romano, R.C.; Altheman dos Santos, D.; John, V.M.; Pileggi, R.G.: Rheological Characterization of Self-Compacting Concrete – A Critical Analysis. In: Wallevik, O.H.; Kubens, S.; Oestherheld, S.: *Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete*, Rilmen Publications. Bagnaux 2009, S.79-87
- 328 Scheffer, F. et al.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. 15. Auflage 2002. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 2008.
- 329 Schießl, A.: Die Druckfestigkeit von gerissenen Scheiben aus Hochleistungsbeton und selbstverdichtendem Beton unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Rissneigung. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 548. Berlin: Beuth 2005. ISBN: 78-3-410-65748-4
- 330 Schießl, P.; Lowke, D.: Entwicklung eines Sedimentations-Schnelltests für selbstverdichtende Betone. Forschungsbericht F-2029/04. Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung der TU München, Auftraggeber: Forschungsgemeinschaft Transportbeton e.V.
- 331 Schmidt, K.; Grundmann, G.; Heinz, D.: Effect of mineral additions on prevention of alkali silica reaction in SCC – Effect of mix design on damage. In: SCC 2007, 5th International Rilem Symposium on Self-Compacting Concrete. Genth 2007, RILEM Publication PRO 58. pp.753-760, ISBN: 978-2-35158-047-9
- 332 Schmidt, M.; Geisenhanslüke, C.: Optimierung der Zusammensetzung des Feinstkorns von Ultra-Hochleistungs- und von selbstverdichtendem Beton. *Beton* 55(2005)5, S.224-235
- 333 Smith, A.L.: Electrokinetics of the Oxide-Solution Interface. *Journal of Colloidal and Interface Science*. 55(1976)3, S.525-530

- 334 Schrimpf, M.; Lietzmann, M.; Orgass, M.; Dehn, F.: Stabilisierende Wirkung von Mikrosilika auf SVB. *LACER* (2002)7, S.85-96
- 335 Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: Adsorption von Polycarboxylat-Fließmitteln auf Mikrosilika. *GDCh-Monographie* 39(2008), S.101-111.
- 336 Schröfl, C.: Omega-Methoxypoly(ethylenoxid)-Methacrylsäureester-co-Methacrylsäure-co-Methallylsulfonsäure-Polycarboxylate als Fließmittel für ultrahochfesten Beton, Synthese, Wirkmechanismus und Untersuchungen zum Synergismus von selektiv adsorbierenden Polymergemischen. Dissertation TU München 2010. Aachen: Shaker, 2011. ISBN: 978-3-8322-9712-1
- 337 Segelstein, D.: The Complex Refractive Index of Water. M.S. Thesis, University of Missouri-Kansas City 1981, Daten verfügbar unter: www.philiplaven.com/Segelstein.txt, 15.052011
- 338 Spryca, R.; Matiječić, E.: Electrokinetics of Uniform Colloidal Dispersions of Chromium Hydroxide. *Langmuir* (1989)5, S. 479-485
- 339 Schmidt, P.: Die dichte Lagerung körniger Stoffe, insbesondere im feindispersen Bereich. *Aufbereitungs-Technik*. (1964)7, S.355-365
- 340 Schubert, H.: Emulgiertechnik, Grundlagen, Verfahren und Anwendungen. Hamburg: Behr 2005.
- 341 Schwanda, F.: Der Hohlraumgehalt von Korngemischen. *Beton* 9(1959)1, S.12-17
- 342 Schwanda, F.: Der Hohlraumgehalt von Korngemischen, Ein Vergleich rechnerisch gewonnener Werte mit versuchsmäßig ermittelten. *Beton* 9(1959)12, S.427-431
- 343 Schwanda, F.: Das rechnerische Verfahren zur Bestimmung des Hohlraums und Zementleimanspruches von Zuschlägen und seine Bedeutung für den Spannbetonbau. *Zement und Beton* 37(1966), S.8-17
- 344 Schwartzentruber, L.; Villain, G.; Broutin, M.: Quantifying the Segregation Risk of Self-Compacting Concrete (SCC) by Gammadensitometry. In: SCC 2005, Proceedings of the 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Addison: Hanley Wood Publication 2005. ISBN 0-924659-64-5, S.713-720
- 345 Schwendemann, G.; Vanhove, Y.; Djelal, C.; Brisset, P.; Legoupil, S.: Study of Segregation in Self-Compacting Concrete Wall using Gammadensitometry. In: SCC 2005, Proceedings of the 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Addison: Hanley Wood Publication 2005. ISBN 0-924659-64-5, S.793-798
- 346 Scott, G.D.: Packing of Spheres. *Nature* 188 (1960), S.908-909
- 347 Sedran, T.: Rheologie et Rheometrie des Betons. Application aux Betons Autonivelants. Dissertation L'Ecole Nationale des Ponts et Chaussees 1999
- 348 Shah, S.P.; Ferron, R.P.; Ferrara, L.; Tregger, N.; Kwon, S.H.: Research on SCC, Some Emerging Themes. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.3-14
- 349 Shen, L.; Struble, L.; Lange, D.: Testing Static Segregation 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, S.729-735
- 350 Shen, L.; Struble, L.; Lange, D.: New Method for Measuring Static Segregation of Self-Consolidating Concrete. *Journal of Testing and Evaluation*. 35 (2007) 3, S.303-309
- 351 Shen, L.; Struble, L.; Lange, D.: Modelling Dynamic Segregation of Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal* 106(2009)4, S.375-380
- 352 Shen, L.; Struble, L.; Lange, D.: Modelling Static Segregation of Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal* 106(2009)4, S.367-374
- 353 Skarendahl, A.: Self-Compacting Concrete in Sweden. Research and Application. In: Proceedings of International Workshop on Self-Compacting Concrete. 1998 Kochi. S.60-71
- 354 Smallwood, P.V.: Some Aspects of the surface chemistry of calcite and aragonite, Part I: An electrokinetic study. *Colloid & Polymer Science* 255(1977), S.881-886
- 355 Song, C.; Wang, P.; Makse, H.A.: A phase diagram for jammed matter. *Nature* 453(2008)29, S.629-632
- 356 Sonebi, M.: Medium strength self-compacting concrete containing fly ash: Modelling using factorial experimental plans. *Cement and Concrete Research* 34(2004)7, S.1199-1208
- 357 Sonnenberg, R.: Feuchtemessung bei der Betonbereitung. *Beton* 53(2003)3, S.434-437
- 358 Spangenberg, J.; Roussel, N.; Hattel, J.H.; Stang, H.; Skocek, J.; Geiker, M.R.: Flow induced particle migration in fresh concrete: Theoretical frame, numerical simulations and experimental results on model fluids. *Cement and Concrete Research* 42(2012) S.633-641
- 359 Spengler, A.; Lowke, D.; Wiegrink, K.-H.: Sedimentation selbstverdichtender Betone. in: Schriftenreihe Baustoffe, Heft 2/2003, Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. Peter Schießl. München: Eigenverlag cbm, 2003.
- 360 Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk, Der Baustoff als Werkstoff. Basel, Boston, Berlin: Birkenhäuser, 2000. ISBN 3-7643-6216-2
- 361 Stern, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. Z. Elektrochem. 30(1924), S.508

- 362 Stipp, S.L.S.: Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(1999)19/20, S.3121-3131
- 363 Stokes, G.G.: On the Effect of the Internal Frictions of Fluids on the Motion of Pendulums. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 9 (1851), S.8-106, Reprinted in Mathematical and Physical Papers, Sir George Gabriel Stokes and Sir J. Larmor, Vol. 3, 1880-1905
- 364 Stroeven, M.; Stroeven, P.: SPACE system for simulation of aggregated matter application to cement hydration. *Cement and Concrete Research* 29(1999), S.1299-1304
- 365 Stroeven, P.; Stroeven, M.: Assessment of particle packing characteristics at interfaces by space system. *Image Analysis & Stereology* 19(2000), S. 85-90
- 366 Struble, L.; Sun, G.-K.: Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration. *Advanced Cement Based Materials* 2 (1995) 2, S. 62-69
- 367 Sugiyama, T.; Matsumoto, T.; Ohta, A.: Application of Viscosity Reducing Type Superplasticizer for Low Water-Binder Ratio Concrete. In: Shi, C.; Yu, Z.; Khayat, K.H.; Yan, P.: 2nd International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, Beijing, China, 2009. S.473-482
- 368 Suzuki, M.; Kada, H.; Hirota, M.: Effect of size distribution on the relation between coordination number and void fraction of spheres in a randomly packed bed. *Advanced Powder Technology* 10(1999)4, S. 353-365
- ## T
- 369 Taferner, J.; Sodeikat, C.; Bergmeister, K.: Seebad Kaltern - Skulpturale Flächentragwerke. Beton- und Stahlbetonbau. 101(2006)8, S.622-630
- 370 Tang, L.; Lindqvist, J.E.; Ewertson, C.; Boubitsas, D.: A Comparison of two methods for testing the resistance of fresh SCC to segregation. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.111-116
- 371 Tang, L.: Prüfung des Entmischungswiderstandes von SVB. *BetonWerk International* (2008)2, S.46-50
- 372 Tansel, B.; Sager, J.; Rector, T.; Garland, J.; Strayer, R.F.; Levine, L.; Roberts, M.; Hummerick, M.; Bauer, J.: Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. *Separation and Purification Technology* 51(2006)1, S.40-47
- 373 Tatarin, R.; Erfurt, W.; Stark, J.: Untersuchungen mit Laser-Ultraschall während der Hydratation zementgebundener Baustoffe. in: 16. Internationale Baustofftagung, ibausil, Band 2. Weimar, 2006. S. 1131-1139
- 374 Taylor, H.F.W.: Bound Water in Cement Pastes and its Significance for Pore Solution Compositions. In: Struble, L.J.; Brown, P.W.: Microstructural Development during Hydration of Cement, Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 85 (1987), ISBN 0-931837-50-2, S.47-54
- 375 Taylor, H.F.W.: Cement chemistry. 2nd edition. London: Thomas Telford, 1997. ISBN: 0 7277 2592 0
- 376 Thrane, L.N.; Stang, H.; Geiker, M.R.: Flow induced Segregation in Full Scale Castings with SCC. In: De Schutter, G.; Boel, V.: 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC 2007, Ghent, Belgium, S.449-454
- 377 Thrane, L.N.; Pade, C.; Idzerda, C.; Kaasgaard, M.: Effect of Rheology of SCC on Bond Strength of Ribbed Reinforcement Bars. In: Khayat, K.H.; Feys, D.: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete. Springer, Dordrecht 2010, S.367-377
- 378 Torquato, S.; Truskett, T.M.; Debenedetti, P.G.: Is Random Close Packing of Spheres Well Defined? *Physical Review Letters* 84(2000)10, S.2064-2067
- 379 Toutou, N.; Roussel, N.: Multi scale experimental study of concrete rheology: from water scale to gravel scale. *Materials and Structures* 39(2006)2, S.189-199
- 380 Trängårdh, J.: Microstructural Features and Related Properties of Self-Compacting Concrete. Proceedings of the First International RILEM Symposium, Stockholm 1999, S.175-186
- ## U
- 381 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* 25 (1995) 353-364.
- 382 Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D.: Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste. in: Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement, Volume 3. Gothenburg: 1997
- 383 Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D.: The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research* 27(1997)1, S.37-50
- 384 Uebachs, S.; Brameshuber, W.: Influence of the Granulometry of the Binder and the Sand on the Rheological Properties of Self-Compacting Concretes. 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, S.243-250
- 385 Uebachs, S.; Brameshuber, W.: Economical Aspects of Self-Compacting Concrete in a Precast Element Plant. in: SCC 2005, Proceedings of the 4th International

al RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Hanley Wood Publication 2005, Addison, ISBN 0-924659-64-5, S.1203-1210

V

386 Valcuende, M.; Parra, C.: Bond behaviour of reinforcement in self-compacting concretes. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 1, S.162-170

387 Valcuende, M.; Marco, E.; Parra, C.; Serna, P.: Influence of limestone filler and viscosity-modifying admixture on the shrinkage of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research* 42 (2012) S.583-592

388 Vdović, N.: Electrokinetic behavior of calcite – the relationship with other calcite properties. *Chemical Geology* 177(2001), S.241-248

389 Vikan, H.; Justnes, H.; Winnefeld, F.; Figi, R.: Correlating cement characteristics with rheology of paste. *Cement and Concrete Research* 37(2007)11, S.1502-1511

W

390 Wagner, J.-P.: SVB aus Sicht des Bauausführenden. In: König, G.; Holschemacher, K.; Dehn, F.: Selbstverdichtender Beton, Innovationen im Bauwesen, Beiträge aus Praxis und Forschung. 1. Aufl. Berlin: Bauwerk, 2001. S.1-10, ISBN: 3-934369-81-2

391 Walraven, J.C.: Aggregate Interlock, A theoretical and Experimental Analysis. Delft University Press, Dissertation 1980

392 Walraven, J.C.: The Development of Self-Compacting Concrete in the Netherlands. In: Proceedings of International Workshop on Self-Compacting Concrete. 1998 Kochi. S.87-96

393 Walraven, J.C.; Takada, K.; Pelova, G.: The Development of Self-Compacting Concrete in the Netherlands. In: PPM/PAO Course Cement-based Composites for the Building Industry. 1999 Noordwijkerhout.

394 Walraven, J.C.; Takada, K.: Selbstverdichtender Beton. *Zement+Beton* (1999) 1, S. 23-27.

395 Walraven J.: Self-Compacting Concrete: Challenge for Designer and Researcher. 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, S.431-446

396 Wallevik, J.E.: Thixotropic behaviour of cement pastes *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* 12(2004), S.21.28

397 Wallevik, J.E.: Rheology of Particle Suspensions, Fresh Concrete, Mortar and Cement Paste with various Types of Ligninsulfonates. PhD-Thesis, University of Science and Technology Trondheim (NTNU), 2006

398 Wallevik, J.E.: Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. *Cement and Concrete Research* 39(2009)1, S.14-29

399 Wallevik, O.H.: Rheology - A Scientific Approach to develop Self-Compacting Concrete. In: Self-Compacting Concrete, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003, Reykjavik, RILEM Publication PRO 33

400 Wallevik O.H., Kubens S., Müller F.: Influence of cement-admixture interaction on the stability of production properties of SCC. In: Self Compacting Concrete SCC 2007 – 5th International RILEM Symposium on SCC, Ghent, Belgium, 2007, S.211-216.

401 Wallevik, O.H.: Introduction to Rheology of Fresh Concrete. Course Compendium ICI Rheocenter course 17th - 18th August 2009, Reykjavik, Iceland.

402 Wallevik, O.H.; Mueller, F.V.; Hjartarson, B.; Kubens, S.: The green alternative of Self-Compacting Concrete, ECO-SCC. In: 35th Conference on Our World in Concrete & Structures, 25.-27. August 2010 Singapore

403 Wallevik, O.H.; Wallevik, J.E.: Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. *Cement and Concrete Research* 41(2011)1, S.1279-1288

404 Wedler, G.: Adsorption, Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Hrsg: Foerst, W.; Grünewald, H.: Chemische Taschenbücher. Vol. 9. Weinheim: Verlag Chemie, 1970.

405 Winnefeld, F.: Rheological Behaviour of Portland Cement Pastes during Early Hydration. In: Jany, L.; Nisperos, A.; Bayles, J.: 24th International Conference on Cement Microscopy, San Diego, USA 2002, S.18-31.

406 Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Götz, T.: Polymer structure / concrete property relations of HRWRA. In: 8th CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology. Supplementary Papers. Montreal 2006

407 Wu, Z.; Zhang, Y.; Zheng, J.; Ding, Y.: An experimental study on the workability of self-compacting lightweight concrete. *Construction and Building Materials* 23 (2009), S.2087-2092

Y

408 Yamada K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, S.: Effects of the chemical structure on the properties of Polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 2, S.197-207

409 Yamada, K.; Qgawa, S.; Hanehara, S.: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfat ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), S.375-383

410 Yang, M.; Neubauer, C.M.; Jennings, H.M.: Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions. *Advanced Cement Based Materials* 5 (1997) 1, S.1-7

- 411 Ye, Y.; Bonen, D.; Shah, S.P.: Fresh Properties and Segregation Resistance of Self-Compacting Concrete. . In: SCC 2005, Proceedings of the 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago. Addison: Hanley Wood Publication 2005. ISBN 0-924659-64-5, S.621-627
- 412 Yoshioka, K.; Sakai, E.; Daimon, M.: Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete. *Journal of the American Ceramic Society* 80(1997)10, S.2667-2671
- 413 Yoshioka, K.; Tazawa, E.; Kawai, K.; Enohata, T.: Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 10, S. 1507-1513
- Z**
- 414 Zappe, A.: Instandsetzung von Fehlstellen im Tunnel. *Beton* (2002) 4, S.178-180
- 415 Zhang, W.; Li, Z.: Investigation on static segregation behaviors of high fluidity concrete. In: Proceedings of the 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High Performance Concrete. Tokyo, 2008. S3-4-8, S.301-306
- 416 Zhou, Z.; Scales, P.J.; Boder, D.V.: Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. *Chemical Engineering Science* 56 (2001), S.2901-2920
- 417 Zhu, W.; Bartos, P.: Permeation properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research* 33(2003), S.921-925
- 418 Zing, A.: Cement – Superplasticizer Interaction: Link between Macroscopic Phenomena and Microstructural Data of the Early Cement Hydration. Dissertation. ETH Zürich 2008 No.17645
- 419 Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Gauckler, L.: Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases. *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008), S.301-312
- 420 Zingg, A.; Holzer, L.; Kaech, A.; Winnefeld, F.; Pakusch, J.; Becker, S.; Gauckler, L.: The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes - New insight by cryo-microscopy. *Cement and Concrete Research* 38(2008), S.522-529
- 421 Zouaoui, N.; Lesti, M.; Sieber, R.; Plank, J.: Wechselwirkung zwischen PCE-Fließmittel und Mikrosilica. GDCh-Monographie 37(2007), S.313-320
- Normen, Richtlinien, Verordnungen, Kompendien**
- 422 ASTM C1610 / C1610M - 06a: Standard Test Method for Static Segregation of Self-Consolidating Concrete Using Column Technique
- 423 ASTM C1611/C1611M REV B Standard Test Method for Slump Flow of Self-Consolidating Concrete
- 424 Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau (DAfStb): DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Ergänzungen und Änderungen zu DIN 1045-2:2001 und DIN EN 206-1 sowie DIN 1045-3:200, November 2003
- 425 Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau (DAfStb): DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Schlussentwurf März 2012
- 426 DIN 18218:2010-01: Frischbetondruck auf lotrechte Schalungen.
- 427 DIN EN 206-1:2001-06: Beton, Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität.
- 428 prEN 206-9: Concrete, Part 9: Additional rules for Self-Compacting Concrete
- 429 DIN EN 12350-8: Prüfung von Frischbeton - Teil 8: Selbstverdichtender Beton - Setzfließmaß-Prüfung; Deutsche Fassung FprEN 12350-8:2009-12
- 430 DIN EN 12350-11:2009-12: Prüfung von Frischbeton - Teil 11: Selbstverdichtender Beton - Bestimmung der Sedimentationsstabilität im Siebversuch; Deutsche Fassung FprEN 12350-11:2009
- 431 EFNARC (The European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems); EFCA (The European Federation of Concrete Admixture Associations); ERMCO (The European Ready-mix Concrete Organisation); CEMBUREAU (The European Cement Association); BIBM (The European Precast Concrete Organisation): The European Guidelines for Self Compacting Concrete, Specification, Production and Use. May 2005. www.efnarc.org
- 432 IUPAC: Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org>, 27.02.2007
- 433 IUPAC: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 4, S. 603-619
- 434 Lärm- und Vibrations-Arbeitsschutzverordnung (LärmVibrationsArbSchV); Verordnung zum Schutz der Beschäftigten vor Gefährdungen durch Lärm und Vibrationen
- 435 Malvern Instruments Ltd.: Sample dispersion & refractive index guide. Version 3.1 April 1997
- 436 Österreichische Vereinigung für Beton und Bautechnik (ÖVBB): Richtlinie Selbstverdichtender Beton, Entwurf November 2001
- 437 prEN 12350-11:2007 Testing fresh concrete – Part 11: Self-compacting concrete - Sieve segregation test.

Anhang

A Ergänzungen und weiterführende Erläuterungen

A.1 Festigkeits- und Verformungseigenschaften Selbstverdichtender Betone

Die **Druckfestigkeit** Selbstverdichtender Betone ist im Allgemeinen höher als dies aufgrund des w/z -Werts zu erwarten wäre^{1,2,3}. Dies ist nach Brameshuber² in erster Linie auf die verbesserte Packungsdichte infolge der hohen Zusatzstoffgehalte und die bessere Dispergierung des Mehlkorns durch die hohen Fließmittelgehalte zurückzuführen. Okamura⁴ begründet die hohen Druckfestigkeiten mit dem optimalen Verhältnis von grober Gesteinskörnung zu Mörtel. Die **Biege- und Spaltzugfestigkeit** von SVB liegt in der Größenordnung von vergleichbaren Normalbetonen¹⁸. Mitunter ist jedoch ein erhöhtes Verhältnis von Zug- zu Druckfestigkeit festzustellen^{1,2,5}.

Die **Verbundfestigkeit** zwischen Beton und Stahl bewegt sich, der Mehrzahl der Untersuchungen zufolge, im Streubereich üblicher Rüttelbetone und darüber⁶. So liegen die maximal übertragbaren Verbundspannungen im Bereich zwischen guten und mäßigen Verbundbedingungen eines Rüttelbetons (Schießl⁷, Thrane⁸) bzw. im Bereich der guten (unteren) Verbundlage (Brameshuber⁹, Sonebi¹⁰). Untersuchungen von Valcuende¹¹, Dehn¹² oder Boel¹³ weisen für Selbstverdichtende Betone sogar eine höhere Verbundfestigkeit sowie ein steiferes Verbundverhalten nach. Einzelne Untersuchungen berichten jedoch auch von geringeren Verbundfestigkeiten¹⁴.

Bemerkenswert ist, dass der Einfluss der Bewehrungslage auf die Verbundbedingungen weniger maßgebend ist als bei Rüttelbeton^{7,9,11,15}. Eine mäßige (obere) Verbundlage ist nicht so stark ausgeprägt, was in erster Linie auf den Entfall des Verdichtungs Vorgangs (und der damit verbundenen negativen Auswirkungen wie Entmischung sowie Luft- und Wasseranreicherung unter der oberen Bewehrungslage) zurückzuführen ist⁷. Die **Rissverzahnung** ist

bei SVB im Vergleich zum Rüttelbeton weniger ausgeprägt. So zeigen Versuche von Schießl¹⁶, dass die bezogenen maximalen Schubspannungen um etwa 10-15 % unter denen von Rüttelbeton liegen. Dies ist in erster Linie auf eine Verringerung der Kontaktflächen im Riss infolge des meist geringeren Grobkorngehalts zurückzuführen¹⁷.

Hegger¹⁸ konnte zeigen, dass die von Rüttelbeton bekannten Bemessungsansätze zur **Biege- und Querkrafttragfähigkeit** ohne Anpassungsfaktoren auf SVB übertragbar sind.

Der **E-Modul** Selbstverdichtender Betone liegt einer Literaturrecherche von Klug¹ zufolge im unteren Bereich der nach CEB-FIB Model Code 1990 berechneten Werte. Khurana¹⁹ stellte etwas niedrigere E-Moduln im Vergleich zu Rüttelbeton fest, was er mit dem niedrigeren Gehalt an grober Gesteinskörnung begründet. Dies wird auch durch Untersuchungen von Schießl²⁰ gestützt. Dabei lagen die E-Moduln grobkornarmer SVB im Mittel leicht unter denen der grobkornreichen SVB und des Rüttelbetons. Bei Untersuchungen von Grube²¹, Brameshuber²² oder Persson²³ hingegen konnten beim Vergleich eines SVB und eines Rüttelbetons, hergestellt mit identischen Ausgangsstoffen und vergleichbarer Festigkeit, keine signifikanten Unterschiede im E-Modul festgestellt werden.

Untersuchungen zum **Schwinden und Kriechen** zeigen mitunter erhöhte Verformungen^{18,24,25}, was auf den reduzierten Grobkorngehalt zurückgeführt wird. Teilweise wurden jedoch auch vergleichbare oder niedrigere Verformungen festgestellt^{26,27,22,28,29,30}. Lowke³¹ konnte in Anlehnung an die Modelle von Pickett³² und Neville³³ zum Schwinden und Kriechen zeigen, dass inerte Zusatz-

¹ Klug: Hardened Properties of SCC and NVC (2003)

² Brameshuber: SVB, Anwendung in Deutschland (2002)

³ Lowke: Creep and Shrinkage of SCC (2008)

⁴ Okamura: Mix-Design for Self-Compacting Concrete (1995) S.113

⁵ Schießl: Dauerhaftigkeitsaspekte SVB (2005)

⁶ Valcuende: Bond behaviour of reinforcement in SCC (2009), S.163

⁷ Schießl, A.: Druckfestigkeit von gerissenen Scheiben (2005) S.61

⁸ Thrane: Effect of Rheology on Bond Strength (2010)

⁹ Brameshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) S.46f.

¹⁰ Sonebi: SCC and its bond with reinforcement (1999)

¹¹ Valcuende: Bond behaviour of reinforcement in SCC (2009)

¹² Dehn: SCC Bond Behavior (2000), Versuche mit konzentrisch im Prüfkörper positionierter Bewehrung

¹³ Boel: Bond Behavior of SCC (2010)

¹⁴ König: Bond of reinforcement in SCC (2003)

¹⁵ Hegger: Tragfähigkeit von Bauteilen aus SVB *BuSt* (2001)

¹⁶ Schießl, A.: Druckfestigkeit von gerissenen Scheiben (2005) S.36f.

¹⁷ vgl. auch Walraven: Aggregate Interlock (1980), Demnach hängt die Kontaktfläche neben der Rissbreite, der Rissgleitung und dem Korndurchmesser maßgeblich vom Verhältnis Gesteinskörnung zu Gesamtvolumen ab.

¹⁸ Hegger: Tragfähigkeit von Bauteilen aus SVB *BuSt* (2001)

¹⁹ Khurana: Fly Ash in SCC (2001)

²⁰ Schießl: Dauerhaftigkeitsaspekte SVB (2005)

²¹ Grube: Selbstverdichtender Beton *Beton* (1999)

²² Brameshuber: Selbstverdichtender Beton (2004) S.48

²³ Persson: Mechanical properties of SCC *Cem Con Res* (2001)

²⁴ Klug: Hardened Properties of SCC (2003) Schwinden +10-50 %

²⁵ Rols: Effects of viscosity agents (1999) Schwinden bis zu +50 %

²⁶ Persson, B.: Mechanical Properties of SCC *Cem Con Res* (2001)

²⁷ Graubner: Eigenschaften SVB *BuSt* (2002)

²⁸ Khurana: Fly Ash in SCC (2001) Schwinden +6-9 %

²⁹ Lemmer: Kenngrößen SVB (2000) Kriechen +10 %

³⁰ Valcuende: Influence of limestone filler and VMA *CemConRes* (2012)

³¹ Lowke: Creep and Shrinkage of SCC (2008)

³² Pickett: Effect of aggregate on shrinkage (1956)

³³ Neville: Creep of concrete (1964)

stoffe die Schwind- und Kriechverformungen Selbstverdichtender Betone in gleicher Weise behindern wie die Gesteinskörnung. Das heißt im Falle Selbstverdichtender Betone sind die inerten Zusatzstoffe den verformungsbehindernden Bestandteilen hinzuzurechnen, vgl. Bild 158. Sofern die verformungsbehindernden Anteile im SVB (inerte Zusatzstoffe + Gesteinskörnung) denen des Rüttelbetons entsprechen, können auch vergleichbare Schwind- und Kriecheigenschaften erreicht werden.

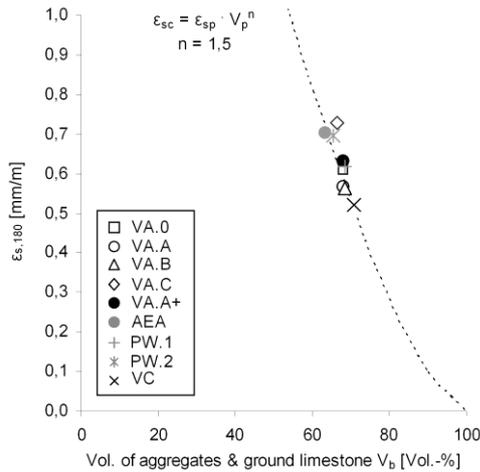


Bild 158: Schwindverformung nach 180d $\epsilon_{s,180}$ in Abhängigkeit der verformungsbehindernden Bestandteile V_b , VC: Rüttelbeton, VA, AEA & PW: Selbstverdichtende Betone, aus Lowke³¹

A.2 Bestimmung des Sedimentationsverhaltens Selbstverdichtender Betone

A.2.1 Sedimentationsversuche für SVB

Während für die Verarbeitbarkeit geeignete Kriterien wie das Setzfließmaß (mit und ohne Blockierring) oder die Trichterauslaufzeit vorhanden sind, die eine unmittelbare Bewertung auch unter baupraktischen Bedingungen zulassen, ist es bisher nicht gelungen ein international allgemein anerkanntes, einfaches und praxistaugliches Verfahren zur Bestimmung des Sedimentationswiderstandes zu etablieren, bei dem ein Ergebnis innerhalb weniger Minuten vorliegt. Oft findet daher nur eine augenscheinliche Beurteilung des Frischbetons hinsichtlich seines Sedimentationsverhaltens statt (z.B. während der Prüfung des Setzfließmaßes). Dies stellt jedoch keine objektive Bewertung dar. Sowohl für die Praxis aber auch für die Forschung ist ein objektiver, genauer und zuverlässiger Sedimentationstest notwendig.

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Versuchen zur Bestimmung der Sedimentationsbeständigkeit entwickelt. Grundsätzlich zeichnen sich dabei zwei Strategien ab. Entweder wird der Sedimentationsfortschritt direkt bestimmt oder es wird

versucht über andere Eigenschaften des Frisch- und Festbetons indirekt auf das Sedimentationsverhalten zu schließen. Bei den direkten Verfahren erfolgt eine gravimetrische oder volumetrische Bestimmung des Grobkornanteils in Abhängigkeit der Höhe der Probe. Bei den indirekten Verfahren lassen sich wiederum Verfahren unterscheiden, die a) über die Bestimmung rheologischer Kenngrößen das Sedimentationsrisiko charakterisieren und b) Verfahren, die über Dichte-, Schall- oder Leitfähigkeitsdifferenzen zwischen den verschiedenen Höhenlagen die Grobkornverteilung beschreiben. Einen systematischen Überblick über die Verfahren geben Tabelle 32, Tabelle 33 und Tabelle 34.

Tabelle 32: Sedimentationsversuche - Direkte Verfahren

Bezeichnung des Sedimentationsversuchs	Messprinzip, Dauer und Stabilitätskriterium
Zylinder-Sedimentationsversuch ^{34,35} bzw. Auswaschversuch DAfStb SVB-RiLi ³⁶	Grobkornverteilung (< 5 mm) in einem dreiteiligen Zylinder nach einer definierten Sedimentationszeit $t \approx 30 \text{ min} / \Delta m \leq 20 \%$ ³⁶
Column Segregation Test, Column Technique ASTM C 1610 ³⁷	Grobkorngehalt (< 4,75 mm) im oberen und unterem Viertel eines Zylinders, Prinzip analog Zylinder-Sedimentationsversuch, $t \approx 30 \text{ min}$
Settlement Column Segregation Test ^{38,39}	Grobkornverteilung in einem dreiteiligen Quader nach Schockzyklus, $t \approx 30 \text{ min} / m_o/m_u \geq 0,90$ ³⁸
Grobkornverteilung im Festbeton ^{36, 39,40,41,42}	Grobkornverteilung bzw. Sedimentationstiefe am Festbetonquerschnitt $t > 3 \text{ h}, e < 10 \text{ mm}$ ³⁹

Eine Möglichkeit der direkten Beurteilung der Sedimentationsbeständigkeit eines Selbstverdichtenden Betons stellt die Bewertung der Grobkornverteilung am Festbeton dar. Dabei kann entweder die Sedimentationstiefe der obersten groben Gesteinskörner, vgl. Cussigh³⁹ und Shen⁴², oder der Anteil der groben Gesteinskörnung in Abhängigkeit der Höhe der Probe bestimmt werden. Die Bestimmung der Grobkornverteilung kann entweder durch eine visuelle Bewertung⁴³ oder mithilfe digitaler Bildanalyseverfahren^{42,43,44,45,46} erfolgen. Dies ist jedoch sehr aufwendig und kann zudem erst nach der Erhärtung

³⁴ Lowke: A Simple and Significant Segregation Test (2003)

³⁵ Lowke: Sedimentationsverhalten SVB (2003)

³⁶ DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

³⁷ ASTM C1610: Static Segregation of SCC using Column Technique

³⁸ Bartos: Workability and Rheology (2002) S.76ff.

³⁹ Cussigh: Tests for resistance to segregation (2004)

⁴⁰ Khayat: Multi-Electrode Conductivity Method (2007) S.427

⁴¹ Breul: On-Site Segregation Estimation Using Image Analysis (2008)

⁴² Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007) S.304f.

⁴³ Shen: Testing Static Segregation (2005) S.730f.

⁴⁴ Schwartzentruber: Quantifying segregation risk (2005) S.718

⁴⁵ Khayat: Multi-Electrode Conductivity Method (2007) S.427

⁴⁶ Breul: On-Site Segregation Estimation Using Image Analysis (2008)

des Betons vorgenommen werden. Für eine in-situ-Beurteilung ist dieses Verfahren daher nicht geeignet.

Zur direkten und quantitativen Bestimmung der Sedimentationsbeständigkeit am Frischbeton bietet sich der **✦ Zylinder-Sedimentationsversuch** (Auswaschversuch) entsprechend der Richtlinie „Selbstverdichtender Beton“ des DAfStb⁴⁷ an, vgl. auch Lowke⁴⁸ und Anhang A.2.2. Dabei wird nach einer definierten Sedimentationszeit in einer dreiteiligen Zylinderform (h = 450 mm) der Gehalt der groben Gesteinskörnung in den verschiedenen Höhen bestimmt. Beispielhaft sind in Bild 159 die Kennwerte für die Sedimentationsbeständigkeit den Schnittbildern von parallel hergestellten Zylindern gegenübergestellt. Die Ergebnisse des Zylinder-Sedimentationsversuchs stimmen gut mit der visuell erkennbaren Verteilung des Grobkorns im Festbeton überein. Betone mit ungenügender Sedimentationsbeständigkeit können sicher erkannt werden⁴⁹. Das Ergebnis liegt ca. 60 min nach dem Mischen des SVB vor. Damit ist dieser Versuch im Vorfeld von Zulassungsversuchen oder Eignungsprüfungen sehr gut geeignet. Für den Bereich der Produktionsüberwachung wäre jedoch eine weitere Verkürzung der Versuchsdauer wünschenswert, um schnell auf Produktionsschwankungen reagieren zu können.

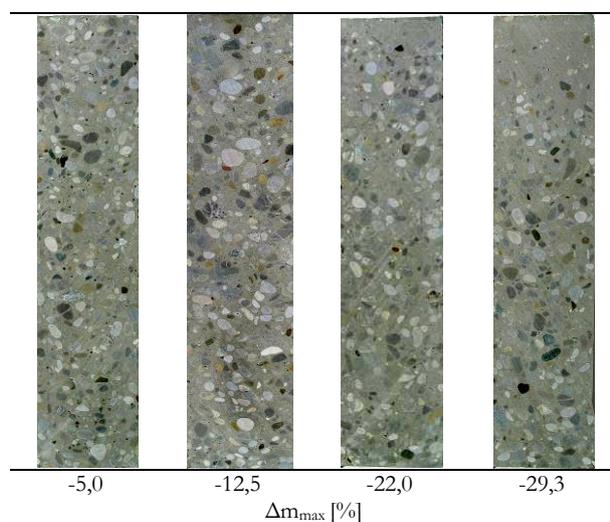


Bild 159: Grobkornverteilung an längs geschnittenen Zylindern und die entsprechenden Ergebnisse des Zylinder-Sedimentationsversuchs

Der Versuch zur Bestimmung der statischen Sedimentation entsprechend ASTM C 1610⁵⁰, die **✦ Column Technique** verwendet das gleiche Prinzip wie der Zylinder-Sedimentationsversuch. Abweichend von der Bewertung der Grobkornverteilung in drei gleichgroßen Zylindersegmenten wird beim

ASTM-Verfahren der Grobkorngehalt im oberen und unteren Viertel eines Zylinders verglichen. Beim **✦ Settlement column segregation test**, vgl. Bartos⁵¹ wird ebenfalls der Grobkorngehalt in drei Höhenlagen bestimmt. Im Gegensatz zum Zylinder-Sedimentationstest wird das Absetzen der groben Gesteinskörnung durch definierte Schockzyklen beschleunigt. Dadurch kann die Versuchszeit weiter verkürzt werden. Auf Grund der relativ aufwendigen Bestimmung des jeweiligen Grobkorngehaltes benötigt dieser Versuch jedoch noch ca. 30 min, was für den baupraktischen Einsatz insbesondere im Bereich des Transportbetons immer noch zu lang ist.

Tabelle 33: Sedimentationsversuche - Indirekte Verfahren (Rheologie)

Bezeichnung des Sedimentationsversuchs	Messprinzip, Dauer und Stabilitätskriterium
Kugeleindringversuch ^{52,53}	Sedimentationstiefe einer definierten Kugel mit ρ und d entsprechend Grobkorn $t \approx 15 \text{ min} / e \leq 100 \text{ mm}$ ⁵²
Siebversuch ^{54,55,56} DIN EN 12350-11 ⁵⁷	Mörteldurchfluss durch 5-mm-Sieb $t \approx 30 \text{ min} / \text{SR} \leq 15 \%$ ^{54,68}
Penetration apparatus / Penetrationstest ^{58,59,54}	Eindringtiefe eines Hohlzylinders, $t \approx 15 \text{ min} / \text{Pd} < 8 \dots 25 \text{ mm}$ ^{58,59}
Segregation Probe ^{60,61}	Bestimmung der Leim- bzw. Mörtelschichtdicke, Stahlring-eindringversuch, $t \approx 15 \text{ min} / \text{Pd} < 7 \text{ mm}$ ⁶⁰
Visuell Stability Index (VSI) ⁶²	Visuelle Bewertung der Peripherie des Betons bei Setzfließversuch hinsichtlich Leim-/Wasserabsonderungen
Setzfließmaß mit Blockierung / J-Ring Test ⁶³	Vergleich von zwei Setzfließmaßversuchen mit Blockierung nach 2 min Ruhepause $t = 10 \text{ min} / \delta_{\text{BJ}} \leq 50\%$ ⁶³
Trichterauslaufversuch	Vergleich zweier Trichterauslaufversuche, 1. Versuch unmittelbar nach Befüllung T_0 , 2. versuch 5 min nach Befüllung T_5 , $S_f = (T_5 - T_0) / T_0$

Wesentlich schneller kann die Sedimentationsbeständigkeit mit dem **✦ Siebversuch** (Sieve segregation test) entsprechend DIN EN 12350-11⁶⁴ erfolgen, vgl. auch Bartos⁶⁵, EFNARC⁶⁶. Dabei wird

⁴⁷ DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

⁴⁸ Lowke: A Simple and Significant Segregation Test (2003)

⁴⁹ Lowke: Sedimentationsverhalten (2003)

⁵⁰ ASTM C1610: Static Segregation of SCC using Column Technique

⁵¹ Bartos: Workability and Rheology (2002) S.76ff.

⁵² Lowke: Schnelltest Sedimentationsneigung SVB (2007)

⁵³ Lowke: Segregation Resistance of SCC (2004)

⁵⁴ Cussigh: Tests for resistance to segregation (2004)

⁵⁵ Bartos: Workability and Rheology (2002) S.118ff.

⁵⁶ EFNARC: European Guidelines for SCC (2005)

⁵⁷ DIN EN 12350-11:2009: SCC Siebversuch (2009)

⁵⁸ Bui: Rapid testing method for segregation resistance (2002)

⁵⁹ Bui: Rapid Evaluation of stability of SCC (2008)

⁶⁰ Shen: Testing Static Segregation (2005)

⁶¹ Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007)

⁶² ASTM C 1611: Slump Flow

⁶³ Tang: Prüfung des Entmischungswiderstandes von SVB (2008)

⁶⁴ DIN EN 12350-11:2009: SCC Siebversuch (2009)

⁶⁵ Bartos: Workability and Rheology (2002) S.118ff.

der Beton zunächst für 15 min in einem hohen Gefäß gelagert, um eine statische Sedimentation zu ermöglichen, und anschließend aus einer Höhe von 0,5 m auf ein 5-mm-Sieb geschüttet. Die Masse des durchfließenden Mörtels dient als Kriterium für die Sedimentationsbeständigkeit. Bei diesem Versuch wird also indirekt über eine rheologische Kenngröße (abfließender Mörtel) auf die Sedimentationsbeständigkeit geschlossen. Die Menge des durchfließenden Mörtels hängt jedoch neben den rheologischen Eigenschaften des Mörtels auch von der Menge des im Beton vorhandenen Mörtels ab. Somit gestaltet sich ein Vergleich verschieden zusammengesetzter SVB mit unterschiedlichen Mörtel- und Grobkorngehalten schwierig, vgl. Kühne⁶⁷, Kränkel⁶⁸. In den Untersuchungen von Kränkel⁶⁸ konnte jedoch auch gezeigt werden, dass bei einer durchflossenen Mörtelmenge (segregierter Anteil) von SR = 15 M.-% ein zum Zylinder-Sedimentationsversuch vergleichbarer Grenzwert festgelegt werden kann, der sedimentationsbeständige und nicht sedimentationsbeständige Betone zielsicher differenziert.

Tabelle 34: Sedimentationsversuche - Indirekte Verfahren (Schall, Leitfähigkeit, Dichte)

Bezeichnung des Sedimentationsversuchs	Messprinzip, Dauer und Stabilitätskriterium
Opto-Akustik (Laser-Ultraschall) ⁶⁹	Messung der Verteilung der Schallgeschwindigkeit über die Höhe der Probe an Frisch- und Festbeton
Elektrische Leitfähigkeit / Konduktivität ^{70,71}	Messung der Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit über die Höhe, $t > 3 \text{ h}$ / $HI \leq 0,4$, $t = 30 \text{ min}$ / $COV \leq 6 \%$ ⁷⁰
Gamma-Densitometrie am Festbeton ^{72,73}	Messung des γ -Strahlendichteprofiles über die Höhe (Zylinder $d/h = 16/24 \text{ cm}$), Berechnung des Mörtelanteils, t
Gamma-Densitometrie am Frischbeton ⁷⁴	Messung der γ -Strahlendichte & Bestimmung des grav. Schwerpunkts, $t = 30 \text{ min}$
Dichte im Festbeton ⁷⁵	Dichteverteilung im Festbeton, Bestimmung über Masse und Volumen von Einzelproben, $t > 3 \text{ h}$

Mehrere Schnelltests bewerten die Sedimentationsbeständigkeit über das Eindringverhalten definierter Körper. Beim **✦ Penetrationstest** nach

Bui⁷⁶ dient die Eindringtiefe eines Aluminiumzylinders ($m = 54 \text{ g}$, $d/h/t = 75/50/1 \text{ mm}$) als Kriterium. Auch dieser Versuch zeichnet sich durch eine sehr kurze Versuchsdauer aus. Untersuchungen von Cussigh⁷⁷ zeigen eine gute Korrelation zu den Ergebnissen des Siebversuchs. Mit dem Penetrationstest ist es jedoch bei eigenen Untersuchungen nicht gelungen, eine genaue Korrelation zum Zylinder-Sedimentationsversuch der Richtlinie Selbstverdichtender Beton des DAfStb herzustellen, vgl. Schießl⁷⁸. Der Versuch erwies sich als sehr sensibel hinsichtlich der Probenpräparation vor Versuchsbeginn. So war es schwierig, einen repräsentativen Grobkorngehalt in den oberen Millimetern der Probe sicherzustellen. Dies führte teilweise auch bei mit dem Zylinder-Sedimentationsversuch als stabil bewerteten Betonen zu hohen Eindringtiefen über dem Stabilitätskriterium von 7 bzw. 25 mm. Beim **✦ Sedimentations-tester** (Segregation Probe) nach Shen^{79,80} wird die Leim- bzw. Mörtelschichtdicke des sedimentierten Betons mit Hilfe eines Stahlrings ($m = 18 \text{ g}$, $d = 100 \text{ mm}$, $t = 2,38 \text{ mm}$) ermittelt. Beim **✦ Kugeleindringversuch** wird das Sedimentationsverhalten einer Kugel bestimmt, welche in Größe und Dichte der groben Gesteinskörnung gleicht, vgl. Lowke^{81,82} und Anhang A.2.3. Die Versuchszeit ist ebenfalls sehr kurz. Um Einflüsse aus Oberflächeneffekten auszuschließen, wird die Kugel vor Versuchsbeginn in die Mörtel- bzw. Betonprobe eingetaucht. Da die Kugel in Größe und Dichte der groben Gesteinskörnung im Beton entspricht, können aus der Eindringtiefe Rückschlüsse auf die Sedimentationsbeständigkeit des Betons gezogen werden.

Weitere Verfahren basieren auf dem Setzfließversuch, dem Setzfließversuch mit Blockierung oder dem Trichterauslaufversuch. Im einfachsten Fall wird eine visuelle Bewertung der Peripherie des Betons beim Setzfließversuch durchgeführt und ein **✦ Visueller Stabilitätsindex (VSI)** festgelegt⁸³. Beim **✦ Setzfließversuch mit Blockierung** wird das Blockierverhalten des oberen Teilvolumens mit dem Blockierverhalten des unteren Teilvolumens einer Probe, die zuvor für 2 min in Ruhe war und sedimentieren konnte, verglichen⁸⁴. Beim **✦ Trichterauslaufversuch** erfolgt der Vergleich eines Versuches unmittelbar nach Befüllung des Trichters mit einem Versuch, bei dem die Probe vor Versuchsbeginn für 5 min im Trichter verweilt ist. Der Vorteil dieser drei Versuche liegt vor allem in der einfachen

⁶⁶ EFNARC: European Guidelines for SCC (2005)

⁶⁷ Kühne: Siebtrennversuch (2007)

⁶⁸ Kränkel: Determination of Segregation Resistance (2010)

⁶⁹ Tatarin: Laser-Ultraschall (2006)

⁷⁰ Khayat: Multi-Electrode Conductivity Method (2007)

⁷¹ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011)

⁷² Schwartzentruber: Quantifying segregation risk (2005)

⁷³ Schwendemann: Study of Segregation in SCC-Wall (2005)

⁷⁴ Zhang: Investigation on static segregation (2008)

⁷⁵ ÖVBB: SVB-Richtlinie (2001)

⁷⁶ Bui: Rapid testing method for segregation resistance (2002)

⁷⁷ Cussigh: Tests for resistance to segregation (2004)

⁷⁸ Schießl: Entwicklung eines Sedimentations-Schnelltests (2005) S.29

⁷⁹ Shen: Testing Static Segregation (2005)

⁸⁰ Shen: New Method for Measuring Static Segregation (2007)

⁸¹ Lowke: Schnelltest Sedimentationsneigung SVB (2007)

⁸² Lowke: Optimization of Segregation Resistance (2009)

⁸³ ASTM C 1611: Slump Flow

⁸⁴ Tang: Prüfung des Entmischungswiderstandes von SVB (2008)

Durchführung sowie der kurzen Versuchsdauer. Die Zuverlässigkeit und die Genauigkeit dieser Versuche, und im Falle des Visuellen Stabilitätsindex auch die Objektivität, sind jedoch begrenzt. Der VSI bewertet zudem eher die dynamische Stabilität eines SVB, zur Beurteilung der statischen Stabilität hingegen ist der VSI nicht geeignet. Mischungen, die mittels VSI als stabil eingestuft werden, können im Auswaschversuch eine deutliche Sedimentation der groben Gesteinskörnung aufweisen^{85,86,87}.

Eine weitere Gruppe der indirekten Verfahren bewertet die Sedimentationsbeständigkeit über Bestimmung von Dichte, Schall- und Leitfähigkeitsverteilungen über die Höhe der Probe. Beim **◆ Laser-Ultraschall**, vgl. Tatarin⁸⁸ wird die Probe optoakustisch angeregt. Durch die Bestimmung eines Schallgeschwindigkeitsprofils können senkrecht zur Durchschallungsrichtung lokale Unterschiede in der Mischungszusammensetzung der untersuchten Probe aufgezeigt werden. Hohe Schallgeschwindigkeiten lassen auf eine erhöhte Grobkornkonzentration schließen. Die **◆ Multi-Elektroden-Leitfähigkeitsmethode**, vgl. Khayat^{89,90}, nutzt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Betons von der Konzentration der Feststoffe in der Suspension. Die elektrische Leitfähigkeit wird in einer Zylinderform ($h/d = 300 / 150 \text{ mm}$) in vier Höhenlagen⁹¹ bestimmt. Mit zunehmendem Feststoffgehalt sinkt die elektrische Leitfähigkeit. Durch Vergleich der Leitfähigkeit im unteren Bereich, im oberen Bereich und der mittleren Leitfähigkeit der Probe über mehrere Stunden wird ein Segregationsindex SI sowie ein Homogenitätsindex HI bestimmt, welche Aussagen über die Sedimentationsbeständigkeit des Betons ermöglichen. Um die Versuchsdauer zu verkürzen, kann auch der Variationskoeffizient der Leitfähigkeiten nach 30 min zur Beurteilung herangezogen werden. Bei der **◆ Gamma-Densitometrie**^{92,93,94} wird γ -Strahlung zur Bestimmung der Dichteverteilung in der Probe genutzt. Dabei wird die Abschwächung von γ -Strahlen in verschiedenen Höhenlagen der Probe bestimmt. Da die Abschwächung mit zunehmender Dichte größer wird, kann auf den Grobkornanteil geschlossen werden. Bei Versuchen von Schwartzentruber⁹² konnte nur eine geringe Korrelation mit dem Siebversuch (Sieve segregation test) jedoch eine gute Korrelation mit Ergebnissen der digitalen Bildanalyse festgestellt werden.

Die letztgenannten Versuche bieten die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf der Sedimentation des Grobkorns im SVB zu bestimmen, setzen jedoch einen hohen technischen Aufwand voraus. Damit scheinen diese Versuche in erster Line für die Forschungs- und Entwicklungsarbeit geeignet. Abschließend sei auch die Möglichkeit erwähnt, die Dichte des Festbetons in verschiedenen Höhenlagen über die Messung von Masse und Volumen entsprechender Teilproben zu bestimmen⁹⁵.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Bewertung des Sedimentationsverhaltens der Zylinder-Sedimentationsversuch sowie der Kugeleindringversuch verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Versuche erfolgt in den Anhängen A.2.2 und A.2.3.

A.2.2 Zylinder-Sedimentationsversuch

Zur Bestimmung der Sedimentationsbeständigkeit mit Hilfe des Zylinder-Sedimentationsversuchs⁹⁶ (Auswaschversuch entsprechend der Richtlinie Selbstverdichtender Beton des DAfStb⁹⁷) wird nach einer definierten Sedimentationszeit in einer dreiteiligen Zylinderform der Gehalt der groben Gesteinskörnungen in den verschiedenen Höhen bestimmt. Die Prüfapparatur besteht aus einer 450 mm hohen Zylinderform mit einem Durchmesser von 150 mm, Bild 160. Diese Form ist in drei gleich hohe Segmente ($h_i = 150 \text{ mm}$) zerlegbar.



Bild 160: Zylinder-Sedimentationsversuch

Der Versuchsablauf ist schematisch in Bild 161 dargestellt. Die Befüllung des Zylinders erfolgt 15 min nach Wasserzugabe über eine 1 m lange und 20° geneigte Rutsche. Unmittelbar vor der Befüllung wird der Beton für 30 s aufgemischt. Nach einer Ruhezeit von 30 min in der Form, wird der Zylinder in seine 3 Teile zerlegt. Anschließend wird das Grobkorn des jeweiligen Zylinderteils separat über einem 8 mm-Sieb ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

⁸⁵ Bonen: Robustness of SCC (2007) S.37

⁸⁶ Bonen: Robustness of SCC, www.selfconsolidatingconcrete.org

⁸⁷ Ye: Fesh Properties and Segregation Resistance (2005) S.625f.

⁸⁸ Tatarin: Laser-Ultraschall (2006)

⁸⁹ Khayat: Multi-Electrode Conductivity Method (2007)

⁹⁰ Mesbah: Static stability of SCC *Cem Con Res* (2011)

⁹¹ 5 Elektroden im Abstand von 60 mm

⁹² Schwartzentruber: Quantifying segregation risk (2005)

⁹³ Schwendemann: Study of Segregation in SCC-Wall (2005)

⁹⁴ Zhang: Investigation on static segregation (2008)

⁹⁵ ÖVBB: SVB-Richtlinie (2001)

⁹⁶ Lowke: A Simple and Significant Segregation Test (2003)

⁹⁷ DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

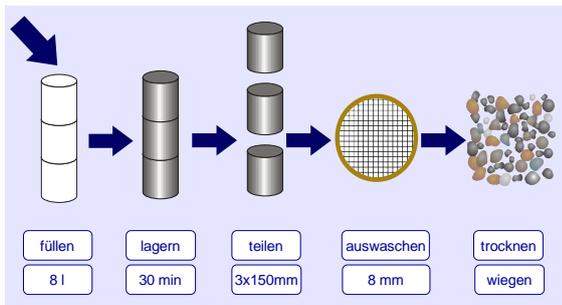


Bild 161: Zylinder-Sedimentationsversuch: Schematischer Versuchsablauf

Der Grad der Sedimentation entspricht der maximalen Abweichung Δm_{max} des Grobkorngehalts in den Zylindersegmenten m_i vom mittleren Grobkorngehalt der Gesamtprobe $1/3\sum m_i$ entsprechend Gleichung 12.1.

$$\Delta m_{max} = \max \left| 3 \cdot \frac{m_i}{\sum_{i=1}^3 m_i} - 1 \right| \cdot 100 \quad [\%] \quad 12.1$$

Für eine ausreichende Sedimentationsbeständigkeit darf die maximale Abweichung Δm_{max} entsprechend der SVB-Richtlinie des DAfStb⁹⁸ nicht mehr als 20 % betragen.

A.2.3 Kugeleindringversuch

Die Idee des Kugeleindringversuchs⁹⁹ liegt in der Bewertung des Eindringverhaltens von Kugeln mit definiertem Durchmesser und definierter Dichte in den Mörtel oder Beton. Der schematische Aufbau dieses Sedimentations-Schnelltests ist in Bild 162 dargestellt.

Entgegen rheologischen Messverfahren, wie bspw. einem Kugelfallviskosimeter, dient dieser Test nicht dazu, die Fließgrenze oder die Viskosität des Betons zu bestimmen. Es soll vielmehr das Sedimentationsverhalten der groben Gesteinskörnung simuliert werden. Aus diesem Grund entspricht die Dichte der Kugel der Dichte der groben Gesteinskörnung. Der Durchmesser liegt ebenfalls im Bereich der groben Gesteinskörnung. So entsprechen die Kraft- und Geschwindigkeitsverhältnisse dem realen Sedimentationsvorgang der groben Gesteinskörnung in der Mörtelmatrix.

Wird der Kugeleindringversuch direkt am Beton durchgeführt, muss vor Versuchsbeginn zunächst ein zylinderförmiger Käfig mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Maschenweite von 8 mm in den Beton eingeführt werden, um eine Behinderung des Absinkens der Kugel durch die grobe Gesteinskörnung zu vermeiden. Beim Versuch am Mörtel wird der Mörtel direkt in einen Zylinder mit einem

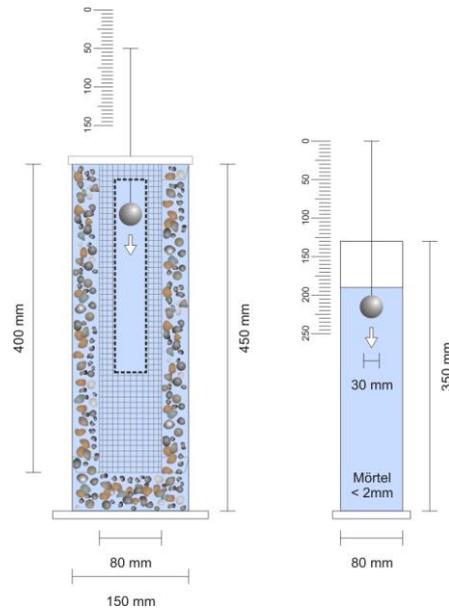


Bild 162: Kugeleindringversuch am Beton (links) und am Mörtel (rechts)

Durchmesser von 80 mm eingefüllt. Anschließend wird ein definierter Strukturbruch in der Mörtelprobe bzw. im SVB-Mörtel ($d < 8$ mm im Bereich des Käfigs) erzeugt und die Kugel von oben senkrecht vollständig in den Mörtel eingeführt. Der Strukturbruch erfolgt mit Hilfe einer Lochscheibe ($d = 65$ mm) mit 19 Rundlöchern ($d = 8$ mm) und einen konzentrisch angeordneten Griff. Dazu wird die Lochscheibe parallel auf die Mörteloberfläche aufgesetzt und innerhalb von 15 s zweimal vollständig in den Mörtel eingedrückt und wieder herausgezogen. Nach einer Ruhephase t_p lässt man die Kugel frei in den Mörtel eindringen. Beim Einsinkvorgang werden Sinkgeschwindigkeit und Eindringtiefe aufgezeichnet. Aus den ermittelten Messwerten kann die Sedimentationsneigung bestimmt werden.

Der Kugeleindringversuch bietet sowohl eine kurze Versuchsdauer als auch eine einfache Versuchsdurchführung. Mit diesem Versuch kann die Gefügestabilität sicher bewertet werden. Der Kugeleindringversuch zeigt eine gute Korrelation zum Zylinder-Sedimentationsversuch der Richtlinie „Selbstverdichtender Beton“ des DAfStb und ermöglicht somit die Festlegung eines äquivalenten Grenzwerts zur Klassifizierung der Sedimentationsbeständigkeit von SVB entsprechend dieser Richtlinie.

⁹⁸ DAfStb: SVB-Richtlinie (2003)

⁹⁹ Lowke: Sedimentations-Schnelltest (2007)

A.3 Elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen

A.3.1 Die Poisson-Gleichung

Die *Poisson-Gleichung* stellt die Basis zur Berechnung *elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen* dar. Sie dient zur Beschreibung des Potentialverlaufs ψ_x in Systemen mit gleichmäßig verteilten Ladungen. Die *Poisson-Gleichung* kann direkt aus den beiden Grundgesetzen der Elektrostatik, dem *Coulomb'schen Gesetz* und dem *Gauß'schen Gesetz*, hergeleitet werden^{100,101}. Eine Übersicht der zugrunde liegenden elektrostatischen Zusammenhänge ist in Bild 163 ersichtlich. Diese Darstellung soll zur Orientierung bei den folgenden Ausführungen dienen.

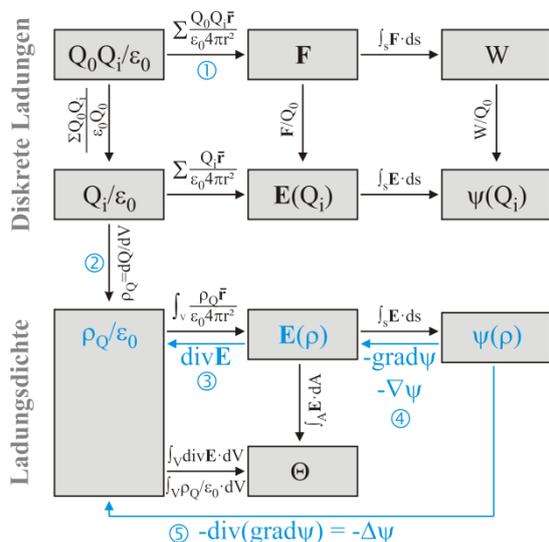


Bild 163: Poisson-Gleichung

① Nach dem *Coulomb'schen Gesetz* ist die vektorielle Kraft \mathbf{F} zwischen zwei punktförmigen Ladungen Q proportional zum Produkt Q_1Q_2 und nimmt mit dem Quadrat des Abstandes r ab, Gl.12.2.

$$\mathbf{F} = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \bar{\mathbf{r}}_{12} = \frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \bar{\mathbf{r}}_{12} \quad [N] \quad 12.2$$

In Gl.12.2 sind Q die Ladung [C]¹⁰², ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums [$C^2 J^{-1}m^{-1}$], r der Abstand [m], $\bar{\mathbf{r}}_{12}$ der Einheitsvektor in Richtung von Q_2 nach Q_1 ¹⁰³, z die Wertigkeit der Ladung und e_0 die Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Sind weitere Ladungen Q_i im System vorhanden, so kann das Superpositionsprinzip angewendet werden¹⁰⁴, vgl. Bild 164. Die Kraft \mathbf{F}_0 auf eine Ladung Q_0 an einem beliebigen Ort des Systems ist die Vektorsumme der

Kräfte, welche die einzelnen Ladungen Q_i an den betreffenden Ort ausüben, Gl.12.3.

$$\mathbf{F}_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Q_0Q_i}{r_{0i}^2} \bar{\mathbf{r}}_{0i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{z_0z_ie_0^2}{r_{0i}^2} \bar{\mathbf{r}}_{0i} \quad 12.3$$

In der Umgebung von Ladungen treten elektrische Felder auf. Das elektrische Feld \mathbf{E} stellt die auf eine konkrete Ladung Q_0 bezogene Kraft dar und ist somit nur von der Ladungsanordnung Q_i und der Lage x, y, z der betrachteten Ladung Q_0 abhängig. Trägt ein Körper eine Ladung Q_0 und erfährt eine elektrische Kraft \mathbf{F}_0 , dann ist die elektrische Feldstärke \mathbf{E} an dieser Stelle entsprechend Gl.12.4 definiert.

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{F}_0}{Q_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{r_{0i}^2} \bar{\mathbf{r}}_{0i} \quad [V/m] \quad 12.4$$

② Ist eine Vielzahl von Ladungen vorhanden, können die einzelnen Punktladungen durch eine kontinuierliche Ladungsdichtefunktion $\rho_Q = dQ/dV$ mit der Dimension Ladung/Volumen [$C \cdot m^{-3}$] beschrieben werden. Bei Betrachtung einer derartigen Ladungsverteilung ist das Summenzeichen aus Gl.12.4 dann durch das entsprechende Integral zu ersetzen¹⁰⁵, Gl.12.5.

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho_Q(x', y', z')}{r^2} \bar{\mathbf{r}} \, dx' \cdot dy' \cdot dz' \quad 12.5$$

③ Das elektrische Feld \mathbf{E} lässt sich somit durch Integration über alle felderzeugenden Ladungen ρ_Q bestimmen. Nach dem *Gauß'schen Gesetz*¹⁰⁶ gilt zudem, dass das elektrische Feld an einer beliebigen geschlossenen Oberfläche A (der elektrische Fluss Θ) gleich dem $1/\epsilon_0$ -fachen der von der Oberfläche eingeschlossenen Ladungen ist (unabhängig von der Größe der Oberfläche), Gl.12.6.

$$\Theta = \sum_i \frac{Q_i}{\epsilon_0} = \int_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \int_V \frac{\rho_Q}{\epsilon_0} dV \quad 12.6$$

Überführt man nun das Oberflächenintegral mit Hilfe des *Gauß'schen Integralsatzes* in ein Volumenintegral^{107,108} $\int_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \int_V \text{div} \mathbf{E} \cdot dV$, folgt schließlich, dass durch Divergenzbildung¹⁰⁹ des elektrischen

¹⁰⁰ vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989)

¹⁰¹ vgl. Gerthsen: Physik (1993)

¹⁰² $Q = n \cdot e_0$ Die Ladung ist gequantelt, d.h. sie kommt als ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung vor. $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C

¹⁰³ Definition nach Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.4

¹⁰⁴ Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.5

¹⁰⁵ vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.13&33

¹⁰⁶ Das Gauß'sche Gesetz ist dem Coulomb'schen Gesetz äquivalent und kann bei einer Kugeloberfläche ($4\pi r^2$) direkt aus Gl. 12.5 abgeleitet werden. vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.16ff.

¹⁰⁷ vgl. Gerthsen: Physik (1993) S.276

¹⁰⁸ vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.40

¹⁰⁹ Differentiation eines Vektorfeldes. Das Ergebnis ist ein Skalarfeld. $\text{div} \mathbf{f} = \nabla \mathbf{f} = (\partial f_x / \partial x + \partial f_y / \partial y + \partial f_z / \partial z)$

(Vektor-)Feldes \mathbf{E} die Ladungsdichte ρ_Q bestimmt werden kann^{108,110}, Gl.12.7 (vgl. auch Bild 163).

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = \rho_Q / \varepsilon_0 \quad 12.7$$

④ In einem weiteren Schritt gilt es nun den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} und dem Potential ψ herzustellen.

Den Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen stellen die Gleichungen 12.4 und 12.5 dar. Auf die Ladung Q_0 wirkt demnach die Kraft $F_0 = Q_0\mathbf{E}$. Verschiebt man die Ladung um ds , muss man gegen diese Kraft eine Arbeit W aufbringen, vgl. Bild 164. Eine Verschiebung von a nach b erfordert die Arbeit W_{ab} [J, CV, Nm], Gl.12.8.

$$W_{ab} = -\int_a^b \mathbf{F}_0 \cdot ds = -Q_0 \int_a^b \mathbf{E} \cdot ds \quad [J] \quad 12.8$$

Das Integral $\int_s \mathbf{E} \cdot ds$ ist hierin die Potentialdifferenz¹¹¹ ψ (bzw. Spannung [J/C = V]) zwischen den Punkten a und b , Gl.12.9 und 12.10.

$$\psi_{ab} = \int_a^b \mathbf{E} \cdot ds = \frac{W_{ab}}{Q_0} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{r_{0i}} \quad 12.9$$

$$\psi_{ab} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \frac{\rho_{el}(x', y', z')}{r} dx' \cdot dy' \cdot dz' \quad 12.10$$

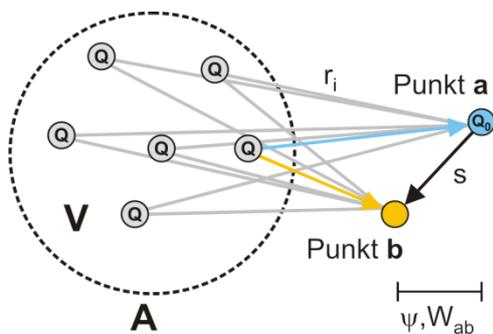


Bild 164: Elektrische Arbeit und Potentialdifferenz

Das elektrische Feld ist Gl.12.9 folgend durch das Vektorfeld $\mathbf{E}(r)$ selbst sowie das Skalarfeld $\psi(r)$ beschreibbar. Im Umkehrschluss ergibt sich somit aus einem gegebenen Potential $\psi(r)$ durch Differentiati-

on bzw. genauer gesagt durch Gradientenbildung¹¹² das elektrische Feld $\mathbf{E}(r)$ als Vektorfeld¹¹³, Gl.12.11.

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad}\psi = -\nabla\psi \quad [V/m] \quad 12.11$$

⑤ Durch Kombination der Gleichungen 12.7 und 12.11 erhält man schließlich die *Poisson-Gleichung*, Gl.12.12. Mit der *Poisson-Gleichung* lässt sich nun eine direkte lokale Beziehung zwischen der Ladungsdichte ρ_Q in irgendeinem Punkt und der Potentialfunktion ψ in dessen unmittelbarer Umgebung ableiten¹¹⁴. Sie dient somit zur Beschreibung des Potentialverlaufs ψ_x in Abhängigkeit der im System vorhandenen Ladungen.

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = -\operatorname{div}(\operatorname{grad}\psi) = -\Delta\psi = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho_Q \quad 12.12$$

Δ Laplace Operator

$$\Delta = \nabla\nabla = \operatorname{div}(\operatorname{grad}) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Die *Poisson-Gleichung* in ihrer Darstellung nach Gl.12.12 gilt zunächst nur für den Fall, dass zwischen den Ladungen ein Vakuum vorherrscht. Ist der Raum zwischen zwei Ladungen mit einem Dielektrikum gefüllt, so verringert sich das elektrische Feld auf $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0/\varepsilon$. Damit geht eine Verringerung des Potentials und des elektrischen Flusses einher. Die relative Permittivität ε bezeichnet das Verhältnis der Leitfähigkeit (d.h. der Durchlässigkeit für elektrische Felder) des raumfüllenden Materials zum Vakuum $\varepsilon = \varepsilon_{mat}/\varepsilon_0$ [-]. Für Wasser bei 20°C beträgt die relative Permittivität $\varepsilon = 80,35$. Die *Poisson-Gleichung* kann nun wie folgt dargestellt werden, Gl.12.13.

$$\Delta\psi = -\rho_Q / \varepsilon_0 \quad 12.13$$

A.3.2 Beschreibung der Ladungsverteilung mit der Boltzmann-Statistik

Bislang wurde gedanklich von einer gleichmäßigen Ladungsverteilung im System ausgegangen. Da Anionen und Kationen im Bereich der Doppelschicht um ein Partikel jedoch nicht gleichmäßig verteilt sind (wie in 3.2.1 qualitativ diskutiert) ist zur Beschreibung des exakten Potentialverlaufs zusätzlich eine Aussage zur ortsabhängigen Ionenverteilung, d.h. zur Verteilung der Ladungen $\rho_{Q,x}$ notwendig.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Verteilung der Ladungen $\rho_{Q,x}$ in der diffusen

¹¹⁰ Zum besseren Verständnis können diese Zusammenhänge in Analogie zur Flüssigkeitsströmung gedeutet werden. Wenn \mathbf{E} das Geschwindigkeitsfeld der Strömung ist, gibt das Flächenintegral $\int_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A}$ die durch die Fläche A pro Zeiteinheit hindurchtretende Flüssigkeitsmenge an, während $\operatorname{div}\mathbf{E}$ ein Maß für die in einem Punkt entstehende Flüssigkeitsmenge darstellt.

¹¹¹ Für die Verschiebung ergibt sich eine Energiebilanz von $-W_{12} = -Q \cdot \psi_{12}$. Sofern die Verschiebungsenergie unabhängig davon ist, auf welchem Weg die Ladung von r_1 nach r_2 gelangt, hat das Feld $\mathbf{E}(r)$ ein eindeutiges Potential $\psi(r)$.

¹¹² Differentiation eines Skalarfeldes. Jedem Skalarfeld ist in natürlicher Weise ein Vektorfeld zugeordnet. $\operatorname{grad}f = \nabla f = (\partial f / \partial x, \partial f / \partial y, \partial f / \partial z)$

¹¹³ vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.31ff.

¹¹⁴ vgl. Purcell: Elektrizität. *Berkeley Physik Kurs 2* (1989) S.43

Schicht nicht durch einen entsprechenden Abfall des elektrischen Feldes \mathbf{E} mit zunehmendem Abstand x von der Oberfläche verursacht wird. So bildet sich das elektrische Feld um eine ebene Fläche (ohne die Anwesenheit von Ladungen im Raum) unabhängig vom Abstand x zur Oberfläche konstant zu $\mathbf{E} = Q/(2A\epsilon_0)$ aus, vgl. Anhang A.3.3. Zwischen zwei gleichartig geladenen Flächen heben sich die entgegengesetzt gerichteten elektrischen Felder somit vollständig auf. Die erhöhte Konzentration von (nicht adsorbierten) Gegen-Ionen an den Oberflächen ist demnach ausschließlich in der gegenseitigen Abstoßung der Gegen-Ionen begründet (welche auftreten würde, sobald diese außerhalb der diffusen Schicht platziert wären). Das inhomogene Potential wird erst durch die Anwesenheit der Ionen selbst verursacht^{115,116}.

Die Ladungsverteilung kann mit Hilfe der *Boltzmann-Statistik* beschrieben werden. Wenn ein System eine Reihe von Energien G_i ¹¹⁷ annehmen kann, dann ist entsprechend der Boltzmann-Statistik die Wahrscheinlichkeit p_i , dass sich das System im Zustand i befindet

$$p_i = g_i \cdot e^{-G_i/k_B T} \quad 12.14$$

Wobei p_i Wahrscheinlichkeit des Zustands i und g_i die Anzahl der Zustände gleicher Energie G_i ist¹¹⁸. Durch Modifizierung von Gl.12.14 lässt sich die Konzentration von Gegenionen zu einer Ladung an einem konkreten Ort x bestimmen. Auf ein Ion an der Stelle x wirkt die potentielle elektrostatische Energie¹¹⁹ $G = Q\psi = ze_0\psi_x$ (vgl. Gl.12.8). Wobei z [-] die Wertigkeit des Ions und ψ_x [V] das Potential am Ort x ist. Die thermische Energie $G = k_B T$ versucht, das Teilchen von dieser Stelle wegzubewegen. Die Konzentration der Ionen lässt sich schließlich nach dem Boltzmann-Ansatz durch das Verhältnis der elektrostatischen Anziehungs- bzw. Abstoßungsenergie und der thermischen Energie bestimmen¹²⁰, Gl.12.15.

$$c_{i,x} = c_{i,0} \cdot e^{-ze_0\psi_x/k_B T} \quad 12.15$$

Wobei $c_{i,x}$ die Konzentration der Ionen am Ort x [mol/m³], $c_{i,0}$ die mittlere Konzentration der Ionen [mol/m³], ψ_x das Potential am Ort x [V] und e_0 die Elementarladung [C] ist. Mit zunehmender elektro-

statischer Energie $ze_0\psi_x$ steigt demnach die Anzahl der Gegenionen bei gleichzeitiger Abnahme der Co-Ionen um einen Ladungsträger¹²¹. Die Raumladungsdichte $\rho_{Q,x}$ am Punkt x kann nun in gleicher Weise entsprechend Gl.12.16 beschrieben werden.

$$\rho_{Q,x} = N_A e_0 \sum z_i c_{i,x} = N_A e_0 \sum z_i c_{i,0} e^{-z_i e_0 \psi_x / k_B T} \quad 12.16$$

Für symmetrische Elektrolyte folgt Gl.12.17^{122,123}.

$$\begin{aligned} \rho_{Q,x} &= zc_0 N_A e_0 (e^{-ze_0\psi_x/k_B T} - e^{+ze_0\psi_x/k_B T}) \\ &= -2zc_0 N_A e_0 \sinh(ze_0\psi_x/k_B T) \end{aligned} \quad 12.17$$

A.3.3 Parameterstudie - Elektrostatische Felder

✧ *Der elektrische Fluss*

Die Erzeugung von elektrischen Feldern durch Ladungen kann mit Hilfe des elektrischen Flusses beschrieben werden. Der elektrische Fluss Θ durch eine gegebene Fläche hängt mit der Feldstärke \mathbf{E} so zusammen wie der Volumenstrom einer Flüssigkeit mit der Strömungsgeschwindigkeit.

Der elektrische Fluss ist durch das *Gauß'sche Gesetz* bzw. die *1. Maxwell'sche Gleichung* wie folgt definiert¹²⁴:

$$\Theta = \iint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \mathbf{E}\mathbf{A} = Q/\epsilon_0 \quad 12.18$$

Der elektrische Fluss, der aus einer geschlossenen Fläche heraustritt, ist demnach proportional zur Gesamtladung Q .

Bei Anwendung des *Gauß'schen Integralsatzes*¹²⁵ $\iint \mathbf{a} \cdot d\mathbf{a} = \iiint \text{div } \mathbf{a} \cdot dV$ gilt weiterhin:

$$\Theta = \iiint \text{div } \mathbf{E} \cdot dV = \iiint \frac{\rho_{el}}{\epsilon_0} dV, \quad \rho_{el} = \frac{dQ}{dV} \quad 12.19$$

✧ *Punktladung*

Das Feld einer Punktladung ist radialsymmetrisch. Zur Berechnung des elektrostatischen Feldes legt man eine konzentrische Kugel mit dem Radius r als Hüllfläche um die Punktladung. Der Radius r

¹¹⁵ Jönsson: Ion Distribution. *J Phys Chem* (1980) S.2183

¹¹⁶ Israelachvili: *Surface Forces* (2000) S.221

¹¹⁷ G_i stellt die Summe aus kinetischer und potentieller Energie dar

¹¹⁸ Anstelle von Wahrscheinlichkeiten lässt sich die Boltzmann-Statistik auch durch Teilchenzahlen ausdrücken. Wenn Teilchen in einem System eine Reihe von Energien G_i annehmen können, dann ist die Anzahl der Teilchen, die sich im Zustand i befinden $n_i = n_0 g_i \exp(-G_i/kT)$

¹¹⁹ [C·V]=[C·J]/[C]=[J]

¹²⁰ Lagaly: *Dispersionen und Emulsionen* (1997) S.26 & Gl. 2.1

¹²¹ Beachte, der Exponent in e bleibt bei der Betrachtung der Gegen-Ionen letztendlich immer positiv. Kationen: $(-I) \cdot (+z) \cdot (-\psi)$, Anionen: $(-I) \cdot (-z) \cdot (+\psi)$. Der Kurvenverlauf von $\psi_x \cdot c_{i,x}$ ist damit monoton steigend. Die Verarmung der Co-Ionen lässt sich analog berechnen. Die Vorzeichen bestimmen sich dann zu $(-I) \cdot (+z) \cdot (+\psi)$ bzw. $(-I) \cdot (-z) \cdot (-\psi)$. Die Kurve $\psi_x \cdot c_{i,x}$ verläuft somit im Falle der Co-Ionen monoton fallend.

¹²² Debye: *Theorie der Elektrolyte. Physikal. Zeitschrift* (1923) Gl.9. Zu beachten ist der Faktor 4π zwischen dem elektrostatischen CGS-System und dem SI-System.

¹²³ $2 \cdot \sinh x = (e^{+x} - e^{-x})$

¹²⁴ Gerthsen: *Physik* (1993) S.276

¹²⁵ Mit Hilfe des Gauß'schen Integralsatzes ist es möglich Volumenintegrale in Oberflächenintegrale überzuführen.

entspricht dabei dem Abstand der Hüllfläche zur Punktladung. Die Hüllfläche wird senkrecht von den Feldvektoren durchbrochen. Der elektrische Fluss ist definiert zu

$$\Theta = \iint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} \quad 12.20$$

Weiterhin gilt¹²⁶:

$$\Theta = Q / \varepsilon_0 \quad 12.21$$

Die Hüllfläche der Kugel beträgt $A = 4\pi r^2$. Durch einsetzen in Gl.12.20 und Vergleich mit Gl.12.21 erhält man das elektrostatische Feld zu

$$\mathbf{E} = Q / 4\pi\varepsilon_0 r^2 \quad 12.22$$

Für den Fall der Punktladung sinkt das elektrostatische Feld demnach mit dem Abstand zur Oberfläche im Quadrat ab.

✧ *Flächenladung einer unendlich ausgedehnten Ebene*

Die Ladungsdichte auf der unendlich ausgedehnten Ebene beträgt $\sigma = Q/A$. Als Hüllfläche wird ein Quader der Höhe $2r$ um die geladene Ebene gelegt. Die geladene Ebene ist mittig im Hüllkörper positioniert. Die Feldvektoren stehen lotrecht zu beiden Seiten auf der Ebene und durchstoßen daher nur die Ober- und Unterseite der Hüllfläche. Die Seitenflächen des Hüllkörpers mit der Höhe $2r$ tragen demzufolge nicht zum elektrischen Fluss bei. Das heißt, im Falle der Flächenladung ist die Größe der für den elektrostatischen Fluss relevanten Hüllfläche unabhängig vom Abstand r zur Oberfläche. Durch Einsetzen in Gl.12.20 erhält man für den elektrischen Fluss:

$$\Theta = 2A \cdot \mathbf{E} \quad 12.23$$

Durch Vergleich mit Gl.12.21 ergibt sich für das elektrostatische Feld:

$$\mathbf{E} = Q / 2A\varepsilon_0 = \sigma / 2\varepsilon_0 \quad 12.24$$

Die Feldstärke ist demnach im Gegensatz zur Punktladung unabhängig vom Abstand r zur Oberfläche. Dies gilt streng genommen jedoch nur für eine unendlich ausgedehnte Fläche.

✧ *Zwei parallele, gleich geladene Flächenladungen*

Nun soll der Fall zweier gleich geladener Ebenen, die parallel im Abstand r zueinander angeordnet sind, analysiert werden. Dieser Fall ist für die Betrachtung der Ausbildung des elektrostatischen Feldes zwischen Partikeln mit einer Oberflächenladung in einer Suspension relevant. Die Ladungsdichte auf den Ebenen beträgt wiederum $\sigma = Q/A$. Wie im Fall b) beträgt das elektrische Feld der beiden Ebenen

jeweils $\mathbf{E} = \sigma/2\varepsilon_0$. Da sich die Felder zum einen konstant über den Abstand r ausbilden und zum anderen in entgegengesetzter Richtung wirken, heben sich Felder im Zwischenraum vollständig auf. Das bedeutet, dass Ladungen im Zwischenraum zwei sich an nähernder Partikeloberflächen keine Anziehung bzw. Abstoßung durch die geladenen Ebenen erfahren.

A.3.4 Die Debye-Hückel-Näherung – Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung

P. Debye und E. Hückel¹²⁷ beschränkten das Problem auf die Analyse von Systemen, deren elektrostatische Energie wesentlich kleiner als die thermische Energie ist, $z_i e_0 \psi / k_B T \ll 1$. Diese Bedingung kann für kleine Potentialdifferenzen ($\psi < \pm 25 \text{ mV}$) als gegeben angesehen werden^{128,129,130}. Da sich das Sternpotential von Partikeloberflächen in typischen zementbasierten Suspensionen in diesem Bereich bewegt¹³¹, kann diese Vereinfachung zur Bestimmung des Konzentrations- und Potentialverlaufs angewendet werden. Basierend auf dieser Annahme kann die e-Funktion der *Boltzmann-Gleichung* (Gl.12.16) in einer Taylorreihe beschrieben werden

$$e^{-z_i e_0 \psi_x / k_B T} = 1 - \frac{z_i e_0 \psi_x}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i e_0 \psi_x}{k_B T} \right)^2 + \dots \quad 12.25$$

und alle Terme mit Ausnahme der ersten beiden Terme vernachlässigt werden. Dies vereinfacht die *Boltzmann-Gleichung* zu ihrer *linearisierten* Form, Gl.12.26.

$$\begin{aligned} \rho_{Q,x} &= N_A e_0 \sum z_i c_{i,0} \cdot (1 - z_i e_0 \psi_x / k_B T) \\ &= N_A e_0 \sum z_i c_{i,0} - \psi_x \cdot N_A e_0^2 \sum z_i^2 c_{i,0} / k_B T \end{aligned} \quad 12.26$$

Der erste Term beschreibt die Ladung der elektrolitischen Lösung als Ganzes. Aufgrund der Elektroneutralität muss dieser Term null sein und kann somit vernachlässigt werden, so dass gilt¹³²:

$$\rho_{Q,x} = -\psi_x \cdot N_A e_0^2 \sum z_i^2 c_{i,0} / k_B T \quad 12.27$$

Damit ergibt sich die *linearisierte P-B-Gleichung* entsprechend Gl.12.28. Analog kann die *P-B-Gleichung* für symmetrische Elektrolyte linearisiert werden, vgl. Anhang A.3.5.

¹²⁷ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923)

¹²⁸ Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.27

¹²⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.239&243

¹³⁰ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.101

¹³¹ vgl. Abschnitt 3.2.5

¹³² Bockris: Modern Electrochemistry (1998) S.237ff.

¹²⁶ Gerthsen: Physik (1993) S.276

$$\Delta\psi_x = \frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \psi_x \cdot N_A e_0^2 \sum z_i^2 c_{i,0} / \varepsilon_0 k_B T \quad 12.28$$

$$\Delta\psi_x = \psi_x \kappa^2$$

Wobei κ die reziproke Debye-Hückel-Länge [m⁻¹] darstellt. Mit Hilfe von κ wird in Gl.12.28 die Konzentration und die Wertigkeit der Ionen berücksichtigt. Die Debye-Hückel-Länge κ^{-1} bestimmt sich entsprechend Gl.12.29 und kann als Radius der Ionenwolke (d.h. der diffusen Schicht) um ein geladenes kolloidales Partikel interpretiert werden¹³³. Innerhalb dieses Radius fällt das Potential auf den e-ten Teil des Ausgangspotentials ab, vgl. Anhang A.3.7 zur *Debye-Hückel-Theorie*.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e_0^2 I}}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_{i,0} \cdot z_i^2 \quad 12.29$$

Darin stellen I die Ionenstärke [mol/m³], $c_{i,0}$ die mittlere molare Konzentration der jeweiligen An- bzw. Kationen i [mol/m³]¹³⁴ und z_i die Wertigkeit des Ions dar.

Für symmetrische Elektrolyte vereinfacht sich die Debye-Hückel-Länge zu

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e_0^2 c_0 z^2}} \quad [m] \quad 12.30$$

$$\approx \left(0,104 \cdot \sqrt{c_0}\right)^{-1} \quad [nm]$$

mit c_0 als mittlere molare Konzentration des Salzes [mol/m³].

A.3.5 Die Debye-Hückel-Näherung – Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung für symmetrische Elektrolyte

Die Raumladungsdichte ρ_Q am Punkt x kann entsprechend Gl.12.16 wie folgt beschrieben werden.

$$\rho_{Q,x} = N_A e_0 \sum z_i c_i = N_A e_0 \sum z_i c_{i,0} e^{-z_i e_0 \psi_x / k_B T} \quad 12.31$$

Für symmetrische Elektrolyte folgt¹³⁵

$$\rho_{Q,x} = z c_0 N_A e_0 \left(e^{-z e_0 \psi_x / k_B T} - e^{+z e_0 \psi_x / k_B T} \right) \quad 12.32$$

$$= -2z c_0 N_A e_0 \sinh(z e_0 \psi_x / k_B T)$$

Bei Beschränkung auf Systeme, deren elektrostatisches Potential wesentlich kleiner als die thermische Energie ist $z_i e_0 \psi \ll k_B T \Leftrightarrow \psi < \pm 25/mV$, kann die

sinh-Funktion der Boltzmann-Gleichung (Gl.12.17) in einer Taylorreihe beschrieben und alle Terme mit Ausnahme des ersten Terms vernachlässigt werden, Gl.12.33¹³⁶.

$$\sinh(z e_0 \psi_x / k_B T) = \frac{z e_0 \psi_x}{k_B T} - \frac{1}{3!} \left(\frac{z e_0 \psi_x}{k_B T} \right)^3 + \dots \quad 12.33$$

Dies vereinfacht die *Boltzmann-Gleichung* zu ihrer linearisierten Form, Gl.12.34.

$$\rho_{Q,x} = -2z c_0 N_A e_0 \cdot (z e_0 \psi_x / k_B T) \quad 12.34$$

$$= -\psi_x \cdot 2N_A e_0^2 z^2 c_0 / k_B T \quad c_0 = \sum c_{i,0} / 2$$

Damit ergibt sich die *linearisierte P-B-Gleichung* analog 12.28 zu.

$$\Delta\psi_x = \frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \psi_x \cdot 2N_A e_0^2 z^2 c_0 / \varepsilon_0 k_B T \quad 12.35$$

$$\psi < \pm 25/mV$$

A.3.6 Die Debye-Hückel-Näherung – Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung für ebene Flächen

Die allgemeine Form der *linearisierten P-B-Gleichung* lautet Gl.12.28 entsprechend

$$\Delta\psi_x = \frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \psi_x \cdot N_A e_0^2 \sum z_i^2 c_{i,0} / \varepsilon_0 k_B T \quad 12.36$$

$$\Delta\psi_x = \psi_x \kappa^2$$

Für ebene Flächen ist die Lösung der linearen DGL auf analytischem Wege möglich. Die charakteristische Gleichung zur Lösung der DGL ergibt sich zu

$$r^2 + 0r - \kappa^2 = 0 \quad 12.37$$

mit den Lösungen $r_1 = \sqrt{\kappa^2}$ und $r_2 = -\sqrt{\kappa^2}$. Dar- aus folgen die linear unabhängigen Funktionen

$$\psi_1 = e^{+\kappa x}, \quad \psi_2 = e^{-\kappa x} \quad 12.38$$

welche schließlich zur Lösung der DGL entsprechend Gl.12.39 führen

$$\psi_x = c_1 e^{+\kappa x} + c_2 e^{-\kappa x} \quad 12.39$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen, dass das Potential an der Partikeloberfläche (genauer gesagt an der Grenze zur diffusen Schicht) dem Sternpotential entspricht ($\psi_x(0) = \psi_s$) und mit zu-

¹³³ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) S.190f.

¹³⁴ Bei gleichwertigen Salzen gilt: $\Sigma c_{i,0} = 2c_0$, mit c_0 als mittlere Konzentration des undissoziierten Salzes [mol/m³]

¹³⁵ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) Gl.9. Zu beachten ist der Faktor $4\pi\varepsilon_0$ zwischen dem elektrostatischen CGS-System und dem SI-System in den Gleichungen 10ff.

¹³⁶ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) Gl.10'

nehmendem Abstand x von der Partikeloberfläche schließlich verschwindet ($\psi_x(\infty) = 0$), erhält man für den Potentialverlauf die sog. Debye-Hückel-Näherung entsprechend Gl.12.40^{137,138,139}.

$$\psi_x = \psi_S e^{-\kappa x} \quad \psi_S < |\pm 25| \text{ mV} \quad 12.40$$

A.3.7 Die Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen von Ionen in Elektrolyten¹⁴⁰. Aufgrund der Coulomb'schen Kräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen sind Ionen in einer Lösung nicht willkürlich verteilt, sondern besitzen eine gewisse Ordnung. Jedes Ion ist dabei von einer Wolke aus entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben, was eine Abschirmung der Ladung des zentralen Ions zur Folge hat. Das bedeutet, dass die tatsächliche Aktivität a_i eines Ions i von der molaren Konzentration c_i abweicht. Erstmals führte G.N. Lewis 1907 einen Aktivitätskoeffizienten als rein empirische Größe für starke Elektrolyte ein.

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad 12.41$$

a_i Aktivität eines Ions i

c_i molare Konzentration der Ionen [mol/m³]

f_i Aktivitätskoeffizient der Ionen

Ausgehend von dieser Modellvorstellung haben P. Debye und E. Hückel unter Einbeziehung der Poisson-Gleichung und der Boltzmann-Statistik zur Beschreibung der Ionenverteilung Gleichungen zur Berechnung der Aktivität der Ionen in einer Lösung entwickelt.

Die Ionenstärke I hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Ionen in einer Lösung. Die Ionenstärke kann aus den Konzentrationen und der Ladung der Ionen berechnet werden, wobei die Ladung mit der 2. Potenz in die Gleichung eingeht.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_{i,0} \cdot z_i^2 \quad 12.42$$

$c_{i,0}$ mittlere molare Konzentration der Ionen [mol/m³]

z_i Ladung / Wertigkeit des Ions

Mit Hilfe der Ionenstärke lässt sich nun die sogenannte Debye-Länge κ bestimmen, die als Radius der Ionenwolke interpretiert werden kann¹⁴¹, Gl.12.43.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad 12.43$$

e Elementarladung [C]

ε rel. Dielektrizitätskonst. des Lösungsmittels

ε_0 Dielektrizitätskonst. des Vakuums [AsV⁻¹m⁻¹]

k_B Boltzmannkonstante [J K⁻¹]

T Temperatur [K]

N_A Avogadrozahl

Analog zu den soeben beschriebenen Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen sind auch geladene kolloide Partikel in einem Elektrolyt von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben (diffuse Schicht), welche das eigentliche Potential des Partikels abschirmen. Mit Hilfe von Gl.12.43 lässt sich daher auch der Radius der Ionenwolke (diffusen Schicht) um ein geladenes kolloidales Partikel berechnen. Mit der Größe κ^{-1} wird jedoch nicht die ganze Ausdehnung der diffusen Schicht erfasst. Innerhalb dieses charakteristischen Radius fällt das Potential auf den e-ten Teil des Ausgangspotentials, d.h. auf $\psi = 0,37\psi_S$ ab, vgl. Gl.12.40. Da das Potential asymptotisch gegen Null verläuft, kann nach Lagaly¹⁴² die volle Ausdehnung der diffusen Schicht bei einem Abfall des Potentials auf $\psi = 0,01\psi_S$ angenommen werden ($\exp(-\kappa x) = 0,01 \rightarrow x = 4,6 \cdot \kappa^{-1}$). Die diffuse Schicht dehnt sich demnach etwa in einer Dicke von $5 \cdot \kappa^{-1}$ in das Dispersionsmittel hinein aus.

A.3.8 Berechnung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen

Bei der quantitativen Beschreibung der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* müssen aus Gleichgewichtsbedingungen die durch das elektrostatische Feld induzierten Kräfte durch eine entsprechende Druckkomponente ausgeglichen werden. Der resultierende abstoßende Druck ist von der Ionenstärke abhängig und kann entsprechend Gl.12.44 beschrieben werden¹⁴³.

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial (ze_0 \psi_x + k_B T \ln \rho_{N,x})}{\partial x} \rho_{N,x} \quad 12.44$$

Mit ρ_N als Anzahldichte der gelösten Ionen ($\rho_N = c \cdot N_A$). Der erste Summand im Zähler des rechten Terms der Gl.12.44 repräsentiert den elektrostatischen Anteil ($ze_0 \psi_x$) $\rho_{N,x}$, während der zweite Summand den osmotischen Anteil ($k_B T$) $\rho_{N,x}$ ¹⁴⁴ beschreibt. Da sich das elektrische (Vektor-)Feld \mathbf{E} an der Mittelebene ($x = h/2$) zwischen zwei Partikeloberflächen gleicher Ladung aufheben muss, ent-

¹³⁷ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) S.190

¹³⁸ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.27, 2.6

¹³⁹ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.102, 4.7.3

¹⁴⁰ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923)

¹⁴¹ Debye: Theorie der Elektrolyte. *Physikal. Zeitschrift* (1923) S.190f.

¹⁴² Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.28

¹⁴³ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.223

¹⁴⁴ $\rho_x \sim e^x \rightarrow kT \ln(e^x) d/dx = kT$

spricht die abstoßende Kraft schließlich dem an der Mittelebene wirksamen osmotischen Druck infolge des Ionenüberschusses^{145,146}. Dieser kann aus dem Überschuss der Ionen in der diffusen Schicht ρ_m im Vergleich zur mittleren Ionenkonzentration in der Lösung ρ_0 entsprechend Gl.12.45 bestimmt werden¹⁴⁷.

$$P(x) = k_B T \left(\sum_i \rho_m \left(\frac{h}{2} \right) - \sum_i \rho_0(\infty) \right), [J/m^3] \quad 12.45$$

Die Ionenkonzentration an der Mittelebene ρ_m stellt dabei vereinfacht die Summe der Ionenkonzentrationen an der Stelle $x = h/2$ in den diffusen Schichten der beiden (isoliert betrachteten) Oberflächen dar. Die Ionenkonzentration $c_{i,x}$ bzw. die Anzahldichte $\rho_{N,x}$ lässt sich durch Verknüpfung mit der Boltzmann-Gleichung Gl.3.2 in Abhängigkeit des Potentials ψ beschreiben. Für symmetrische Elektrolyte folgt aus Gl.12.45¹⁴⁸.

$$P = k_B T \rho_0 \left(\left(e^{\frac{-e_0 \psi_m}{kT}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{+e_0 \psi_m}{kT}} - 1 \right) \right) \quad \text{Kationen (z = +) Anionen (z = -)} \quad 12.46$$

Eine Vereinfachung ist mit $(e^{+x} + e^{-x}) = 2 \cosh(x)$ und der Taylorentwicklung $\cosh(x) \approx 1 + x^2/2$ möglich, woraus Gl.12.47 folgt.

$$P \approx z^2 e_0^2 \psi_m^2 \rho_0 / k_B T \quad 12.47$$

Die Summe der Ionenkonzentrationen an der Mittelebene kann nun nach Israelachvili¹⁴⁹ rechnerisch durch die Summe der Potentiale, die von beiden Sternschichten ausgehen, beschrieben werden. Legt man für die Berechnung des Potentials am Ort $x = h/2$ die genaue Lösung der nichtlinearen P-B-Gleichung für symmetrische Elektrolyte entsprechend Gl.3.7 zugrunde, so lässt sich das Potential an der Mittelebene zu

$$\Psi_m = \left(8k_B T \cdot \tanh \left(\frac{ze_0 \psi_s}{4k_B T} \right) / ze_0 \right) e^{-\kappa \left(\frac{h}{2} \right)} \quad 12.48$$

bestimmen. Durch Einsetzen in Gl.12.47 ergibt sich schließlich der abstoßende Druck zwischen zwei ebenen Oberflächen infolge elektrostatischer Effekte entsprechend Gl.12.49¹⁴⁹:

$$P_{ex} = 64k_B T \rho_0 \tanh^2 \left(\frac{ze_0 \psi_s}{4k_B T} \right) e^{-\kappa h} [N/m^2] \quad 12.49$$

Darin wird mit ρ_0 die Anzahldichte des Elektrolyts beschrieben ($\rho_0 = c_0 \cdot N_A$ [n/m³]).

Der Berechnungsansatz nach Gl.12.49 gilt streng genommen nur, sofern die flüssige Phase ein ideal symmetrisches Elektrolyt darstellt. Obwohl zementbasierte Suspensionen nicht-ideale nicht-symmetrische Elektrolyte aufweisen, zeigen vergleichende Berechnungen von Flatt^{150,151} jedoch, dass die abstoßenden elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen in guter Näherung durch den vereinfachten Ansatz für symmetrische Elektrolyte beschrieben werden können¹⁵².

Durch Integration von Gl.12.49 über den Partikelabstand h erhält man die flächenbezogene Wechselwirkungsenergie G_{ed}^A , welche mit dem Druck P_{ex} zwischen den Partikeloberflächen korrespondiert¹⁵³.

$$G_{ed}^A = 64k_B T N_A c_0 \tanh^2 \left(\frac{ze_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \left[\frac{J}{m^2} \right] \quad 12.50$$

Mit Hilfe der Derjaguin - Approximation^{154,155} $F = \pi a G^A$ kann nun aus der flächenbezogenen Wechselwirkungsenergie zwischen zwei ebenen Oberflächen die entsprechende Kraft zwischen zwei kugelförmigen Partikeln des Radius a bestimmt werden. Bei Anwendung der Derjaguin - Approximation erhält man die abstoßende Kraft infolge elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen zu Gl.12.51.

$$F_{ed} = 64\pi k_B T N_A c_0 a \tanh^2 \left(\frac{ze_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \approx 64\pi k_B T N_A I a \tanh^2 \left(\frac{e_0 \psi_s}{4k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \left[\frac{J}{m} \right] \quad 12.51$$

Durch nochmalige Integration des Ausdrucks über den Partikelabstand h erhält man schließlich die Wechselwirkungsenergie G_{ed} entsprechend Gl.12.52¹⁵⁶.

¹⁴⁵ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.224 & 242

¹⁴⁶ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.111f.

¹⁴⁷ Israelachvili: Surface Forces (2000) 12.44 mitt $\rho_m(D) = \rho_m(h/2)$ und $\rho_m(\infty) = \rho_0(\infty) = \rho_{BULK}$

¹⁴⁸ Beachte der Exponent in e bleibt letztendlich immer positiv. Kationen (+): $(-I) \cdot (-\psi)$, Anionen (-): $(+I) \cdot (+\psi)$. Die Kurvenverläufe von ψ_m -P und c_m -P sind damit monoton steigend.

¹⁴⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S. 242

¹⁵⁰ Flatt: Electrostatic Repulsion *Cem Con Res* (2003)

¹⁵¹ Flatt: Interparticle forces (1999) S.81&182

¹⁵² Der Nachweis wurde für die weiter vereinfachte, linearisierte Form der P-B-Gleichung gebracht (Gl.12.40 & 12.30).

¹⁵³ $\int e^{ax} dx = e^{ax}/a + C$

¹⁵⁴ Derjaguin: Reibung und Adhäsion. *Kolloid Zeitschrift* (1934) Gl.7

¹⁵⁵ siehe Israelachvili: Surface Forces (2000) S.161ff.

¹⁵⁶ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.12.48

$$G_{ed} = 64\pi\kappa_B TN_A I a \tanh^2\left(\frac{e_0\psi_s}{4k_B T}\right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa^2} [J] \quad 12.52$$

✧ *Limitierung bei geringen Partikelabständen*

Die in Gl.12.52 beschriebene Beziehung ist als *Non-linear Superposition* oder *Weak Overlap Approximation* für die Interaktion zwischen zwei Oberflächen mit konstantem Oberflächenpotential bekannt. Sie stellt nach Lyklema^{157,158} die analytische Näherung mit dem größten Gültigkeitsbereich dar. Die Anwendung der Gleichung setzt voraus, dass der Abstand der Sternschichten h größer als die *Debye-Länge* κ^{-1} ist^{159,160}. Bei Ionenstärken von mehr als 100 mmol/l, wie sie typischerweise in zementbasierten Suspensionen vorliegen, bestimmt sich die Debye-Länge zu $\kappa^{-1} < 1$ nm. Die Leimphase der in dieser Arbeit untersuchten Betone weist Ionenstärken zwischen 220 und 330 mmol/l auf, was mit *Debye-Längen* von 0,5 bis 0,7 nm einhergeht. Die Voraussetzung zur Anwendung der zuvor hergeleiteten Gleichungen ist daher bis zu einem Abstand von ca. 1 nm gegeben.

Alternativ lassen sich die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen zweier kugelförmiger Partikel nach Russel¹⁶¹ entsprechend Gl.12.53 bzw. 12.54 bestimmen. Diese Gleichungen eignen sich auch für Abstände < 1 nm^{162,163}.

$$F_{ed} = 2\varepsilon_0\pi a \psi_s^2 \kappa \frac{e^{-\kappa h}}{1 + e^{-\kappa h}} \quad 12.53$$

$$G_{ed} = 2\varepsilon_0\pi a \psi_s^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad 12.54$$

$$\psi_s < |\pm 25| \text{mV}$$

Als untere Grenze für die Anwendbarkeit aller zuvor beschriebenen Gleichungen ist jedoch ein Abstand von ungefähr 0,1 nm anzusehen. Dies entspricht der Größenordnung der ladungsbestimmenden Ionen, wodurch sich die Verwendung von Kontinuumsmodellen in diesem Abstandsbereich verbietet¹⁶⁴. Darüber hinaus ist nach Israelachvili¹⁶⁵ davon auszugehen, dass Gegenionen innerhalb der diffusen Schicht bei molekularen Kontakt der Oberflächen gezwungen sind, an der Oberfläche zu adsorbieren.

Damit sinkt die Oberflächenladung und somit auch die Abstoßung (*Charge Regulation*).

In Bild 165 ist die elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie G_{ed} in Abhängigkeit des Partikelabstands h vergleichend für die Berechnung entsprechend des *Nicht Linearen Superpositionsprinzips* und die Berechnung nach *Russel* dargestellt. Mit abnehmendem Abstand kommt es erwartungsgemäß zu einer exponentiellen Zunahme der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen*. Wie schon zuvor bei der Verteilung der Ionen diskutiert, zeigt sich auch hier die kurze Reichweite der *elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen* bei einer für zementbasierte Suspensionen typischen Ionenstärke von 275 mmol/l, vgl. mit Bild 27. Bis zu einem Abstand von ca. 1 nm liefern beide Berechnungsansätze nahezu identische Ergebnisse. Bei einer weiteren Verringerung des Abstands weicht dann, bei für zementbasierte Suspensionen typischen Sternpotentialen, die elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie entsprechend der *Nicht Linearen Superposition* um mehr als 8 % vom Berechnungsansatz nach *Russel* ab. Bei geringen Sternpotentialen ist die Differenz zwischen beiden Berechnungsansätzen - absolut betrachtet - jedoch auch bei geringen Abständen von weniger als 1 nm vernachlässigbar, vgl. Bild 165, +3 mV.

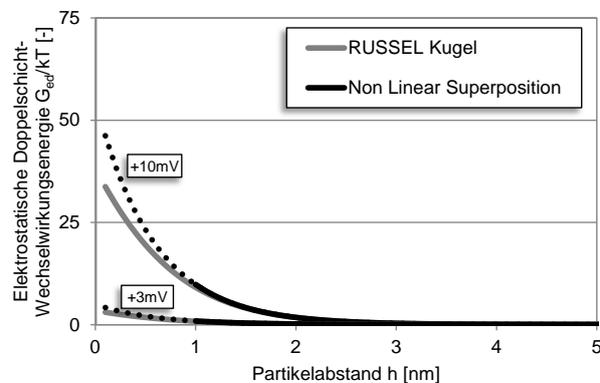


Bild 165: Elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie - Vergleich Nicht Lineare Superposition und Berechnung nach Russel, $I = 275$ mmol/l, $a = 0,5 \mu\text{m}$

A.3.9 Beschreibung der elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen mit der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung in Verbindung mit der Grahame Gleichung und der Derjaguin Approximation

Li¹⁶⁶ und Uchikawa¹⁶⁷ benutzen zur Beschreibung der abstoßenden elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen eine *linearisierte P-B-Gleichung* in Verbindung mit der *Derjaguin-Approximation*^{168,169} und der *Grahame-Gleichung*¹⁷⁰ entsprechend Gl.12.55.

¹⁵⁷ Lyklema: Water at interfaces. *J Col Int Sci* (1977) S.246
¹⁵⁸ Bell: Approx. of Double-Layer Energy. *J Col Int Sci* (1977) S.335
¹⁵⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.243
¹⁶⁰ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.112&118
¹⁶¹ Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.113, Gl.4.10.10
¹⁶² Russel: Colloidal Dispersions (1989) Fig.4.14
¹⁶³ $\int k \cdot e^{-kx} / (1 + e^{-kx}) = -\ln(e^{-kx} + 1)$
¹⁶⁴ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.227f.
¹⁶⁵ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.230

¹⁶⁶ Li: Direct Measurements of Interaction Forces. *Langmuir* (1993)
¹⁶⁷ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)
¹⁶⁸ Derjaguin: Reibung und Adhäsion. *Kolloid Zeitschrift* (1934) Gl.7

$$F_{ed} = 16\pi k_B T N_A c_0 a \sinh^2 \left(\frac{ze_0 \psi_s}{2k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \quad 12.55$$

$\psi_s < |\pm 25| \text{mV}$

Die nachfolgenden Erläuterungen sollen die Herkunft dieses Berechnungsansatzes verdeutlichen. Die abstoßende elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungsenergie lässt sich allgemein mithilfe des Potentialverlaufs ψ_x und der flächenbezogenen Ladung an der Partikeloberfläche σ_s (genauer gesagt die Ladung an der Grenze zur diffusen Schicht) beschreiben, Gl.12.56.

$$G_{ed}^A = \sigma_s \cdot \psi_x \quad 12.56$$

Der Potentialverlauf ψ_x in Abhängigkeit des Abstands x von der Oberfläche kann mithilfe der *linearisierten P-B-Gleichung* entsprechend $\psi_x = \psi_s e^{-\kappa x}$ (Gl. 12.40) beschrieben werden, wobei an der Mittelebene zwischen zwei Partikeloberflächen das doppelte Potential angenommen wird, vgl. Abschnitt 3.2.10. Gleichzeitig lässt sich das Potential der Sternschicht ψ_s entsprechend der *Grahame-Gleichung*¹⁷¹ für Potentiale $< 25 \text{ mV}$ mit $\psi_s = \sigma_s / \epsilon \epsilon_0 \kappa$ ausdrücken. Die flächenbezogene Wechselwirkungsenergie ergibt sich damit zu¹⁷²:

$$G_{ed}^A = \frac{2\sigma_s^2}{\epsilon \epsilon_0 \kappa} e^{-\kappa h} \quad (= 2\psi_s^2 \epsilon \epsilon_0 \kappa) \quad 12.57$$

Mit Hilfe der *Derjaguin - Approximation*^{173,174} $F_s = \pi a G^A$ kann nun aus der flächenbezogenen Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Ebenen Oberflächen die entsprechende Kraft zwischen zwei kugelförmigen Partikeln des Radius a bestimmt werden.

$$F_{ed} = \frac{2\pi a \sigma_s^2}{\epsilon \epsilon_0 \kappa} e^{-\kappa h} \quad 12.58$$

Weiterhin lässt sich entsprechend der allgemeinen *Grahame-Gleichung*¹⁷⁵ die Ladung an der Partikeloberfläche durch ein entsprechendes Potential beschreiben, Gl.12.59.

$$\sigma = \sqrt{8\epsilon \epsilon_0 k_B T N_A c_0} \sinh \left(\frac{ze_0 \psi}{2k_B T} \right) \quad [C / m^2]$$

$$= 0,117 \sqrt{c_0 [mol/l]} \cdot \sinh \left(\frac{\psi [mV]}{51,4} \right)$$

12.59

Beschreibt man nun die Ladung an der Partikeloberfläche in Gl.12.58 mithilfe der allgemeinen *Grahame-Gleichung* entsprechend Gl.12.59 ergibt sich schließlich Gl.12.55 mit der Einheit $[J/m = N]$.

A.3.10 Das Zetapotential von Zusatzstoffen in zementbasierten Suspensionen

Tabelle 35: Zetapotential von Quarzmehl

Quelle	ζ-Potential [mV]		Randbedingungen pH/I/(w/f)
	H ₂ O	H ₂ O + I	
Nägele ¹⁷⁶	-45,0	-	
Lowke	-44,6	-5,4	CaCl ₂ c _{Ca} =0,1mol/l pH 7
<i>Erhöhter pH-Wert</i>			
Lowke	-44,6	-73,3*	pH 12,5 NaOH
Lowke	-44,6	+21,4	pH 13,0 Ca(OH) ₂
<i>Porenlösung aus Zementleim</i>			
Lowke	-44,6	-5,2	I=0,3 mol/l; pH=12,9; w/f=1,0

*ohne zusätzliche Ca²⁺-Ionen

Tabelle 36: Zetapotential von Kalksteinmehl

Quelle	ζ-Potential [mV]		Randbedingungen pH/I/(w/f)
	H ₂ O	H ₂ O + I	
Nägele ¹⁷⁷	-9,1... -19,9	-	
Rickert ¹⁷⁸ LL1	+27	-	w/f=0,45
Rickert ¹⁷⁸ LL2	-35	-	w/f=0,45
Smallwood ¹⁷⁹	+14,3	-3,2*	pH 9,6 Na ₂ SO ₄
Cicerone ¹⁸⁰	-11	+17	pH 8,7 CaCl ₂
<i>Erhöhter pH-Wert</i>			
Lowke ¹⁸¹ KS(m)	+12,2 +12,2	+19,9 -9,3*	pH12,5 Ca(OH) ₂ pH12,5 NaOH; w/f=1,0
Sachsenh. ¹⁸²	+20	+36	pH 12,6; c _{Ca} =1g/l
Sachsenh. ¹⁸³	+20	-12*	pH 12,6
Plank ¹⁸⁴ , Bassi. ¹⁸⁵	+37	-15*	pH 12,5; w/f=0,41
Vdović ¹⁸⁶ Socal	+20	-1*	pH10,0
Vdović ¹⁸⁶ Jadran	-19	-26*	pH10,5
<i>Porenlösung aus Zementleim</i>			
Lowke ¹⁸⁷ KS(m)	+12,2	-2,7... +0,6	I=0,22–0,36 mol/l; w/f=0,75

*ohne zusätzliche Ca⁺-Ionen

¹⁶⁹ siehe Israelachvili: Surface Forces (2000) S.161ff.

¹⁷⁰ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.238 & 234

¹⁷¹ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.238

¹⁷² vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.243

¹⁷³ Derjaguin: Reibung und Adhäsion. *Kolloid Zeitschrift* (1934) Gl.7

¹⁷⁴ siehe Israelachvili: Surface Forces (2000) S.161ff.

¹⁷⁵ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.234

¹⁷⁶ Nägele: Zeta Potential mineralischer Baustoffe. *TIZ int* (1988)

¹⁷⁷ Nägele: Zeta Potential mineralischer Baustoffe. *TIZ int* (1988)

¹⁷⁸ Rickert: Zeta-Potential und Rheologie. *Beton* (2010) Tafel 1

¹⁷⁹ Smallwood: Surf. Chem. of Calcite & Aragonite. *Col Pol Sci* (1975)

¹⁸⁰ Cicerone: Calcite/Water Interface. *J Col Int Sci* (1992)

¹⁸¹ Bild 20

¹⁸² Sachsenhauser: α-Allyl-ω-MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Abb.65

¹⁸³ Sachsenhauser: α-Allyl-ω-MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Abb.57

¹⁸⁴ Bassioni: Kompetitive Adsorption (2006) S. 228f.

¹⁸⁵ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006)

¹⁸⁶ Vdović: Electrokinetic behaviour of calcite. *Chem Geo* (2001)

¹⁸⁷ Abschnitt 0, S.118

Tabelle 37: Zetapotential von Silikastaub

Quelle	ζ-Potential ψ_z [mV]		Randbedingungen pH/I/(w/f)
	H ₂ O	H ₂ O + I	
Nägele ¹⁷⁶	-38,5... -17,9	-	
Mangialardi ¹⁸⁸	-35	-	w/f=2,25
<i>Erhöhter pH-Wert</i>			
Zouaoui ¹⁸⁹	-22	-30*	pH 12 NaOH; w/f=2,0
Plank ^{190,191}	-	-35*	pH 12,2 NaOH; w/f=1,35
Plank ^{190,190}	-	+6	pH 12,2 NaOH; CaCl ₂ c _{Ca} =0,27mol/l
Glottzbach ¹⁹²	-	-20*	pH 12,2
Glottzbach ¹⁹²	-	+17	pH 12,2; CaCl ₂ c _{Ca} =1,8 M.-%
<i>Porenlösung aus Zementleim</i>			
Glottzbach ¹⁹²	-	+5	

*ohne zusätzliche Ca⁺-Ionen

Tabelle 38: Zetapotential von Flugasche (FA) und Hütensand (HS)

Quelle	ζ-Potential ψ_z [mV]		Randbedingungen pH/I/(w/f)
	H ₂ O	H ₂ O + I	
Lowke ¹⁹³ FA	-7,8	-	w/f=0,45
Nagataki ¹⁹⁴ FA	-30	-	w/f=500
Rickert ¹⁹⁵ HS	+5 ... -30	-	w/f=0,45
<i>Erhöhter pH-Wert</i>			
Nägele ^{196,197} FA	-	-21*	pH 11 NaOH, KOH
Nägele ¹⁹⁷ FA	-25,4... -21,4	-17*	pH 12 NaOH
Malek ¹⁹⁸ FA	-15	-22*	pH 12 NaOH
Nägele ¹⁹⁶ FA	-	+16*	pH 12 KOH
Nägele ¹⁹⁶ FA	-	+35	pH 12,3 Ca(OH) ₂
<i>Porenlösung aus Zementleim</i>			
Lowke ¹⁹³ FA	-1,2	-3,3...-5,9	I=0,22-0,36 mol/l w/f=0,9

*ohne zusätzliche Ca⁺-Ionen

A.4 Van der Waals Wechselwirkungen

A.4.1 Additivität der Interaktionen – Herleitung für zwei kugelförmige Partikel

Die einfachste Annahme zur Bestimmung der *Gesamt van der Waals Wechselwirkung* zwischen zwei Partikeln stellt die paarweise Addition (Integration) aller Atom-Atom-Interaktionen dar. Für diesen Fall ergibt sich nach Hamaker^{199,200} die *van der Waals Wechselwirkungsenergie* zwischen zwei Partikeln mit q Atomen je Volumeneinheit²⁰¹ entsprechend Gl.12.60.

$$G_{vdW} = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{q^2 c_{dis}}{r^6} \quad 12.60$$

Worin dv_1 , dv_2 , V_1 und V_2 Volumenelemente sowie das Gesamtvolumen der beiden Partikel darstellen und r den Abstand zwischen dv_1 und dv_2 beschreibt.

Betrachtet man zunächst die auf ein Atom an einer Stelle P infolge von *van der Waals Wechselwirkungen* eines kugelförmigen Partikels mit dem Radius a_1 wirkende Energie, Bild 166, so folgt Gl.12.61.

$$G_P = - \int_{R-a_1}^{R+a_1} \frac{qc_{dis}}{r^6} \pi \frac{r}{R} (a_1^2 - (R-r)^2) dr \quad 12.61$$

Mit dv_1 entsprechend Gl.12.62 und Bild 166.

$$dv_1 = \pi \frac{r}{R} (a_1^2 - (R-r)^2) dr \quad 12.62$$

Worin R der Abstand O_1P zwischen dem Mittelpunkt des Partikels und des Atoms ist.

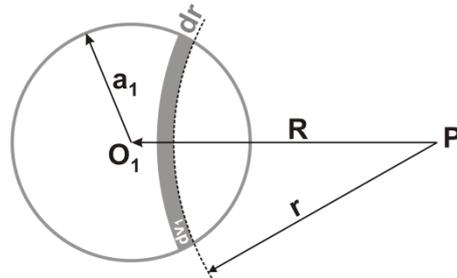


Bild 166: Van der Waals Wechselwirkungen zwischen kugelförmigen Partikeln - Integration Partikel 1

Ersetzt man das einzelne Atom nun durch einen zweiten kugelförmigen Partikel, Bild 167, so ergibt sich Gl.12.63.

$$G_{vdW} = - \int_{C-a_2}^{C+a_2} E_p q \pi \frac{R}{C} (a_2^2 - (C-R)^2) dR \quad 12.63$$

Mit $C = (a_1+a_2)+h$, wobei h den Abstand zwischen den Oberflächen der Partikel beschreibt²⁰².

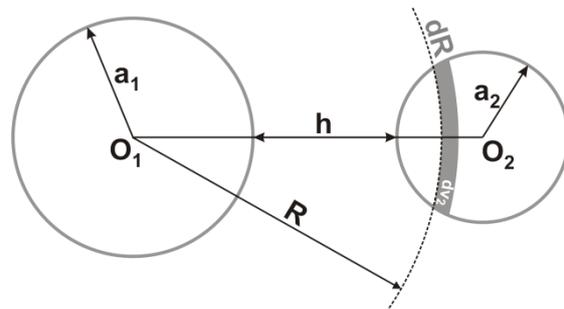


Bild 167: Van der Waals Wechselwirkungen zwischen kugelförmigen Partikeln - Integration Partikel 2

²⁰² Genau betrachtet beschreibt h den Abstand zwischen den Mittelpunkten der Atome an der Oberfläche und a den Abstand vom Mittelpunkt des Partikels zum Mittelpunkt eines Atoms an der Oberfläche.

¹⁸⁸ Mangialardi: Zeta Potential of Microsilica *II Cemento* (1987)

¹⁸⁹ Zouaoui: Wechselwirkung PC und Mikrosilica. *GDCb-Mon* (2007)

¹⁹⁰ Plank: Interactions in UHPC (2008) Fig.8,9

¹⁹¹ Schröfl: Fließmittel für UHPC (2010) S.102ff.

¹⁹² Glottzbach: Interpartikuläre Wechselwirkungen (2009) Abb.4

¹⁹³ Abschnitt 7, S.47

¹⁹⁴ Nagataki: Fly Ash-Cement Paste with SP. *Cem Con Res* (1984) Fig.5

¹⁹⁵ Rickert: Zeta-Potential und Rheologie. *Beton* (2010) Tafel 1

¹⁹⁶ Nägele: Zeta Potential mineralischer Baustoffe. *TIZ int* (1988)

¹⁹⁷ Nägele Zeta-Potential of Cement. *Cem Con Res* (1985)

¹⁹⁸ Malek: Electrokinetic Phenomena of Fly Ash. *Mat Res Soc* (1985)

¹⁹⁹ Hamaker: London-Van der Waals Attraction (1937)

²⁰⁰ vgl. Russel: Colloidal Dispersions (1989) S.129

²⁰¹ $q \approx 3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ bei einem Atomradius von ca. 0,2 nm

Nach Integration erhält man schließlich die *van der Waals Wechselwirkung* zwischen zwei kugelförmigen Partikeln mit den Radien a_1 und a_2 sowie den kürzesten Partikelabstand h entsprechend Gl.12.64^{203,204,205}.

$$G_{vdW} = -\frac{\pi^2 q^2 c_{dis}}{6} \left(\frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2(a_1 + a_2)h} + \frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2(a_1 + a_2)h + 4a_1 a_2} + \ln \frac{h^2 + 2(a_1 + a_2)h}{h^2 + 2(a_1 + a_2)h + 4a_1 a_2} \right) \quad 12.64$$

A.4.2 Die dielektrischen Eigenschaften von Materialien

Die van der Waals Wechselwirkungen werden wesentlich durch die dielektrischen Eigenschaften der interagierenden Stoffe bestimmt, welche z.B. mithilfe der Permittivität ϵ beschrieben werden können. Die Permittivität ϵ stellt jedoch eine frequenzabhängige Größe dar, d.h. die Durchlässigkeit eines Materials gegenüber einem elektrischen Feld ist von der Frequenz ν dieses Felds abhängig. Bei niedrigen Frequenzen können die molekularen Dipole dem äußeren elektrischen Wechselfeld nahezu unverzögert folgen. Mit zunehmender Frequenz bleibt jedoch die Orientierung der Ladungsträger des Dielektrikums in der Phase zeitlich hinter dem äußeren Feld zurück. Daher stellt die relative Permittivität eine komplexwertige Funktion entsprechend Gl.12.65 dar, wobei der Realteil $\epsilon'(\nu)$ die Transmissionsanteile und der Imaginärteil $i\epsilon''(\nu)$ die dielektrischen Verluste bzw. die Absorptionsanteile erfasst.

$$\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) + i\epsilon''(\nu) \quad 12.65$$

Der Verlauf der realen und imaginären Anteile der Permittivitätsfunktion $\epsilon(\nu)$ ist schematisch in Bild 168 dargestellt. Im Falle eines statischen Feldes $\nu = 0$ sind bei nichtleitenden Materialien keine Absorptionsanteile vorhanden $\epsilon''(\nu) = 0$, so dass $\epsilon'(\nu) = \epsilon(0)$ gilt, wobei $\epsilon(0)$ die statische Permittivität darstellt.

In Frequenzbereichen, in denen keine Absorption stattfindet, sind nichtmagnetische Materialien transparent, so dass die Permittivität direkt mit dem Brechungsindex $n_{RI}(\nu)$ entsprechend Gl.12.66 in Beziehung steht^{206,207}.

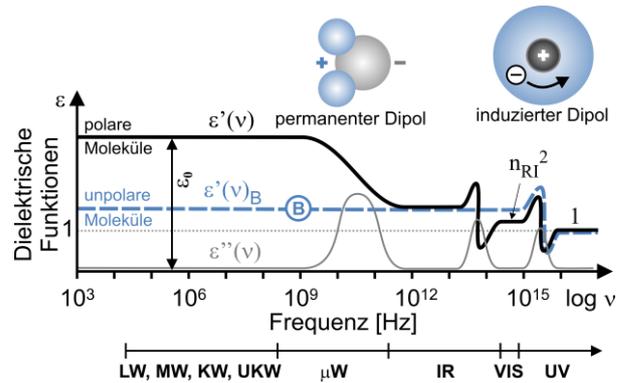


Bild 168: Schematische Darstellung der dielektrischen Funktionen $\epsilon'(\nu)$ und $\epsilon''(\nu)$ in Abhängigkeit der Frequenz ν

$$\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) = n_{RI}^2(\nu) \quad 12.66$$

Analog zur Permittivitätsfunktion kann der Brechungsindex $n_{RI}(\nu)$ als Transmissions-Term einer komplexen Funktion $N_{RI}(\nu)$ entsprechend Gl.12.67 verstanden werden.

$$N_{RI}^2(\nu) = (n_{RI}(\nu) + ik(\nu))^2 \quad 12.67$$

Gleichung 12.66 kann somit allgemeiner auch entsprechend Gl.12.68 ausgedrückt werden.

$$\epsilon(\nu) = N_{RI}^2(\nu) \quad 12.68$$

Dieser Zusammenhang kann nun schließlich genutzt werden, um die Transmissions- und Absorptionsanteile der Permittivitätsfunktion aus experimentell bestimmten optischen Daten (z.B. aus Reflexionsmessungen) entsprechend Gl.12.69 zu berechnen²⁰⁸.

$$\begin{aligned} \epsilon'(\nu) &= n_{RI}^2(\nu) - k^2(\nu) \\ \epsilon''(\nu) &= 2n_{RI}(\nu) \cdot k(\nu) \end{aligned} \quad 12.69$$

Für Wasser sind entsprechende optische und dielektrische Daten über ein breites Frequenzspektrum vorhanden. In Bild 169 ist die Permittivitätsfunktion $\epsilon(\nu)$ des Wassers im Mikrowellen-, im Infrarot-, im sichtbaren und im Ultraviolett-Bereich (1 GHz bis 10 PHz²⁰⁹) dargestellt.

Wasser weist ein sehr vielschichtiges Permittivitätsspektrum auf. Deutlich zu erkennen sind der Absorptionspeak im Mikrowellen-Bereich (μ W) sowie mehrere Absorptionspeaks im IR- und UV-Bereich. Die Absorption im Mikrowellen-Bereich wird hauptsächlich durch die Polarisation der permanenten Wasser-Dipole verursacht und daher als Orientierungspolarisation bezeichnet. Die Absorption bei höheren Frequenzen beruht hingegen auf der

²⁰³ Hamaker: London-Van der Waals Attraction (1937) S.1060

²⁰⁴ vgl. Lagaly: Dispersionen und Emulsionen (1997) S.41

²⁰⁵ vgl. Flatt: Dispersion forces *Cem Con Res* (2004) S.400

²⁰⁶ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.129f.

²⁰⁷ Im Falle magnetischer Materialien ist zusätzlich die magnetische Permeabilität μ zu berücksichtigen. Das Produkt aus Permittivität ϵ und magnetischer Permeabilität μ steht in Relation zum Quadrat des Bre-

chungsindex n_{RI} ($N^2 = \mu \cdot \epsilon$). Für nichtmagnetische Stoffe beträgt $\mu \approx 1$, so dass gilt $N^2 = \epsilon = (\epsilon' + i\epsilon'')$. Da zwischen den Resonanzfrequenzen ν_j keine elektromagnetische Absorption stattfindet, $\epsilon''(\nu) = 0$, gilt $n_{RI}^2 = \epsilon = \epsilon'(\nu)$.

²⁰⁸ vgl. Heller: Oscillation in liquid water *J Chem Phys* (1974)

²⁰⁹ 10⁹ Petahertz = 10¹⁵ Hertz

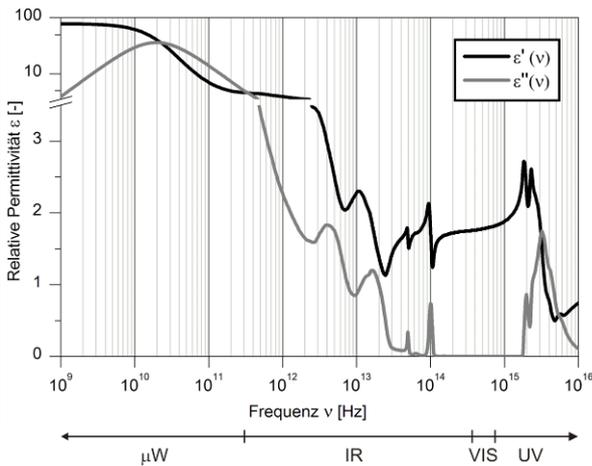


Bild 169: Dielektrische Funktion $\epsilon'(\nu)$ und $\epsilon''(\nu)$ von Wasser in Abhängigkeit der Frequenz ν ²¹¹

Induktion von Dipolen durch Gittervibrationen im IR-Bereich oder durch die Polarisierung der Elektronen im UV-Bereich, die sog. elektronische Polarisierung²¹⁰.

Im Vergleich zum Wasser weisen nichtmagnetische mineralische Feststoffe einfachere Permittivitätsspektren mit einer geringeren Anzahl an Absorptionspeaks auf, vgl. schematisch $\epsilon'(i\nu)_B$ (gestrichelt) in Bild 168 und experimentell bestimmte Daten von Quarz in Bild 170. Im Hinblick auf die *van der Waals Wechselwirkungen* ist bei mineralischen Feststoffen insbesondere die Absorption im UV-Bereich von Bedeutung²¹².

A.4.3 Die Hamaker Konstante

Die *Hamaker-Konstante A* ist sowohl von den dielektrischen Eigenschaften der wechselwirkenden Partikel 1 und 2 als auch von den Eigenschaften der zwischen den Partikeln vorhandenen Phase 3 abhängig. Basierend auf der *Lifshitz-Theorie* kann die nicht retardierte *Hamaker-Konstante A* zwischen beiden Partikeln entsprechend Gl.12.70 abgeschätzt^{214,215,216} werden.

$$A \approx \frac{3}{2} k_B T \sum_{m=0}^{\infty} \Delta_{13} \Delta_{23}$$

$$\text{mit } \Delta_{kl} = \left(\frac{\epsilon_k(i\zeta_m) - \epsilon_l(i\zeta_m)}{\epsilon_k(i\zeta_m) + \epsilon_l(i\zeta_m)} \right)$$

$$\text{und } \zeta_m = m(2\pi k_B T / h_p)$$

12.70

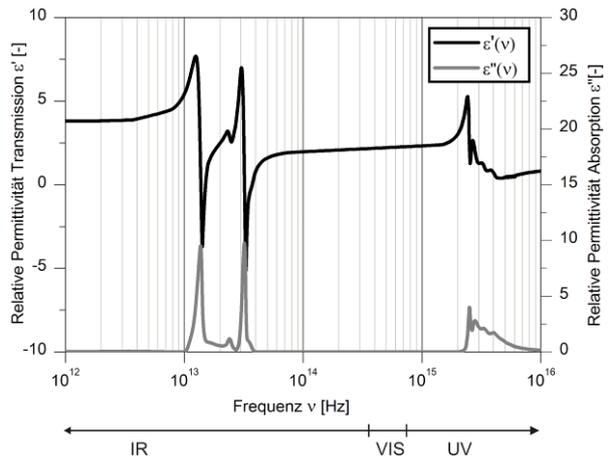


Bild 170: Dielektrische Funktion $\epsilon'(\nu)$ und $\epsilon''(\nu)$ von Quarz in Abhängigkeit der Frequenz ν ²¹³

Darin stehen k_B für die Boltzmann-Konstante, T für die absolute Temperatur, m für einen diskreten Frequenzschritt des elektrostatischen Feldes und $\epsilon(i\zeta)$ für die relative Permittivität der entsprechenden Materialien bei der imaginären Frequenz ζ ^{217,218}, vgl. auch Bild 168. Der Grund für die Benutzung der Permittivitätsfunktion $\epsilon(i\zeta)$ im imaginären Frequenzbereich ist ausschließlich mathematischer Natur und hat keine direkte physikalische oder material-spezifische Bedeutung²¹⁹. Wie nachfolgend gezeigt wird, lässt sich $\epsilon(i\zeta)$ aus der Permittivitätsfunktion $\epsilon(\nu)$ im realen Frequenzbereich bestimmen. Der Apostroph in der Summe gibt an, dass der ($m = 0$)-Term nur halb gewichtet wird. Für eine ausführliche und genaue Berechnung der *Hamaker-Konstante* nach der *Lifshitz-Theorie* werden 2 - 3 · 10³ Terme in dieser Summe berücksichtigt.

Extrahiert man den Term der Null-Frequenz ($m = 0$, $\nu = 0$ Hz) und integriert die Summe der diskreten Frequenzen über m , mit $dm = h_p / (2\pi k_B T) d\zeta$

$$\frac{3}{2} k_B T \sum_{m=1}^{\infty} \Rightarrow \frac{3h_p}{4\pi} \int_{\zeta_{m1}}^{\infty} d\zeta \quad 12.71$$

so ergibt sich die Gleichung für die *Hamaker-Konstante A* in ihrer integralen Form entsprechend Gl.12.72^{220,221,222}. Diese wird später zur Herleitung eines vereinfachten Berechnungsansatzes benötigt.

²¹⁰ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.137
²¹¹ Daten aus Heller: Oscillation in liquid water *J Chem Phys* (1974) & Segelstein: Complex Refractive Index of Water (1981)
²¹² vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.134
²¹³ Daten aus Philipp: Silicon dioxide (1985) S.749 & Parker: Optical constants of fused quartz in the far infrared (1978)
²¹⁴ Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Gl.1.6
²¹⁵ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.134ff.
²¹⁶ vgl. Ninham: Van der Waals Forces forces *Biophys* (1970) Gl.11

²¹⁷ $\nu = \nu' + i\zeta$
²¹⁸ In der Literatur wird häufig mit der Kreisfrequenz gearbeitet $\rightarrow \omega = 2\pi\nu$ und $\zeta = 2\pi\zeta'$. Es gilt somit entsprechend $\omega = \omega' + i\zeta'$.
²¹⁹ vgl. Hough: The Calculation of Hamaker Constants *Adv Col Int Sci* (1980) & Bergström: Hamaker constants of inorganic materials *Adv Col Int Sci* (1997) S.130f.
²²⁰ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.11.8
²²¹ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Gl.1.8
²²² vgl. Ninham: Van der Waals Forces forces *Biophys* (1970) Gl.11

$$A = A_0 + A(\zeta) \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_{0,1} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,1} + \varepsilon_{0,3}} \right) \left(\frac{\varepsilon_{0,2} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,2} + \varepsilon_{0,3}} \right) + \frac{3h_p}{4\pi} \int_{\zeta_{ml}}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon_1(i\zeta) - \varepsilon_3(i\zeta)}{\varepsilon_1(i\zeta) + \varepsilon_3(i\zeta)} \right) \left(\frac{\varepsilon_2(i\zeta) - \varepsilon_3(i\zeta)}{\varepsilon_2(i\zeta) + \varepsilon_3(i\zeta)} \right) d\zeta \quad 12.72$$

Darin sind $\varepsilon_{0,1}$, $\varepsilon_{0,2}$, $\varepsilon_{0,3}$ die statischen relativen Permittivitäten der drei Phasen im niedrigen Frequenzbereich und $\varepsilon(i\zeta)$ die relativen Permittivitäten in Abhängigkeit der Frequenz. Der erste Term A_0 (statischer Term) repräsentiert somit die Null-Frequenz-Energie und enthält die *Keesom-* und *Debye-Energieanteile*. Der zweite Term $A(\zeta)$ repräsentiert den frequenzabhängigen *London-Energieanteil*.

Um die Gleichungen der *Hamaker-Konstante* (12.70 bzw. 12.72) lösen zu können, müssen die frequenzabhängigen Permittivitäten $\varepsilon(i\zeta)$ durch eine geeignete mathematische Funktion beschrieben werden²²³. Dies kann nach Ninham und Parsegian^{224,225,226,227} durch ein Oszillatormodell entsprechend Gl.12.73 geschehen ($\nu = i\zeta$).

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{C_{\mu w}}{1 + \zeta/\nu_{\mu w}} + \sum_j \frac{C_j}{1 + (\zeta/\nu_j)^2} \quad 12.73$$

Der zweite Term steht dabei für die Absorption im Mikrowellen-Bereich infolge der Orientierungspolarisation permanenter Dipole bei der Frequenz $\nu_{\mu w}$ (sog. Debye-Relaxation), während der dritte Term die Absorptionsanteile im IR- bis UV-Bereich infolge induzierter Dipole bei den entsprechenden Resonanzfrequenzen ν_j kennzeichnet²²⁸, vgl. Bild 171.

Die Permittivitätsfunktion im imaginären Frequenzbereich $\varepsilon(i\zeta)$ entspricht in Bereichen ohne Absorptionsanteile (d.h. zwischen den Resonanzfrequenzen ν_j , $\varepsilon''(\nu) = 0$) der Permittivitätsfunktion im realen Frequenzbereich $\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu)$ ^{229,230}, vgl. Bild 171. Sie erfasst somit die Höhe der Permittivitätsplateaus sowie die Differenzen und die Abstände zwischen diesen Plateaus. Die Funktion $\varepsilon(i\zeta)$ beschreibt damit eindeutig die Polarisierbarkeit des Materials in Abhängigkeit der Frequenz.

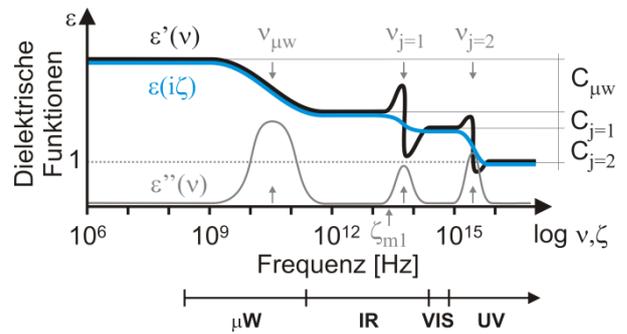


Bild 171: Schematische Darstellung der dielektrischen Funktionen $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ und $\varepsilon(i\zeta)$ in Abhängigkeit der Frequenz

Die notwendigen Parameter zur mathematischen Formulierung der Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ können aus experimentell ermittelten Permittivitäten im Frequenzspektrum bestimmt werden²³¹. $C_{\mu w}$ und C_j beschreiben die Stärke der Absorption und verhalten sich proportional zur Peakfläche in der Absorptionsfunktion $\varepsilon''(\nu)$ ²³². Sie stellen somit die Differenz der Realteile der relativen Permittivität ε_j' vor (-) und nach (+) der jeweiligen Resonanzfrequenz ν_j dar, vgl. Bild 171. Da die Absorptionsfunktion $\varepsilon''(\nu)$ zwischen den Resonanzfrequenzen ν_j null ist, lässt sich der Parameter C_j direkt aus den relativen Permittivitäten ε_j bestimmen, Gl.12.74^{233,234}.

$$C_j = \varepsilon_j(\nu_j^-) - \varepsilon_j(\nu_j^+) \quad 12.74$$

Für eine ausreichend genaue Beschreibung der Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ werden in der Regel mehrere Werte für C_j im IR- und im UV-Bereich (entsprechend dem Summenparameter j) herangezogen. Möglich ist dies jedoch nur, wenn dielektrische Daten aus einer experimentellen Charakterisierung des Materials bei den charakteristischen Frequenzen zugänglich sind.

A.4.4 Vereinfachter Ansatz zur Bestimmung der Hamaker-Konstante nach Israelachvili

Für nichtleitende Materialien mit unpolaren Molekülen, kann man sich die Tatsache zu Nutze machen, dass a) keine Orientierungspolarisation im Mikrowellenbereich stattfindet und b) die IR-Anteile im Absorptionsspektrum für die Berechnung der Hamaker-Konstante vernachlässigbar sind^{235,236}.

Im Wesentlichen ist demnach die elektromagnetische Absorption infolge der Induktion von Dipolen

²²³ Zur physikalischen Signifikanz und der Bestimmung der Permittivitätsfunktion aus den dielektrischen Daten sei die Arbeit von Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) empfohlen.

²²⁴ Ninham: Van der Waals Forces forces *Biophys* (1970) Gl.14

²²⁵ Parsegian: Application of Lifshitz Theory *Nature* (1969)

²²⁶ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

²²⁷ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.134ff.

²²⁸ In ähnlicher Weise kann auch die Funktion des Realteils bzw. Transmissionsteils der relativen Permittivität beschrieben werden, $\varepsilon'(\nu) = 1 + \sum C_j / (1 - (\nu/\nu_j)^2)$. Zwischen den Resonanzfrequenzen ($\nu/\nu_j \ll 1$) entspricht $\varepsilon'(\nu) = \varepsilon'(i\zeta)$.

²²⁹ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Gl. 3.5 & 3.7, vgl. auch Kramers-Kronig Beziehung Gl.2.24 & 2.29

²³⁰ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) Gl. 9 & 11

²³¹ vgl. Ninham: Van der Waals Forces forces *Biophys* (1970) S.652f.

²³² $C_j = f_j / (\pi^2 \nu_j)$, wobei f_j die Fläche unter einem Absorptionspeak in $\varepsilon''(\omega)$ darstellt. vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) Gl.13

²³³ Parsegian: Application of Lifshitz Theory *Nature* (1969)

²³⁴ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Gl.3.14

²³⁵ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.166

²³⁶ Dies spiegelt sich auch in Gl.12.70 wieder. Durch die lineare Funktion der diskreten Frequenzschritte ζ_m werden die hohen UV-Frequenzbereiche im Summenterm höher gewichtet als die IR-Anteile.

(Elektronenpolarisation) im UV-Bereich relevant²³⁷, vgl. $\varepsilon'(i\zeta)_B$ (gestrichelt) in Bild 168. Der Mikrowellen-Term (μw) sowie alle Terme im IR-Bereich können somit in Gl.12.73 entfallen. Zudem steht die relative Permittivität ε nichtmagnetischer Stoffe im sichtbaren Frequenzbereich wie zuvor bereits diskutiert in direkter Beziehung zum Quadrat des Brechungsindex n_{RI} , vgl. Gl.12.66. Durch Zusammenführen der Gleichungen 12.66, 12.73 und 12.74²³⁸ kann die spektrale Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ daher für unpolare, nichtmagnetische, nichtleitende Stoffe vereinfacht entsprechend Gl.12.75 dargestellt werden^{239,240,241,242}.

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{(n_{RI}^2 - 1)}{1 + (\zeta/v_{UV})^2} \quad 12.75$$

Darin sind n_{RI} der Brechungsindex im sichtbaren Bereich und v_{UV} die mittlere Absorptionsfrequenz im UV-Bereich, welche nach Israelachvili²⁴³ stoffspezifisch als typische Absorptionsfrequenz mit ca. $3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden kann. Für die Beschreibung des Permittivitätsspektrums mit Hilfe dieser Näherung ist somit mit dem Brechungsindex n_{RI} lediglich ein Parameter zu bestimmen.

Für Wasser ist eine derartige Vereinfachung allerdings nicht zulässig. Aufgrund der permanenten Polarität der Wassermoleküle gibt es nicht zu vernachlässigende Absorptionsanteile im Mikrowellenbereich (Orientierungspolarisation, $C_{\mu w} \approx 74,7$). In Gl.12.72 wird dieser Absorptionsanteil jedoch bereits im zuvor extrahierten statischen Term A_0 berücksichtigt, so dass die vereinfachte Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ nach Gl.12.75 in Kombination mit Gl.12.72 auch für wässrige Suspensionen angewendet werden kann²⁴⁴.

Setzt man diese vereinfachte Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ nun in Gl.12.72 ein und integriert über ζ , ergibt sich die Hamaker-Konstante A schließlich zu Gl.12.76^{245,246}.

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_{0,1} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,1} + \varepsilon_{0,3}} \right) \left(\frac{\varepsilon_{0,2} - \varepsilon_{0,3}}{\varepsilon_{0,2} + \varepsilon_{0,3}} \right) + \frac{3h_p v_{UV}}{8\sqrt{2}} \cdot \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \left[(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \right]} \quad 12.76$$

A.4.5 Die mathematische Beschreibung der Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ des Wassers

Die frequenzabhängige Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ kann nach Ninham und Parsegian^{247,248,249,250} mathematisch durch ein Oszillatormodell entsprechend Gl.12.77 beschrieben werden²⁵¹.

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{C_{\mu w}}{1 + \zeta/v_{\mu w}} + \sum_j \frac{C_j}{1 + (\zeta/v_j)^2} \quad 12.77$$

Der zweite Term steht dabei für die Absorption im Mikrowellen-Bereich infolge der Orientierungspolarisation permanenter Dipole bei der Frequenz $v_{\mu w}$ (sog. Debye-Relaxation), während der dritte Term die Absorptionsanteile im IR- bis UV-Bereich infolge induzierter Dipole bei den entsprechenden Resonanzfrequenzen v_j kennzeichnet²⁵², vgl. Bild 168. $C_{\mu w}$ und C_j beschreiben die Stärke der Absorption. Durch die Berücksichtigung eines Dämpfungskoeffizienten g_j lässt sich die Formulierung der Permittivitätsfunktion $\varepsilon(i\zeta)$ weiter verfeinern.

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{C_{\mu w}}{1 + \zeta/v_{\mu w}} + \sum_j \frac{C_j}{1 + (\zeta/v_j)^2 + g_j \zeta/v_j^2} \quad 12.78$$

Parsegian²⁵⁵ bestimmte die Parameter v_j , C_j und g_j aus experimentellen Untersuchungen entsprechend Tabelle 39. In einer späteren Arbeit widmete sich Roth²⁵⁶ dem für die Berechnung der van der Waals Wechselwirkungen besonders bedeutenden UV-Bereich und modifizierte die Eingangsparameter. Diese Parameter beschreiben die experimentell bestimmten Transmissions- und Absorptionsanteile der Permittivität $\varepsilon'(v)$ und $\varepsilon''(v)$ deutlich genauer als das ursprünglich von Parsegian ermittelte Parameterset, Bild 172.

Die modifizierten Parameter wirken sich entsprechend Gl.12.78 ebenfalls auf die Permittivitätsfunktion im imaginären Frequenzbereich $\varepsilon(i\zeta)$ aus, Bild 173. In der Folge kommt es zu signifikanten Änderungen bei der Berechnung der Hamaker-Konstante, vgl. Gl.12.70. Nach Roth²⁵³ und Bergström²⁵⁴ führt dies für Materialien, welche durch Wasser hindurch interagieren, zu einer Reduzierung der Hamaker-Konstante um bis zu 40 % im Vergleich zu einer Be-

²⁴⁷ Ninham: Van der Waals Forces forces *Biophys* (1970) Gl.14

²⁴⁸ Parsegian: Application of Lifshitz Theory *Nature* (1969)

²⁴⁹ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

²⁵⁰ vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) S.134ff.

²⁵¹ Zur physikalischen Signifikanz und der Bestimmung der Permittivitätsfunktion aus den dielektrischen Daten sei die Arbeit von Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) empfohlen.

²⁵² In ähnlicher Weise kann auch die Funktion des Realteils bzw. Transmissionsanteils der relativen Permittivität beschrieben werden, $\varepsilon'(v) = I + \sum C_j / (1 - (v/v_j)^2)$. Zwischen den Resonanzfrequenzen ($v/v_j \ll 1$) entspricht $\varepsilon'(v) = \varepsilon'(i\zeta)$.

²⁵³ Roth: Improved Parametric Representation *J Col Int Sci* (1981)

²⁵⁴ Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997)

²³⁷ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980)

²³⁸ Nach Gl.12.74 gilt $\varepsilon(VIS) = I + \sum C_{UV}$. Daraus folgt $C_{UV} = (n_{RI,vis})^2 - I$.

²³⁹ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.11.12 & S.98

²⁴⁰ vgl. Hough: Hamaker Constant *Adv Col Int Sci* (1980) Gl.3.17

²⁴¹ Ninham: Van der Waals Forces *Biophys* (1970) S.653

²⁴² vgl. Bergström: Hamaker constants *Adv Col Int Sci* (1997) Gl.23

²⁴³ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.184 & Tab.11.2

²⁴⁴ In Verbindung mit Gl.12.70 hingegen ist eine genaue Beschreibung der Permittivitätsfunktion des Wassers notwendig.

²⁴⁵ Israelachvili: Surface Forces (2000) Gl.11.13

²⁴⁶ $\int dx / ((a^2+x^2)(b^2+x^2)) = \pi / (2ab(a+b))$

Tabelle 39: Absorptionsstärke C_j , Resonanz- bzw. Absorptionsfrequenz ν_j und Dämpfungskoeffizient g_j für Wasser nach Parsegian²⁵⁵ und Roth²⁵⁶

ν_j [Hz]	C_j [-]	g_j [Hz]	ν_j [Hz]	C_j [-]	g_j [Hz]
Parsegian (1975)			Roth (1996)		
<i>Infrarot</i>					
$5,00 \cdot 10^{12}$	1,476	$3,64 \cdot 10^{12}$			
$1,67 \cdot 10^{13}$	0,733	$9,20 \cdot 10^{12}$			
$2,23 \cdot 10^{13}$	0,153	$6,72 \cdot 10^{12}$			
$4,87 \cdot 10^{13}$	0,141	$6,06 \cdot 10^{12}$			
$1,03 \cdot 10^{14}$	0,077	$1,36 \cdot 10^{13}$			
<i>Ultraviolett</i>					
$1,99 \cdot 10^{15}$	0,039	$1,23 \cdot 10^{14}$	$1,99 \cdot 10^{15}$	0,048	$1,52 \cdot 10^{14}$
$2,42 \cdot 10^{15}$	0,057	$2,13 \cdot 10^{14}$	$2,42 \cdot 10^{15}$	0,039	$2,03 \cdot 10^{14}$
$2,76 \cdot 10^{15}$	0,092	$3,72 \cdot 10^{14}$	$2,76 \cdot 10^{15}$	0,092	$4,96 \cdot 10^{14}$
$3,14 \cdot 10^{15}$	0,156	$4,96 \cdot 10^{14}$	$3,29 \cdot 10^{15}$	0,344	$9,43 \cdot 10^{14}$
$3,60 \cdot 10^{15}$	0,152	$7,16 \cdot 10^{14}$	$4,30 \cdot 10^{15}$	0,360	$1,77 \cdot 10^{15}$
$4,47 \cdot 10^{15}$	0,271	$1,15 \cdot 10^{15}$	$6,09 \cdot 10^{15}$	0,038	$1,29 \cdot 10^{15}$

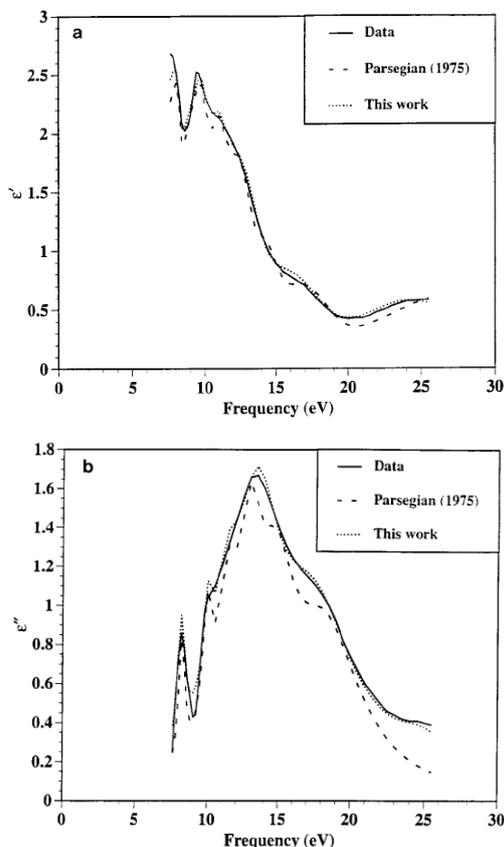


Bild 172: Dielektrische Funktionen von Wasser $\epsilon'(\nu)$ und $\epsilon''(\nu)$ experimentell bestimmt²⁵⁷ und gefittet mit Parametern nach Parsegian²⁵⁸ und Roth, aus Roth²⁵⁹

rechnung mit den ursprünglichen Parametern nach Parsegian.

Um den vereinfachten Ansatz zur Berechnung der Hamaker-Konstante entsprechend Gl.12.76 bzw. Gl.3.21 (S.36) weiterhin verwenden zu können, bedarf es an dieser Stelle ebenfalls einer Modifikation. Beim vereinfachten Berechnungsansatz wird die

Permittivitätsfunktion durch den Brechungsindex im sichtbaren Bereich $n_{RI,vis}$ beschrieben. Dieser entspricht in Frequenzbereichen ohne Adsorptionsanteile (wie dem sichtbaren Bereich) dem Quadrat des Transmissionsanteils der Permittivitätsfunktion $\epsilon'(\nu)$, vgl. Gl.12.66. Zwischen den Resonanzfrequenzen ν_j gilt zudem $\epsilon'(\nu) = \epsilon'(i\zeta)$, vgl. Bild 171.

Die Permittivitätsfunktion $\epsilon'(i\zeta)$ liegt im sichtbaren Bereich nach Roth ca. 8% über der Permittivitätsfunktion $\epsilon'(i\zeta)$ nach Parsegian, vgl. Bild 172. Für den Brechungsindex ergibt sich somit eine effektive Erhöhung von $n_{RI3,vis}^2 = 1,334^2$ auf ca. $n_{RI3,eff}^2 = 1,386^2$.

Ersetzt man nun den physikalischen Brechungsindex des Wassers im sichtbaren Bereich $n_{RI3,vis}$ durch einen modifizierten effektiven Brechungsindex $n_{RI3,eff} = 1,386$, ist auch mit Hilfe des vereinfachten Berechnungsansatzes entsprechend Gl.12.76 bzw. Gl.3.21 eine Berechnung der Hamaker-Konstante unter Berücksichtigung der von Roth modifizierten Parameter der Permittivitätsfunktion möglich.

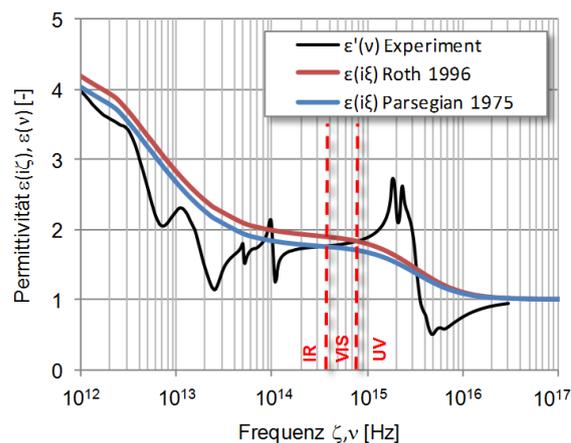


Bild 173: Dielektrische Funktionen von Wasser, $\epsilon'(\nu)$ experimentell bestimmt²⁶⁰, $\epsilon(i\zeta)$ mathematische Beschreibung mit Parametern nach Parsegian²⁶¹ und Roth²⁶²

²⁵⁵ Parsegian in: van Olphen: Physical Chemistry (1975), vgl. auch Parsegian: Spectroscopic Parameters *J Col Int Sci* (1981)

²⁵⁶ Roth: Improved Parametric Representation *J Col Int Sci* (1981)

²⁵⁷ Heller: Oscillation in liquid water *J Chem Phys* (1974)

²⁵⁸ Parsegian in: van Olphen: Physical Chemistry (1975), vgl. auch Parsegian: Spectroscopic Parameters *J Col Int Sci* (1981)

²⁵⁹ Roth: Improved Parametric Representation *J Col Int Sci* (1981)

²⁶⁰ Daten aus Heller: Oscillation in liquid water *J Chem Phys* (1974) & Segelstein: Complex Refractive Index of Water (1981)

²⁶¹ Parsegian in: van Olphen: Physical Chemistry (1975), vgl. auch Parsegian: Spectroscopic Parameters *J Col Int Sci* (1981)

²⁶² Roth: Improved Parametric Representation *J Col Int Sci* (1981)

A.5 Sterische Wechselwirkungen

A.5.1 Kompetitive Adsorption

Bei der Belegung der Partikeloberfläche steht das Fließmittelpolymer in unmittelbarer Konkurrenz zu anorganischen Ionen in der Porenlösung. Da die positiv geladenen Oberflächen sowohl von den anionischen Zusatzmitteln als auch von den anorganischen Anionen aus der Porenlösung belegt werden, kommt es zu einer kompetitiven Adsorption auf den positiven Ladungspätzen des Adsorbens^{263,264,265,266,267}. Im Falle einer Zement-Fließmittel-Suspension findet dieser Wettbewerb vor allem zwischen den Sulfat-Ionen und den Carboxylatgruppen statt²⁶⁸. Dabei wird das Anion mit der höchsten Austauschenergie bevorzugt adsorbiert. Kann es nicht alle positiven Ladungen auf der Adsorbensoberfläche neutralisieren, wird das Anion mit der nächst geringeren Austauschenergie adsorbiert^{269,270}. Das bedeutet, dass mit zunehmender Konzentration von anorganischen Ionen höherer Austauschenergie bzw. Wertigkeit (z.B. durch Reduzierung des w/z -Wertes) von einer geringeren Fließmitteladsorption auszugehen ist. Dieser Mechanismus wird durch Untersuchungen von Yamada²⁷¹ belegt. Während die Fließmitteladsorption bei der Zugabe von einwertigen Chlorid-Ionen nur geringfügig beeinflusst wird, sinkt der Adsorptionsgrad bei Zugabe zweiwertiger Sulfat-Ionen signifikant ab, Bild 174.

Platel²⁷³ gelang es, die bei erhöhten Sulfatgehalten verminderte Adsorption von Polycarboxylaten auf C-S-H-Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie nachzuweisen. Bild 175 zeigt die Morphologie einer adsorbierten Polymerschicht ohne und mit Sulfat in

der flüssigen Phase. Bei Vorhandensein von Sulfat-Ionen ist die Polymerschicht infolge der verringerten Adsorption deutlich poröser²⁷⁴.

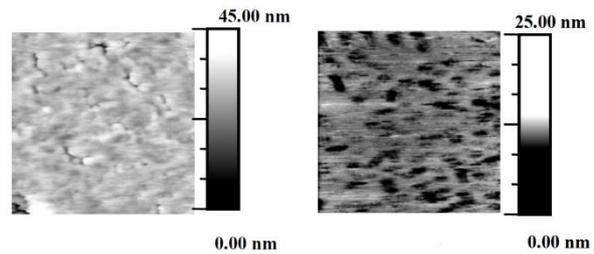


Bild 175: Morphologie einer adsorbierten Polymerschicht in einer Lösung mit 5,5 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ohne Sulfat (links) sowie bei Zugabe von 80 mmol K_2SO_4 (rechts), AFM-Aufnahme 500 nm^2 , aus Platel²⁷⁵

Auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsstoffen konnte ein deutlicher Einfluss des Sulfatgehalts in der Porenlösung auf die Fließmitteladsorption (15 min nach Wasserzugabe) nachgewiesen werden. So weist die Suspension aus Zement CEM.A und Kalksteinmehl KS(m) bedingt durch die hohen Sulfatgehalte einen deutlich geringeren Adsorptionsgrad²⁷⁶ auf als die Suspensionen mit CEM.B oder CEM.C (FM-Gehalt: 0,69 mg/g_P²⁷⁷). Bei Verwendung des Zements CEM.A muss somit im Vergleich zu den Suspensionen mit CEM.B und CEM.C deutlich mehr Fließmittel zugegeben werden, um die gleiche absolute Adsorption Γ_2 zu erreichen.

Dem negativen Einfluss erhöhter Sulfatgehalte auf die Fließmitteladsorption kann jedoch durch die Struktur des Fließmittels entgegengewirkt werden²⁷⁸.

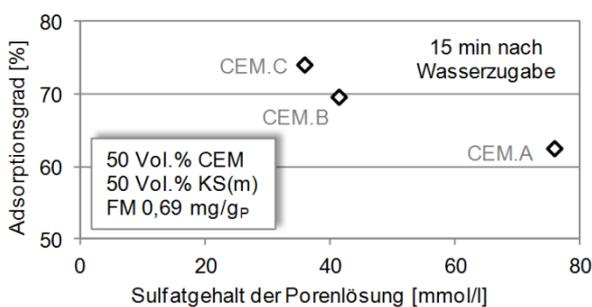


Bild 176: Einfluss des Sulfatgehalts der Porenlösung auf die Fließmitteladsorption 15 min nach Wasserzugabe

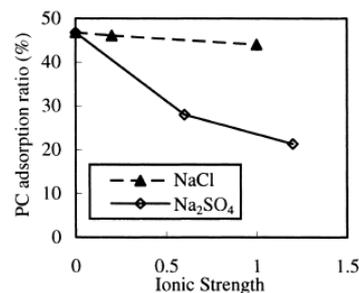


Bild 174: Einfluss der Ionenstärke auf die Adsorption in Abhängigkeit der Wertigkeit des Anions²⁷²

²⁶³ vgl. Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

²⁶⁴ vgl. Bassioni: Kompetitive Adsorption (2006)

²⁶⁵ vgl. Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006)

²⁶⁶ vgl. Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.91

²⁶⁷ vgl. Regnaud: Interaction Superplasticizer and Slag (2009)

²⁶⁸ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

²⁶⁹ Bassioni: Kompetitive Adsorption (2006) S. 225-232

²⁷⁰ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S. 587ff.

²⁷¹ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

²⁷² Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001) Fig.3

²⁷³ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.95

²⁷⁴ Bei Adsorption ohne Sulfat-Ionen ist zudem die Schichtdicke größer, da es aufgrund der hohen Polymerdosierung und der niedrigen Seitenkettendichte des verwendeten Polymers zu einer Mehrschichten-Adsorption kommt.

²⁷⁵ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) Fig.12, S.96

²⁷⁶ Die Fließmitteladsorption wurde durch Lösungsdifferenz entsprechend Anhang B.4 bestimmt. Interkalation von FM in AFm-Phasen kann aufgrund ausreichend hoher $\text{SO}_4^{2-}/\text{C}_3\text{A}$ -Molarverhältnisse (1,0-1,6) ausgeschlossen werden, vgl.: Plank: Polycarboxylate intercalation. *Cem Con Res* (2010) und Anhang B.4.

²⁷⁷ FM-Wirkstoff bezogen auf den Feststoffgehalt (CEM+KS(m))

²⁷⁸ Flatt: Sulfate-Polycarboxylate Competition (2009)

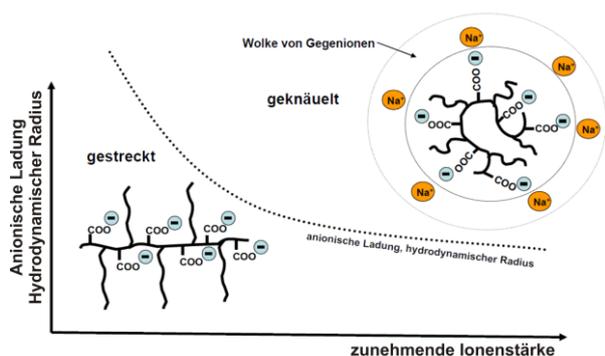


Bild 177: Einfluss der Ionenstärke auf den hydrodynamischen Radius und die anionische Ladungsmenge eines Polycarboxylats nach Sachsenhauser²⁹¹

Ergebnisse von Plank^{279,280} zeigen, dass die spezifische anionische Ladungsmenge des Polycarboxylats bei der *kompetitiven Adsorption* von Fließmittel und Sulfat-Ionen eine wesentliche Rolle spielt. So wurde das kleine hochgeladene Sulfat-Ion gegenüber einem gering anionischen Polycarboxylat bevorzugt adsorbiert, während die adsorbierte Menge eines stark anionischen Polycarboxylats nahezu unbeeinflusst von einer Sulfatzugabe blieb. Dies zeigen auch Untersuchungen von Sakai²⁸¹. So wiesen Fließmittel mit zunehmender Anzahl an Carboxylatgruppen in der Hauptkette einen geringeren Fließfähigkeitsverlust bei erhöhtem Sulfatgehalt auf.

Die Zugabereihenfolge von Polycarboxylat und Sulfatträger spielt bei der kompetitiven Adsorption keine Rolle. Demnach kann die Adsorption der anorganischen und organischen Anionen auf der Adsorbensoberfläche reversibel sein. Sofern die nachträgliche Zugabe eines Adsorbaten eine höhere Austauschenergie ergibt, wird das vorher adsorbierte Anion desorbiert^{282,283,284}.

A.5.2 Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Ionen in der Porenlösung zementbasierter Suspensionen

✧ *Abschirmung der Ladung der Carboxylatgruppen in Abhängigkeit der Ionenstärke*

Aus den Wechselwirkungen der Kationen mit den deprotonierten anionischen Carboxylatgruppen der Hauptkette resultiert eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Kationen um das Fließmittelpolymer (Gegen-Ion-Kondensation nach Manning²⁸⁵). Das anionische Fließmittelpolymer ist von einer Wolke aus Gegenionen umgeben, so dass es mit zunehmender Ionenstärke zu einer Abschirmung

der Ladungen der Hauptkette und damit zu einer verminderten *Adsorptionsfähigkeit* kommt²⁸⁶.

Darüber hinaus kann durch die Änderung der anionischen Ladung die *Konformation* des Polymers in der Lösung beeinflusst werden. Die *Lösungskonformation* eines Polymers in Lösung kann z.B. durch den Gyrationradius oder den hydrodynamischen Radius, vgl. Bild 184 und Anhang B.3.1 beschrieben werden. Der Einfluss der anionischen Ladung auf die *Konformation* in Lösung resultiert auf der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Carboxylatgruppen. Mit sinkender anionischer Ladung kommt es zu einer Abnahme der elektrostatischen Abstoßung, was wiederum zu einer stärkeren Verknäuelung des Polymers führt, vgl. Bild 177. So beobachtete Rotureau²⁸⁷ eine deutliche Reduzierung des hydrodynamischen Volumens von Carboxymethyl-dextran-Makromolekülen mit zunehmender Ionenstärke. Die gleiche Tendenz stellte François²⁸⁸ bei Untersuchungen an Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren fest. **Dieser Effekt konnte bei beiden Untersuchungen jedoch insbesondere im Bereich niedriger Ionenstärken $I < 10$ mmol/l beobachtet werden. Bei einer weiteren Erhöhung der Ionenstärke kam es zu keiner weiteren signifikanten Reduzierung.** In zementbasierten Suspensionen mit deutlich höheren Ionenstärken ist daher keine Differenzierung in Abhängigkeit des Bindemittels zu erwarten. Im Hinblick auf kammartige Polycarboxylat-Moleküle ist zudem zu beachten, dass lediglich die *Konformation* der anionischen Hauptkette von der Ionenstärke abhängig ist. **Untersuchungen von Yamada²⁸⁹ zeigen, dass die Größe der ungeladenen PEO-Seitenketten hingegen keine Abhängigkeit von der Ionenstärke aufweist²⁹⁰.** Dies ist im Hinblick auf die Verflüssigungswirkung eine wichtige Erkenntnis, da es im Wesentlichen die Seitenketten sind, die eine sterische Abstoßung bewirken, vgl. Abschnitt 3.4.4. Ungeklärt bleibt jedoch, inwiefern die Verknäuelung der Hauptkette eine schlechtere Verteilung der Seitenketten nach sich zieht und somit indirekt eine Verringerung der Fließfähigkeit bewirkt.

✧ *Calciumkomplexierung an den Carboxylatgruppen*

In der Porenlösung zementbasierter Suspensionen liegen vergleichsweise hohe Konzentrationen an Calcium-Ionen von bis zu 1g/l vor. Diese Calcium-Ionen können komplex an die Carboxylatgruppen

²⁷⁹ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) Tab.1 & Fig.4

²⁸⁰ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S. 588f.

²⁸¹ Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) Fig.8

²⁸² Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

²⁸³ Platel: Impact de l'architecture macromoléculaire (2005) S.97

²⁸⁴ Plank: Wechselwirkung Zement PC (2006) S. 588f.

²⁸⁵ vgl. Manning: Counterion Condensation, *J Chem Phys* (1969) S.924

²⁸⁶ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) Fig.4 & S.5

²⁸⁷ Rotureau: Swelling of functionalized CMD, *Langmuir* (2007) S.8464

²⁸⁸ François: Stability and alkaline earth cations. *Polym* (1997) Fig.7

²⁸⁹ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

²⁹⁰ Dies ist im Hinblick auf Polymer mit langen Seitenketten und/oder überwiegend im Train-Modus adsorbierter Polymere eine wichtige Erkenntnis, da es dann im Wesentlichen die Seitenketten sind, die eine sterische Wechselwirkung bewirken.

²⁹¹ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Abb.17

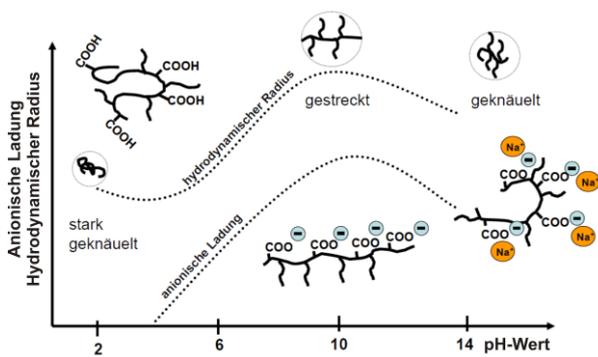


Bild 178: Einfluss des *pH*-Werts auf den hydrodynamischen Radius und die anionische Ladungsmenge eines Polycarboxylats nach Sachsenhauser³⁰⁵

der Hauptkette gebunden werden^{292,293,294,295}. In der Folge kommt es wiederum zu einer Verringerung der anionischen Ladungsmenge der Hauptkette²⁹⁶ und damit zu einer verminderten *Adsorptionsfähigkeit* des Polymeren. Theoretisch ist auch hier ein Einfluss auf die *Konformation* der Hauptkette möglich. So ist infolge der verringerten gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Carboxylatgruppen ein Schrumpfen des Polymerknäuels vorstellbar. Untersuchungen von Schweins²⁹³ zeigen bspw., dass die Anwesenheit von Calcium-Ionen in einer wässrigen Polyacrylat-Lösung zu einer 50-prozentigen Verringerung der Größe der Polymerknäuel führt.

✧ *Deprotonierung der Carboxylatgruppen in Abhängigkeit des pH-Werts.*

Der Grad der Deprotonierung der Carboxylatgruppen (COO⁻) und damit die anionische Ladungsmenge des Fließmittelmoleküls werden zusätzlich zu den zuvor diskutierten Mechanismen maßgeblich vom *pH*-Wert beeinflusst^{297,298}. So nimmt mit steigendem *pH*-Wert der Lösung die Anzahl der deprotonierten Carboxylatgruppen zunächst bis zu einem Maximum zu. Im Falle der Polymethacrylsäure liegt eine vollständige Deprotonierung bei *pH* > 10 vor²⁹⁹. Mit weiter zunehmendem *pH*-Wert gewinnt dann der Einfluss der gleichzeitig zunehmenden Ionenstärke an Bedeutung. Die Carboxylatgruppen treten mehr und mehr, wie zuvor beschrieben, mit den Gegenionen in Wechselwirkung, so dass die anionische Ladung wieder abnimmt^{300,301,302}, vgl. Bild 178.

Zudem kann auch die *Konformation* des sich in Lösung befindlichen Polymeren durch den *pH*-Wert beeinflusst werden. Bei sehr niedrigen *pH*-Werten < 4,5 kam es bei Untersuchungen von Holappa³⁰³ zu einer Agglomeration der Polymere infolge intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Bei darüber hinaus gehenden *pH*-Werten kommt es dann mit steigender anionischer Ladung zu einer Zunahme der elektrostatischen Abstoßung der Carboxylatgruppen und damit zu einer Aufweitung des Polymerknäuels. Dies zeigen z.B. Untersuchungen von Ohta³⁰⁴ an Polymeren mit einer Acrylat-Hauptkette und Polyethylen-Seitenketten. Er verglich den Gyrationradius verschiedener Fließmittelstrukturen (*N/P*) in neutraler und alkalischer Umgebung bei *pH* 11. Dabei kam es mit zunehmender Anzahl an Carboxylatgruppen zu einer zunehmenden Aufweitung des Polymeren im alkalischen Milieu.

Analog der Entwicklung der anionischen Ladungsmenge ist dann nach dem Durchschreiten des Maximums bei weiter steigenden *pH*-Werten wiederum mit einer Abnahme des Polymerradius infolge der sich ebenfalls verringern anionischen Ladungsmenge zu rechnen³⁰⁶, vgl. Bild 178.

✧ *Überlagerung der Mechanismen und Auswirkungen in realen zementbasierten Suspensionen*

In realen zementbasierten Suspensionen wirken sich die zuvor diskutierten Mechanismen in Form veränderter Verarbeitungseigenschaften aus. So zeigen bspw. Untersuchungen von Yamada³⁰⁷ und Sakai³⁰⁸, dass es mit zunehmender Ionenstärke zu einer Verringerung der Fließfähigkeit und einer Erhöhung der Viskosität kommt, Bild 179 (NaCl). Als Ursache kommen sowohl Änderungen der *Adsorptionsfähigkeit* als auch der *Konformation* in Frage³⁰⁹. Für das Verständnis der Wechselwirkungen in realen zementbasierten Suspension sind dabei insbesondere die Bereiche hoher Ionenstärken *I* > 100 mmol/l sowie der alkalische Bereich *pH* > 12,5 von Interesse. Eine differenzierte Bewertung der einzelnen Einflussgrößen gestaltet sich jedoch schwierig, da die zuvor diskutierten Mechanismen stets überlagert wirken.

²⁹² François: Stability and alkaline earth cations. *Polym* (1997) S.6117
²⁹³ Schweins: Calcium Induced Shrinking, *Macromolecules* (2003)
²⁹⁴ Borget: Microstructural characterization. *Col Sur* (2005) S.181
²⁹⁵ Eriksson: Calcite/water interface. *Col Int Sci* (2007)
²⁹⁶ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) Fig.4 & S.4
²⁹⁷ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) Fig.4 & S.4
²⁹⁸ François: Stability and alkaline earth cations. *Polym* (1997) S.6117
²⁹⁹ Pohlmeier: Ionization of short PMMA (2004) S.373
³⁰⁰ Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) S.4
³⁰¹ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) S.29ff.
³⁰² Perche: Adsorption de polycarboxylates (2004) S.158

³⁰³ Holappa: Solution Properties (2002) S4736f.
³⁰⁴ Ohta: Fluidizing Mechanism of PC based SP (1997) Tab.1 & Fig.8
³⁰⁵ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) Abb.16
³⁰⁶ Sachsenhauser: α -Allyl- ω -MPEG-Maleins.-anhyd. (2009) S.29ff
³⁰⁷ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001) Fig.2
³⁰⁸ Sakai: Molecular Structure. *J Adv Con Tech* (2003) S.23 & Fig.11
³⁰⁹ Bei Na₂SO₄-Zugabe ist der Abfall der Fließfähigkeit zusätzlich durch die kompetitive Adsorption zwischen Sulfat-Ionen und Carboxylatgruppen bedingt, vgl. Abschnitt 3.4.6, Seite 44.

Bezüglich des Einflusses von Ionenstärke, Calciumkomplexierung und *pH*-Wert auf die *Adsorptionsfähigkeit* sind die Erkenntnisse nicht eindeutig. So stellte Yamada³¹¹ im Falle einwertiger Ionen nur einen geringen Einfluss der Ionenstärke auf die Adsorption des Fließmittels fest, vgl. Bild 174. Untersuchungen von Plank³¹² zeigen jedoch bei hohen *pH*-Werten eine deutliche Abhängigkeit der anionischen Ladungsdichte und damit der *Adsorptionsfähigkeit* der untersuchten Fließmittelpolymere sowohl von der Ionenstärke als auch von der Calciumkonzentration. Diese Einflussgrößen sind daher in realen zementbasierten Suspensionen zu berücksichtigen.

Im Hinblick auf die *Lösungskonformation* kommt neben der überlagerten Wirkung von Ionenstärke, Calciumkomplexierung und *pH*-Wert erschwerend hinzu, dass die Auswirkungen auf die sich chemisch und strukturell unterscheidenden Haupt- bzw. Seitenketten verschieden sind. So ist der Gyrationradius von Polyethylenoxid(-seitenketten) Yamada³¹³ zufolge nicht von der Ionenstärke abhängig. Die *Lösungskonformation* der untersuchten Polycarboxylatfließmittel mit einer Polymethacrylat-Hauptkette und Polyethylenoxid-Seitenketten zeigte hingegen bei niedrigen Ionenstärken ($I < 100$ mmol/l) eine signifikante Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Der Gyrationradius der Polymermoleküle verringerte sich mit zunehmender Ionenstärke. Bei höheren, für zementbasierte Suspensionen relevanten Ionenstärken verringerte sich der Gyrationradius wiederum nicht mehr so deutlich. Da Yamada³¹⁴ in seinen Untersuchungen im Falle einwertiger Ionen zudem nur einen geringen Einfluss der Ionenstärke auf die Adsorption feststellte (Bild 174), schlussfolgerte er, dass die Verringerung der Fließfähigkeit (Bild 179) teilweise auf die Verringerung der Polymerschichtdicke infolge eines Schrumpfens der Polymere zurückzuführen ist.

Bei Untersuchungen von Borget³¹⁵ und Houst³¹⁶ konnte hingegen weder ein Einfluss der Ionenstärke ($30 < I < 400$ mmol/l) noch des *pH*-Werts ($8 < pH < 12,8$) auf den hydrodynamischen Radius und den Gyrationradius³¹⁶ der Polycarboxylatmoleküle festgestellt werden. Lediglich bei sehr niedrigen Ionenstärken von 1 mmol/l war eine Erhöhung des hydrodynamischen Radius feststellbar. Auch die Anwesenheit von Calcium-Ionen führt zu keiner signifikanten Beeinflussung des Polymerradius.

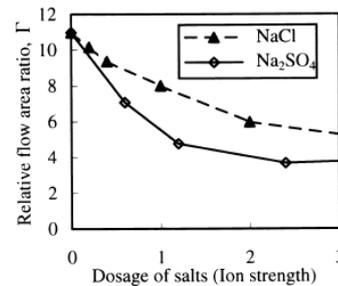


Bild 179: Einfluss der Ionenstärke auf die Fließfähigkeit³¹⁰

A.5.3 Modifizierte Berechnungsansätze zur Beschreibung der sterischen Wechselwirkungen

Auch Buscall³¹⁷, Bergström³¹⁸ und Kjeldsen^{319,320} berechneten die sterischen Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen. Sie benutzen einen im Vergleich zu Gl.3.46 modifizierten Ansatz, der sich jedoch lediglich durch Substitution einiger Terme unterscheidet. Durch die Benutzung der folgenden Terme kann Gl.3.46 schließlich wie in Gl.12.79 geschrieben werden.

$$\bar{\Phi}_2 = \frac{\Gamma}{\delta \rho_2} \quad \text{Mittlerer Volumenanteil des adsorbier-} \\ \text{ten Polymers in der Polymerschicht [-]}$$

$$V_{N1} = \frac{V_{m1}}{N_A} \quad \text{partielles molekulares Volumen des} \\ \text{Dispersionsmediums [m}^3\text{]}$$

$$D = h + 2a_k \quad \text{Abstand zwischen zwei Partikelmittel-} \\ \text{punkten [m]}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{st}(a_k, a_k) &= \pi a_k \cdot \frac{N_A k_B T}{V_{m1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(\frac{\Gamma}{\rho_2 \delta} \right)^2 \cdot (2\delta - h)^2 \\ &= \pi a_k \cdot \frac{N_A k_B T}{V_{m1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) (\bar{\Phi}_2)^2 \cdot f(\delta)^2 \\ &= \pi a_k \frac{k_B T}{V_{N1}} \bar{\Phi}_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) (2\delta + 2a_k - D)^2 \end{aligned}$$

12.79

Die Wechselwirkung zwischen zwei ungleichen Kugeln kann nach Napper³²¹ wie folgt bestimmt werden, Gl.12.80:

$$\Delta G_{st}(a_k, a_l) = \frac{2a_k a_l}{a_k + a_l} \Delta G_s(a_k, a_k) \quad 12.80$$

³¹⁰ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001) Fig.2

³¹¹ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001) Fig.3

³¹² Plank: Anionic charge density. *Cem Con Res* (2009) Fig.4 & S.5

³¹³ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001) Fig.8

³¹⁴ Yamada: Controlling the adsorption. *Cem Con Res* (2001)

³¹⁵ Borget: Microstructural characterization. *Col Sur* (2005) S.176

³¹⁶ Houst: Design and function of SP. *Cem Con Res* (2008) S.1203

³¹⁷ Buscall: Rheology of Colloidal Particles (1990), S. 117

³¹⁸ Bergström: Consolidation Behavior (1992) S. 3308

³¹⁹ Kjeldsen: Centrifugal consolidation of MgO (2004) S. 33

³²⁰ Kjeldsen: Modeling inter-particle forces (2005) S. 106

³²¹ Napper: Polymeric stabilization (1983) S. 257

Zusammen mit Gl.3.46 erhält man Gl.12.81:

$$\begin{aligned} \Delta G_{st}(a_k, a_l) &= \pi \frac{2a_k a_l}{a_k + a_l} \frac{N_A k_B T}{V_{m1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(\frac{\Gamma_2}{\rho_2 \delta} \right)^2 \cdot (2\delta - h)^2 \\ &= \pi \bar{a} \frac{N_A k_B T}{V_{m1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(\frac{\Gamma_2}{\rho_2 \delta} \right)^2 \cdot (2\delta - h)^2 \end{aligned} \quad 12.81$$

A.6 Experimenteller Nachweis kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen

Die ersten experimentellen Bestimmungen von Oberflächen-Wechselwirkungen erfolgten an makroskopischen Oberflächen, vgl. z.B. Derjaguin Apparat³²² oder Surface Force Apparatus³²³ (SFA). Bei der Messung wird die zwischen den Oberflächen wirkende Kraft in Abhängigkeit des Abstandes bestimmt. Die resultierende Kraft-Abstandskurve stellt die Summe aus abstoßenden elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen und der anziehenden van der Waals Wechselwirkungen dar, wobei sich letztere weitgehend unabhängig von der Salzkonzentration und dem *pH*-Wert darstellen^{324,325,326}.

Neuere Messmethoden wie die Rasterkraftmikroskopie³²⁷ (engl.: Scanning / Atomic Force Microscopy, SFM/AFM) ermöglichen die experimentelle Bestimmung der Oberflächenkräfte auch im mikroskopischen Maßstab³²⁸. Bei der Rasterkraftmikroskopie weist die Messsonde einen Krümmungsradius im Bereich weniger Nano- bis Mikrometer auf und kann flexibel in Geometrie und Material angepasst werden, Bild 180. Dadurch eignet sich diese Methode im besonderen Maße für die direkte Bestimmung der Wechselwirkungen kolloidaler Partikel, wie sie bspw. in zementbasierten Suspensionen vorliegen.

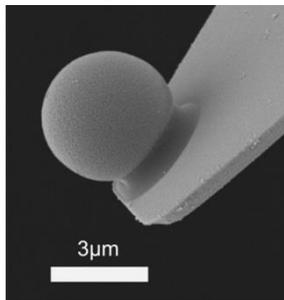


Bild 180: AFM-Cantilever mit kugelförmiger Messsonde³²⁹

Für inerte Systeme konnte die allgemeine Gültigkeit der theoretischen Berechnungsansätze zur Bestimmung der Oberflächen-Wechselwirkungen wiederholt nachgewiesen werden^{330,331,332,333,334}. So zeigen z.B. Untersuchungen von Li³³⁵ an Polystyrolkugeln in *KCl*-Lösungen, dass die mittels Rasterkraftmikroskopie experimentell bestimmten Wechselwirkungen in guter Übereinstimmung mithilfe der *linearisierten P-B-Gleichung* in Verbindung mit der *Derjaguin Approximation* berechnet werden können³³⁶.

Die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen an poliertem Zementklinker konnten erstmals durch Uchikawa^{337,338} experimentell mittels Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen werden. Dabei konnte er einen logarithmischen Abfall der abstoßenden Kraft mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche nachweisen, was qualitativ dem Verlauf der zuvor hergeleiteten Berechnungsansätze entspricht. Auch quantitativ lag die Höhe der Abstoßung infolge elektrostatischer Doppelschicht-Wechselwirkungen im theoretisch erwarteten Bereich³³⁹. Uchikawa benutzte dazu ebenfalls eine *linearisierte P-B-Gleichung* in Verbindung mit der *Derjaguin Approximation* und der *Grahame-Gleichung*³⁴⁰ entsprechend Gl.12.82. Im Bereich $\psi_S < |\pm 25| \text{mV}$ ($\sinh^2(x) \approx \tanh^2(x)$) stimmt dieser Ansatz mit dem zuvor aus der *nichtlinearen P-B-Gleichung* hergeleiteten Berechnungsansatz (*Non-linear Superposition*) entsprechend Gl.12.51 überein.

$$F_{es} = 16\pi\kappa_B T N_A c_0 a \sinh^2 \left(\frac{ze_0 \psi_Z}{2\kappa_B T} \right) \frac{e^{-\kappa h}}{\kappa} \quad 12.82$$

$\psi_S < |\pm 25| \text{mV}$

Uchikawa^{341,342} gelang ebenfalls die experimentelle Bestimmung der sterischen Wechselwirkungen an poliertem Zementklinker mit verschiedenen Fließmitteln mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM). Beim Vergleich der Wechselwirkungen im reinen Wasser (ausschließlich elektrostatische Doppelschicht-Wechselwirkungen) mit den Wechselwirkungen von Oberflächen mit adsorbiertem Fließmittel (zusätzlich sterische Abstoßung) bestätigt sich, dass die sterischen Wechselwirkungen in zementba-

³²² Derjaguin: Measurement of molecular forces. *Nature* (1978)

³²³ Israelachvili: Measurement of Forces. *Chem Soc Far Trans 1* (1978)

³²⁴ Israelachvili: Surface Forces (2000) S.246

³²⁵ Israelachvili: Measurement of Forces. *Chem Soc Far Trans 1* (1978)

³²⁶ Im Experiment können die van der Waals Wechselwirkungen daher bei verschiedenen Randbedingungen näherungsweise als fix angesehen werden.

³²⁷ z.B. Li: Direct Measurements of Interaction Forces. *Langmuir* (1993)

³²⁸ Ducker: Measurement of colloidal forces using AFM. *Nature* (1991)

³²⁹ www.mpip-mainz.mpg.de/documents/akbu/pages/particles.htm

³³⁰ vgl. Derjaguin: Measurement of molecular forces. *Nature* (1978)

³³¹ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.246

³³² vgl. Israelachvili: Measurement of Forces. *Chem Soc Far Trans* (1978)

³³³ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.250ff.

³³⁴ vgl. Göttinger: Dispersive forces *Pow Tech* (2003)

³³⁵ Li: Direct Measurements of Interaction Forces. *Langmuir* (1993)

³³⁶ In Wasser und auf Glimmer-Oberflächen konnten bei den diesen Untersuchungen keine Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen erzielt werden.

³³⁷ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)

³³⁸ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997)

³³⁹ Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997) S.7

³⁴⁰ vgl. Israelachvili: Surface Forces (2000) S.238 & 234

³⁴¹ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997)

³⁴² Uchikawa: Effect of repulsive forces on dispersion (1997)

sierten Suspensionen die elektrostatischen Doppelschicht-Wechselwirkungen im Betrag deutlich übersteigen. Die sterischen Wechselwirkungen stellen damit in zementbasierten Suspensionen die maßgebende kolloidale Wechselwirkung dar³⁴³. Dies bestätigen auch Untersuchungen von Flatt³⁴⁴.

Für weiterführende Informationen zur experimentellen Bestimmung kolloidaler Oberflächen-Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen bzw. entsprechenden Modellsystemen mit polycarboxylatbasierten Fließmitteln seien die Arbeiten von Perche³⁴⁵, Kauppi³⁴⁶, Laaraz³⁴⁷, Yang³⁴⁸, Flatt³⁴⁹ und Ferrari^{350,351} empfohlen.

A.7 Kontakt-Wechselwirkungen

A.7.1 Die Packungsdichte kugelförmiger Partikel bei kubisch-flächenzentrierter Packung

Bei kubisch-flächenzentrierter Packung kugelförmiger Partikel ergibt sich die geometrische Form eines Kuboktaeders. Für die Berechnung der Packungsdichte gestaltet es sich jedoch einfacher, Kugeln des Durchmessers d in x rautenförmigen Schichten der Seitenlänge $a = xd$ bei kubisch-flächenzentrierter Packung anzuordnen. Diese Form entspricht nun einem Rhomboeder, vgl. Bild 181.

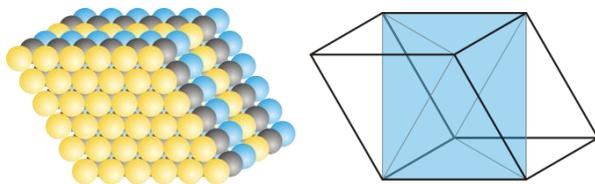


Bild 181: Rhomboedrische Partikelanordnung

Das Volumen eines Rhomboeders lässt sich aus dem Volumen eines Oktaeders sowie zweier Tetraeder bestimmen, Bild 181 rechts und Gl.12.83.

$$V_{ges} = 2 \cdot \frac{\sqrt{2}}{12} a^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} a^3 = \frac{\sqrt{2}}{2} a^3 \quad 12.83$$

Setzt man nun das Volumen der kugelförmigen Partikel $V_P = x \cdot \pi d^3 / 6$ ins Verhältnis zum Volumen des Rhomboeders V_{ges} ergibt sich bei Partikeln eines Durchmessers rechnerisch eine maximale Packungsdichte $\Phi_{OCP} = \Phi_m$ von $\pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,74$ ³⁵².

A.7.2 Das Lineare Packungsdichtemodell nach de Larrard

Nach de Larrard bestimmt sich die *Geordnet Dichte Packung* $\Phi_{OCP} = \gamma$ (virtuelle Packungsdichte) eines polydispersen Partikelgemisches entsprechend Gl.12.84³⁵³.

$$\Phi_{OCP} = \gamma = \left[\min \gamma_i \right]_{i=1}^n$$

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

12.84

Darin bezeichnen β_i bzw. β_j die Packungsdichte und y_j den Anteil einer einzelnen Korngruppe i bzw. j . Eine Korngruppe definiert einen eng begrenzten Bereich der Korngrößenverteilung, wobei das größte Partikel höchstens den doppelten Durchmesser des kleinsten Partikels aufweist $d_{i,max} \leq 2d_{i,min}$ ³⁵⁴. Der Anteil y_j der jeweiligen Korngruppe j im Partikelgemisch bezieht sich auf das Gesamt-Feststoffvolumen $y_j = V_{P,j} / (\Sigma V_P) = \Phi_j / (\Sigma \Phi)$ und kann direkt aus der volumetrischen Partikelgrößenverteilung abgeleitet werden. Die Parameter a_{ij} und b_{ij} berücksichtigen die geometrischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (*Loosening Effect* bzw. *Wall Effect*).

Zur Bestimmung der virtuellen Packungsdichte γ eines Partikelgemisches entsprechend Gl.12.84 wird zunächst unter der Annahme, dass die aktuelle Korngruppe i die *dominante* Korngruppe darstellt, eine theoretische Packungsdichte γ_i bestimmt.

Den Ausgangspunkt - im Zähler des Berechnungsansatzes - stellt jeweils die Packungsdichte der jeweiligen als *dominant* angenommenen Korngruppe β_i in Abwesenheit aller anderen Korngruppen dar. Der zweite Term im Nenner beschreibt die hohlraumvermindernde Wirkung der größeren Partikel ($d_j > d_i$), während der dritte Term im Nenner die hohlraumvermindernde Wirkung der kleineren Partikel ($d_j < d_i$) quantifiziert. Die Ausprägung der hohlraumvermindernden und damit packungsdichteerhöhenden Wirkung hängt von der Interaktion der Kornklassen i und j ab. Im Modell wird die Interaktion der Kornklassen durch den *Wall-Effect-Koeffizienten* b_{ij} und den *Loosening-Effect-Koeffizienten* a_{ij} erfasst. Diese können nach de Larrard³⁵⁵ durch empirisch gefundene Funktionen entsprechend Gl.12.85 beschrieben werden³⁵⁶. Bei $d_1 \gg d_2$ (keine Interaktion) werden a_{ij} und b_{ij} zu 0, während bei $d_1 = d_2$ (totale Interaktion) a_{12} und b_{21} den Wert 1 annehmen.

³⁴³ Uchikawa: The role of steric force. *Cem Con Res* (1997) S.47f.

³⁴⁴ Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009)

³⁴⁵ Perche: Adsorption de polycarboxylates (2004) S.168ff.

³⁴⁶ Kauppi: Effect of superplasticizer adsorption *Cem Con Res* (2005)

³⁴⁷ Laaraz: Dispersing Multi-Component Powders. *J Am Cer Soc* (2006)

³⁴⁸ Yang: Interparticle Potential and Sedimentation Behavior (1997) S.2

³⁴⁹ Flatt: Conformation of Adsorbed Polymers. *Langmuir* (2009)

³⁵⁰ Ferrari: Interaction cement superplasticizer *Cem Con Res* (2010)

³⁵¹ Ferrari: Influence of Superplasticizers *Cem Con Res* (2011)

³⁵² Dieser Wert stellt eine geometrische Eigenschaft ohne Berücksichtigung interpartikulärer Wechselwirkungen bei optimaler Anordnung der Partikel dar.

³⁵³ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) Gl.1.33

³⁵⁴ Schwanda: Hohlraumgehalt von Korngemischen *Beton* (1959) S.12

³⁵⁵ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) Gl.1.54

³⁵⁶ vgl.auch Schwanda: Hohlraumgehalt von Korngemischen *Beton* (1959)

$$a_{ij} = \sqrt{1 - (1 - d_j / d_i)^{1,02}} \quad 12.85$$

$$b_{ij} = 1 - (1 - d_i / d_j)^{1,50}$$

Die Berechnung der Packungsdichte muss n -mal entsprechend der Anzahl der Kornklassen durchgeführt werden. Die maßgebende virtuelle Packungsdichte γ bestimmt sich aus dem Minimum aller Packungsdichten $\min \gamma_i$.

Der Zeiger i bei minimaler Packungsdichte $\min \gamma_i$ bestimmt gleichzeitig die *dominierende* Korngruppe des Partikelgemisches. Alle anderen Ergebnisse sind ungültig, da die Bedingung der physischen Undurchdringlichkeit der Partikel verletzt ist.

A.7.3 Das Compressible Packing Modell (CPM) nach de Larrard

Im *Compressible Packing Modell (CPM)* erweitert de Larrard³⁵⁷ das zuvor diskutierte lineare Packungsdichtemodell um den Einfluss der Herstellung der Partikelpackung bzw. der Verdichtung. Durch Einführung des Verdichtungsindex K ist es möglich, die effektiv realisierbare Packungsdichte Φ_{eff} in Abhängigkeit der verwendeten Packungsmethode zu berechnen, Gl.12.86.

$$K = \sum_{i=1}^n K_i = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{1 / \Phi_{eff} - 1 / \gamma_i} \quad 12.86$$

Sedran³⁵⁸ zeigt, dass das *CPM* auch für sehr feine Partikelgemische wie Zement und Zusatzstoffe anwendbar ist, wo die Verdichtung wesentlich durch die *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* beeinflusst wird.

A.8 YODEL – Einfluss der Partikelgrößenverteilung

Der Einfluss der Partikelgrößenverteilung wird im Fließgrenzenmodell YODEL (Yield stress mODEL) nach Flatt^{359,360,361} entsprechend Gl.12.87 beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Geometriemodell Umhüllte Kugeln verwendet³⁶².

Für Zement und gemahlene Zusatzstoffe, deren Partikelgrößenverteilung in der Regel einer logarithmischen Normalverteilung folgt, kann der Einfluss der Partikelgrößenverteilung vereinfacht mithilfe der Standardabweichung σ entsprechend Bild 182 abgeschätzt werden³⁶³. Die Standardabweichung der auf die Oberfläche bezogenen Partikelgrößenverteilung

gen $f(Q_s)$ der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bindemittelgemische lag zwischen 0,34 und 0,78.

$$f(Q_r)^* = f(Q_r) \frac{a_{r50}}{a^*} \quad 12.87$$

$$f(Q_r) = \frac{1}{2u_{k,k}} \sum_{k=1}^m \Phi_k \sum_{l=1}^m S_{a,l} \frac{A_s}{A_c} \frac{\Delta v_{k,l}}{(a_k / a_{r50})^3} g_{k,l}$$

$$S_{a,l} = \frac{\Phi_l / (a_l / a_{r50})}{\sum_{i=1}^m \Phi_i / (a_i / a_{r50})}$$

$$\frac{A_s}{A_c} = \frac{2(a_l / a_{r50} + a_k / a_{r50})}{a_k / a_{r50} + a_l / a_{r50} - \sqrt{a_k / a_{r50} (a_k / a_{r50} + 2(a_l / a_{r50}))}}$$

$$g_{k,l} = 2 \frac{(a^* / a_{r50})}{((a_k / a_{r50})^2 + (a_l / a_{r50})^2)}$$

- a_k, a_l Partikelradius der Klasse k bzw. l [m]
- a_{r50} Mittlerer Partikelradius [m],
 $r = n \dots$ Anzahl, $s \dots$ Oberfläche, $v \dots$ Volumen
- a^* Radius der Kontaktpunkte
- $f(Q_r)$ Funktion der Partikelgrößenverteilung [-]
- $u_{k,k}$ Volumen des unwirksamen Wassers bei monodisperser Partikelgrößenverteilung (Geometriemodell: umhüllte Kugeln) $16\pi/(2-\sqrt{3})$
- $\Delta v_{k,l}$ Normiertes Volumeninkrement eines Partikel-paares (Geometriemodell: umhüllte Kugeln) $4\pi(a_k/a_{r50})(a_l/a_{r50})((a_k/a_{r50}) + (a_l/a_{r50}))$
- $S_{a,l}$ Anteilige Oberfläche der Partikel der Größe a_l
- Φ_k, Φ_l Feststoffanteil der Partikel der Größe a_k bzw. a_l [-]

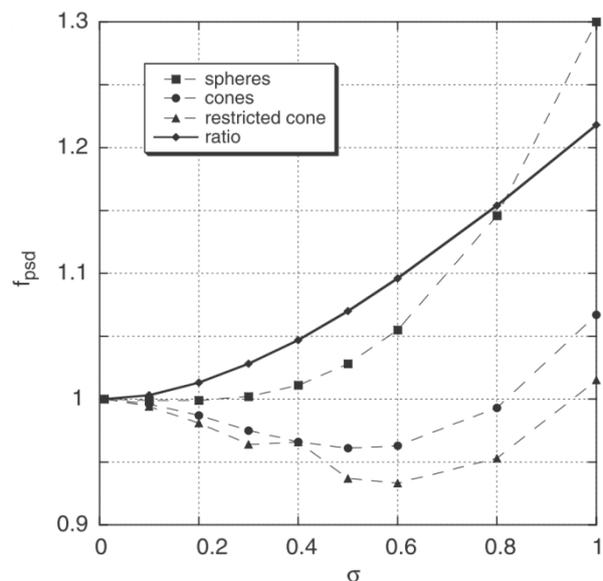


Bild 182: Entwicklung der Funktion $f(Q_r) = f_{psd}$ zur Beschreibung des Einflusses der Partikelgrößenverteilung nach Flatt³⁶⁴

³⁵⁷ De Larrard: Concrete Mixture Proportioning (1999) S.12ff.

³⁵⁸ Sedran: Rheologie des betons (1999)

³⁵⁹ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006)

³⁶⁰ Flatt: Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions (2007)

³⁶¹ Flatt: Prediction of concrete rheology. *Mat Struc* (2004)

³⁶² Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) S.1251/1252

³⁶³ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Anhang A

³⁶⁴ Flatt: A Yield Stress Model for Suspensions (2006) Fig.A1(b)

A.9 Coagulation Rate Theory nach Hattori und Izumi

Mit der *Coagulation Rate Theory* entwickelten Hattori und Izumi³⁶⁵ ein Modell, welches die **Viskosität** thixotroper zementbasierter Suspensionen in Abhängigkeit der Zeit t und der Scherrate $\dot{\gamma}$ unter Berücksichtigung *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* beschreibt.

Hattori und Izumi berücksichtigen drei verschiedene Reibungsanteile: (1) flüssig-flüssig, (2) flüssig-fest, (3) fest-fest, und beschreiben die Viskosität durch die Anzahl der Reibungspunkte $J^{2/3}$ zwischen den Molekülen und/oder Partikeln je Scherebene entsprechend Gl.12.88³⁶⁶.

$$\eta = B_1 \cdot J_1^{2/3} + B_2 \cdot J_2^{2/3} + B_3 \cdot J_3^{2/3} \quad 12.88$$

Darin stellen J_1, J_2, J_3 die Anzahl der jeweiligen molekularen bzw. interpartikulären Reibungspunkte in einem Einheitsvolumen [m^{-3}] und B_1, B_2, B_3 empirische Reibungskoeffizienten [Ns] dar. Bei hochkonzentrierten Suspensionen ist im Wesentlichen der dritte Summand zur Beschreibung der Partikel-Partikel-Reibung von Interesse³⁶⁷. Somit vereinfacht sich Gl.12.88 zu:

$$\eta \approx B_3 \cdot J_3^{2/3} = B_3 \cdot n_3^{2/3} \cdot \lambda^{2/3} \quad 12.89$$

Die Anzahl der interpartikulären Reibungspunkte J_3 bestimmt sich aus der Anzahl der koagulierten (d.h. agglomerierten) Partikel, welche mit Hilfe des Koagulationsgrads λ und der Gesamtanzahl der Partikel im Einheitsvolumen n_3 quantifiziert werden können.

Der Koagulationsgrad λ gibt das Verhältnis der Anzahl der Partikel-Partikel-Kontakte J_3 zur Gesamtanzahl der Einzelpartikel n_3 an und dient somit zur Beschreibung des Partikelnetzwerks der Suspension. Er bestimmt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Koagulation, ausgedrückt durch eine Koagulationsrate H [s^{-1}], und der Dispergierung in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ entsprechend Gl.12.90, vgl. Bild 183. Bei $\lambda = 1$ ist der Zementleim vollständig agglomeriert.

$$\lambda = \frac{\lambda_0(\dot{\gamma} H t^2 + 1) + H t}{(H t + 1)(\dot{\gamma} t + 1)} \quad 12.90$$

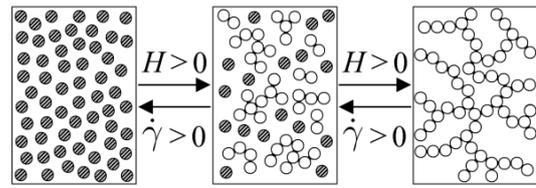


Bild 183: Einfluss von Koagulationsrate H und Scherrate $\dot{\gamma}$ auf das Partikelnetzwerk, aus Wallevik³⁶⁸

Die Koagulationsrate H wird in der *Coagulation Rate Theory* von Hattori und Izumi auf Basis *kolloidalen Oberflächen-Wechselwirkungen* mit Hilfe der *Perikinetischen Koagulationsrate* nach Verwey und Overbeek entsprechend Gl.12.91 erfasst^{369,370}.

$$H = \frac{2 K \kappa a n_3}{e^{G_{c,max}/(k_b T)}} \quad 12.91$$

Darin sind K der Koagulationsparameter nach Smoluchowski ($K = 4kT/(3\eta_{\text{Wasser}})$), κ die inverse Debye-Hückel-Länge, a der Partikelradius, $G_{c,max}$ die maximale interpartikuläre Abstoßungsenergie, k_b die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Eine detaillierte Herleitung der Gleichung kann Anhang A.10 entnommen werden.

Kritisch muss jedoch angemerkt werden, dass die maximale interpartikuläre Abstoßungsenergie $G_{c,max}$ bei der Kalibrierung des Modells lediglich als Fitfaktor benutzt wurde (d.h. $G_{c,max}$ wurde aus den experimentell bestimmten Viskositäten ohne Berücksichtigung des Zetapotentials und des Partikelradius berechnet)³⁷¹. Damit bleibt letztendlich unklar, inwiefern die perikinetische Koagulationsrate zur Beschreibung des Strukturaufbaus in zementbasierten Suspensionen geeignet ist. Berücksichtigt man zusätzlich die Ausführungen in Abschnitt 3.5.3, so bildet sich im Falle zementbasierter Suspensionen ohne verflüssigende Zusatzmittel aufgrund des geringen Sternpotentials und der hohen Ionenkonzentration kein signifikantes Energiemaximum $G_{c,max}$ aus, vgl. Bild 56 (S.63). Bei Suspensionen mit verflüssigenden Zusatzmitteln hingegen bildet sich ein sehr hohes Energiemaximum $G_{c,max}$ aus, so dass eine Koagulation in diesem Falle im sekundären Energieminimum stattfindet³⁷², vgl. Bild 57 (S.63). Das bedeutet im Umkehrschluss, dass der Koagulation der Partikel sowohl in zementbasierten Suspensionen ohne als auch mit verflüssigendem Zusatzmittel keine Energiebarriere im Wege steht. Berücksichtigt man diese Randbedingungen in Gl.12.91, so wird der Nenner des Ausdrucks zu $e^0 = 1$, was eine vergleichbare Koagulationsrate in beiden Fällen bedeuten würde. Der

³⁶⁸ Wallevik: Thixotropic behavior (2004) Fig.3

³⁶⁹ Hattori: Coagulation Rate Theory *J Dis Sci Tech* (1982) S.135f.

³⁷⁰ Wallevik: Rheology of Fresh Concrete (2009), S.4-9ff.

³⁷¹ Hattori: Coagulation Rate Theory *J Dis Sci Tech* (1982) S.138

³⁷² vgl. auch Cheng: Thixotropy (1987) S.165

³⁶⁵ Hattori: Coagulation Rate Theory *J Dis Sci Tech* (1982)

³⁶⁶ Hattori: Coagulation Rate Theory *J Dis Sci Tech* (1982) S.183

³⁶⁷ Wallevik: Thixotropic behavior (2004) S.24

Unterschied im Strukturaufbau bei gleicher Koagulationsrate kann sich somit nur aus der Stärke der sich bildenden Partikelverbindung begründen, welche durch die maximale Anziehung $\max G_a$ beschrieben werden kann. In der *Coagulation Rate Theory* wird diese jedoch nicht berücksichtigt. Vielmehr werden alle Verbindungen als gleich stark angenommen³⁷³, was einen Schwachpunkt des Modells darstellt.

Darüber hinaus zeigt Wallevik³⁷⁴, dass die fehlende explizite Berücksichtigung einer Fließgrenze zu einer systematischen Unterschätzung der Scherrate führt.

A.10 Einbindung der Perikinetischen Koagulationsrate nach Verwey und Overbeek in das Viskositätsmodell nach Hattori und Izumi

Nach Verwey und Overbeek bestimmt sich die zeitliche Abnahme der Anzahl der „Partikeleinheiten“ n_3 in einer Suspension, d.h. die Summe aus dispergierten Einzelpartikeln und Partikelagglomeraten zu^{375,376}:

$$-\frac{dn_{t3}}{dt} = \frac{2K\kappa a}{e^{G_{c,max}/(k_b T)}} \quad 12.92$$

Darin sind K der Koagulationsparameter nach Smoluchowski ($K = 4kT/(3\eta_{\text{Wasser}})$), κ die inverse Debye-Hückel-Länge, a der Partikelradius, $G_{c,max}$ die maximale interpartikuläre Abstoßungsenergie, k_b die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Durch Integration der Gl.12.92 erhält man:

$$\frac{1}{n_{t3}} - \frac{1}{n_3} = \frac{2K\kappa a \cdot t}{e^{-G_{c,max}/(k_b T)}} \quad 12.93$$

Wobei n_3 die Gesamtanzahl der Einzelpartikel im komplett dispergierten Zustand der Suspension darstellt. Durch Einführung des Parameters P mit

$$P = 2K\kappa a n_3 \quad 12.94$$

ergibt sich Gl.12.93 zu

$$n_{t3} = \frac{n_3 e^{G_{c,max}/(k_b T)}}{Pt + e^{G_{c,max}/(k_b T)}} \quad 12.95$$

Die Anzahl der Partikel-Partikel-Verbindungen J_3 zum Zeitpunkt t bestimmt sich zu

$$J_3 = n_3 - n_{t3} \quad 12.96$$

Durch Kombination von Gl.12.95 und Gl.12.96 ergibt sich³⁷⁷:

$$J_3 = \frac{n_3 Pt}{Pt + e^{G_{c,max}/(k_b T)}} = n_3 \lambda \quad 12.97$$

Wobei sich λ entsprechend Gl.12.90 bestimmt zu:

$$\lambda = \frac{\lambda_0 (\dot{\gamma} H t^2 + 1) + H t}{(H t + 1)(\dot{\gamma} t + 1)} \quad 12.98$$

Bei $\dot{\gamma} = 0$ und Zusammenführung mit Gl.12.97 ergibt sich:

$$\lambda = \frac{H t}{H t + 1} = \frac{P t}{P t + e^{G_{c,max}/(k_b T)}} \quad 12.99$$

Wodurch sich H schließlich bestimmt zu:

$$H = \frac{2K\kappa a n_3}{e^{G_{c,max}/(k_b T)}} \quad 12.100$$

³⁷³ Hattori: *Coagulation Rate Theory J Dis Sci Tech* (1982) S.150

³⁷⁴ Wallevik: *Thixotropic behavior Cem Con Res* (2009) Fig.1

³⁷⁵ Hattori: *Coagulation Rate Theory J Dis Sci Tech* (1982) S.135f.

³⁷⁶ Wallevik: *Rheology of Fresh Concrete* (2009), S.4-9ff.

³⁷⁷ Hattori: *Coagulation Rate Theory J Dis Sci Tech* (1982) Gl.10

B Experimentelle Methoden

B.1 Zetapotential

Als Zetapotential ψ_Z wird das elektrische Potential an der Abscherschicht eines Partikels in einer Suspension bei Bewegung des Partikels oder des umgebenden Fluids verstanden, vgl. Bild 19 (S.21).

Das Zetapotential ψ_Z ist nicht identisch mit dem Oberflächenpotential ψ_0 eines Partikels. Es lässt jedoch Rückschlüsse auf das Sternpotential ψ_S am Übergang zwischen Sternschicht und diffuser Schicht zu^{1,2}.

Befinden sich geladene Partikel in Suspension, wird deren Oberflächenpotential, d.h. die Fähigkeit Kraft auf andere Ladungen auszuüben, durch Anlagerung von Ionen aus der flüssigen Phase der Suspension kompensiert. Dabei ist zwischen den an der Partikeloberfläche adsorbierten Ionen, der Sternschicht, und den locker gebundenen Ionen in der diffusen Schicht um das Partikel zu unterscheiden. Aus großer Entfernung erscheint das Partikel elektrisch neutral, da alle Partikelladungen durch im Suspensionsmedium gelöste Ionen kompensiert werden. Bewegt sich jedoch das Partikel oder das umgebende Fluid, wird infolge von Reibung ein Teil der diffusen Schicht abgeschert. In der Folge erscheint das Partikel nicht mehr elektrisch neutral. Das elektrische Potential bei Abscherung der diffusen Schicht bezeichnet man als Zetapotential.

Verschiedene Untersuchungen^{3,4,5} konnten zeigen, dass die bei der Zetapotentialmessung erzeugte Scherebene direkt an der äußeren Grenze der Sternschicht liegt. Das Zetapotential ψ_Z repräsentiert somit das Potential an der Grenze zur diffusen Schicht, vgl. Abschnitt 3.2.5.

Zur Bestimmung des Zetapotentials ist eine relative Bewegung zwischen dem geladenen Partikel und dem umgebenden Fluid notwendig. Dies kann z.B. mit Hilfe von Elektroosmose-, Elektrophorese-, Strömungspotential- und Sedimentationspotentialmessungen realisiert werden. Während Elektrophorese und Sedimentationspotential die Bewegung des geladenen Partikels berücksichtigen, wird bei Strömungspotential und Elektroosmose die Strömung des Fluids um eine stationär geladene Oberfläche betrachtet. Bei Sedimentations- und Strömungspotentialmessungen wird die Partikelbewegung bzw. die Strömung des Fluids durch Beschleunigung bzw. einen Druckgradienten erzeugt. Bei Elektrophorese-

und Elektroosmoseexperimenten hingegen wird ein elektrisches Feld angelegt. Bei Elektrophoreseexperimenten wird schließlich die Partikelgeschwindigkeit bestimmt und als Maß für das Zetapotential herangezogen.⁶ Diese Messungen sind jedoch nur bei niedrigen Feststoffgehalten realisierbar ($w/z \gg 1$).

Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen erfolgte die Messung des Zetapotentials daher nach dem elektroakustischen Prinzip (*Quantachrome Dispersion Technology, Electroacoustic Spectrometer, DT 1200*). Im Gegensatz zu den voran genannten Verfahren ist es mit dem elektroakustischen Verfahren möglich, die Messungen bei praxisrelevanten w/z -Werten im Bereich von 0,3 bis 0,8 durchzuführen^{7,8}.

Bei der elektroakustischen Zetapotentialmessung werden die Partikel und die Ionen durch eine Schallwelle hoher Frequenz (≈ 1 MHz) zum Schwingen angeregt. Durch die geringere Masseträgheit reagieren die Ionen dabei schneller und mit größeren Bewegungen auf den Schallimpuls. Dadurch kommt es zur Ausbildung von gleichgerichteten Dipolen, die makroskopisch als elektrisches Feld detektiert werden können. In zementbasierten Suspensionen setzt sich der Vektor des elektrischen Gesamtsignals *TVI* (Total Vibration Current) aufgrund der hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung aus einem Anteil der kolloidalen Teilchen der Suspension *CVI* (Colloidal Vibration Current) und dem ionischen Hintergrund *IVI* (Ion Vibration Current) zusammen⁹. Zur Bestimmung des *CVI* ist es daher nötig den *IVI* separat zu erfassen und (vektoriell) vom *TVI* zu subtrahieren. Zur Bestimmung des Zetapotentials wurde daher neben der Messung an der Suspension separat die Porenlösung vermessen.

Für die Herstellung der Zement/Bindemittelsuspensionen kam entioniertes Wasser zum Einsatz. Die Suspensionen wurden zunächst manuell für 3 min nach Wasserzugabe gemischt. 15 min nach Wasserzugabe wurde die Porenlösung mittels Vakuum aus der Suspension gewonnen und durch einen 0,2 μm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Unmittelbar im Anschluss erfolgte an ca. 15 ml der Porenlösung die Bestimmung des *IVI*. Die Messung des *TVI* erfolgte ebenfalls 15 min nach Wasserzugabe an ca. 500 ml einer separat hergestellten Suspension. Zur Vermeidung der Sedimentation der Zement- und Zusatzstoffpartikel wurde die Suspension während der Messung langsam gerührt (*IKA RW 16*, Stufe 2).

¹ Stern: Theorie elektrolyt. Doppelschicht. *Z Elektrochem* (1924) S.514

² Foxall: Charge Determination. *J Chem Soc Far Trans* (1979) S.1035

³ Lyklema: Water at interfaces. *J Col Int Sci* (1977) S.248f.

⁴ Smith: Oxide-Solution Interface. *J Col Int Sci* (1976)

⁵ Sprycha: Electrokinetics of Coll. Dispersions *Langmuir* (1989) S.484

⁶ vgl. Koetz: Polyelectrolytes and Nanoparticles (2007) S.75ff.

⁷ vgl. Koetz: Polyelectrolytes and Nanoparticles (2007) S.79ff.

⁸ vgl. Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.114f.

⁹ Dukhin: Ultrasound for Characterizing Colloids (2002)

B.2 Ionenkonzentration in der Porenlösung

Zur Bestimmung der Ionenkonzentration und des pH -Werts der Porenlösung wurden 500 ml Bindemittelleim in Anlehnung an DIN EN 196-1 mit einer Mischzeit von 4 min hergestellt. Danach wurde der Bindemittelleim für 8 min in Ruhe belassen und 12 min nach Wasserzugabe für 30 s bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 140 U/min aufgemischt. Anschließend wurde eine Bindemittelleimprobe von ca. 150 ml in eine Filterdruckvorrichtung entsprechend Bild 65 gefüllt. 15 min nach Wasserzugabe wurde die Probe für 60 s bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,5 kN/s bis zu einer Maximallast von 90 kN belastet, um die Porenlösung der Suspension auszupressen. Nach dem Auspressen wurde die Porenlösung durch einen 0,2 μm Spritzenvorsatzfilter filtriert.

Die Bestimmung des pH -Werts erfolgte mittels potentiostatischer Titration. Weiterhin wurden die Konzentration der Anionen mit Hilfe der Ionenchromatographie sowie die Konzentration der Kationen durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) quantifiziert.

B.3 Polymercharakterisierung

B.3.1 Bestimmung der Molmasse und der Konformation von Polycarboxylaten in Lösung

Da es sich bei Fließmittelpolymeren um hochgradig irreguläre und verzweigte Strukturen handelt, kann die charakteristische Größe auf verschiedene Weisen definiert werden. Im Hinblick auf die Lösungskonformation des Polymers sind insbesondere der Gyrationradius r_g sowie der Hydrodynamische Radius r_h von Bedeutung, vgl. Bild 184.

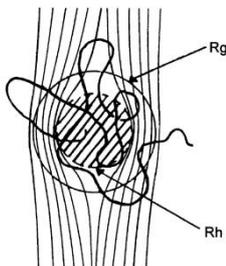


Bild 184: Gyrationradius r_g und Hydrodynamischer Radius r_h nach Burchard¹⁰

Der Gyrationradius r_g , auch RMS¹¹- oder Trägheitsradius beschreibt die räumliche Ausdehnung der Polymerketten. Er ist durch den mittleren quadratischen Abstand der Polymerketten zum Schwerpunkt des Makromoleküls definiert, Gl.12.101, und stellt somit einen geometrischen Kennwert dar. Zur Be-

stimmung des Gyrationradius eignet sich die Statische Lichtstreuung (SLS), Anhang B.3.4. Da sich die Konformation der Polymerketten ständig mit der Zeit ändert, ist der Gyrationradius eines Polymers als Mittel über die Zeit zu verstehen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass der experimentell mittels SLS bestimmte Gyrationradius das z -Mittel der Molmasse repräsentiert¹².

$$r_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_{i,z} - \vec{r}_{s,z}|^2 \quad 12.101$$

Der hydrodynamische Radius r_h beschreibt die Diffusionseigenschaften des Makromoleküls. Er entspricht dem hypothetischen Radius einer starren Kugel, die in einem Lösungsmittel die gleichen Diffusionseigenschaften besitzt wie das durch den hydrodynamischen Radius beschriebene Makromolekül. Die Diffusionseigenschaften des Makromoleküls werden dabei nicht ausschließlich durch das Volumen der Polymermoleküle sondern zusätzlich durch die umgebenden Moleküle des Lösungsmittels bestimmt. Bewegt sich das Polymermolekül durch die Lösung ist es gezwungen seine Solvathülle mitzutransportieren. Der hydrodynamische Radius kann aus dem experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten über die Stokes-Einstein-Gleichung $D = k_B T / (6\pi\eta r_h)$ abgeleitet werden. Die Bestimmung des hydrodynamischen Radius ist mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) möglich, Anhang B.3.3.

Sowohl der hydrodynamische Radius als auch der Gyrationradius liefern Informationen über das Volumen des Polymerknäuels in Abhängigkeit der Güte des Lösungsmittels, des pH -Werts oder der Ionenstärke. Dabei weist der Gyrationradius eine stärkere Abhängigkeit von der Güte des Lösungsmittels auf, als dies beim hydrodynamischen Radius der Fall ist¹³.

Die Molmassen M , die hydrodynamischen Radien r_h sowie die Gyrationradien (bzw. Trägheitsradien) r_g können mittels einer Kombination aus Gelpermeationschromatographie (GPC), dynamischer Lichtstreuung (DLS) und statischer Lichtstreuung (SLS) bestimmt werden. Neben diesen Kenngrößen können durch die Verknüpfung des hydrodynamischen Radius mit dem zentrifugemittleren Gyrationradius Aussagen zur Lösungskonformation eines Fließmittelpolymers getroffen werden, vgl. Abschnitt 3.4.7.

B.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Form der Flüssigkeitschromatographie, mit welcher die Auftrennung eines polydispersen Polymergemisches nach der Molekülgröße durchgeführt wird.

¹⁰ Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) Fig.8

¹¹ Root Mean Square, Quadratwurzel des arithm. Mittels der Quadrate

¹² Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) S.128 & 132

¹³ Murayama: Radius of gyration. *Makrom Chem* (1987) S.834

Die Separierung der einzelnen Molekülgrößen erfolgt in porösen Trennsäulen. Da kleinere Moleküle in alle Poren eindringen können, werden sie länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Mit abnehmender Molekülgröße steigt somit die Durchströmungszeit an. Gleichzeitig wird mit Hilfe eines Brechungsindexdetektors die Polymerkonzentration in Abhängigkeit von der Durchströmungszeit bestimmt. Durch Kombination beider Ergebnisse lässt sich nun eine Größenverteilung berechnen. Da die Größe des Moleküls von der Molmasse abhängig ist, kann somit auch auf die Molmassenverteilung des Polymergemisches geschlossen werden.

Das verwendete GPC-System setzte sich aus einem Separationsmodul (*Waters 2695*) sowie einem Brechungsindexdetektor (*Waters RI 2414*) zusammen. Als Trennsäulen kamen *Waters Ultrahydrogelsäulen 500, 250 und 120* mit einem Einsatzbereich von $M_w = 100$ bis $1.000.000$ g/mol für Polyethylenglykole zur Anwendung.

Die Polymerlösung wurde mit einer Konzentration von 30 mg/ml in einem Messkolben eingewogen und anschließend mit 0,1 mol/l Natriumnitratlösung bei pH 12 (0,01 mol/l NaOH) auf 50 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Die Natriumnitratlösung diente zugleich als Laufmittel für das GPC-System. Aus der Gesamtprobe wurden 0,2 ml entnommen und durch einen Spritzenvorsatzfilter (*Pall Acrodisc Supor-Membrane*) in ein Analysegefäß überführt. Vom Autosampler der Anlage wurden jeweils 2 Proben von ca. 100 µl in das GPC-System eingebracht und analysiert.

Bei dem untersuchten Fließmittel wurden die zahlenmittlere Molmasse M_n , die gewichtsmittlere Molmasse M_w sowie die zentrifugenmittlere Molmasse M_z bestimmt.

B.3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für Experimente zur Dynamischen Lichtstreuung kam ein *WyattQELS™-Modul* zum Einsatz, welches in das GPC-System eingebunden war.

Bei der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird die Dynamik von Licht streuenden Proben unter einem definierten Streuwinkel oder winkelabhängig untersucht und ein Diffusionskoeffizient bestimmt. Sie kann zur Analytik polymerer und kolloidaler Systeme eingesetzt werden. Aus den Ergebnissen der DLS können sowohl Partikelgrößen als auch Partikelgrößenverteilungen ermittelt werden. Die dynamische Lichtstreuung ist auch unter den Bezeichnungen Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS) bekannt.

Trifft Licht als elektromagnetische Welle auf ein Molekül, beginnen die Elektronen der Atomhülle mit der Frequenz der Welle zu schwingen. Daraus resultiert eine Ladungsverschiebung - es werden Dipole

induziert. Die Dipole emittieren mit der Frequenz des eingestrahlten Lichts Strahlung in alle Raumrichtungen (Rayleigh-Streuung). Beobachtet man nun das unter einem bestimmten Winkel gestreute Licht durch zwei Lochblenden, sieht man ein aperiodisches Fleckenmuster, das so genannte Specklepattern, Bild 185.

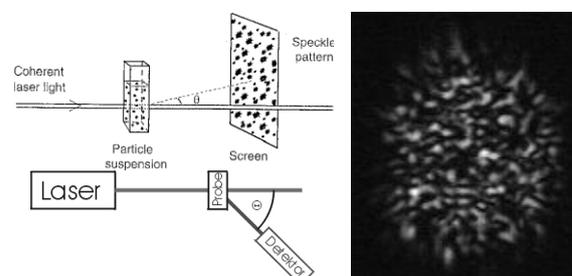


Bild 185: Dynamische Lichtstreuung, Schematischer Aufbau^{14,15} (links), Specklepattern (rechts)¹⁵

In diesem Muster entspricht jeder Fleck (Speckle) einer Kohärenzfläche (der Fläche auf der die auftretenden, von unterschiedlichen Streuzentren ausgehenden Streuwellen noch eine feste Phasenbeziehung zueinander aufweisen)¹⁶. Die Streuzentren (Partikel/Polymere) in der Probe bewegen sich infolge der Brown'schen Molekularbewegung, wodurch sich der Abstand der Streuzentren zueinander ändert. Die Folge ist die zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität eines Speckles, Bild 186. Diese Fluktuationen werden zur Intensitätsautokorrelationsfunktion korreliert. Durch Analyse der Fluktuationen über die Zeit können in verdünnten Proben Informationen über die Geschwindigkeit der Polymere in der Lösung gewonnen werden. Die Abfallrate der Intensitätsautokorrelationsfunktion korreliert direkt mit dem Diffusionskoeffizienten. Bei bekannter Viskosität des Lösungsmittels lassen sich daraus wiederum über die Stokes-Einstein-Gleichung $D = k_B T / (6\pi\eta r_h)$ der hydrodynamische Radius r_h der gemessenen Polymere und entsprechende Verteilungen bestimmen. Der Translationsdiffusionskoeffizient D repräsentiert die z-Mittlere Molmassenverteilung, so dass r_h als z-Mittel des 1. Moments der Größenverteilung zu interpretieren ist¹⁷.

¹⁴ Zemb: Neutron, X-Ray and Light Scattering (1991)

¹⁵ www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Sillescu/html/pies/dls.html

¹⁶ www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Sillescu/html/pies/dls.html

¹⁷ Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) S.132

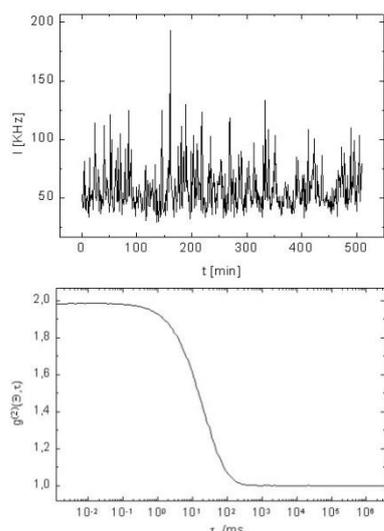


Bild 186: Dynamische Lichtstreuung, Zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität (oben), Intensitätskorrelationsfunktion (unten)¹⁸

B.3.4 Statische Lichtstreuung (SLS)

Für Experimente zur statischen Lichtstreuung kam ein *Wyatt miniDawn* Multi-Winkel-Lichtstreu-Detektor zum Einsatz, der in das GPC System eingebunden war.

Im Unterschied zur dynamischen Lichtstreuung (DLS) beobachtet man in der statischen Lichtstreuung (SLS) über den Messzeitraum gemittelte Streustrahlintensitäten. Durch Analyse der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel können Aussagen über die Größe der Moleküle (Gyrations- bzw. Trägheitsradius) sowie über deren Lösungs-zustand getroffen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der experimentell mittels SLS bestimmte Gyrationsradius das z -Mittel der Molmasse (M_z) repräsentiert^{19,20}. Zudem kann die gewichtsmittlere Molmasse M_w absolut bestimmt werden.

Die Polymere, von denen das einfallende Licht gestreut wird, sind keine Punktstreuer. Innerhalb eines Makromoleküls existieren mehrere Streuzentren, deren Streustrahlung konstruktiv interferiert, Bild

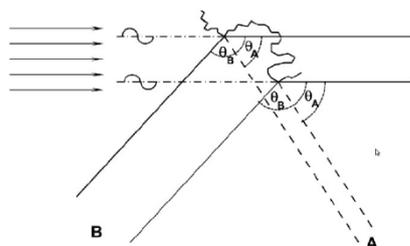


Bild 187: Streuung von linear polarisiertem Licht an einem Polymer mit großer Molmasse²³

¹⁸ www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Sillescu/html/pies/dls.html

¹⁹ Der zentrifugemittlere Gyrationsradius stellt das z -Mittel des 2. Moments der Größenverteilung dar und repräsentiert somit die höhermolekularen Fraktionen der polydispersen Molekülverteilung.

²⁰ Burchard: Solution Properties. *Adv Pol Sci* (1999) S.128 & 132

187. Dies wird durch die unterschiedlichen Positionen der Streuzentren entlang des einfallenden Strahls verursacht. Es kommt zu einer Phasenverschiebung der Streustrahlung. Der Gangunterschied zwischen der Streustrahlung unterschiedlicher Streuzentren ist dabei abhängig vom Beobachtungswinkel. Es erfolgt eine zunehmende Schwächung der Streuintensität mit steigendem Winkel, infolge der intramolekularen Interferenz. Aus dieser Winkelabhängigkeit der Streuintensität kann die Größe der Moleküle ermittelt werden²¹.

Da die Verteilung der Streuzentren im Molekül das Interferenzbild bestimmt, können somit bei hohen Molmassen auch Aussagen über die Gestalt getroffen werden. Eine ausreichend große Interferenz kann bei Partikeln $1/20$ der Wellenlänge λ des Lichtes angenommen werden. Die untere Grenze der mittels statischer Lichtstreuung noch messbaren Trägheitsradien ist somit durch die Wellenlänge des Lasers vorgegeben $2r_g = (\lambda / 20) \cdot (1/n_R)$. In dieser Arbeit wurde für die statische Lichtstreuung ein Rotlichtlaser mit einer Wellenlänge von 690 nm verwendet. Die sich dadurch ergebende Messuntergrenze von r_g beträgt demnach 10-13 nm. Der verwendete Laser ist daher nur zur Charakterisierung höhermolekularer Polymere geeignet²².

Befinden sich mehrere Makromoleküle in Lösung, kommt zu der bereits beschriebenen intramolekularen Interferenz noch die intermolekulare Interferenz hinzu. Es erfolgt eine Überlagerung der Streustrahlung unterschiedlicher Moleküle. Ist die Konzentration gering, kann man diese Interferenz vernachlässigen, bei höheren Konzentrationen muss sie zwingend berücksichtigt werden²⁴.

B.4 Fließmitteladsorption

B.4.1 TOC-Lösungsdifferenzverfahren

Die Fließmitteladsorption wurde mithilfe des TOC-Lösungsdifferenzverfahrens bestimmt. Dazu wurden 500 ml Bindemittelleim in Anlehnung an DIN EN 196-1 mit einer Mischzeit von 4 min hergestellt. Danach wurde der Bindemittelleim für 8 min in Ruhe belassen und 12 min nach Wasserzugabe für 30 s bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 140 U/min aufgemischt. Anschließend wurde eine Bindemittelleimprobe von ca. 150 ml in eine Filterdruckvorrichtung entsprechend Bild 65 (S.70) gefüllt²⁵. 15 min nach Wasserzugabe wurde die Probe für 60 s bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,5 kN/s bis zu einer Maximallast von 90 kN belas-

²¹ www.tu-dresden.de, Professur für Spezielle Physikalische Chemie

²² Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.104,171

²³ www.tu-dresden.de, Professur für Spezielle Physikalische Chemie

²⁴ www.tu-dresden.de, Professur für Spezielle Physikalische Chemie

²⁵ vgl. Barneyback: Expression of Pore Fluids *Cem Con Res* (1981)

tet, um die Porenlösung der Suspension auszupressen. Nach dem Auspressen wurde die Porenlösung durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert.

Auf den Gehalt des in der Porenlösung gelösten (nicht adsorbierten) Fließmittels kann über die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs entsprechend Abschnitt B.4.3 geschlossen werden. Der Anteil des adsorbierten Fließmittels lässt sich schließlich aus der Differenz zwischen dem TOC der zum Bindemittelleim zudosierten Fließmittellösung und dem TOC der Porenlösung berechnen.

B.4.2 Zur Problematik der Interkalation von Fließmittelpolymeren in AFm-Phasen

Beim oben beschriebenen TOC-Lösungsdifferenzverfahren ist zu beachten, dass neben den tatsächlich adsorbierten Polymeranteilen auch in Calcium-Aluminat-Hydrat-Phasen (AFm) interkalierte Polymeranteile im Ergebnis enthalten sein können²⁶. Ein möglicher Einfluss einer vermehrten Interkalation von Fließmittelpolymeren in die AFm-Phasen bei niedrigem Sulfatgehalt bleibt somit unberücksichtigt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Zementen kann jedoch von einem ausreichenden Sulfatangebot ausgegangen werden. Das SO_4^{2-}/C_3A -Molarverhältnis bewegt sich bei allen Zementen zwischen 1,0 und 1,6. Bei Annahme einer weitestgehend vollständigen Lösung des verfügbaren Kaliumsulfats, Anhydrits und Halbhydrats kann somit davon ausgegangen werden, dass keine Interkalation stattfindet²⁷.

B.4.3 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts in der Porenlösung (TOC)

Der Kohlenstoffgehalt einer wässrigen Probe kann durch die Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid in einem katalysierten Hochtemperaturprozess bei 1065°C bestimmt werden. Für die Verbrennung wird synthetische Luft (N₂/O₂-Gemisch ohne CO₂) als Trägergas eingesetzt. Das gebildete Kohlenstoffdioxid wird getrocknet, in einer NDIR (Non-Dispersive-Infrared)-Zelle detektiert und entsprechend der Kalibrierung in den Kohlenstoffgehalt in der Probe umgerechnet. Zuerst wird durch Einleiten von 0,8 %-iger Salzsäure der anorganische Kohlenstoff (TIC) als CO₂ angetrieben und im NDIR-Detektor gemessen. Anschließend wird erneut eine unangesäuerte Probe in den Verbrennungsraum injiziert, um den Gesamtkohlenstoff (TC) aus dem detektierten CO₂ zu erhalten. Aus der Differenz zwischen TC und TIC wird der TOC-Gehalt berechnet.²⁸

²⁶ vgl. z.B. Flatt: Chemical Effects. *Cem Con Res* (2001)

²⁷ Plank: Polycarboxylate intercalation. *Cem Con Res* (2010). Bei hohen Sulfatkonzentrationen (SO_4^{2-}/C_3A -Molarverhältnisse zwischen 0,7 und 2,0) wird kein Polycarboxylatfließmittel in den AFm-Phasen interkaliert.

²⁸ vgl. Hirsch: Wechselwirkung Fließmittel und Zement (2005) S.114

B.5 Gebundenes Wasser infolge der frühen Hydratationsreaktion

Zur Bestimmung des Gehalts an gebundenem Wasser infolge der frühen Hydratationsreaktion Δw_{hyd} wurden 300 ml Bindemittelleim in Anlehnung an DIN EN 196-1 mit einer Mischzeit von 4 min hergestellt. Anschließend wurden 2 Teilproben des Bindemittelleims von ca. 100 g in Bechergläser gefüllt und deren Masse m_s bestimmt. Die Hydratation des Zements wurde 15 min nach Wasserzugabe gestoppt, indem die Proben mit ca. 600 ml Propan-2-ol gespült wurden. Nachdem sich die Feststoffe am Boden abgesetzt hatten, wurde das überschüssige Wasser-Propan-2-ol-Azeotrop abgesaugt. Die Proben wurden anschließend in einem Vakuum-Klimaschrank bei 100 mbar und 40°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die relativ geringe Temperatur wurde gewählt, um eine Entwässerung der bereits gebildeten Hydratphasen und des Ettringits zu vermeiden²⁹.

Aus der Differenz des Gesamtwassergehalts des Bindemittelleims w , der Masse des Bindemittelleims m_s und der Masse der getrockneten Probe $m_{s,t}$ lässt sich schließlich die Menge Δw_{hyd} bzw. der Anteil $A_{w,hyd}$ [M. %] des gebundenen Wassers infolge Hydratation berechnen.

$$\Delta w_{hyd} = w - (m_s - m_{s,t}) \quad [g] \quad 12.102$$

$$A_{w,hyd} = \frac{\Delta w_{hyd}}{w} \cdot 100 \quad [M. \%] \quad 12.103$$

B.6 Wärmefluss infolge Hydratationsreaktion

Der Wärmefluss wurde bei 20°C in einem *TAM Air* Wärmeflusskalorimeter der Firma *TA Instruments* beobachtet. Das Wasser/Feststoff-Verhältnis V_w/V_p der untersuchten Bindemittelleime betrug 1,89 (1,80 cm³ Wasser / 0,95 cm³ Feststoff). Als Referenz wurden leere statische Ampullen verwendet. Die Verwendung von *Admix-Ampullen* ermöglichte die Temperierung des Zugabewassers und das Mischen im Gerät, um die Anfangsreaktion zu erfassen.

²⁹ Taylor: Bound Water in Cement Pastes (1987)

C Ergänzende Ergebnisdarstellung

C.1 Dynamische und statische Fließgrenze der Mörtel A/KS(m), B/KS(m) und B(f)/KS(m)

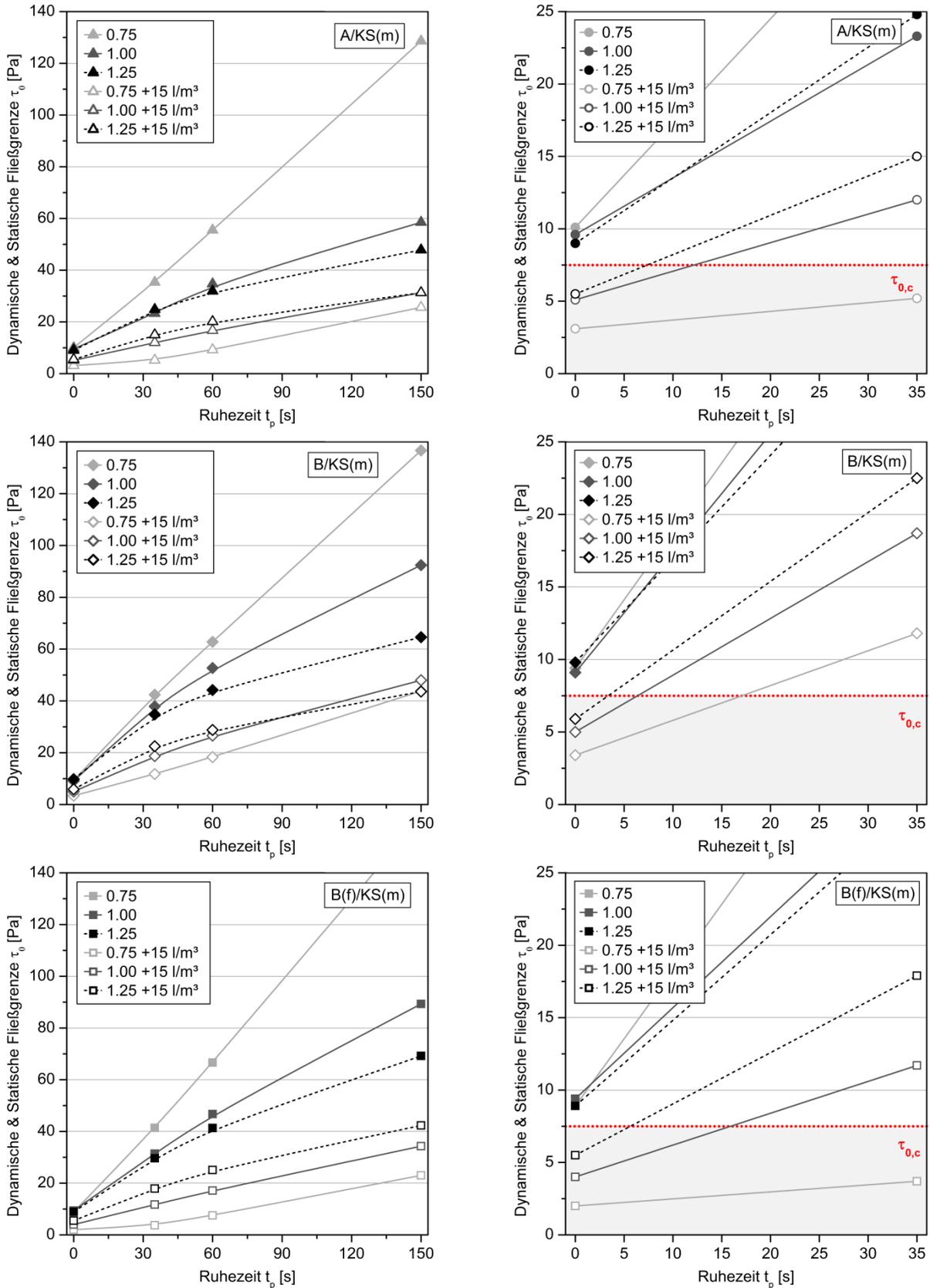


Bild 188: Dynamische und statische Fließgrenze in Abhängigkeit der Zeit nach Strukturbruch $\tau_0(t_p)$ - Einfluss des Wasser/Feststoff-Verhältnisses V_w/V_p , Mörtel A/KS(m), B/KS(m) und B(f)/KS(m) bei $V_w/V_p = 0,75; 1,00$ und $1,25$ (links) und Detaildarstellung bis 35 s zur Bewertung der Sedimentationsbeständigkeit (rechts)

D Konstanten, Einheiten und chemische Formeln

D.1 Physikalische Konstanten

Konstante	Formelzeichen	Betrag	Einheit	Umrechnung
Absolute Temperatur	T	273,15	K	
Avogadrozahl	N_A, L	$6,02552 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹	
Boltzmannkonstante	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23}$	J K ⁻¹	$R = N_A \cdot k_B$
Permittivität Vakuum	ϵ_0	$8,854188 \cdot 10^{-12}$	As V ⁻¹ m ⁻¹	$\epsilon_0 = I^2 t^4 / (m \cdot I^3)$
Elementarladung	e_0	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	C	
Faradaykonstante	F	96485,29	C mol ⁻¹	$1 F = N_A \cdot e_0$
Normvolumen (d. idealen Gases)	V_m	0,022414	m ³ mol ⁻¹	
Loschmidtzahl (Teilchenzahl d. idealen Gases)	N_L, n_0	$2,6867774 \cdot 10^{25}$	m ⁻³	$N_L = N_A / V_m$
Planck'sches Wirkungsquantum	h_P	$6,6261 \cdot 10^{-34}$	Js	

D.2 Einheiten im SI-System

Physikalische Größe	Einheit	Definition
Druck	Pa	kg m ⁻¹ s ⁻²
Kapazität	F	C V ⁻¹ = A ² s ⁴ kg ⁻¹ m ⁻²
Kraft	N	J m ⁻¹ = kg m s ⁻²
Energie	J	N m = kg m ² s ⁻² = W s = CV = VAs
Ladung	C	As
Potential	V	J C ⁻¹ = kg m ² s ⁻³ A ⁻¹
Polarisierbarkeit	α	$\alpha = I^2 \cdot t^4 / m$ [As ² ·m ² /V]
Feldstärke	V m ⁻¹	kg m s ⁻³ A ⁻¹
Viskosität	Pa s	kg m ⁻¹ s ⁻¹

D.3 Chemische Formeln - Polycarboxylate

Bezeichnung	Erläuterung, Chemische Formel, Strukturmerkmal
Carbonsäure	R-COOH, Carboxygruppe(n)
Carboxygruppe	-COOH
Carboxylat	Salz der Carbonsäure, R-COO ⁻
Carboxylatgruppe	-COO ⁻
Acrylsäure	C ₃ H ₄ O ₂ , (CH ₂)=CHCOOH
Methacrylsäure	C ₄ H ₆ O ₂ , (CH ₂)=C(CH ₃)COOH
Methacrylat	Salz der Methacrylsäure, (CH ₂)=C(CH ₃)COO ⁻
Methacrylsäure-Ester	(CH ₂)=C(CH ₃)-COOR
Methylengruppe im Methacrylat	-CH ₂ -
Methylgruppe im Methacrylat	-CH ₃ -
Maleinsäure	C ₄ H ₄ O ₄ , HOOCCH=CHCOOH
Alkohol	R-OH, Hydroxygruppe(n)
Diol	2x -OH, zwei Hydroxygruppen
Hydroxycarbonsäure	R-COOH und -OH, Carboxy- und Hydroxygruppe(n)
Ester	R-CO-OR'
Ether	R-O-R'
Amide	R-CON-R' ²
Polyether	-R ¹ -O-R ² -O-R ³ -
Polyethylenoxid/Polyethylenglykol ¹	H[-O-CH ₂ -CH ₂ -] _P OH, Polyether (P = Anzahl der Monomere)
Polyethylenoxid-/Polyethylenglykolgruppe	[-O-CH ₂ -CH ₂ -] _P (P = Anzahl der Monomere)
Methoxygruppe	-O-CH ₃

¹ Polyethylenoxid ist die gängige Bezeichnung für Polyethylenglykol mit Molekülmassen größer 35.000

D.4 Zementchemische Kurzschreibweise

Chemische Formel	Bezeichnung	Zementchemische Kurzschreibweise
Al_2O_3	Aluminiumoxid	A
CaO	Calciumoxid	C
Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid	F
H_2O	Wasser	H
K_2O	Kaliumoxid, Dikaliumoxid	K
MgO	Magnesiumoxid	M
Na_2O	Natriumoxid, Dinatriumoxid	N
SiO_2	Siliciumdioxid	S
SO_3	Schwefeltrioxid	\bar{S}