

O. Krause*, T. Klein*, D. Tischer*, K. Schwarz*, M. Kuhn*, J. Kasper**

Die Abbindegeschwindigkeit von Zement-Suspensionen und Feuerbetonen – der Einfluss des Mischvorgangs

KURZFASSUNG

Dieser Artikel berichtet über die Ergebnisse eines über zwei Jahre durchgeführten wissenschaftlichen Projekts. Der Fokus lag bei diesem Projekt auf der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften und dem Abbindeverhalten von Feuerbetonen in Abhängigkeit von Mischenergie im trocknen und nassen Zustand. Die richtige Einstellung der Mischzeit und -geschwindigkeit auch vor der Wasserzugabe ist eine wirksame Maßnahme zur Förderung des Verdichtungsverhaltens der Feuerbetone. Die Produkte weisen eine erhöhte Homogenität sowie verbesserte Eigenschaften im Besonderen mit Hinblick auf Rheologie, Dichte, offener Porosität und mechanischer Festigkeit auf.

Die viel versprechenden Ergebnisse zeigen andererseits, dass die Beurteilung von Entwicklungs- und Forschungsergebnissen vermehrt in qualitativer Hinsicht erfolgen sollte. Gegenwärtig wird die Aufbereitungsroutine von Feuerbetonen in Forschungs- und Entwicklungsarbeiten nicht klar kommuniziert. Das Mischverfahren muss unerlässlicher Teil der Beschreibung des Herstellungsverfahrens werden.

Künftige Entwicklung von Feuerbetonen werden sich konsequenter als bisher auf die Optimierung der Partikelgrößenverteilung mikro-

feiner Komponenten fokussieren, um so Erzeugnisse mit verbesserter Haltbarkeit im Betrieb herstellen zu können. Durch diese zunehmend komplexere Gestaltung von Feuerbetonen, werden die Anforderungen an eine umfassende Homogenisierung bedeutend ansteigen. Für eine einwandfreie Deagglomeration ohne unerwünschte Erwärmung der Mischung und daraus resultierenden kürzeren Verarbeitungszeiten ist es daher notwendig, die optimale Mischenergie eines Feuerbetons festzulegen.

Wie bereits von vielen Autoren berichtet wurde, ist die Abbindegeschwindigkeit von Zement-Wasser-Suspensionen in der gewünschten Genauigkeit nicht vorhersehbar. Als Nebeneffekt des genannten Projekts kann gezeigt werden, dass der Beginn der Kristallisation der Zement-Hydrat-Phasen, welche mit dem Abbinden der Wasser-Zement-Suspension in einer Wechselbeziehung steht, in starker Abhängigkeit zur Mischenergie steht. Der Beginn des Temperaturanstiegs und die Charakteristik der Temperaturentwicklung, steht in direktem Zusammenhang mit dem Deagglomerationsgrad der Zementpartikel, welcher durch den Mischvorgang erreicht werden kann.

1. Einleitung

Die Abbindegeschwindigkeit von Feuerbetonen stellt ein Schlüsselkriterium bei der Verarbeitung und der Festigkeitsausbildung für den Einsatz in der jeweiligen Industrieanwendung dar. Es ist bekannt, dass sich die endgültige Festigkeit von Baubetonen (Calciumsilicat gebunden) innerhalb eines Jahres voll entwickelt. Daher erfolgt die Prüfung der Festigkeitsentwicklung dieser Materialien traditionell nach einem Zeitraum von 7 und 28 d. Diese Praxis geht auf die Arbeit von Bogue und Lerch [1] zurück, die schon 1935 darstellten, dass die durch C_3S und C_2S verursachte Festigkeitsentwicklung in Betonen innerhalb der ersten 28 d sehr schnell ist. Danach geht die Festigkeitsentwicklung im Verlauf der folgenden 300 d schrittweise zurück.

Dies steht in Gegensatz zur Praxis im Bereich der CAC-gebundenen Feuerbetone. Nach EN ISO 1927 sollen die Probenkörper nach 24 h entformt werden und vor Durchführung weiterer technologischer Tests für weitere 24 h bei definierten Umgebungsbedingungen (20 °C, >90 % relative Feuchte) gelagert werden. Wie bei Calcium-Silikat-Zement gebundenen Betonen, steigt die Festigkeit von Calcium-Aluminat-Zement gebundenen Feuerbetonen auch nach 48 h noch signifikant. Es ist daher sehr wichtig, die technologischen Untersuchungen so zeitnahe wie möglich nach 48 h durchzuführen. Wird die genormte Vorgehensweise nicht

eingehalten, ist ein Vergleich technologischer Werte von verschiedenen Feuerbetonen nicht möglich. Die Ergebnisse werden in jedem Fall durch die Zeitspanne nach der Formgebung beeinflusst. Daher wäre es eigentlich vernünftig die Zeitspanne vor der Prüfung an die der Bauindustrie anzupassen. Dies steht jedoch im Gegensatz zur bestimmungsgemäßen Verwendung, denn neu ausgekleidete industrielle Wärmebehandlungsanlagen und Öfen sollen so schnell wie möglich wieder in Betrieb genommen werden. Deshalb ist es sinnvoll, dass die Feuerfestindustrie an der bewährten 48-Stunden-Zeitspanne vor Durchführung der technologischen Tests festhält.

Es ist daher unumgänglich, die Parameter, welche die Abbindegeschwindigkeit beeinflussen, zu untersuchen, vor allem weil die Parameter Rezeptur und Herstellung den größten Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung während der ersten 48 h haben. Der Einfluss von Temperatur, Umgebungsfeuchte und Rezepturvariationen auf die Abbindekinetik ist in vielen Publikationen dokumentiert.

Diese Arbeit setzt den Fokus auf den Einfluss der Energie, die in den Feuerbeton während dem Mischen eingetragen wird. Dieser Einfluss wurde sorgfältig im Rahmen eines Forschungsprojekts während der vergangenen zwei Jahre untersucht. Hauptsächlich führten die Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass die Deagglomeration der Matrixkomponenten, besonders des Calcium-Aluminat-Zements, eine bedeutende Rolle spielt. Dies wurde sowohl für Feuerbetone als auch für reine Calcium-Aluminat-Zemente gezeigt.

* Hochschule-Koblenz, FR Werkstofftechnik Glas und Keramik, Rheinstraße 56, D-56203 Höhr-Grenzhausen

** Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V. (FGF), Rheinstraße 58, D-56203 Höhr-Grenzhausen

Tabelle 1 · Zusammensetzung des Modellfeuerbetons

Bestandteil	Gewicht / Masse-%
Tabulartonerde 3–6 mm	25
Tabulartonerde 1–3 mm	15
Tabulartonerde 0,5–1 mm	11
Tabulartonerde 0,2–0,6 mm	6
Tabulartonerde 0–0,2 mm	20
Reaktive Tonerde E-SY1000	18
Calcium-Aluminat-Zement (70 Masse-% Al_2O_3)	5
Summe	100
Wasser	4,3
Dispersionsmedium (PCE)	0,2

2. Methoden

2.1 Mischexperimente mit tabulartonerde-basierten zementarmen Feuerbetonen

Für alle Mischversuche wurde ein Feuerbeton gemäß Tabelle 1 verwendet. Die Partikelgrößenverteilung wurde gemäß der Andreasen-Gleichung ($q = 0,26$; $D_{max} = 6000 \mu m$) eingestellt.

Der Mischprozess wurde mit einem Intensivmischer (R05, Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim) mit variabler Mischleistung durchgeführt. Alle Versuche im Intensivmischer wurden mit einem Stiftmischwerkzeug durchgeführt. Die Leistungszufuhr und Mischzeit wurde, wie in Tabelle 2 beschrieben, verändert.

Die resultierenden Abbindeigenschaften wurden durch Messung der Schallgeschwindigkeit, (8-Kanal-Ultraschall-Messsystem IP-8, Ultratest, Achim) der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit sowie der Temperaturentwicklung während des Abbindens verfolgt. Konstante Umgebungsbedingungen wurden durch Verwendung eines Klimaschranks (20 °C und 95 % relative Feuchte) sichergestellt.

2.2 Mischexperimente mit reinem Calcium-Aluminat-Zement

Für diese Versuchsreihe wurde ein Calcium-Aluminat-Zement mit 70 Masse-% Al_2O_3 verwendet. Das Verhältnis Wasser zu Zement wurde auf $W/Z = 0,275$ eingestellt. Die Homogenisierung der Zement-Suspensionen wurde mit einem konventionellen Rührwerk mit Drehzahl 500 upm und einem Hochleistungs-Dispergierer (ULTRA-TURRAX, IKA, Staufen) mit weit höherer Drehzahl (11.000 upm) durchgeführt. Mit Letzterem können deutlich höhere Scherkräfte in die Suspension eingebracht werden. Daher kann auch ein viel höherer Deagglomerationsgrad erzielt werden. Innerhalb der ersten 24 h wurde die Abbindeggeschwindigkeit durch Messung der Temperaturentwicklung und der Schallgeschwindigkeit überwacht (jeweils mittels IP-8 Ultraschall-Messsystem, Ultratest, Achim).

3. Ergebnisse

3.1 Die Abbindekinetik von tabulartonerde-basierten zementarmen Feuerbetonen in Abhängigkeit von Mischzeit und Mischgeschwindigkeit

Bild 1 zeigt die Entwicklung der Schallgeschwindigkeit während der Ab-

Tabelle 2 · Mischparameter für Eirich R05

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Mischwerkzeug	Stift	Stift	Stift	Stift
Geschwindigkeit	6 m/s	6 m/s	15 m/s	15 m/s
Richtung	Gleichstrom	Gleichstrom	Gleichstrom	Gleichstrom
Trockenmischen	1 min	1 min	1 min	1 min
Nassmischen	2 min	8 min	2 min	6 min

bindephase in Abhängigkeit von der Zeit. Alle Kurven zeigen prinzipiell denselben Verlauf bestehend aus Anfangsphase ohne Festigkeitsentwicklung, gefolgt von einem steilen Anstieg und einem einzigen Wendepunkt. Der Wendepunkt ist der Zeitpunkt, an dem die Kristallisationsgeschwindigkeit der Calcium-Aluminat-Hydratationsphasen ihr Maximum erreicht [2]. Danach nimmt die Kristallisation kontinuierlich ab, kommt aber noch nicht zum Erliegen. Die Schallgeschwindigkeit nimmt über die gesamte Messzeit weiter zu. Die von 2 auf 6 und 8 min erhöhte Nassmischzeit beeinflusst die Startzeit der Abbindephase (starker Anstieg der Schallgeschwindigkeit). Länger andauerndes Mischen hat kürzere Abbindezeiten und höhere Kristallisationsraten zur Folge, was auf den steil ansteigenden Kurvenverlauf zurückzuführen ist. Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit entspricht der Veränderung des Kurvenverlaufs der Schallgeschwindigkeit (Bild 1). Bild 2 zeigt deutlich eine Hemmung der Kristallisation der CA-Hydratationsphasen während der Versuche mit geringer Leistungszufuhr (6 m/s und 2 min Nassmischen). Im Vergleich zu den anderen Kurven ist hier ein geringerer Anstieg zu sehen.

Die Zunahme der Schallgeschwindigkeit und die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit stimmen mit dem Temperaturmaximum während dem Abbinden überein (Bild 3). Zusätzlich zeigt dieses Bild, dass verlängertes und intensiveres Mischen höhere Temperaturen der Ausgangsmischung zur Folge hat. Es sollte bedacht werden, dass höhere Starttemperaturen die Abbindezeit beeinflussen könnten. In diesem Fall wird jedoch angenommen, dass die Deagglomeration der Feinpartikel größeren Einfluss auf die Abbindezeit in der Ausgangsphase hat, da alle Mischungen nach kurzer Lagerung im Klimaschrank auf ein vergleichbares Niveau abkühlen.

3.2 Die Abbindekinetik von reinem Calcium-Aluminat-Zement in Abhängigkeit von der Mischgeschwindigkeit

Die Bilder 4–5 zeigen die zeitliche Veränderung der Schallgeschwindigkeit und des Temperaturmaximums reiner Calcium-Aluminat-Zemente in Abhängigkeit von der Zeit. Bild 4 zeigt die Ergebnisse der vier Reproduzierbarkeitsmessungen an Zement-Suspensionen (reiner Calcium-Aluminat-Zement mit 70 Masse-% Al_2O_3), die Mischung erfolgte bei geringer Leistungszufuhr (500 upm, herkömmliches Rührwerk).

Der Vergleich mit Bild 5, Messungen der Aufbereitung mit hoher Geschwindigkeit, zeigt den deutlichen Einfluss der eingeführten Mischenergie auf die Abbindeggeschwindigkeit. Eine geringe Mischenergie führt zu zeitlich verschobenen Temperaturmaxima. Der Kurvenverlauf ansich ist sehr variabel. Anhand der Temperaturmaxima ist zudem gut zu erkennen, dass einzelne Versuche zwischen 8 und 12 h, deutlich divergente Abbindezeiten haben. Die Zunahme der Schallgeschwindigkeit stimmt mit der Temperaturentwicklung in der Hinsicht überein, dass aus einer breiten Verteilung der Peaks geringere Steigerungsraten für

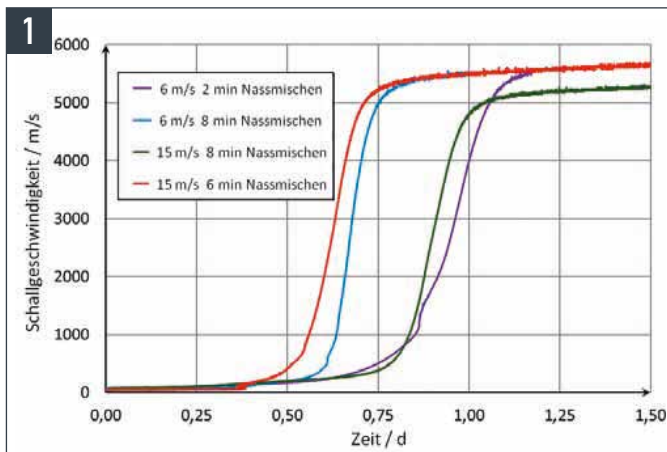


Bild 1 • Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für den Feuerbeton

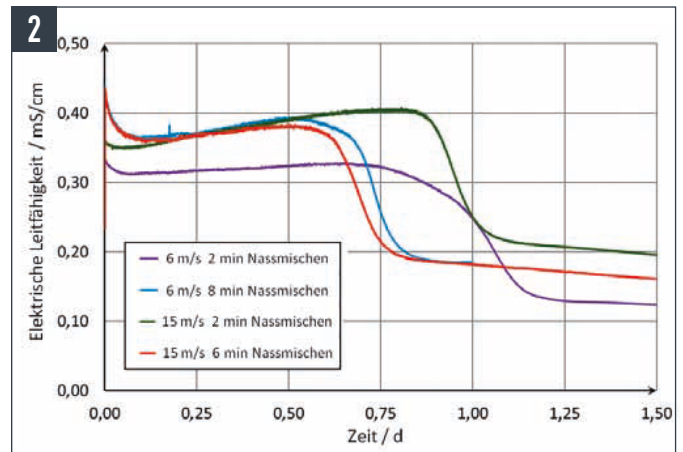


Bild 2 • Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit für den Feuerbeton

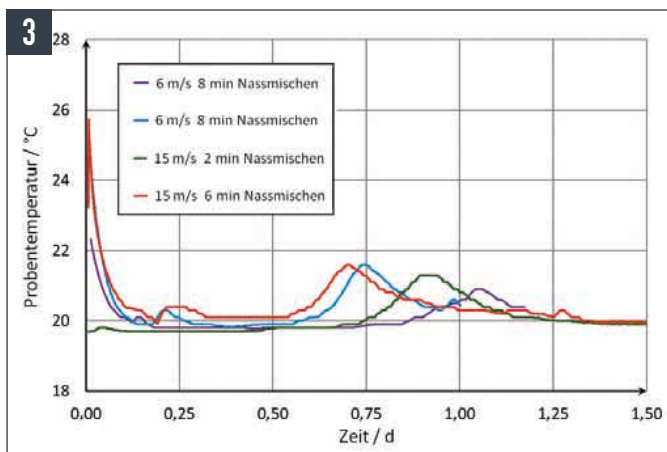


Bild 3 • Proben temperatur in Abhängigkeit der Zeit für den Feuerbeton

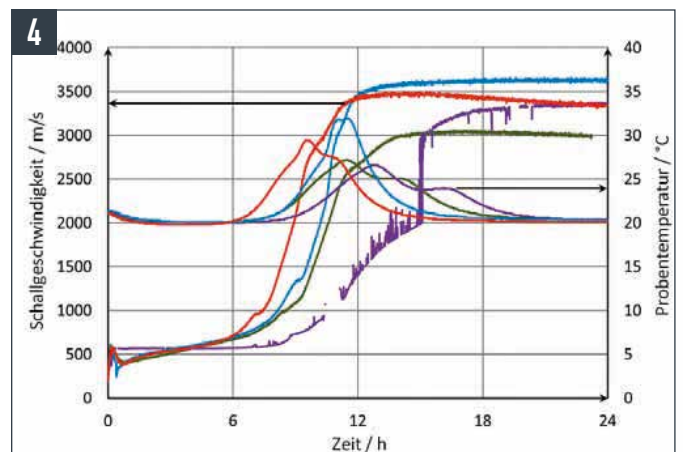


Bild 4 • Proben temperatur und Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für den reinen Calcium-Aluminat-Zement

die Schallgeschwindigkeit entstehen. Diese Erscheinung verändert sich deutlich, sobald größere Scherkräfte in die Zement-Suspension eingebracht werden (11.000 upm, ULTRA-TURRAX). Sowohl die Temperaturentwicklung als auch der Anstieg der Schallgeschwindigkeit folgen nahezu demselben Kurvenverlauf (Bild 5). Vergleicht man das homogene Erscheinungsbild der hochenergetisch aufbereiteten Zementsuspensionen (Bild 5) mit den Suspensionen die mit mäßigem Energieeintrag aufbereitet wurden (Bild 4), wird deutlich, dass sich die höhere Zufuhr an Mischenergie homogenisierend auf die Abbindekinetik des Calcium-Aluminat-Zements auswirkt. Die zeitliche Ausprägung und auch die Form der Temperaturpeaks sind bei allen Versuchen fast identisch. Bei Beginn des Temperaturanstiegs kommt es scheinbar zu einem kurzzeitigen Zusammenbruch der Schallgeschwindigkeit (negativer Peak bei 9 h). Bisher konnte der Grund dafür noch nicht nachvollzogen werden.

Neben der Mischintensität beeinflusst ein weiterer bedeutender Parameter die Reaktionskinetik der Zement-Hydratation: das Verhältnis von Wasser zu Zement. Bild 6 zeigt deutlich, dass eine erhöhte Wasserzugabe zu einer engeren Verteilung der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit führt. Die Parameterkonstellationen A bis D werden gegen die Peakfläche aufgetragen, welche durch den Temperaturanstieg aufgrund der Kristallisation der Hydratationsphasen verursacht wird. Breitere Fehlerbalken indizieren variabelere Peakformen. Es kann eindeutig festgestellt werden, dass die Mischgeschwindigkeit und das Verhältnis

von Wasser zu Zement einen bedeutenden Einfluss auf die Temperaturentwicklung und deren Gleichförmigkeit haben, welche durch die Zement-Hydratation und Kristallisation der Zement-Hydrate ausgelöst wird.

4. Schlussfolgerungen

4.1 Die Abbindekinetik von tabulartonerde-basierten zementarmen Feuerbetonen in Abhängigkeit von Mischzeit und Mischgeschwindigkeit – Erkenntnisse

Der Einfluss von Mischgeschwindigkeit und Mischzeit auf die Abbindekinetik von CAC-Feuerbetonen ist bedeutend. Eine verringerte Zufuhr an Mischenergie führt zur Verzögerung des Abbindeprozesses. Die Kurvenverläufe von Schallgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit, die als Ergebnis eines längeren und schnelleren Mischprozesses der Feuerbetone entstehen, weisen eine größere Steigung auf, als diejenigen die langsamer und kürzer gemischt wurden. Einerseits beeinflussen höhere Ausgangstemperaturen der Versuche nach dem Mischen den Startpunkt der Kristallisation der Hydratphasen, andererseits muss in Betracht gezogen werden, dass eine optimierte Deagglomeration des Zements erfolgt, sobald die Mischzeit verlängert und mehr Energie bei erhöhter Mischgeschwindigkeit zugeführt wird.

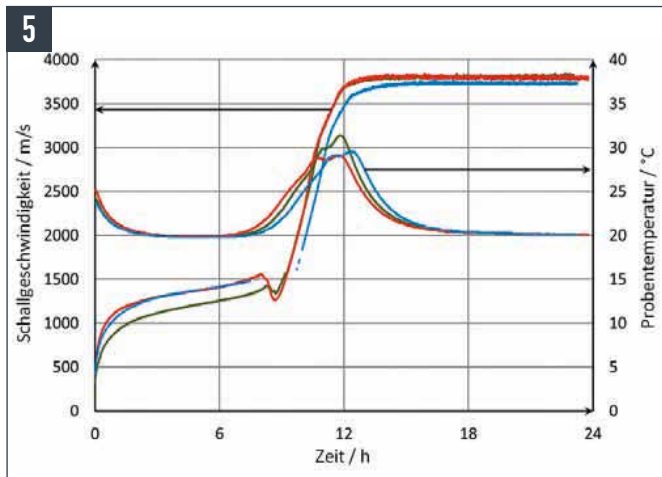


Bild 5 • Probentemperatur und Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für den reinen Calcium-Aluminat-Zement

Es kann somit klar ausgesagt werden, dass der Mischprozess einen sehr sensiblen Bereich der Betonaufbereitung darstellt. Besonders bedeutend ist dies für Feuerbetone mit sehr geringer Wasserzugabe. Unzureichendes Mischen verursacht eine mangelhafte Deagglomeration der Feinpartikel und hat im Falle des Calcium-Aluminat-Zements eine unvollständige Hydratation zur Folge. Dies führt zu einer geringeren Grünfestigkeit der Feuerbetone. Ferner muss berücksichtigt werden, dass durch unterschiedlichen Mischenergieeintrag der Abbindezeitpunkt um Stunden verschoben sein kann. Bindet der Feuerbeton durch eine verbesserte Deagglomeration oder bedingt durch einen Temperaturanstieg während des Mischens früher ab, beginnt die Festigkeitsentwicklung ebenfalls früher. Eine Verschiebung des Abbindezeitpunkts um 2 h führt zu messbaren Festigkeitsunterschieden nach 48 h.

Die Anforderungen nach DIN EN ISO 1927 sind somit nicht ausreichend. Jede Fachpublikation mit Fokus auf technologische Werkstoffeigenschaften, die nach 48 h abgeleitet werden, sollte notwendigerweise über die erzielten Abbindezeiten berichten. Ansonsten sind die Ergebnisse nicht vergleichbar.

4.2 Die Abbindekinetik von reinem Calcium-Aluminat-Zement in Abhängigkeit von der Mischgeschwindigkeit und dem Wasser-Zement-Verhältnis – Erkenntnisse

Es wurde bereits mehrfach berichtet, z.B. von Goetz-Neunhoeffer und Schmidtmeier et al., dass reproduzierbare Ergebnisse für die Hydratationskinetik von reinen Calcium-Aluminat-Zementen schwer zu erzielen sind [3–5]. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse geben Anlass zur Frage, ob das vor der Hydratation und vor dem Abbinden durchgeführte Mischverfahren vorwiegend die Hydratationskinetik beeinflusst. Nur ein hoher Mischenergieeintrag führt zu einer vollständigen Deagglomeration

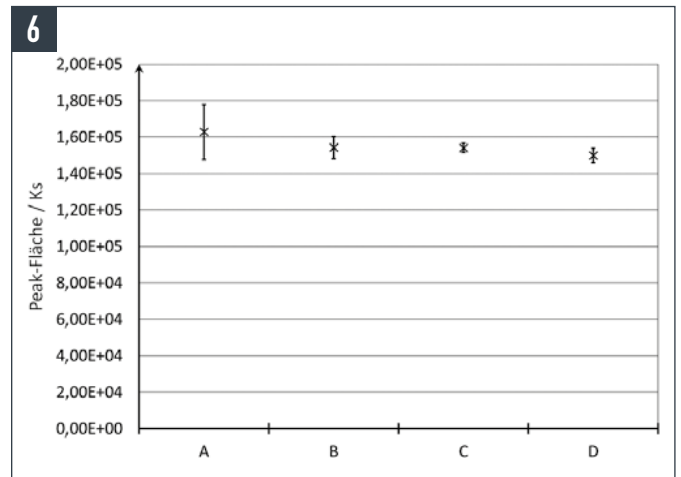


Bild 6 • Temperaturentwicklung bei reinen Calcium-Aluminat-Zement nach Wasserzugabe. Peakfläche abgebildet in Ks. Mischgeschwindigkeit und Wasser-Zement-Verhältnis wurde wie folgt variiert: A - konv. Rührwerk, W/Z = 0,35; B - Ultraturrax, W/Z = 0,35; C - konv. Rührwerk, W/Z = 0,45; D - Ultraturrax, W/Z = 0,45

der Calcium-Aluminat-Zement-Suspension. Ansonsten ist die Hydratationsreaktion sterisch gehemmt. Durch eine höhere Wasserzugabe wird die Deagglomeration der Zementpartikel begünstigt. Folglich erhält man auch hier reproduzierbarere Abbindezeiten.

Danksagung

Diese Studie wurde finanziell durch die „Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation“ (Förderungsnummer 961-386261/1026) gefördert. Wir danken außerdem dem projektbegleitenden Ausschuss für die ergebnisreichen Diskussionen.

Literatur

- [1] Bogue, R.H., Lerch, W.: Hydration of portland cement compounds. Industrial and Engineering Chemistry **26** (1934) [8] 837–847
- [2] Krause, O., Cölle, D., Schaffhauser, H., Jahn, D.: Setting Kinetics of High-dispersed Refractory Castables. Refractories Worldforum **4** (2012) [4] 81–88
- [3] Götz-Neunhoeffer, F.: Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminat-zement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht. Erlanger Forschungen, series B, Naturwissenschaften und Medizin (2006) [29]
- [4] Schmidtmeier, D., Buhr, A., Wams, G., Kuiper, S., Klaus, S., Götz-Neunhoeffer, F., Zacherl, D., Dutton, J.: Cement hydration and strength development – how reproducible results can be achieved, Part 1? UNITECR' (2013) 1057–1060
- [5] Schmidtmeier, D., Buhr, A., Wams, G., Kuiper, S., Klaus, S., Götz-Neunhoeffer, F., Zacherl, D., Dutton, J.: Cement hydration and strength development – how can reproducible results can be achieved, Part 2. UNITECR' (2013) 1061–1066