

Zerstörungsfreie Ermittlung elastischer Materialparameter von mit Superabsorbent-modifiziertem Zementleim während der Erhärtung

Markus KRÜGER*, Alexander ASSMANN**, Hans-Wolf REINHARDT**

* Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 2b, 70569 Stuttgart, markus.krueger@mpa.uni-stuttgart.de)

** Institut für Werkstoffe im Bauwesen, Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 4, 70569 Stuttgart, alexander.assmann@iwb.uni-stuttgart.de, reinhardt@iwb.uni-stuttgart.de)

Kurzfassung. Bei der Herstellung von Beton werden vielfach Zusatzmittel für die Verbesserung der Frisch- und/oder Festbetoneigenschaften eingesetzt. Relativ neu ist der Einsatz von Superabsorbent (SAP). Durch Ihre Eigenschaft, große Wassermengen aufzunehmen und im Laufe der Zeit wieder abzugeben, wird deren Nutzen für die innere Nachbehandlung von Beton von verschiedenen Seiten her erforscht. Insbesondere ist hierbei von Interesse, wie der Einsatz von Superabsorbent den Hydratationsverlauf im frühen Stadium und damit die Frisch- und Festbetoneigenschaften beeinflusst.

Der vorliegende Artikel beschreibt diesbezüglich den Einsatz von zerstörungsfreien Prüfverfahren zur Charakterisierung des Einflusses der Superabsorbent auf den Hydratationsverlauf insbesondere innerhalb der ersten Stunden der Erhärtung. Auf Basis von experimentell mittels automatisierter Algorithmen bestimmten Schalllaufzeiten für die Kompressions- und Scherwellen werden elastische Materialparameter abgeleitet und mit weiteren experimentell ermittelten Materialparametern korreliert. Hierzu zählen die Bestimmung des Erstarrungsbeginns und -endes mit dem Vicatversuch wie auch vergleichende Untersuchungen zum dynamischen E-Modul bzw. der Festigkeit sowie dem experimentell bestimmten Hydratationsgrad. Abschließend wird eine Bewertung der Ergebnisse vorgenommen und signifikante Unterschiede bei den Versuchsergebnissen und Untersuchungsmethoden werden diskutiert.

Einführung

Die Verwendung von Superabsorbent zur Verbesserung von Betoneigenschaften wird seit geraumer Zeit von verschiedenen Forschern untersucht. Die Potentiale von Superabsorbent im Betonbau sind erkannt und die Forschung auf diesem Gebiet stößt international auf großes Interesse, wie der jüngst erschienene Sachstandsbericht des RILEM Technischen Komitees 225-SAP zeigt [1]. Aktuelle Untersuchungen zielen darauf ab, den Einfluss von Superabsorbent auf die Betoneigenschaften insbesondere in Hinblick auch das Frühschwinden und die Festigkeitsentwicklung im frühen Stadium der Hydratation zu charakterisieren.

Ultraschallverfahren werden zur Charakterisierung von Materialeigenschaften bereits für eine Vielzahl von Materialien mit großem Erfolg eingesetzt. Auch hinsichtlich der Untersuchung des Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens von zementgebundenen



Werkstoffen haben sich Ultraschallverfahren bereits vielfach bewährt. Auf der Grundlage von verschiedenen Ultraschallmesstechniken lassen sich Eigenschaften von Beton- und Mörtelmischungen in vielerlei Hinsicht analysieren. Bei dem von der Universität Stuttgart entwickelten Verfahren werden Ultraschallsignale nach dem Durchgang durch das erstarrende und erhärtende Material aufgezeichnet und analysiert [2]. Die ersten Arbeiten dazu wurden zu Beginn der 1990er-Jahre veröffentlicht. Schließlich wurde das Verfahren patentiert [3]. Die Wellenform selbst sowie die Parameter Laufzeit (Geschwindigkeit), Amplitude (Energie) und Frequenz werden dabei von den Materialeigenschaften (Übergang von der Suspension zum flüssigkeitsgesättigten Feststoff) beeinflusst [4]. Relativ neu ist die Verwendung von Scherwellensensoren bereits für die Untersuchung des Erstarrungsverhaltens bzw. des Ansteifungsverhaltens von zementgebundenen Werkstoffen wie Frischbeton [5], ging man doch vielfach davon aus, dass eine Ausbreitung von Scherwellen in flüssigkeitsähnlichen Medien wie Frischbeton nicht messbar ist bzw. Scherwellen überhaupt nicht übertragen werden. Neuere Untersuchungen, wie die nachfolgend durchgeführten, zeigen jedoch, dass man gleichwohl bereits an Zementleimsuspensionen Scherwellenmessungen zuverlässig durchführen kann.

1. Superabsorber in Beton

1.1 Charakterisierung der SAP

Superabsorbierende Polymere, kurz SAP, sind hochvernetzte langkettige Moleküle meist aus Polyacrylsäure und Polyacrylamid mit ionischen Seitengruppen. Sie sind in der Lage ein Vielfaches ihrer Masse an Wasser oder wässriger Lösung zu binden und unter Druck zu speichern. Die Wasseraufnahme basiert auf osmotischen Ausgleichsvorgängen, wobei mit steigender Alkalität der aufzunehmenden Flüssigkeit das Quellvermögen deutlich abnimmt. In Betonporenlösung quellen die SAP deshalb nur auf etwa das 2 bis 4-fache ihres Volumens. Bekannt sind Superabsorber bislang vor allem aus ihrem Einsatz in Hygieneprodukten (z. B. in Windeln). Die Polymere liegen als Pulver mit üblichen Partikelgrößen im Bereich 50 – 500 µm vor. Geringe Mengen in den Beton eingemischt beeinflussen dessen Wasserhaushalt und damit die Verarbeitbarkeit, das Erstarrungsverhalten und die Erhärtung. Im Bereich Spritzbeton besteht daher eine mögliche Anwendung für SAP als Ersatz für Erstarrungsbeschleuniger [6]. Soll die Verarbeitbarkeit des Frischbetons aufrechterhalten bleiben, wird die Zugabe trockener Partikel meist durch eine entsprechend erhöhte Menge an Zugabewasser ausgeglichen, oder die SAP werden mit Wasser vorgesättigt zugemischt. In modernen Hochleistungsbetonen, die aufgrund niedriger Wasserzementwerte und hoher Anteile an Mikrosilika einer starken inneren Austrocknung unterliegen, können SAP zur inneren Nachbehandlung eingesetzt werden. Durch das Anlegen innerer Wasserquellen lassen sich autogene Schwindverformungen, welche bei Dehnungsbehinderung besonders im jungen Beton zu hohen Zwangsspannungen im Gefüge und damit zu intensiver Rissbildung führen können, effektiv verhindern [7].

Ist das Wasser in den SAP verbraucht, verbleiben luftgefüllte Makroporen zurück, welche die Eigenschaften des Zementsteins beeinflussen. Eine mögliche Schwächung der Betonfestigkeit durch die Poren wird zumindest bei niedrigen w/z-Werten durch eine Erhöhung des Hydratationsgrades weitestgehend ausgeglichen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei ausreichendem Porenvolumen der Frost-Tausalz-Widerstand des Betons deutlich gesteigert werden kann [8]. Ein wesentlicher Vorteil zu herkömmlichen Luftporenbildnern besteht darin, dass Gesamtvolumen, Größe und Verteilung der anfangs wassergesättigten Poren durch die trockenen Polymerpartikel gezielt einstellbar sind.

1.2 Untersuchte Mischungszusammensetzungen

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden Zementleimmischungen (CEM I 42.5 R) mit verschiedenen W/Z-Werten von 0,30, 0,36 und 0,42 hergestellt. Die Bezeichnungen REF beschreiben reine Zementleimmischungen ohne Superabsorber mit entsprechendem W/Z-Wert und dienen als Referenzmischungen zu Vergleichszwecken. Als Superabsorber (SAP A) wurde ein Entwicklungsprodukt der BASF Construction Chemicals GmbH verwendet, dessen Wasseraufnahmefähigkeit 24 g/g beträgt. Die Zugabemenge zum Zementleim wurde auf Basis der Zementmenge berechnet zu 0,25 M.-%. Die Bezeichnung SAP A 0.30+0.06 beschreibt hierbei eine Mischungszusammensetzung mit einem Gesamt-W/Z-Wert von 0,36, wobei der Anteil von 0,06 theoretisch vom Superabsorber maximal absorbiert werden kann. Insgesamt wurden 5 verschiedene Mischungen untersucht.

2. Charakterisierung des Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens mittels Ultraschall

2.1 Übersicht

Einer der wichtigsten Parameter zur Beurteilung des Erhärtungszustands und anderer Materialkenngrößen ist die Ultraschallgeschwindigkeit, wobei hier bislang vorwiegend die Kompressionswellengeschwindigkeit analysiert wurde. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens stellt der Einsatz von Scherwellen dar. Damit lassen sich weitere Werkstoffparameter, wie der Elastizitätsmodul und die Querdehnungszahl (Poisson-Zahl), rechnerisch ermitteln [5, 9]. Für die Anwendung des Verfahrens in der Baupraxis ist die Korrelation mit etablierten Materialparametern interessant. Aus der automatischen Echtzeitbestimmung von Geschwindigkeit und Energie lässt sich im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit des Betons ebenfalls Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende bestimmen. Der Vergleich zu Kurven von Standardmischungen kann einen Überblick über das Materialverhalten und z. B. die Verarbeitbarkeit der Mischung geben.

2.2 Versuchsaufbau

Bild 1 zeigt einen Messaufbau, welcher sich für kombinierte Kompressions- und Scherwellenmessungen während der Erhärtung bewährt hat. Das Testgefäß ist dem Messaufbau, welcher in der RILEM Recommendation „Testing of fresh concrete by ultrasound transmission“ [10] detailliert beschrieben wird, sehr ähnlich. Es wurden jedoch zusätzlich zu den P-Wellensensoren (üblicherweise mit einer Mittenfrequenz von 500 kHz) breitbandige Scherwellensensoren mit einer Mittenfrequenz von 250 kHz verwendet. Die durchschallte Materialdicke beträgt etwa 50 mm, wobei die Sensorankopplung an den Beton über eine Polyimidfolie (0,25 μm) erfolgt.

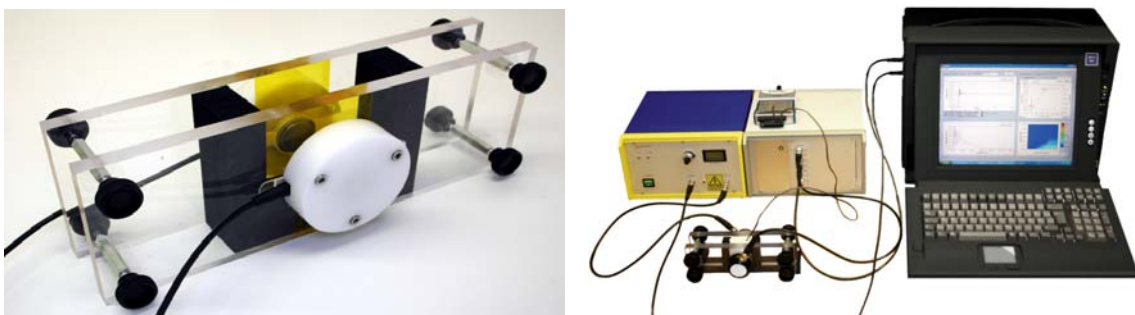


Bild 1. Testgefäß für die kombinierte P- und S-Wellenmessung und Messsystem.

3. Versuchsergebnisse

Bild 2 zeigt beispielhaft die normalisierten Ultraschallsignale einer Referenzmischung mit einem W/Z-Wert von 0,42 und deren Veränderung über die Versuchsdauer von 10 Stunden. Dabei sind im linken Diagramm die Messungen mit Kompressionswellenprüfköpfen (500 kHz) und im rechten Diagramm die mit Scherwellenprüfköpfen (250 kHz) dargestellt. Zu erkennen ist, dass bereits sehr früh nach dem Anmischen Kompressionswellen nach der Durchschallung detektiert werden können und sich der maßgebliche Frequenzgehalt der Signale mit zunehmender Erhärtung hin zu höheren Frequenzen verschiebt. Für die vorliegende Mischung kann weiterhin eine Scherwelle etwa 3 Stunden nach dem Anmischen detektiert werden, wobei eine frühere Detektion vermutlich möglich wäre. Allerdings wurde im vorliegenden Fall die Zeitdauer der Signalaufzeichnung hierfür zu kurz gewählt. Bemerkenswert ist, dass in den durchgeführten Messungen Scherwellengeschwindigkeiten bis herunter zu 30 m/s messbar waren.

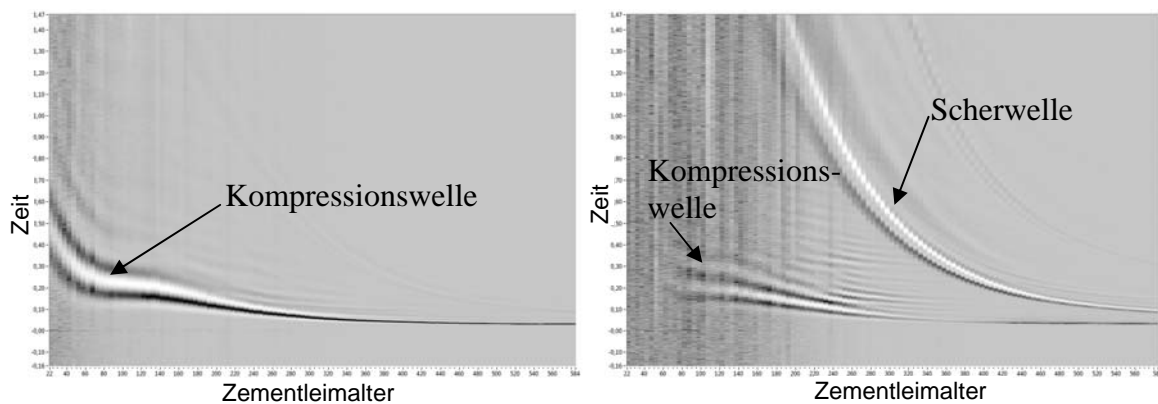


Bild 2. Intensitätsgraphen mit normalisierten Ultraschallsignalen (REF 0.42)

In Bild 3 sind die ermittelten Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeiten und deren Veränderung über die Versuchsdauer von 24 Stunden aufgetragen. Dabei zeigt sich hinsichtlich der Versuche mit den Kompressionswellensensoren (Bild 3, links), dass insbesondere bei den zwei Mischungen mit niedrigem anfänglichen, effektiven W/Z-Wert (Ref 0.30 und SAP A 0.30+0.06) zusätzlich die sogenannte „fast P-wave“ im Anfangsstadium detektiert wird. Diese „fast P-wave“ findet sich in der Regel nur bei hochviskosen Mischungen mit niedrigen Luftgehalten und verschwindet oftmals im Laufe der weiteren Hydratation.

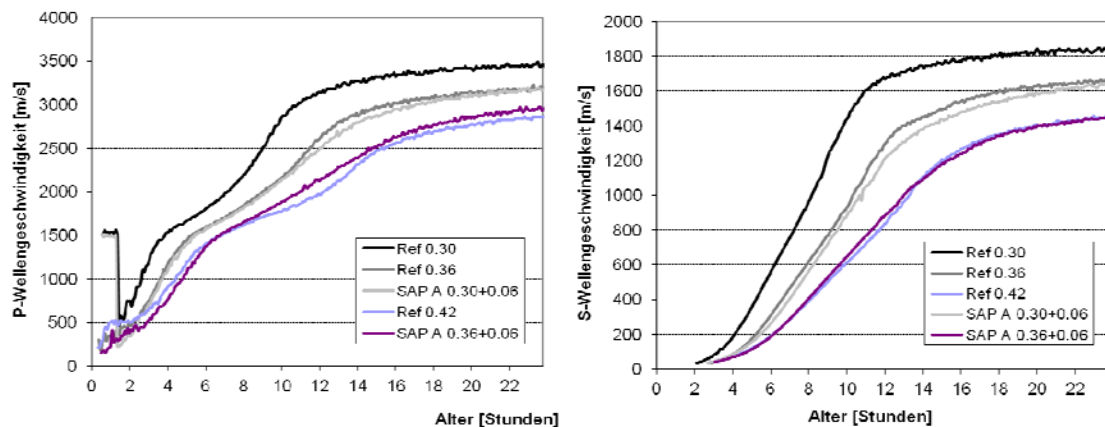


Bild 3. Zeitliche Entwicklung der P- und S-Wellengeschwindigkeiten verschiedener Zementleimmischungen

Hinsichtlich der Interpretation der Entwicklung der Kompressionswellengeschwindigkeit über die Dauer der Hydratation sind bereits umfangreiche Untersuchungen in der Literatur vorhanden. Dabei wurden insbesondere Korrelationen hinsichtlich Erstarrungsbeginn und –ende wie auch der Festigkeit vorgenommen. Hierzu ist allerdings anzumerken, dass die Kompressionswellengeschwindigkeit insbesondere im Geschwindigkeitsbereich unterhalb von etwa 1500 m/s im frühen Stadium nach dem Anmischen maßgeblich durch den Luftgehalt und die Luftporenverteilung bestimmt wird. Eine Interpretation der absoluten Geschwindigkeiten hinsichtlich physikalischer Zementleimeigenschaften ist damit nur bedingt möglich.

Eine Analyse der Scherwellengeschwindigkeit (Bild 3, rechts) ist vor diesem Hintergrund vielversprechender, da eine Scherwellenübertragung direkt im Zusammenhang mit der Viskosität bzw. der Schersteifigkeit steht und der Luftgehalt eine untergeordnete Rolle spielt.

Nimmt man erhärtenden Zementleim als isotropes, homogenes Material an, so kann man für die Praxisanwendung relevante elastische Materialparameter wie Querdehnzahl, den dynamischen E-Modul oder auch den dynamischen Schubmodul berechnen [5, 9]. Eingabeparameter für die Berechnung sind dabei die Rochdichte sowie die experimentell bestimmten Schallgeschwindigkeiten der P- und der S-Welle. Obwohl die Festigkeitsentwicklung mit den berechneten dynamischen Materialparametern nicht direkt ermittelt werden kann, stellen die elastischen Materialparameter gute Bewertungskriterien für den Hydratationsprozess und damit der Festigkeitsentwicklung dar. In Bild 4 sind die berechneten dynamischen Moduln für die verschiedenen Zementleimmischungen dargestellt. Ein deutlicher Anstieg der Moduln ist hier im Wesentlichen nach 4 bis ca. 6 Stunden erkennbar, wobei dieser Anstieg sehr gut mit dem Erstarrungsbeginn nach Vicat korreliert. Die zeitliche Entwicklung des dyn. E-Moduls und des dyn. Schubmoduls ist qualitativ sehr ähnlich. Hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung spielt wiederum der Gesamt-W/Z-Wert den maßgeblichen Einfluss, sieht man von geringfügig anderen Verläufen bei den Mischungen mit einem W/Z-Wert von 0,36 ab. Wesentliche Veränderungen durch Zugabe der SAP sind nicht erkennbar.

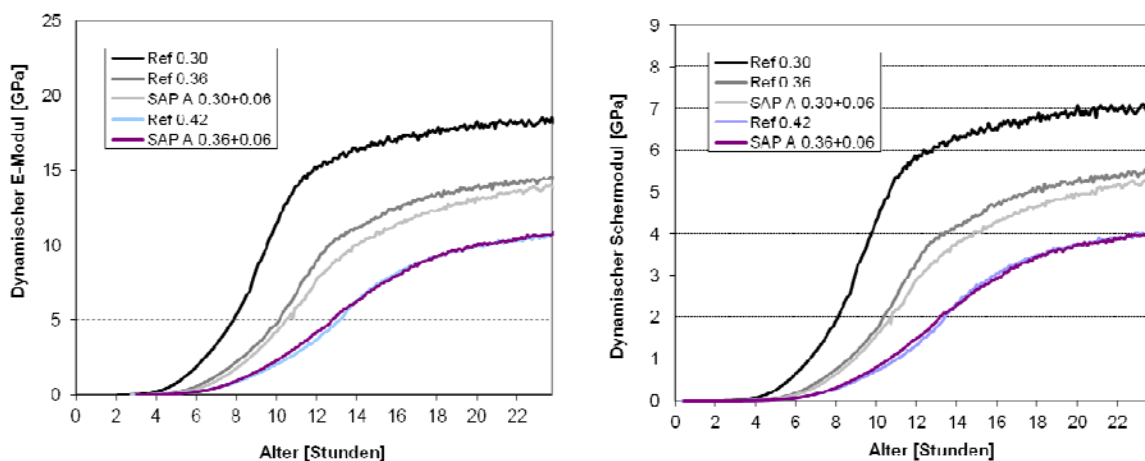


Bild 4. Zeitliche Entwicklung des dyn. E-Moduls und des dyn. Schubmoduls verschiedener Zementleimmischungen

Für die weitere Analyse der bisher gewonnenen Erkenntnisse wurde der Hydratationsgrad innerhalb der ersten 7 Tage bestimmt (Bild 5). Gravierende Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der Hydrationsgrade der SAP-Mischungen gegenüber den Referenzmischungen mit gleichem Gesamtwassergehalt konnten dabei nicht festgestellt werden. Für die Zementhydratation spielt es offensichtlich keine Rolle, ob das Wasser von den Superabsorbentpolymeren zur Verfügung gestellt wird, oder als freies Porenwasser vorliegt.

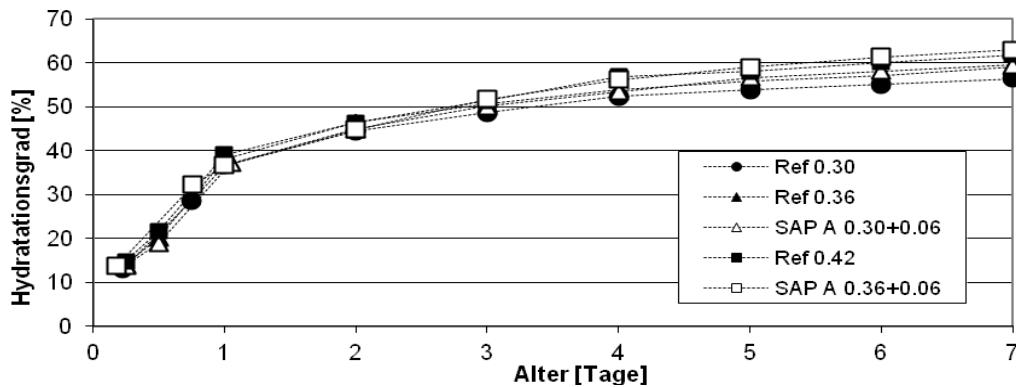


Bild 5. Entwicklung des Hydratationsgrads

In Bild 6 sind schließlich die ermittelten Druckfestigkeiten für die verschiedenen Mischungen über die jeweils ermittelten dyn. E-Moduln aufgetragen. Generell zeigt sich eine gute Korrelation der Festigkeitsentwicklung mit der Entwicklung des dynamischen E-Moduls. Allerdings kann auf Grundlage des dyn. E-Moduls nicht direkt auf eine Druckfestigkeit geschlossen werden, da sowohl der W/Z-Wert als auch die Porosität und die Porenradienverteilung wesentliche Einflüsse auf die Festigkeit haben. Die aus den Ultraschallmessungen ermittelten Werte für die dynamischen Moduln zeigen, dass eine starke Abhängigkeit vom W/Z-Wert vorhanden ist und im Gegensatz hierzu die Porosität bzw. Porenradienverteilung im frühesten Zustand des Zementleims keine signifikanten Auswirkungen auf die Ultraschallgeschwindigkeit hat. Demgegenüber spielt im Hinblick auf die Druckfestigkeit das Porengefüge eine Rolle.

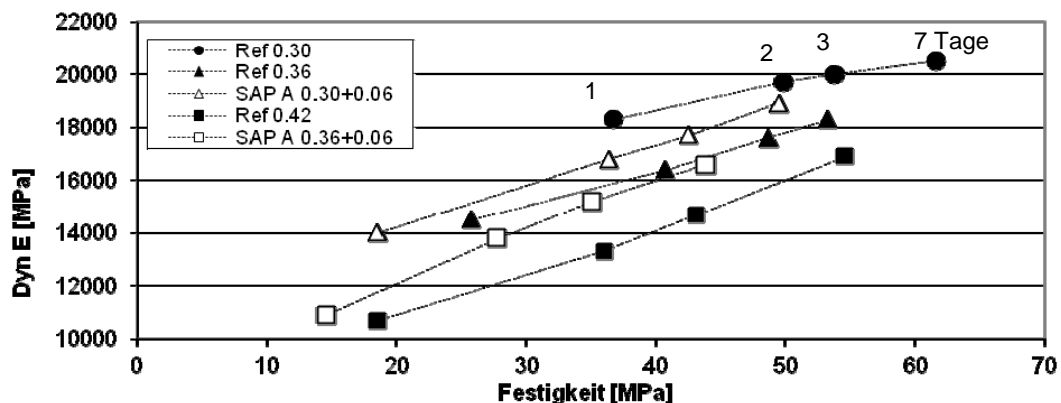


Bild 6. Korrelation von Druckfestigkeit und dyn. E-Modul nach 1, 2, 3 und 7 Tagen

Mittels Quecksilberdruckporosimetrie und der Porenzählung nach DIN EN 480-11 wurden die Porenradienverteilung und das Porenvolumen in der Folge analysiert (Bild 7). Wie zu erwarten war, zeigt sich durch den Einsatz der SAP keine wesentliche Veränderung der Gesamtporosität, wohl aber hinsichtlich der Porenradienverteilung. Bei gleichem Gesamt-W/Z-Wert ergibt sich in Abhängigkeit von der Einsatzmenge der SAP ein erhöhter Anteil an Makroporen im Größenbereich von Luftporen, d.h. mit Radien von 100 μm bis hin zu 1 mm bei gleichzeitiger Reduktion der Mikro- und Mesoporen. Wie anhand der Ultraschallmessungen deutlich wird, kann der Anteil der anfangs wassergefüllten SAP-Poren nicht mittels der Ultraschalllaufzeituntersuchungen identifiziert werden. Folglich ist auch eine Korrelation von Festigkeit und mittels Ultraschall bestimmten elastischen Materialparametern ohne Wissen des Gesamtporenvolumens und der Porenverteilung wenig zuverlässig. Da die Grobporosität (SAP-Poren und Luftporen) eine Verminderung der Festigkeit zur Folge hat, bleibt dieser Umstand letztendlich nicht identifizierbar.

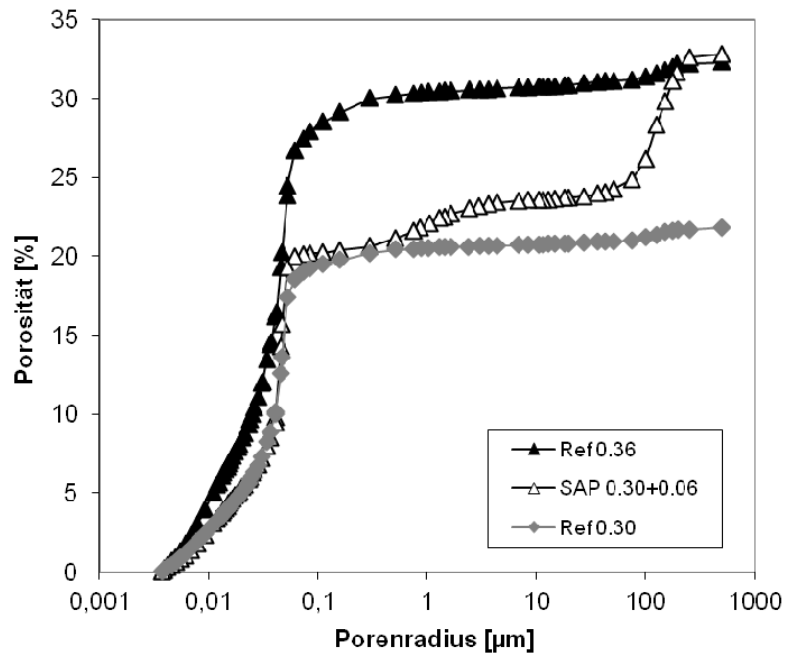


Bild 7. Porenvolumen und Porenradienverteilung

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung des Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens von zementgebundenen Werkstoffen mittels der vorgestellten kombinierten Kompressions- und Scherwellenmessungen bietet eine zuverlässige Möglichkeit, den Hydratationsverlauf kontinuierlich zu überwachen und Veränderungen in den Materialeigenschaften zu verfolgen. Während die Messung ausschließlich mit Kompressionswellen insbesondere im frühen Stadium aufgrund der starken Abhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeiten vom Luftgehalt nur bedingt eine Analyse hinsichtlich der Veränderung der Zementleimeigenschaften ermöglicht, bietet die kombinierte Messung mit Scherwellen wie auch die Auswertung von Scherwellenmessungen allein einen differenzierteren Analyseansatz. So geht z. B. das Ansteifen einer Mischung einher mit einem Anstieg der Scherwellengeschwindigkeiten bzw. des Schermoduls. Da übliche Versuche wie z. B. der Vicat-Versuch oder die in den angloamerikanischen Ländern verwendeten Penetrationsversuche von ihrer Funktionsweise Scherversuchen entsprechen, ist hier eine direkte Vergleichbarkeit oftmals möglich. Der Erstarrungsbeginn liegt nach bisherigen Erkenntnissen demnach bei einer Scherwellengeschwindigkeit von etwa 200 - 300 m/s bzw. einem dyn. Schubmodul von etwa 0,1 GPa. Die Variation liegt insbesondere an dem Umstand, dass die bisherigen Ultraschalluntersuchungen nicht nur auf Mischungen mit W/Z-Werten gemäß Normsteife beschränkt waren.

Die durchgeführten Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass eine Interpretation der mittels Ultraschalllaufzeitmessungen ermittelten elastischen Materialparameter wie E-Modul oder Schermodul nur unter Einschränkungen im Hinblick auf die Festigkeitsentwicklung auswertbar sind, wenngleich grundsätzlich eine gute Korrelationsmöglichkeit besteht. Dies ist insbesondere auf den Luftgehalt der untersuchten Mischung zurückzuführen. Während sich ein Gehalt an Mikro- und Mesoporen insbesondere im frischen Zementleimzustand bei der Kompressionswellengeschwindigkeit auswirkt, ist ein wassergefüllter Grobporenanteil, wie dieser bei Einsatz von Superabsorbent in den Zementleim eingebracht wird, nicht durch Ultraschalllaufzeitmessungen identifizierbar. Hier bietet es sich zukünftig vermutlich eher an, Parameter wie die Materialdämpfung detailliert zu betrachten.

Referenzen

- [1] Mechtcherine, V. & Reinhardt, H.-W. (Eds.): Application of superabsorbent polymers in concrete construction, State-of-the-Art Report of the RILEM TC 225-SAP, Springer, Dordrecht, 2012.
- [2] Reinhardt, H.W.; Große, C.U.; Herb, A.: Ultrasonic monitoring of setting and hardening of cement mortar – A new device. *Materials & Structures* 33 (2000), pp. 580–583
- [3] Reinhardt, H.W.; Große, C.U.; Herb, A.; Weiler, B.; Schmidt, G.: Verfahren zur Untersuchung eines erstarrenden und/oder erhärtenden Werkstoffs mittels Ultraschall. Method for examining a solidifying and/or hardening material using ultrasound, receptacle and ultrasound sensor for carrying out the method. US Patent no. 09/857, 536; Patent Nr. 198 56 259.4, Germany and Europe, (2001)
- [4] Große, C.U.: Qualitätssicherung von Betonwaren - Frischbetonanalyse mit Ultraschall. *Betonwerk+Fertigteile-Technik* 71 (2005), Heft 6, S. 26-32.
- [5] Krüger, M., Grosse, C.U., Reinhardt, H.-W.: Zuverlässige Qualitätssicherung von Frischbeton mit Ultraschall – das FreshCon-System. *Messtechnik im Bauwesen – Sonderheft 2011*.
- [6] Mechtcherine, V.: Superabsorbierende Polymere als neues Betonzusatzmittel, in: *BetonWerk International – Betontechnik 2012*, Heft 2, S. 42-48.
- [7] Jensen, O.M. & Hansen, P.F.: Water-entrained cement-based materials II: Experimental observations, in: *Cement and Concrete Research* 32 (2002), S. 973-978.
- [8] Reinhardt, H.-W. & Mönnig, S.: Ein Zusatzmittel zur Vergrößerung des Frost-Taumittelwiderstands von normal- und hochfestem Beton, in: *BetonWerk International* 11 (2008), Heft 1, S. 70-80.
- [9] Reinhardt, H.-W., Große, C.U. (Eds.): Advanced testing of cement based materials during setting and hardening. RILEM Report 31. Bagnoux: 2005, 341 pp.
- [10] Reinhardt, H.-W., Grosse, C.U., Aggelis, D., De Belie, N., Krüger, M., Ohtsu, M., Robeyst, N., Shah, S.P.; and Tatarin, R.: Recommendation of RILEM TC 218-SFC: Sonic methods for quality control of fresh cementitious materials. Testing of fresh concrete by ultrasound transmission. RILEM TC 218-SFC, In: *Materials and Structures* (2011) 44:1047–1062. DOI 10.1617/s11527-011-9734-9.