

Rheologische Laboruntersuchungen an Baustoffmischungen

Glatthor, A.; Schweizer, D. (Hercules GmbH, Düsseldorf), ConChem Conference 1994

Rheologie ist das Teilgebiet der Physik, das sich mit dem Fließ- und Deformationsverhalten der Materie beschäftigt und die Kenngrößen Schubspannung T , das Geschwindigkeitsgefälle λ und die Zeit t miteinander verknüpft. Ideale Systeme werden durch einfache, lineare Beziehungen beschrieben, wie z.B. das Hooke'sche Gesetz für ideale Feststoffe und das Newton'sche Gesetz für ideale Flüssigkeiten. Die Realität ist jedoch eher kompliziert als ideal und deshalb sind auch ideale Systeme die Ausnahme als die Regel, wie es das rheologische Verhalten von Nahrungsmitteln, Kosmetika, Anstrichmitteln, Kunststoffen und von Baustoffformulierungen zeigt. Unter einer Baustoffformulierung verstehen wir die Mischung von Bindemitteln wie z.B. Gips oder Zement, mit Zuschlagstoffen wie Sand oder Kalk und Additiven zur besseren Verarbeitbarkeit. Die nach Wasserzugabe erhaltenen Mörtel werden je nach Zusammensetzung als Gipsmaschinenputz, Fliesenkleber, Ansetzbinder, Mauermörtel, Fugenfüller, Ausgleichsmassen usw. eingesetzt.

Die Anforderungen an einen Mörtel sind mannigfaltig und oftmals durch regionale Gewohnheiten und Traditionen bedingt. Im Allgemeinen werden jedoch an einen Mörtel immer die Anforderungen des leichten Auftrages, der leichten Verarbeitbarkeit und der hohen Ergiebigkeit gestellt. Zudem müssen nach dem Abbinden Mindestfestigkeitswerte erreicht werden und außerdem sollen natürlich die Produktionskosten für solch einen Mörtel im vernünftigen Rahmen bleiben. Einige der erwähnten Anforderungen, wie z.B. die Mörtelkonsistenz und das Abbinden des Gipses können über die Rheologie bestimmt und erfasst werden.

Mörtelkonsistenz kann man am besten über das Mörtelfließverhalten und -struktur beschreiben. Dabei ist es für die Beurteilung wichtig, ob der Mörtel eine Fließgrenze hat und, sollte das der Fall sein, welche Kraft notwendig ist, die Fließgrenze zu überwinden und wie stramm der Mörtel dabei ist. Wird der Mörtel dabei durchgerührt, beschreibt die Mörtelviskosität bei gegebener Scherrate die Konsistenz.

Rotationsviskosimetrie ist deshalb eine geeignete Methode, die gewünschten rheologischen Informationen zu erhalten.

Heutzutage werden rheologische Messgeräte angeboten, die es ermöglichen, Schubspannungen anzulegen, die unter den Werten der Fließgrenze liegen. Dadurch kann der Bearbeiter die unzerstörte Mörtelstruktur beobachten und verfolgen, wie sich das System bei Erhöhung der Schubspannung, die schließlich zur Überwindung der Fließgrenze und damit zum Fließen des Mörtels führt, verhält. Diese Methode ist auf jeden Fall der üblichen Arbeitsweise vorzuziehen, die Fließgrenze durch Extrapolation der Schubspannung auf ein Geschwindigkeitsgefälle von 0 s^{-1} zu ermitteln, weil dabei Werte in einem zerstörten System ermittelt werden, die dann auf ein intaktes System zurückgerechnet werden. Unser Vorgehen kann am besten an Bentonitgel als Beispiel gezeigt werden.

Das Rheometer arbeitet in der Art, dass die Schubspannung in geregelter Weise gleichmäßig erhöht wird bei gleichzeitiger Messung der Mörtelverformung. Die scheinbare Viskosität, der Quotient aus Schubspannung zu Geschwindigkeitsgefälle, nimmt dabei zu und fällt sehr deutlich ab, sobald die Fließgrenze überschritten ist und der Mörtel fließt. Die Fließgrenze ist hierbei als die Schubspannung definiert, bei der die Viskosität den höchsten Wert erreicht. Beide Werte, Fließgrenze und maximale Viskosität sind nützliche Werte, um die Mörtelkonsistenz zu charakterisieren. Mit hinzugezogen sollten dabei auch die Werte für die Mörtelviskosität, nach Überschreiten der Fließgrenze.

Die Gretchenfrage ist nun, wie können besagte Werte zur Beurteilung von Mörteln herangezogen und eingeordnet werden, um Übereinstimmung mit der Einschätzung durch Fachleute zu erhalten. So wurden bei Fliesenklebern über den Wasserfaktor die Konsistenz verändert und das Standvermögen in Rutschtests bestimmt. Gleichzeitige Bestimmung der Fließgrenzen und maximalen Viskosität mit dem Rheometer ergaben dann eine Mindestfließgrenze, die eingehalten werden muss, damit kein Abrutschen erfolgt

(natürlich hängt dieser Wert vom Gewicht und Größe der Fliese ab). Das wird in der nächsten Abbildung gezeigt. Der Wasserfaktor des Fliesenklebers wurde in einem Rutschtest so eingestellt, dass kein Abrutschen mehr erfolgte. Die durch Rotationsmessung ermittelte Fließgrenze betrug 350 Pa bei einer maximalen Viskosität von 96 kPa·s.

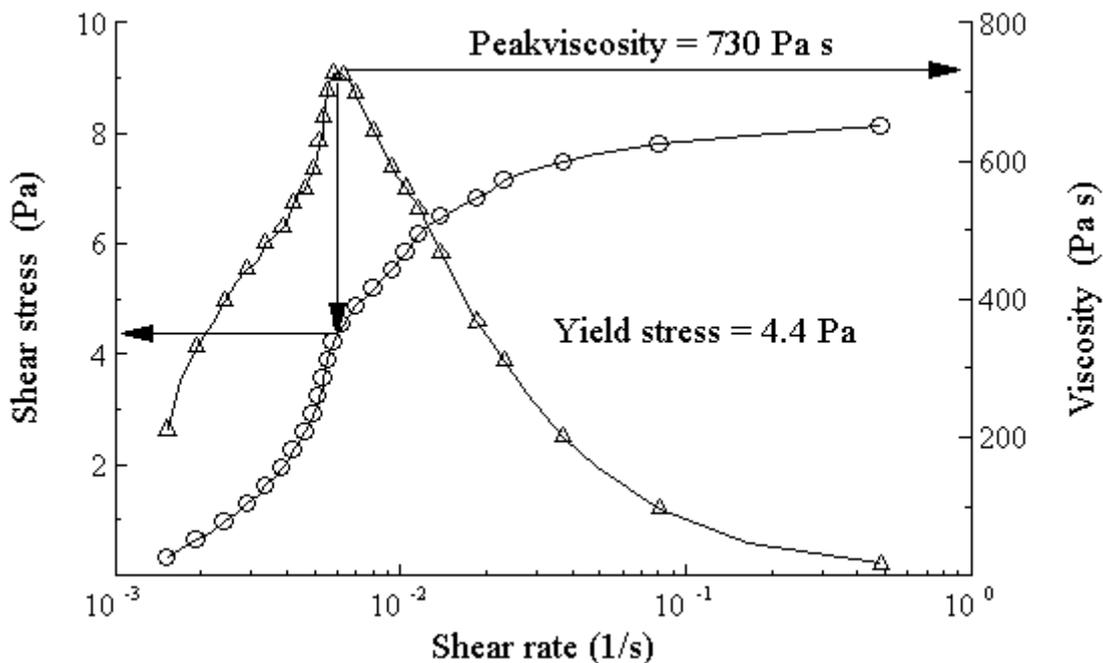


Abb. 1 Messung der Fließgrenze und der zugehörigen maximalen Viskosität eines Bentonitgels

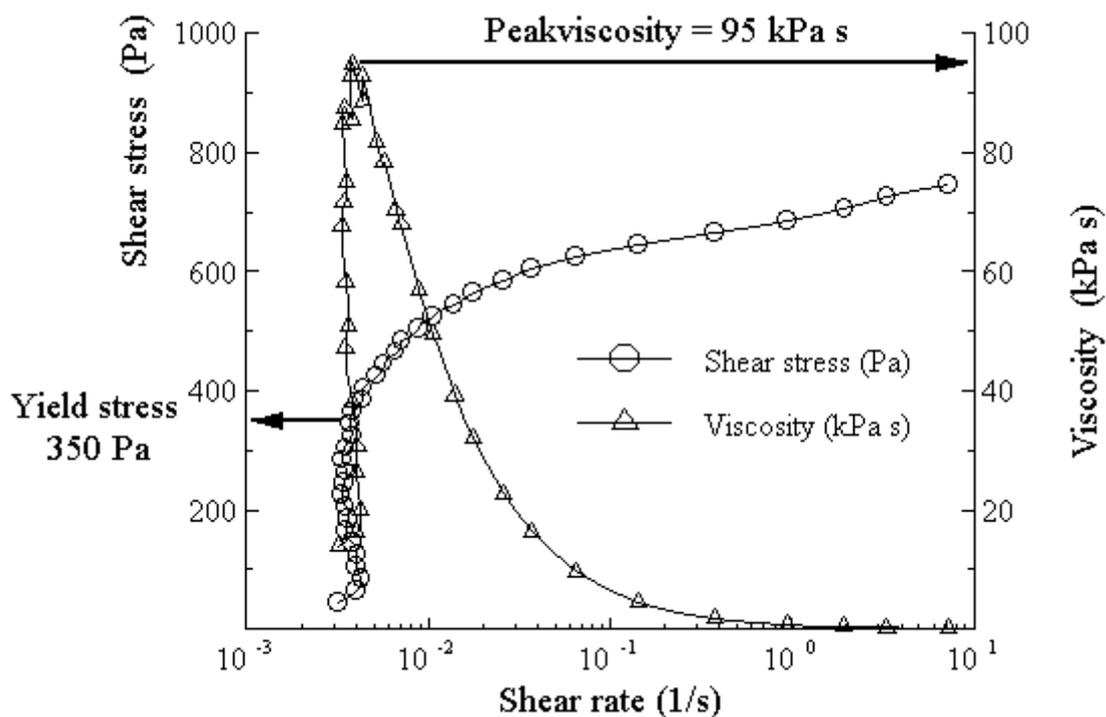


Abb. 2 Fließgrenze und -viskosität eines Fliesenklebers

Mit der Technik, die wir einsetzen, kann man noch weitere Informationen erhalten:

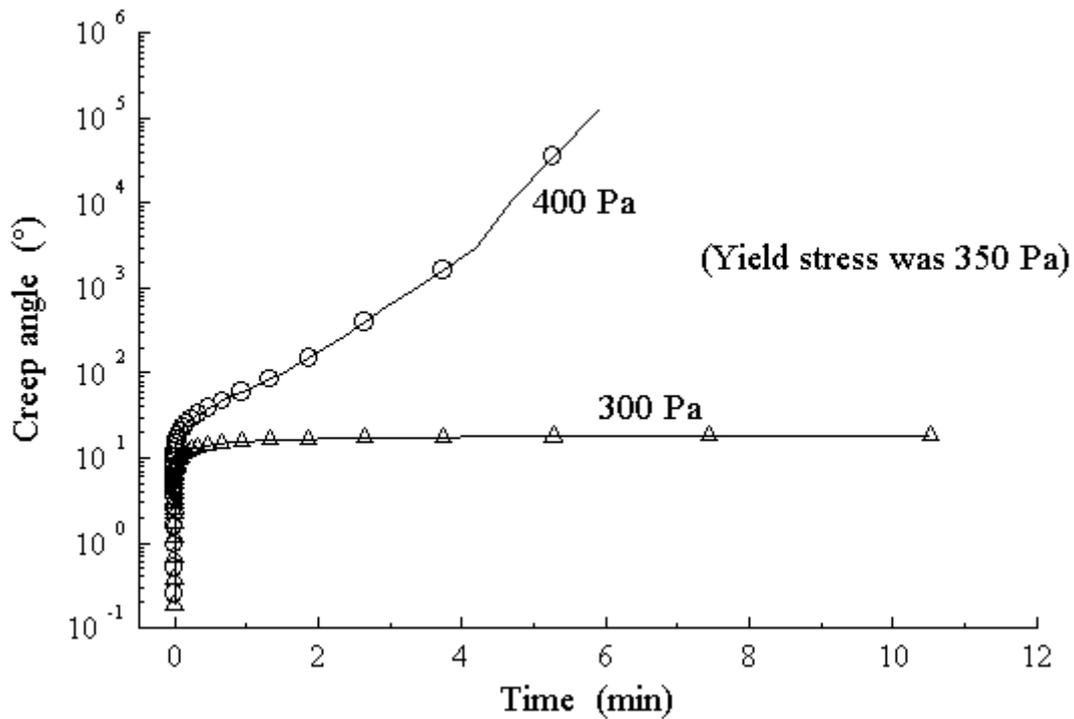


Abb. 3 Kriechtest mit einem Fliesenkleber unter Anlegung verschiedener Schubspannungen, um das Abrutschen nachzustellen

Im Kriechtest wird eine definierte Schubspannung an den Fliesenkleber angelegt. Das Messsystem kontrolliert nun, ob eine Fließbewegung über die Zeit erfolgt. Wie aus Abbildung 3 zu erkennen ist, fließt der Fliesenkleber bei einer Schubspannung von 400 Pa, während 300 Pa noch gehalten werden können. Diese beiden Werte können natürlich in ein Flächengewicht von Fliesen umgerechnet werden. Daraus ergibt sich, ab welchem Fliesengewicht Abrutschen erfolgt und sogar auch noch, wie schnell die Fliesen abrutschen.

Während es erforderlich ist, eine Mindestfließgrenze einzuhalten, um Abrutschen und Absacken zu verhindern, ist es auf der anderen Seite falsch, einen zu hohen Wert einzustellen, um auf der sicheren Seite zu liegen. Wurden bei einem Gipsmaschinenputz zu hohe Fließgrenzen eingestellt, dann beurteilten die Handwerker diese Putze als schwer und klebrig.

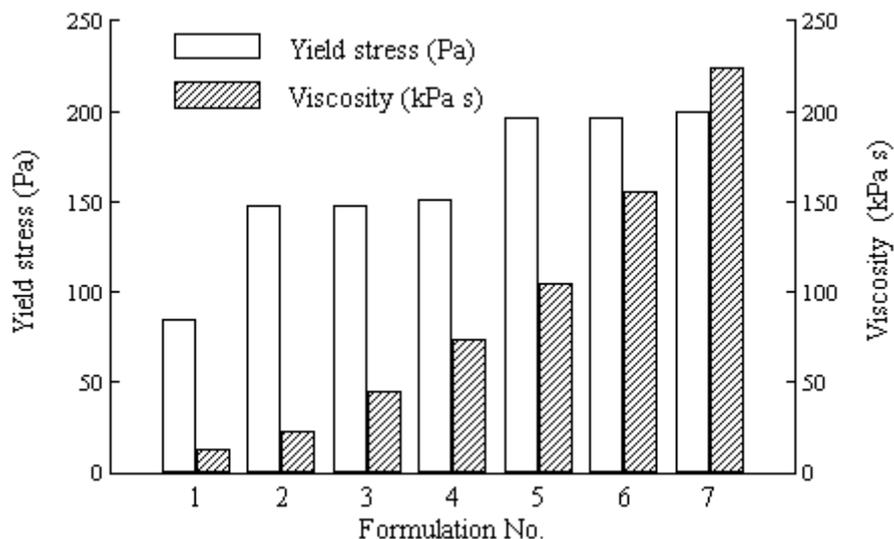


Abb. 4 Einstellung der Fließgrenze und Fließviskosität eines Mörtels durch chemische Modifikation

Das Beispiel zeigt einen Gipsmaschinenputz, bei dem Fließgrenze und Fließgrenzviskosität durch chemische Modifikation unabhängig voneinander eingestellt werden konnten. Wie schon gesagt, wurde eine zu hohe Fließgrenze ungünstig beurteilt. Überraschenderweise wurde bei zwei Putzen mit gleicher Fließgrenze, jedoch unterschiedlicher Fließgrenzviskosität, der Putz mit der höheren Maximal-Viskosität in der Beurteilung durch Fachleute als stockig bewertet im Gegensatz zu dem Putz mit niedrigerer Fließgrenzviskosität, der als leicht verarbeitbar eingestuft wurde.

Hat man einmal ein Bewertungssystem eingeführt, dann kann man den Einfluss von Celluloseethern und Modifizierungsmittel auf die Mörtelkonsistenz bestimmen. Unser Beispiel zeigt einen Fliesenkleber.

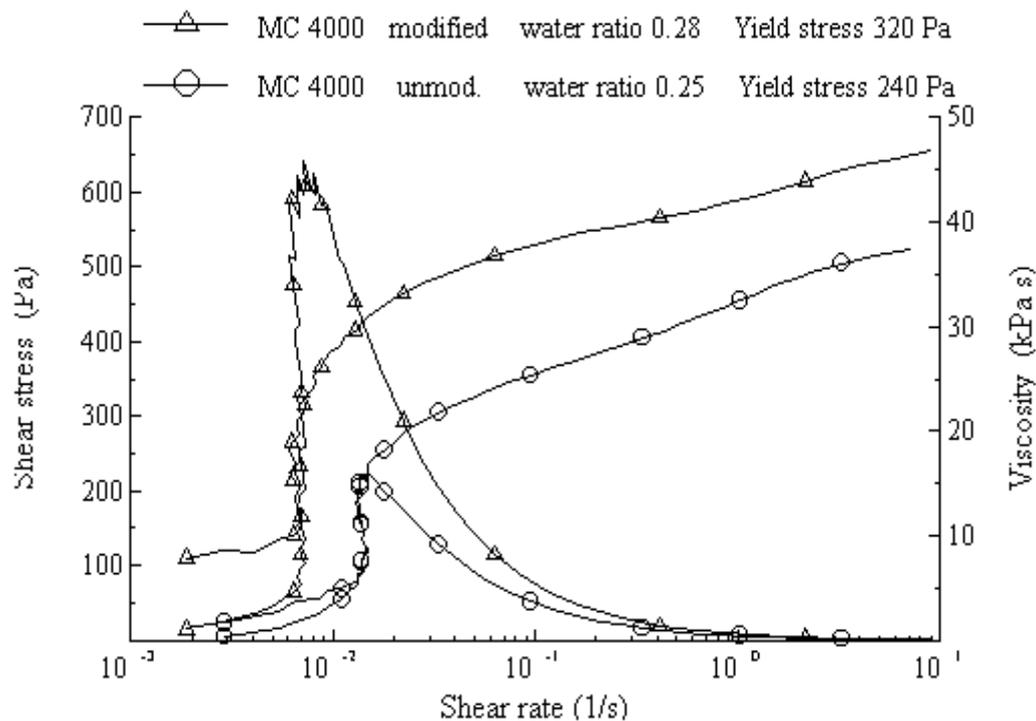


Abb. 5 Einfluss von Celluloseether und Modifizierungsmittel auf die Fliesenkleberkonsistenz

Bei dem Celluloseether handelt es sich um eine reine Methylcellulose mit einer 2% Viskosität von 4000 mPa·s. Setzt man den Fliesenkleber mit einem Wasserfaktor von 0.25 an, ergibt sich eine Fließgrenze von 240 Pa. Wird zu der MC noch Modifizierungsmittel gegeben, dann steigt bei deutlich höherem Wasserfaktor von 0.28 die Fließgrenze auf 320 Pa. Damit ist der dominierende Einfluss des Modifizierungsmittels auf die Fliesenkleberkonsistenz aufgezeigt. Selbst bei nur kleinen Zugabemengen kann der Wasserfaktor deutlich erhöht werden, ohne dass das Standvermögen nachlässt. Natürlich ist dieses Verhalten den Experten schon lange bekannt, jedoch ist bisher dieser Effekt unseres Wissens noch nicht quantifiziert worden. Der Einfluss des Modifizierungsmittels wird auch im nächsten Bild deutlich.

Auch hier kann wieder gezeigt werden, wie die Fliesenkleberkonsistenz durch Zugabe des Modifizierungsmittels steifer und strammer eingestellt wird. Der unmodifizierte Celluloseether zeigt eine Fließgrenze von 170 Pa bei einem Wasserfaktor von 0.25. Bei Zusatz von Modifizierungsmittel erhöht sich der Wert auf 340 Pa bei einem Wasserfaktor von 0.28. Soll nun die gleiche Fließgrenze wie mit dem unmodifizierten Celluloseether eingestellt werden, muss der Wasserfaktor auf 0.31 angehoben werden. Vergleicht man nun die Mörtelviskosität dieses Fliesenklebers mit dem Kurvenverlauf des Fliesenklebers mit unmodifiziertem Celluloseether, so zeigt letzterer trotz gleicher Fließgrenze höhere Viskositätswerte, also als z.B. bei Geschwindigkeitsgefällen von 1 oder 10 s⁻¹. Wiederum haben die Experten den Fliesenkleber mit der höheren Viskosität ungünstiger beurteilt, der modifizierte Mörtel wurde als leicht verarbeitbar eingestuft.

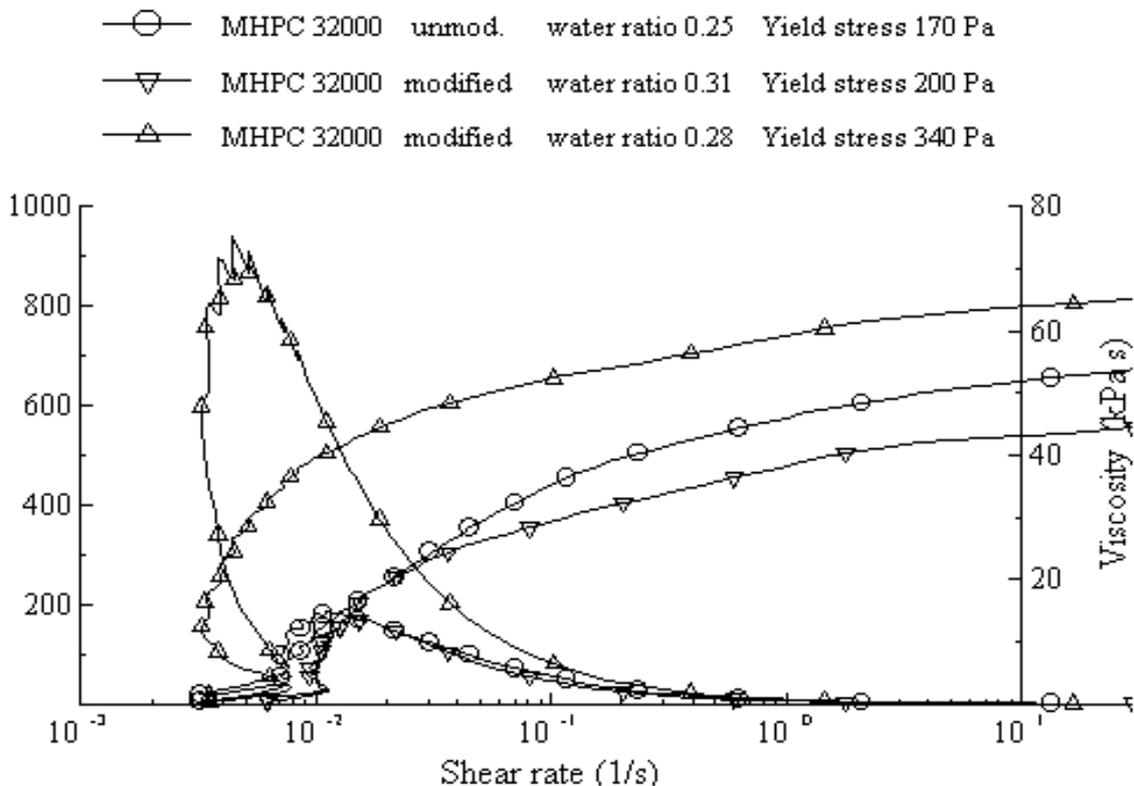


Abb. 6 Einfluss von Celluloseether, Modifizierungsmittel und Wasserfaktor auf die Mörtelkonsistenz

Die nächste Untersuchung wurde mit einem Gipsmaschinenputz durchgeführt. Wir wollten feststellen, ob auch in diesem System das Modifizierungsmittel die Mörtelkonsistenz bestimmt und wie stark der Einfluss der Celluloseetherviskosität ist. Dazu wurden Methylhydroxypropylcellulosen gleicher Substitution, jedoch mit einer Viskosität von 5000 bzw. 32000 mPa·s modifiziert bzw. unmodifiziert bei gleicher Zugabemenge eingesetzt.

Auch hier ist wieder der Einfluss des Modifizierungsmittels erkennbar. Nur modifizierte MHPC gibt hohe Fließgrenzwerte, die Celluloseetherviskosität hat keinen erkennbaren Einfluss. Die Messwerte für Fließgrenze, Fließgrenzviskosität und Viskosität nach Überwindung der Fließgrenze sind für die beiden modifizierten MHPC nahezu identisch. Nur bei den nicht modifizierten Celluloseethern ist ein Viskositätseinfluss erkennbar, da diese Kurven nicht deckungsgleich sind. Dabei liegt die Fließgrenze für die höherviskoser MHPC höher als für die MHPC 5000. Wiederum ist der deutliche Einfluss des Modifizierungsmittels erkennbar, der zu hohen Fließgrenzen und Viskositäten führt.

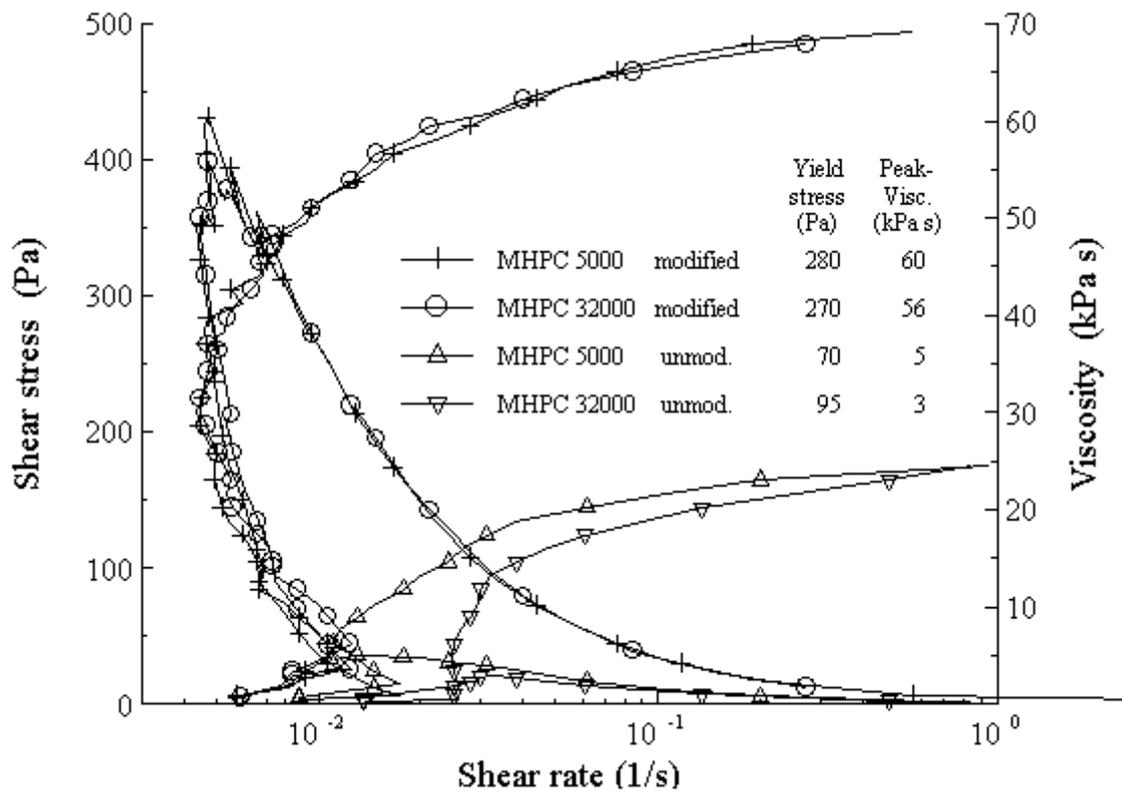
Bei dieser Gelegenheit ist es angebracht, ein paar Worte der Vorsicht zu äußern. Aus diesen Werten könnte leicht der Schluss gezogen werden, dass die modifizierte niedrigviskose MHPC genau so gut beurteilt wird, wie die höherviskose modifizierte Type.

Das stimmt jedoch nur, wenn sich die Aussagen auf die Anfangskonsistenz des Gipsmaschinenputz, der hier untersucht wurde, beschränken. Andere wichtige Eigenschaften, wie z.B. Wasserrückhaltevermögen, werden hierbei überhaupt nicht erfasst. Und natürlich bringt ein höherviskoser Celluloseether besseres WRV und höhere Klebkraft als die niedrigviskosere Variante. Hierbei würde man das Aufbrennen des Gipses auf der Wand erwarten. Deshalb sollte bei jeder Mörteloptimierung immer bedacht werden, dass alle wichtigen Eigenschaften beurteilt werden und nicht nur einige Merkmale.

Alle bisherigen Beispiele wurden mit frisch hergestellten Mörteln durchgeführt und einer Beurteilung, bei der rheologische Daten der Bewertungsskala von Praktikern angepasst wurden. Bei dem Einsatz von Mörteln wird das Bindemittel abbinden und die Abbindezeit von Gips ist z.B. ein wichtiges Verarbeitungskriterium, das beachtet werden muss. Natürlich sind schon lange Methoden zur Bestimmung

der Abbindezeit bekannt, z.B. erwähnt DIN 1168 den Einsatz des Vicat-Tauchkonus. Sobald das Erstarren einsetzt, verringert sich die Eindringtiefe des Konus und Abbindezeit ist definiert als die Zeit, bis zu der eine bestimmte Eindringtiefe erreicht wird. Die gleiche DIN erwähnt auch die Messerschnittmethode. Durch das Abbinden bleiben die Messerschnitte intakt und verlaufen nicht mehr ineinander, wie es bei einem zu weichen Gips zu erwarten wäre. Kürzlich wurde in einer Veröffentlichung eine völlig andere Methode, nämlich über eine photometrische Erfassung der Abbindeverlauf bestimmt.

Bei diesem optischen Verfahren wird die Reflexionsveränderung einer Gipsoberfläche über die Zeit



Fließgrenze bei Gipsmaschinenputz

verfolgt. Mit zunehmender Abbindezeit nimmt die Reflexion ab. Die so erhaltenen Werte korrelierten sehr gut mit denen, die aus kalorimetrischen Messungen erhalten wurden.

Rheologisch gesprochen bedeutet Abbinden den Übergang eines geflockten Systems in ein festes dreidimensionales Netzwerk. Diese Veränderung sollte sich in rheologischen Messungen erfassen lassen. Dafür wurde die Oszillationsmesstechnik herangezogen. Lösungen von Polymeren zeigen ebenso wie geflockte Systeme ein viskoelastisches Verhalten. Wird an ein System eine oszillierende Schubspannung angelegt und das Ergebnis gemessen, d.h. die resultierende Auslenkung mit einer eventuellen Phasenverschiebung, so kann man Aussagen über den viskoelastischen Charakter treffen. Bei der Oszillationsmesstechnik werden folgende Parameter über die Zeit verfolgt:

| parameters | | ideal solid system | ideal liquid system |
|-------------------------|----------|---------------------|---------------------|
| complex dynamic modulus | G^* | $G^* = G'$ | $G^* = G''$ |
| storage modulus | G' | $G' = G^*$ | $G' = \text{zero}$ |
| loss modulus | G'' | $G'' = \text{zero}$ | $G'' = G^*$ |
| phase angle | δ | $\delta = 0^\circ$ | $\delta = 90^\circ$ |

G' ist der Speichermodulus, der für die elastische Komponente der angelegten Spannung steht. G'' ist der Verlustmodulus und repräsentiert den Anteil der viskosen Komponente. In idealen Feststoffen ist G' gleich groß wie der komplexe dynamische Modulus G^* , während G'' null ist.

Die Verhältnisse sind in idealen Flüssigkeiten gerade umgekehrt, hier entspricht G^* gleich G'' und der Speichermodulus G' ist null.

Viskoelastische Systeme zeigen eine Rheologie, die zwischen idealer Flüssigkeit und idealem Feststoff liegt. Die relative Größe von G' bzw. G'' zeigt an, welcher Zustand überwiegt.

Wichtig in der Oszillationsmesstechnik ist die linear-viskoelastische Region LVR. In diesem Bereich wird durch die von außen zugeführte Deformation die Struktur der Probe nicht irreversibel verändert. Die Teilchen stehen in engem Kontakt miteinander und erholen sich elastisch von jeder zugeführten Deformation unter Strukturerehalt. Die Probe verhält sich wie ein idealer Feststoff. Bei Verlassen der LRV, wird durch die angelegte Deformation die Mikrostruktur zerstört, wobei der Flüssigkeitscharakter zunimmt. Es muss erwähnt werden, dass die Oszillationstheorie und die daraus abgeleiteten Beziehungen für Schubspannungen streng genommen nur für den Bereich der LVR gelten. Deshalb muss als erstes die LVR bestimmt werden bevor das Abbinden rheologisch verfolgt werden kann. Dabei waren wir daran interessiert, wie das Abbinden durch die Art des Gipsverzögerers und die Zugabehöhe beeinflusst wird.

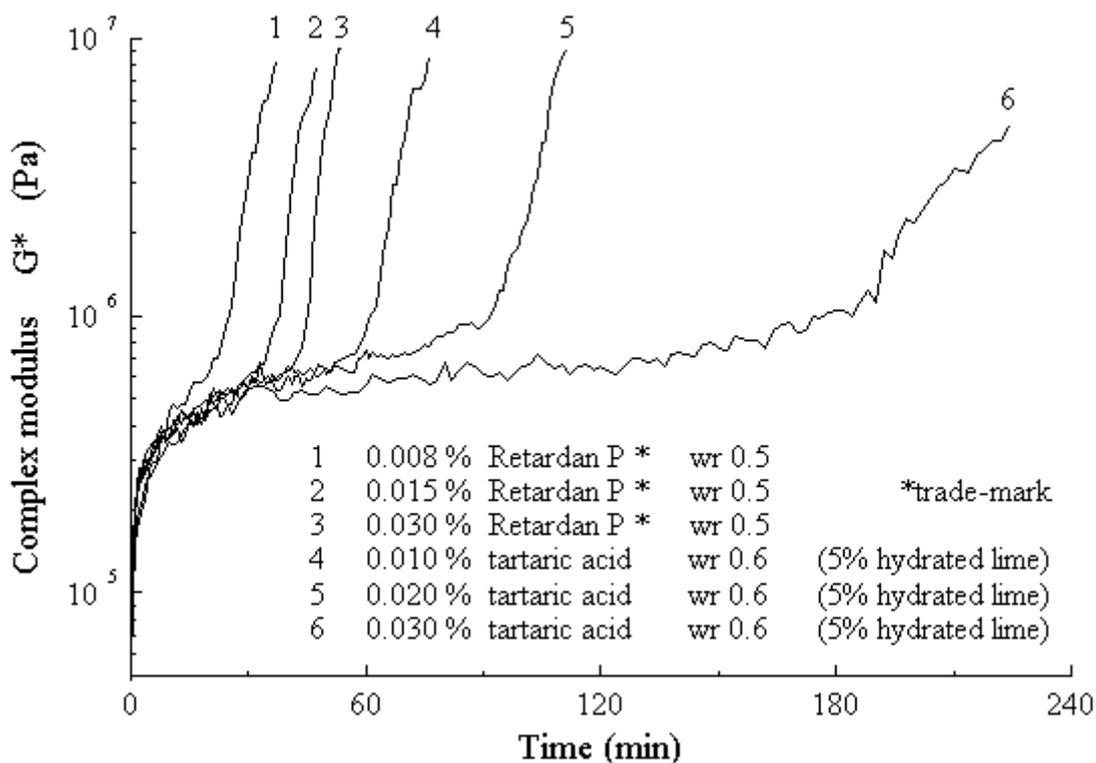


Abb. 8 Abbindezeit von Gips in Abhängigkeit von Verzögerer

Der Verzögerer in Beispiel 1-3 ist Retardan P*, in Beispiel 4-6 wurde Weinsäure eingesetzt. Damit Weinsäure wirkt, musste mit etwas Kalk der Gips alkalisch eingestellt werden, dadurch erhöhte sich der Wasserfaktor von 0.5 auf 0.6.

Das Abbinden des Gips beruht auf dem in Lösung gehen von Calciumsulfathalhydrat im Anmachwasser. Sowie die Lösung gesättigt ist, fällt das Calciumsulfat-Dihydrat in Form langer Nadeln aus. Sobald genügend Dihydratnadeln zur Verfügung stehen, verfilzen die Nadeln zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Makroskopisch ist dieser Vorgang durch das Erhärten des Gipsbreis zu einer festen Paste festzustellen. Misst man den komplexen Modulus G^* über die Zeit, stellt man in allen Fällen einen raschen Anstieg von G^* fest, bevor ein Plateau erreicht wird. Dieser Kurvenverlauf ist unabhängig vom Verzögerertyp und Zugabehöhe. In diesem Zeitablauf geht das Hemihydrat in Lösung und fällt als Dihydrat aus. Die Ausfällung des Dihydrats und das Vernetzen der filzartigen Nadeln werden durch den Verzögerer beeinflusst und zeigen sich in einem zweiten steilen Anstieg von G^* über die Zeit. Als Abbindezeit definieren wir den

Schnittpunkt der Geraden, die einmal an das Plateau, zum anderen an die G* Kurve des zweiten Anstiegs angelegt wird.

Eine Erklärung für die Wirkungsweise von Gipsverzögerern beruht darauf, dass sie Calciumionen komplexieren und amorphes Calciumsulfat anstelle von gut kristallisiertem nadelförmigen Dihydrat ausfällt. Sollte diese Theorie richtig sein, dann würde man bei höheren Zugabemengen an Verzögerer erwarten, dass es länger dauert bis genügend nadelförmiges Dihydrat für eine Verfilzung vorliegt und deshalb die Plateauzeit länger sein müsste. Die Daten aus der Oszillationsmessung lassen sich in diesem Sinne auslegen. Wie zu erkennen ist, ist die Steigung des zweiten G*-Anstieges bei den Mustern mit hohen Verzögerer-Zusätzen nicht so steil wie bei den Proben mit geringerem Gehalt. Die Gipsproben mit geringeren Verzögerergehalten binden, sobald der eigentliche Abbindevorgang eingesetzt hat, in kurzer Zeit ab. Aus dem Beispiel 6 ist erkennbar, dass diese Zeitspanne vom ersten Abbinden bis zum eigentlichen Festwerden deutlich länger ist.

Wie sieht der Vergleich dieser Abbindezeiten mit den Werten, die nach DIN 1168 mit dem Tauchkonus erhalten wurden, aus?

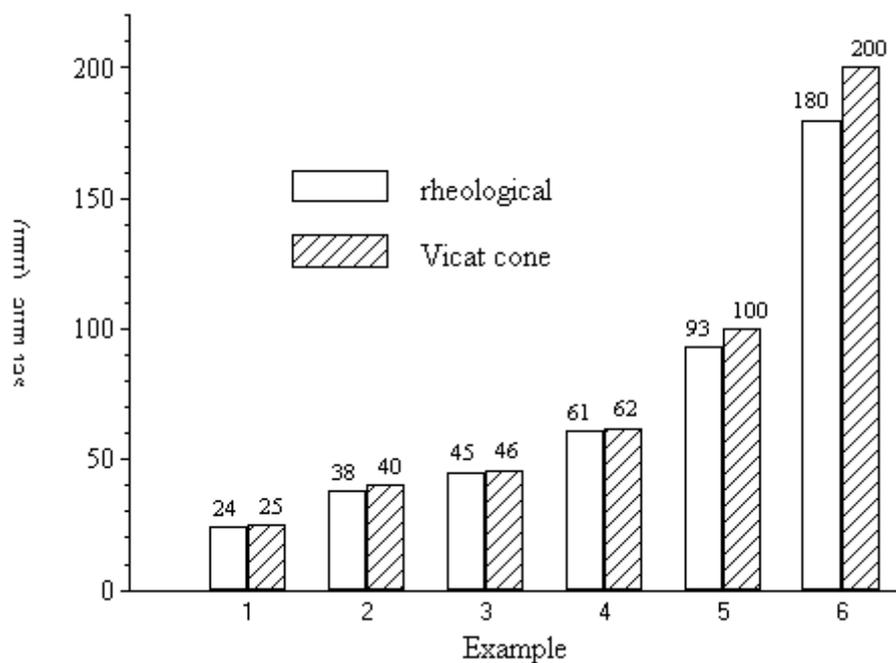


Abb. 9 Vergleich der Abbindezeiten

Wie zu erkennen ist, stimmen die Zeiten sehr gut überein. Für Abbindezeiten zwischen 30-60 min ist der Unterschied 2 min. Bei längerer Abbindezeit erhält man mit dem Tauchkonus immer etwas höhere Werte. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Abbindezeit auch durch die Rührintensität, nachdem der Gips eingesumpft ist, beeinflusst wird. Kräftigeres Rühren führt dabei zu kürzeren Abbindezeiten. Als Erklärung wird dabei angeführt, dass durch kräftigeres Rühren mehr Gipskristalle gebildet werden, da schneller neue Oberflächen geschaffen werden. Die größere Anzahl an Gipskristallen und -keime führt letztendlich zur schnelleren Verfilzung und Abbindung.

Um diese Erklärung nachzuprüfen, rührten wir einen Gipsbrei nach dem Einsumpfen mit der Hand an, die restlichen drei wurden im Küchenmixer mit zunehmender Mischintensität angesetzt.

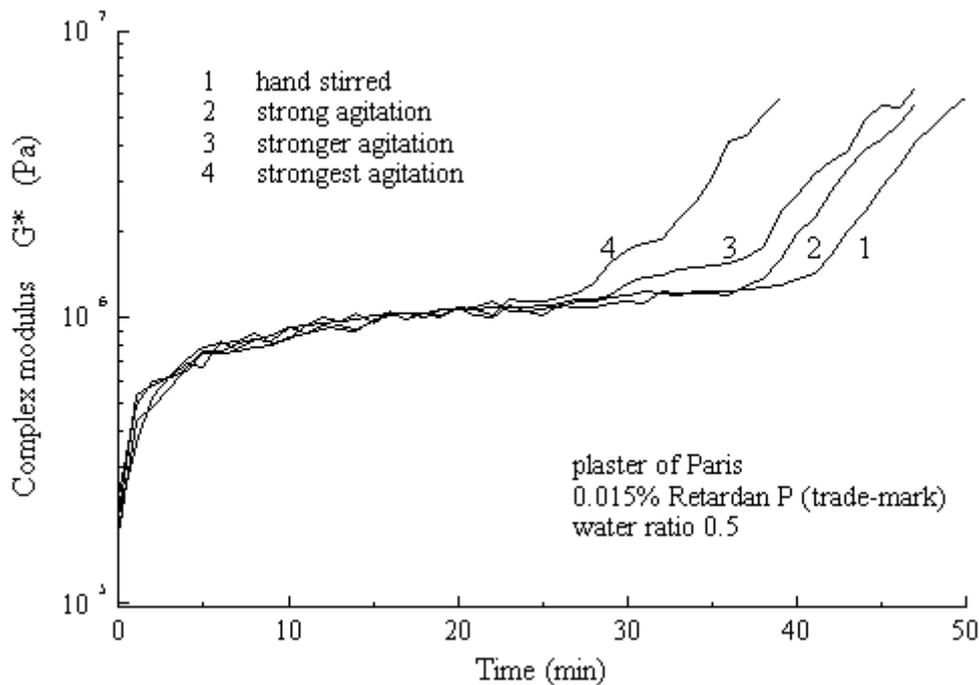


Abb. 10 Einfluss der Rührintensität auf die Abbindezeit von Gips

Die Ergebnisse bestätigen den Einfluss der Rührintensität auf die Abbindezeit. Die Gipsstruktur wird durch das unterschiedliche Rühren offenbar nicht beeinflusst, da die Steigung der Kurven nach Beendigung des Plateaus in allen vier Fällen gleich ist.

Das letzte Beispiel behandelt nochmals Gipsmaschinenputz. Diese Anwendung erfordert einen Celluloseether mit hoher Auflösengeschwindigkeit. Geht der Celluloseether zu langsam in Lösung wird der Putz an der Wand nachdicken. Das führt zu schlechter Verarbeitbarkeit, die nicht akzeptiert werden kann. Diese Situation wurde im Labor dadurch nachgestellt, dass zu der Gipsmaschinenputzgrundmischung einmal sehr feiner, zum anderen gröberer Celluloseether zugemischt wurde.

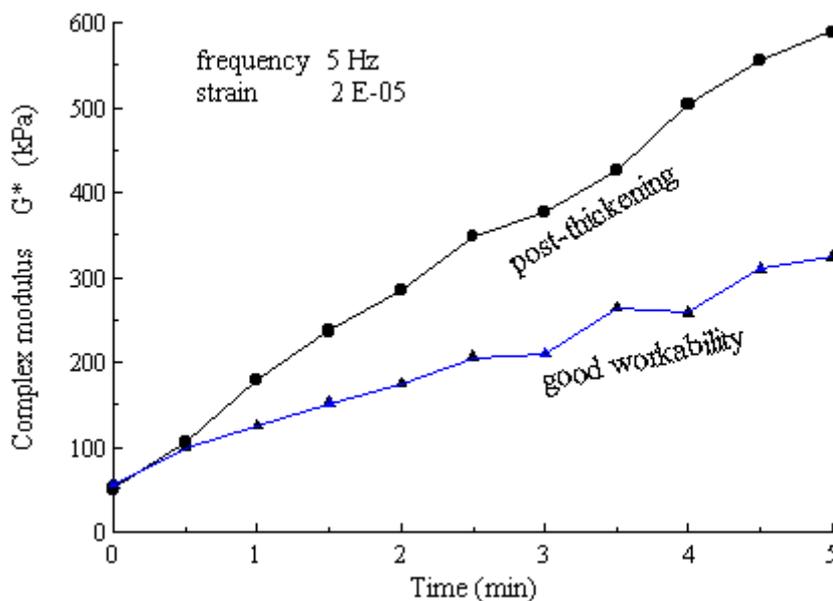


Abb. 11 Nachdicken von Gipsmaschinenputz

Beide Putze zeigen den gleichen Ausgangswert für den komplexen Modulus G^* , jedoch ist der Zuwachs an G^* über die Zeit deutlich höher für den Putz, der von den Handwerkern als nachdickend bezeichnet wurde. Wie es zu erwarten war, handelte es sich dabei um den Putz mit dem gröberen Celluloseether.

Es war unsere Absicht aufzuzeigen, dass rheologische Messungen sinnvoll und nützlich sein können, die Mörtelkonsistenz und das Abbindeverhalten von Mörteln zu erfassen. Je nach Fragestellung werden dabei

Rotations- oder Oszillationsmethoden eingesetzt. Dabei müssen die Testbedingungen genau definiert und eingehalten werden. Zudem sollen die Ergebnisse anhand der Beurteilung von Fachleuten geeicht werden. Werden alle diese Vorsichtsmaßnahmen eingehalten, erhält man mit den vorgestellten Methoden nützliche und zuverlässige Informationen, die zur Optimierung und Beurteilung von Mörteln geeignet sind.

Quellenverzeichnis:

- [1] Lehmann, H.; Kurpiers, P.; Mathiak, H.; Tonind.-Ztg. 1967, 91,208-211
- [2] Lehmann, H.; Mathiak, H.; Kurpiers, P.; Tonind.-Ztg. 1970, 94, 6-14
- [3] Busch, T.; Ziche, H.; Schweizer, D.; Zement-Kalk-Gips 1988, 10, 510-512
- [4] DIN 1168 Teil 2 - 1975. German Standard. Building plasters; Requirements, Testing, Control.
- [5] Kopp, K.; Schermann, W.; Zement-Kalk-Gips 1994, 7, 407-409