

Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel

Operative mechanism of plasticizing concrete admixtures

Gerhard Spanka, Horst Grube, Gerd Thielen; Düsseldorf

Übersicht

Die Verarbeitbarkeit von Frischbeton, seine Konsistenz und sein Zusammenhaltevermögen werden beeinflusst durch den Kornaufbau des Fein- und Grobzuschlags sowie durch Menge und Fließfähigkeit des Zementleims. Dabei ist besonders die Wirkung von Betonzusatzstoffen und Betonzusatzmitteln zu berücksichtigen. Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen über die Wirkung verflüssigender Zusatzmittel auf die Fließfähigkeit von Zementleim sowie von Leimen aus Zement-Flugaschemischungen oder aus inerten mehlfinen Stoffen wie Quarzmehl. Anhand der Zementleimversuche sowie von Versuchen mit inerten Mehlkornsuspensionen wurde ein Modell zur Beschreibung der von verflüssigenden Betonzusatzmitteln verursachten physikalischen Wirkungen erarbeitet. Mit diesem Modell kann einerseits die verflüssigende Wirkung dieser Mittel, andererseits auch deren möglicher ungünstiger Einfluß auf das Zusammenhaltevermögen durch erhöhtes Wasserabsetzen bei Überdosierungen beschrieben werden. Auf der Grundlage des Modells lassen sich Regeln ausarbeiten, wie eine optimale Wirkung von Betonverflüssigern und Fließmitteln erzielt werden kann, um Betone mit hohem Zusammenhaltevermögen und geringer Wasserabsonderung zu erhalten.

1 Einleitung

Für die meisten Anwendungen ist die Druckfestigkeit die wichtigste Eigenschaft des Baustoffs Beton. Um die gewünschten Festbeeigenschaften sicher zu erzielen, ist eine gute Verarbeitbarkeit des Frischbetons erforderlich. Dabei spielen dessen Konsistenz, das Zusammenhaltevermögen, die Verdichtbarkeit und die Stabilität gegenüber Entmischungen die entscheidende Rolle.

Beim Entwurf der Betonmischung wird traditionell die Frischbetonkonsistenz als Maß für die erforderlichen Verarbeitungseigenschaften herangezogen. Die Konsistenz des Frischbetons hängt einerseits ab von der Menge und der Fließfähigkeit des aus dem Zement sowie den anderen mehlfinen Feststoffen und dem Anmachwasser aufgebauten Leims sowie andererseits vom Kornaufbau des Fein- und Grobzuschlags. Der vom Wasseranspruch der Feststoffe abhängige Wasserbedarf und damit auch das Wasser-Feststoffverhältnis des Leims können durch verflüssigende Betonzusatzmittel wirkungsvoll beeinflusst werden.

Die Konsistenz des Frischbetons ist keine definierte physikalische, sondern eine empirische Größe. Zur Messung der Frischbetonkonsistenz sind verschiedenste Prüfverfahren entwickelt worden, die eine praxisnahe, quantitative Beschreibung der Verarbeitbarkeit des Frischbetons ermöglichen sollen. Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß sie jeweils nur Teilbereiche der Frischbetonkonsistenz beschreiben. So erfaßt der Ausbreitversuch nach DIN 1048 eher das Fließvermögen und wird zur Beurteilung plastischer Konsistenzen herangezogen. Das Verdichtungsmaß gemäß DIN 1048 erfaßt die Verdichtbarkeit zwischen geringem und hohem Verdichtungsaufwand und wird zur Beurteilung steifer Konsistenzen herangezogen. Unter diesen Gesichtspunkten läßt sich der Slump-Test nach ISO 4109 eher dem Ausbreitversuch, der Vebe-Test nach ISO 4110 eher dem Verdichtungsmaß zuordnen.

Direkte, physikalisch genau definierte, rheologische Messungen an Frischbetonen sind kaum möglich. Bei einem so heterogenen Stoff

Abstract

The workability of fresh concrete, its consistency, and its cohesive ability are influenced by the granulometric composition of the fine and coarse aggregates and by the quantity and flowability of the cement paste. Particular attention has to be given here to the effect of concrete additions and concrete admixtures. The present work concentrates on investigations into the effect of plasticizing admixtures on the flowability of cement paste and of pastes made from mixtures of cement and fly ash or from inert, flour-fine materials such as quartz fines. The cement paste trials, and trials with suspensions of inert flour-fine materials, were used to develop a model for describing the physical effects caused by plasticizing concrete admixtures. With this model it is possible to describe not only the plasticizing effect of these agents but also their possible detrimental influence on the cohesive ability due to increasing water segregation on overdosing. The model can be used to work out rules for achieving the optimum effect of concrete plasticizers and super-plasticizers to obtain concretes of high cohesive ability and low water segregation.

1 Introduction

For most applications the compressive strength of concrete is its most important property as a building material. The unset concrete needs to have good workability so that the hardened concrete can achieve the desired properties. Its consistency, cohesive ability, compactability, and stability against segregation play a decisive role in this.

When a concrete mix is designed, the consistency of the unset concrete is traditionally taken as the measure for the required workability characteristics. The consistency of the unset concrete depends not only on the quantity and flowability of the paste, which is made up from the cement and other flour-fine solid materials and the mixing water, but also on the granulometric composition of the fine and coarse aggregates. The water demand, which is dependent on the water needed by the solids and therefore also on the water/solids ratio of the paste, can be influenced effectively by using plasticizing concrete admixtures.

The consistency of unset concrete is not a defined physical parameter but an empirical one. Many different test procedures have been developed for measuring this consistency. These are intended to provide a practical quantitative description of the workability of the unset concrete. The disadvantage of all these procedures is that they each only describe partial areas of the consistency of the unset concrete. For instance, the flow test as specified in DIN 1048 actually measures the fluidity but is still suited to assess plastic consistency. The degree of compaction as specified in DIN 1048 measures the compactability between low and high levels of compaction energy input and is used to assess stiff consistencies. In this respect the slump test as specified in ISO 4109 tends to be associated with the flow test, while the Vebe test as specified in ISO 4110 is associated with the degree of compaction.

It is almost impossible to take direct, physically accurately defined, rheological measurements in unset concrete. With a material as heterogeneous as concrete, where the particle sizes of the solid materials cover a range from microns to centimetres, it cannot be assumed that the features which have considerable relevance to workability

wie Beton mit Partikelgrößen der Feststoffe, die sich vom Mikrometer- bis hin zum Zentimeterbereich erstrecken, kann nicht davon ausgegangen werden, daß die für die Verarbeitbarkeit wesentlichen Merkmale vom aufgelockerten, teilverdichteten bis zum vollständig verdichteten Zustand durch einfache physikalische Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden können. Rheologische Meßverfahren, bei denen das Frischbetonverhalten durch ein laminares Fließverhalten beschrieben werden soll, besitzen deshalb trotz des hohen apparativen Aufwands nur eine begrenzte praxisrelevante Aussagefähigkeit.

Vielversprechender erscheint der Weg, die für die Verarbeitung von Frischbeton maßgeblichen Kennwerte in Abhängigkeit von den rheologischen Eigenschaften des Leims und vom Zusammenwirken zwischen Zuschlag und Leim darzustellen und daraus Kriterien für den Entwurf der Frischbetonzusammensetzung abzuleiten. Auch die Wirkung von Betonzusatzstoffen und Betonzusatzmitteln – einzeln und in Kombination – auf die Verarbeitungseigenschaften des Frischbetons kann durch deren Einfluß auf das Fließverhalten des Leims praxistgerecht dargestellt werden. Grundsätzliche Untersuchungen über die Wirkungsmechanismen von Betonzusatzmitteln werden deshalb zunächst an Zementleimen durchgeführt, bevor die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse auf das wesentlich komplexere System Beton übertragen werden. Zur Bestätigung der in einer Frischbetonmischung vorhandenen Verarbeitungseigenschaften können auch weiterhin die baupraktisch einfachen, genormten Verfahren herangezogen werden.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Allgemeines

Frischbeton ist ein heterogenes Gemenge aus festen, flüssigen und gasförmigen Bestandteilen, dessen Verhalten sich durch das Zusammenwirken dieser drei Phasen ergibt. Bei der Verformung des Frischbetons bewegt sich der Grobzuschlag in einer mehr oder weniger fließfähigen Matrix, d.h. einer Suspension aus Wasser, Zement, mehlfinem Zuschlag, Betonzusatzstoffen, Betonzusatzmitteln und darin eingeschlossener Luft. Bestehen die Feststoffe der Matrix ausschließlich aus Zement, spricht man von Zementleim. Werden zur Matrix alle mehlfine Feststoffe hinzugerechnet, findet man in der Literatur den Begriff des Feinstmörtels. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff „Leim“ so verwendet, daß als Feststoff das gesamte Mehlkorn mit einer Korngröße $<125\ \mu\text{m}$ zum Leim gerechnet wird.

Bei einer äußeren Beanspruchung können bei sachgerecht zusammengesetztem Frischbeton zwei Fälle unterschieden werden. Unter geringer Beanspruchung, z.B. beim Entladen, befindet sich der Frischbeton in einem plastischen Zustand, der durch die Fließfähigkeit der Matrix sowie durch die Reibung der Grobzuschläge untereinander beeinflusst wird. Bei starker Beanspruchung, z.B. unter Rüttelwirkung, erhöht sich die Fließfähigkeit der Matrix und der Frischbeton befindet sich in einem erhöht fließfähigen Zustand. Beim Einbringen in die Schalung kann sich der Frischbeton zeitweise in beiden Zuständen befinden [1].

2.2 Zementleim

Zement zeigt unmittelbar nach dem ersten Kontakt mit dem Zugabe-wasser eine Serie komplexer chemischer Reaktionen, bei denen z.B. Calciumsulfat und ein geringer Anteil des Tricalciumaluminats (C_3A) in Lösung gehen und erste Reaktionsprodukte wie Calciumhydroxid und Trisulfat (Ettringit) entstehen [2-4]. Dabei weisen die Zementpartikel sowie die ersten Reaktionsprodukte in der wässrigen Suspension aufgrund verschiedenster, überwiegend physikalischer Wechselwirkungen ein starkes Bestreben zur Agglomeration auf [5-8]. Dies führt zu einer Flockenstruktur, in der das in der agglomerierten Struktur eingeschlossene Wasser nur wenig zur Fließfähigkeit der Suspension beiträgt. Außerdem können sich an den Kontaktpunkten zwischen den einzelnen Zementpartikeln neben den physikalischen Wechselwirkungen erste chemische Bindungen durch Hydrationsprodukte ausbilden [9, 10]. Diese Effekte bestimmen das rheologische Verhalten von Zementleimen und sind auch maßgeblich für das Ansteifen.

Durch verflüssigende Betonzusatzmittel wird die Agglomeratstruktur der Zementpartikel abgebaut und die einzelnen Zementpartikel werden dispergiert (Bild 1) [11-13]. Zur Erklärung der dispergierenden

bility from the loose, partially compacted state to the completely compacted state can be described by simple physical laws. Rheological measuring procedures, which set out to describe the behaviour of unset concrete in terms of laminar flow behaviour, therefore give results which have only limited practical relevance in spite of extravagant use of equipment.

A more promising way seems to be to establish the definitive parameters for the workability of unset concrete as a function of the rheological properties of the paste and the combined effect of the aggregate and the paste, and from these to derive criteria for the design of the composition of the unset concrete. The practical effect of concrete additions and concrete admixtures - singly and in combination - on the workability characteristics of the unset concrete can also be established from their influence on the flow behaviour of the paste. Thorough investigations into the operative mechanism of concrete admixtures were therefore first carried out on cement pastes before the findings gained from these investigations were applied to the considerably more complex concrete system. The simple standardized tests used in building practice can also be used to confirm the workability characteristics present in an unset concrete mix.

2 Current situation

2.1 General

Unset concrete is a heterogeneous mixture of solid, liquid and gaseous components, the behaviour of which results from the combined effect of these three phases. During deformation of the unset concrete the coarse aggregate moves in a matrix of varying flowability, i.e. in a suspension of water, cement, flour-fine aggregate, concrete additions, concrete admixtures, and the air entrapped in them. If the solids of the matrix consist solely of cement it is known as cement paste. If all the flour-fine solids are included in the matrix the term found in the literature is superfine mortar. In the context of this work the term „paste“ is used to mean that all the ultrafines with a grain size $<125\ \mu\text{m}$ are included as solids in the paste.

It is possible to differentiate between two different situations when unset concrete of correctly designed composition is exposed to external stressing. Under low stressing, e.g. when unloaded, the unset concrete is in a plastic condition, which is influenced both by the flowability of the matrix and by the friction between the coarse aggregates particles. With strong stressing, e.g. under the effect of vibration, the flowability of the matrix increases and the unset concrete is in a state of increased flowability. When it is being placed in the formwork the unset concrete can at times be found in either condition [1].

2.2 Cement paste

Cement shows a series of complex chemical reactions immediately after first contact with the mixing water, when, for example, calcium sulfate and a small proportion of the tricalcium aluminate (C_3A) dissolve, resulting in initial reaction products such as calcium hydroxide and trisulfate (ettringite) [2-4]. At the same time the cement particles and the initial reaction products in the aqueous suspension demonstrate a strong tendency to agglomeration owing to a great variety of predominantly physical interactions [5-8]. This leads to a flocculent structure in which the water contained in the agglomerated structure contributes little to the flowability of the suspension. In addition to the physical interactions, initial chemical bonding by hydration products may also occur at the contact points between the individual cement particles [9, 10]. These effects determine the rheological behaviour of cement pastes and are also significant for early stiffening.

The agglomerate structure of the cement particles is broken down by plasticizing concrete admixtures and the individual cement particles become dispersed (Fig. 1) [11-13]. The following reasons are cited in the literature as explanations of the dispersive and plasticizing effects of concrete plasticizers or superplasticizers [14, 15]:

- lowering of the surface tension of the water,
- formation of lubrication films on the surface of the cement particles,
- formation of electrostatic repulsive forces,
- formation of steric repulsive forces caused by the admixture molecules deposited on the cement particles,
- retardation of the surface hydration reactions,
- changes in the morphology of the hydration products.

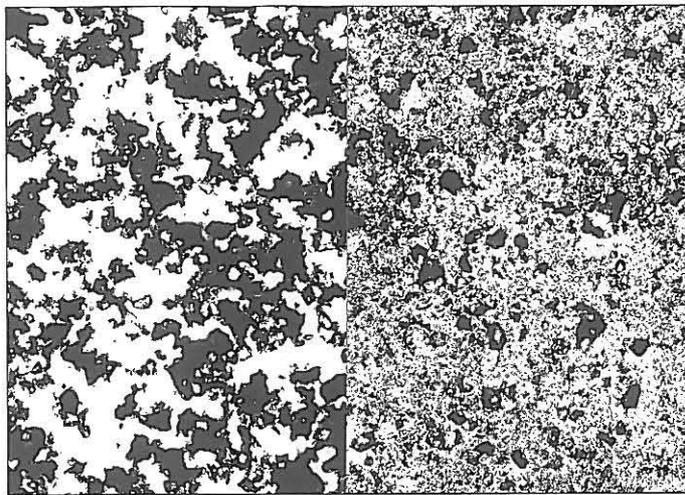


Bild 1 Dispergierende Wirkung verflüssigender Betonzusatzmittel. Lichtmikroskopische Aufnahme eines Zementleims (PZ 35 F) mit einem Wasserzementwert von ca. 0,50; links ohne Zusatzmittel und rechts mit 2,0 % Natriummelaminsulfonat

Fig. 1 Dispersive effect of plasticizing concrete admixtures. Lightmicroscopy photograph of a cement paste (PC 35 F) with a water/cement ratio of approximately 0,50; left – without admixture, and right – with 2,0 % sodium melaminesulfonate

und verflüssigenden Wirkung von Betonverflüssigern oder Fließmitteln werden in der Literatur folgende Ursachen herangezogen [14, 15]:

- Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers,
- Ausbildung von Schmierfilmen an den Oberflächen der Zementpartikel,
- Ausbildung elektrostatischer Abstoßungskräfte,
- Ausbildung sterischer Abstoßungskräfte durch die an den Zementpartikeln angelagerten Zusatzmittelmoleküle,
- Hemmung der Oberflächenhydratationsreaktionen,
- Änderungen der Morphologie der Hydratationsprodukte.

Weitgehende Übereinkunft herrscht darüber, daß verflüssigende Betonzusatzmittel stark an die Oberflächen der Zementpartikel oder der ersten Hydratationsprodukte sorbiert werden und daß diese Anlagerung an die Feststoffe für die verflüssigende Wirkung notwendig ist. Je nach Betonzusatzmittelgrundstoff, Zugabemenge, Zugabezeit, Zementart, Wasserzementwert und Betonzusatzstoff wurde festgestellt, daß innerhalb von wenigen Minuten bis hin zu einigen Stunden 30 bis 100 % der zugegebenen Zusatzmittelmenge am Zement sorbiert werden. Über Ergebnisse zur Sorption bzw. Desorption von verflüssigenden Betonzusatzmitteln, die sich im Rahmen von Forschungsvorhaben im Forschungsinstitut der Zementindustrie ergeben haben, wurde bereits in [16] berichtet.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Trotz der vielfältigen Anwendungen verflüssigender Betonzusatzmittel in der modernen Betontechnologie bleiben derzeit noch viele Fragen zur Erklärung der Wirkungsweise dieser Zusatzmittel unbeantwortet. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand darin, den Kenntnisstand über das Zusammenwirken von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und Zement zu erweitern und auf die maßgeblichen Verarbeitungseigenschaften des Frischbetons zu übertragen. Direkte, physikalisch genau definierte, rheologische Messungen am Frischbeton sind bisher nicht möglich. Da die Konsistenz bzw. das Fließverhalten und das Zusammenhaltevermögen von Frischbeton wesentlich von den rheologischen Eigenschaften des Leims mitbestimmt werden und darüber hinaus Betonzusatzstoffe und Betonzusatzmittel die rheologischen Eigenschaften des Leims direkt beeinflussen [17], wurden zunächst umfangreiche Untersuchungen über die Auswirkungen verflüssigender Betonzusatzmittel auf die Rheologie von Zementleimen durchgeführt. Variiert wurden bei den Versuchen die Zementart, die Zusatzmittelgrundstoffe sowie die Zusatzmittelzugabemenge. Außerdem wurde der Einfluß verflüssigender Betonzusatzmittel auf die rheologischen Eigenschaften von Zement-

There is widespread agreement that plasticizing concrete admixtures are heavily sorbed onto the surfaces of the cement particles or of the initial hydration products and that this deposition on the solids is necessary for the plasticizing effect. It was discovered that, depending on the basic material of the concrete admixture, the amount added, the time of addition, the type of cement, the water/cement ratio and the nature of the concrete addition, 30 to 100 % of the quantity of admixture added is sorbed onto the cement within anything from a few minutes to several hours. There has already been a report in [16] on results produced during research projects at the Research Institute of the Cement Industry on the subject of sorption and desorption of plasticizing concrete admixtures .

3 Purpose and extent of the investigations

In spite of the diverse use of plasticizing concrete admixtures in modern concrete technology many questions still remain unanswered when it comes to explaining how these admixtures work. The purpose of the present investigations was to extend current knowledge of the combined effects of plasticizing concrete admixtures and cement, and to apply this to the definitive workability characteristics of the unset concrete. So far it has not been possible to make direct, physically accurately defined, rheological measurements in unset concrete. The consistency or flow behaviour and the cohesive ability of unset concrete are determined to a large extent by the rheological properties of the paste and, in addition to this, concrete additions and concrete admixtures have a direct influence on the rheological properties of the paste [17], so extensive investigations were first carried out into the effects of plasticizing concrete admixtures on the rheology of cement pastes. In the tests the type of cement, the basic materials of the admixtures and the amount of admixture were varied. The influence of plasticizing concrete admixtures on the rheological properties of cement/fly ash suspensions and of cement-free suspensions of fly ash, quartz flour and limestone flour was also investigated. The extent to which the findings from the tests can be applied to concrete was then examined in selected concrete mixes and will be dealt with in more depth in further research projects.

4 Materials investigated and test procedure

4.1 Cements

Twenty different cements were investigated as the binders, of which 16 are also used in the authorization test for concrete admixtures [18]. These investigations included the standard tests as specified in DIN 1164, supplemented by further investigations, such as chemical analyses. Tables 1 and 2 summarize the types of cements used and the range of their compositions and properties.

4.2 Concrete admixtures

To investigate the effects of plasticizing concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes, suspensions of very fine inert materials, and concretes, the three most important basic materials for plasticizing concrete admixtures - calcium lignosulfonate, sodium naphthalenesulfonate and sodium melaminesulfonate - were used to rule out the effects of the secondary constituents in commercial products. Aqueous solutions of the basic materials, which are referred to below as „admixtures“, were used for this purpose. The solids contents used are shown, together with other physical parameters, in Table 3.

4.3 Flour-fine additions

A coal fly ash authorized by the building inspectorate, a quartz flour and a limestone flour were used as the flour-fine additions.

4.4 Aggregate and mixing water

Coarse Rhine sand and gravel in the fractions 0/2 mm, 2/8 mm and 8/16 mm from the Düsseldorf area and quartz sand 0/1 mm from the Cologne area were used as aggregate. Tap water was used as the mixing water.

4.5 Test procedure

The flowabilities of the cement pastes and of the cement-free ultrafine suspensions were measured with a rotational viscosimeter (Viskomat PC). The sedimentation behaviour of the cement pastes was

Tafel 1 Spannweite der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Zemente in Gew.-%

Table 1 Range of the chemical and mineralogical composition of the cements in weight-%

	Zemen/Cement										
	PZ 35 F		PZ 45 F		PZ 55		HOZ 35 L	HOZ 45 L	PKZ 35 F	PÖZ 45 F	FAHZ 35 F
Anzahl Number	8		2		2		4	1	1	1	1
Glühverlust Loss of ignition	1,1– 2,8		1,0	1,9	1,9	2,7	1,0– 2,7	1,1	7,0	2,4	2,6
CaO	62,3–65,6		64,9	65,3	64,7	66,8	47,2–55,1	55,0	68,8	56,0	54,4
SiO ₂	19,5–21,5		22,2	21,3	20,1	22,1	25,3–31,7	26,5	18,6	23,9	24,6
Al ₂ O ₃	4,2– 6,2		5,5	3,8	5,7	4,2	8,1– 9,5	7,9	4,9	7,8	9,1
Fe ₂ O ₃	2,0– 3,2		1,6	5,9	2,8	1,3	1,4– 2,8	1,8	3,0	4,0	3,5
K ₂ O	1,1– 1,9		0,8	0,5	1,0	0,8	0,7– 0,9	0,8	0,6	1,3	1,8
Na ₂ O	0,1– 0,4		0,2	0,1	0,1	0,2	0,2– 0,3	0,2	0,1	0,2	0,3
C ₃ S	44,2–64,4		44,5	67,2	54,9	61,6					
C ₂ S	8,8–25,8		30,1	13,8	16,1	16,9					
C ₃ A	8,2–12,3		13,0	0,6	11,3	9,8					
C ₄ AF	6,3– 9,9		4,9	18,3	8,5	4,1					
Hüttensandgehalt Slag content							41–75	44			

Tafel 2 Spannweite der physikalischen Eigenschaften sowie Erstarren und Normfestigkeit der Zemente, geprüft nach DIN EN 196

Table 2 Range of physical properties as well as setting and standard strength of the cements tested according to DIN EN 196

	Zement/Cement											
	PZ 35 F		PZ 45 F		PZ 55		HOZ 35 L	HOZ 45 L	PKZ 35 F	PÖZ 45 F	FAHZ 35 F	
Rohdichte Density	[kg/dm ³]		3,11–3,13	3,12	3,18	3,11	3,11	2,95–3,03	3,02	3,07	3,04	3,01
Spez. Oberfläche Spec. surface	[cm ² /g]		2700–3130	3380	3990	5730	5250	3390–3860	4030	4330	5490	3830
Wasseranspruch Water demand	[%]		24,5–30,0	27,5	26,5	32,5	30,5	26,5–31,5	29,0	25,5	31,7	25,5
Erstarren Beginn Setting start	[h]		1,9– 3,1	1,8	2,5	2,2	2,1	2,3– 4,3	3,0	2,8	1,8	2,6
Erstarren Ende Setting end	[h]		2,8– 4,5	2,8	3,5	3,2	3,0	3,5– 5,2	4,0	4,0	3,0	3,5
Zementnorm- festigkeit Cement strength [N/mm ²]	2d		17,9–32,3	26,6	22,8	44,4	48,9	7,1–17,1	19,1	22,1	36,0	23,4
	7d		31,5–42,3	44,0	40,5	62,0	62,9	24,9–39,9	37,3	42,0	53,7	35,4
	28d		43,2–49,9	59,6	52,3	70,8	69,7	43,6–52,1	60,2	47,5	61,9	48,6

Flugaschesuspensionen sowie von zementfreien Flugasche-, Quarzmehl- und Kalksteinmehlsuspensionen untersucht. Die Übertragbarkeit der bei den Versuchen gewonnenen Erkenntnisse auf Betone wurde anschließend an ausgewählten Betonmischungen überprüft und soll in weiteren Forschungsvorhaben vertieft werden.

4 Untersuchte Stoffe und Prüfverfahren

4.1 Zemente

Als Bindemittel wurden 20 verschiedene Zemente, von denen 16 auch bei der Zulassungsprüfung von Betonzusatzmitteln verwendet werden [18], untersucht. Diese Untersuchungen umfaßten die Normprüfungen nach DIN 1164, ergänzt durch weitere Untersuchungen, wie z.B. chemische Analysen. Die Tafeln 1 und 2 geben einen Überblick über die Art der verwendeten Zemente sowie über die Spannweite ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften.

4.2 Betonzusatzmittel

Zur Untersuchung der Auswirkungen verflüssigender Betonzusatzmittel auf die rheologischen Eigenschaften von Zementleimen, inerten Mehlkorn suspensionen und Betonen wurden die drei für verflüssigende Betonzusatzmittel wichtigsten Grundstoffe Calciumlignin-, Natriumnaphthalin- und Natriummelaminsulfonat eingesetzt, um Einflüsse stofflicher Beimengungen in Handelsprodukten auszuschließen. Dabei wurden wässrige Lösungen der Grundstoffe, die nachstehend als „Zusatzmittel“ bezeichnet werden, mit den Fest-

Tafel 3 Physikalische Eigenschaften der verflüssigenden Betonzusatzmittelgrundstoffe

Table 3 Physical properties of the basic substances for plasticizing concrete admixtures

Substanz Substance	Feststoff- gehalt Solid content (%)	pH-Wert pH-value	Dichte Density (g/cm ³)	Oberflächen- spannung Surface tension (mN/m)
Calcium- ligninsulfonat	38,6	4,1	1,18	38,8
Natrium- naphthalin- sulfonat	34,3	7,4	1,17	67,9
Natrium- melamin- sulfonat	32,9	9,9	1,20	61,5

examined in a vertical cylinder. The consistency of the unset concrete was determined by the flow test as specified in DIN 1048 10 minutes after the concrete was produced. The strength of the concrete was determined as compressive strength at 2, 7, 28 and 91 days, using the average value from three 15 cm cubes in compliance with DIN 1048.

stoffgehalten verwendet, wie sie neben anderen physikalischen Kennwerten in Tafel 3 angegeben sind.

4.3 Mehlfine Zusatzstoffe

Als mehlfine Zusatzstoffe kamen eine Steinkohlenflugasche mit Prüfzeichen, ein Quarzmehl und ein Kalksteinmehl zur Anwendung.

4.4 Zuschlag und Zugabewasser

Als Zuschlag wurden Rheinkiessand der Fraktionen 0/2 mm, 2/8 mm und 8/16 mm aus dem Raum Düsseldorf und Quarzsand 0/1 mm aus dem Raum Köln verwendet. Als Zugabewasser wurde Leitungswasser eingesetzt.

4.5 Prüfverfahren

Die Fließfähigkeit der Zementleime und der zementfreien Mehlkorn-suspensionen wurden mit einem Rotationsviskosimeter (Viskomat PC) gemessen. Das Sedimentationsverhalten der Zementleime wurde im Standzylinder untersucht. Anhand des Ausbreitversuchs nach DIN 1048 wurde 10 Minuten nach der Betonherstellung die Frischbetonkonsistenz ermittelt. Die Betonfestigkeit wurde als Druckfestigkeit im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen als Mittelwert dreier 15-cm-Würfel nach DIN 1048 bestimmt.

5 Viskomatversuche

5.1 Rheologische Grundlagen

Flüssigkeiten und Suspensionen setzen einer Verformung einen Widerstand entgegen, der von der Belastung abhängt. Dieser Widerstand kann durch einen stationären Scherversuch unter laminaren Fließbedingungen in Viskosimetern ermittelt werden und erlaubt Aussagen über die Struktur und Viskosität der Flüssigkeit bzw. Suspension. Zur Bestimmung rheologischer Kenngrößen werden Viskosimeter verschiedenster Bauart verwendet, die je nach Wirkungsweise in Kapillarviskosimeter, Fallkörperviskosimeter oder Rotationsviskosimeter unterschieden werden. Zur Untersuchung von Suspensionen eignen sich Rotationsviskosimeter [19], mit denen die Abhängigkeit der Scherspannung τ [N/m²] von der Schergeschwindigkeit D [1/s] ermittelt werden kann. Im einfachsten Fall mißt man als Fließkurve eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung verläuft und die mit dem Newtonschen Fließgesetz

$$\tau = \eta \cdot D \quad (1)$$

beschrieben werden kann (Bild 2A). Der Proportionalitätsfaktor η [N · s/m²] wird als dynamische Viskosität bezeichnet und entspricht im Scherdiagramm dem Cotangens des Neigungswinkels α der Geraden. Flüssigkeiten, die diesem Fließgesetz entsprechen, werden als „Newton-Flüssigkeiten“ bezeichnet. In diesem Fall ist die Viskosität eine Stoffkonstante, die nur von der Temperatur und vom Druck abhängt.

Viele Flüssigkeiten und Suspensionen zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Abweichungen vom Newton-Fließverhalten. So werden strukturviskose Flüssigkeiten mit zunehmender Schergeschwindigkeit dünnflüssiger, während bei dilatanten Flüssigkeiten mit zunehmender Schergeschwindigkeit eine Erhöhung des Verformungswiderstandes eintritt. Die Viskosität derartiger Flüssigkeiten ist keine Stoffkonstante, sondern wird als scheinbare dynamische Viskosität $\eta' = \cot \alpha'$ (Bild 2A) beschrieben, deren Größe von der Scherbeanspruchung abhängt.

Suspensionen beginnen häufig erst zu fließen, wenn eine Mindestscherspannung überschritten wird. Die Fließkurven verlaufen also nicht durch den Koordinatenursprung, sondern sind auf der Scherspannungsachse verschoben. Das Maß der Verschiebung wird als Fließgrenze τ_f bezeichnet. Entspricht das Fließverhalten der Flüssigkeit oberhalb der Fließgrenze dem einer „Newton-Flüssigkeit“, so spricht man von einem Bingham-Körper mit konstanter dynamischer Viskosität η_B , dessen Fließverhalten durch die Gleichung

$$\tau = \tau_f + \eta_B \cdot D \quad (2)$$

beschrieben werden kann (Bild 2B). Zeigen die Fließkurven oberhalb der Fließgrenze ein strukturviskoses oder dilatantes Fließverhalten, so werden diese Flüssigkeiten als strukturviskose oder dilatante Bingham-Körper bezeichnet, für die ebenfalls eine scheinbare dynamische Viskosität η'_B definiert wurde, deren Größe sich mit der Scherbeanspruchung ändert (Bild 2B).

5 Viskomat tests

5.1 Basic rheological principles

Liquids and suspensions set up a resistance to deformation which depends on the loading. This resistance can be measured in viscosimeters by a stationary shear test under laminar flow conditions and provides evidence about the structure and viscosity of the liquid or suspension. Viscosimeters of many different designs are used to determine rheological parameters. They are divided into capillary viscosimeters, falling-body viscosimeters and rotational viscosimeters on the basis of their various modes of operation. Rotational viscosimeters [19], with which the dependence of the shear stress τ [N/m²] on the shear rate D [1/s] can be measured, are suitable for investigating suspensions. In the simplest case the measured flow curve is a straight line which passes through the origin of the coordinate system (Fig. 2 A) and can be described by the Newtonian flow law

$$\tau = \eta \cdot D \quad (1)$$

The proportionality factor η [N · s/m²] is known as dynamic viscosity and corresponds in the shear diagram to the cotangent of the gradient α of the straight line. Fluids which obey this flow law are known as „Newtonian fluids“. In this case the viscosity is a material constant, which is dependent only on temperature and pressure.

Many liquids and suspensions show varying degrees of deviation from Newtonian flow behaviour. For instance, pseudoplastic liquids become more mobile with increasing shear rate, while with dilatant liquids the resistance to deformation rises with increasing shear rate. The viscosity of these types of liquids is not a material constant, but is expressed as apparent dynamic viscosity $\eta' = \cot \alpha'$ (Fig. 2A); its value depends on the shear stress.

Suspensions often only begin to flow when a minimum shear stress is exceeded. The flow curves therefore do not pass through the origin of the coordinate system, but are displaced along the shear stress axis. The extent of the shift is designated the yield value τ_f . If the flow behaviour of the liquid above the yield value corresponds to that of a „Newtonian fluid“ it is referred to as a Bingham body of constant dynamic viscosity η_B , and its flow behaviour (Fig. 2B) can be described by the equation

$$\tau = \tau_f + \eta_B \cdot D \quad (2)$$

If the flow curves above the yield value show a pseudoplastic or dilatant flow behaviour, these liquids are known as pseudoplastic or dilatant Bingham bodies for which an apparent dynamic viscosity η'_B has also been defined, the value of which changes with the shear stress (Fig. 2B).

According to [1] cement paste behaves as a pseudoplastic Bingham body in viscosity investigations where the shear stress is raised in steps. This means that the agglomerated cement particles can take shear stresses below the yield value without deformation and that above the yield value the flow resistance decreases with increasing shear rate. This can be explained by the fact that the agglomeration

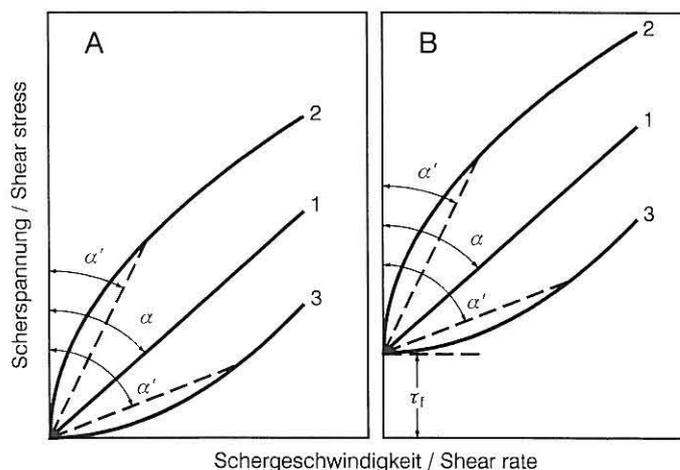


Bild 2 Fließkurven für sog. Newton-Flüssigkeiten (1) sowie strukturviskose (2) und dilatante (3) Flüssigkeiten. A ohne und B mit Fließgrenze

Fig. 2 Flow curves for Newtonian liquids (1) as well as pseudoplastic (2) and dilatant (3) liquids. A without and B with yield value

Aus den unterschiedlichen Scherwiderständen der Zementleime ohne Zusatzmittel kann jedoch – ebenso wie aus unterschiedlichen Wasseransprüchen der Zemente – nicht unmittelbar auf die Konsistenz von Mörteln oder Betonen geschlossen werden. Dies zeigt sich z.B. bei einem Vergleich der Scherwiderstände mit den Ausbreitmaßen der zugehörigen Normmörtel. Für die Portlandzemente betragen die entsprechenden Ausbreitmaße 15,9; 15,2; 15,6 cm und für den Hochofenzement 17,6 cm.

Bild 4 zeigt typische Verläufe der Scherwiderstände eines Zementleimes ohne Zusatzmittel und bei Einsatz der drei Zusatzmittel. In ähnlicher Art und Weise ergaben sich die Verläufe mit allen 20 untersuchten Zementen. Die Einsatzmengen der Zusatzmittel betragen 0,5 % für Calciumligninsulfonat, 2,0 % für Natriumnaphthalin- oder 2,0 % für Natriummelaminsulfonat. Diese Mengen entsprechen den von Zusatzmittelherstellern als üblich angegebenen Höchstdosierungen. Mit diesen relativ hohen Dosierungen der Zusatzmittel sollte festgestellt werden, ob z. B. das Erstarrungsverhalten der untersuchten Zemente unvorhergesehen beeinflusst wird. Die unter den gewählten Versuchsbedingungen bei den 20 verschiedenen Zementen gemessenen Scherwiderstände lassen einen solchen Einfluß nicht erkennen. Aus Bild 4 geht auch hervor, daß das Calciumligninsulfonat in der angegebenen Dosierung in etwa eine Halbierung des gemessenen Scherwiderstandes in bezug auf den Zementleim ohne Zusatzmittel bewirkt. Natriumnaphthalin- und Natriummelaminsulfonat reduzierten den Scherwiderstand auf etwa 1/4 des Ausgangswiderstandes.

Bild 5 zeigt die Verläufe des Scherwiderstandes eines Zementleimes bei einer Variation der Zugabemenge des Zusatzmittels Natriumnaphthalinsulfonat. Die Dosierungen des Zusatzmittelgrundstoffs betragen 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 und 2,0 %, bezogen auf das Zementgewicht. Das Bild zeigt, daß bereits ab einer Zugabemenge von etwa

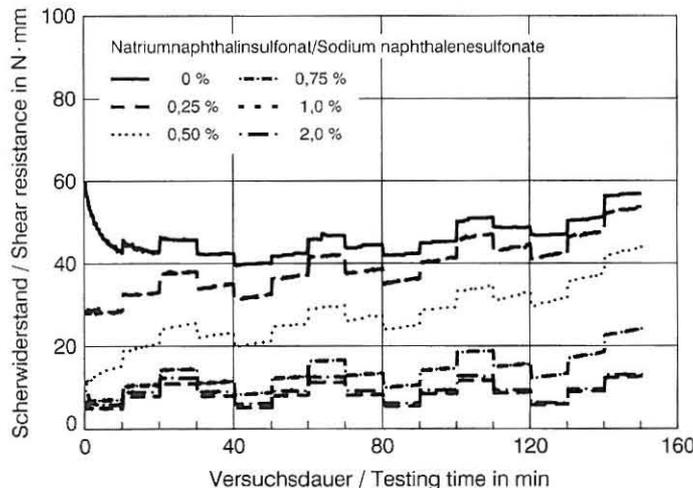


Bild 5 Einfluß von Natriumnaphthalinsulfonat auf den Scherwiderstand eines Zementleimes (PZ 35 F) mit einem Wasserzementwert von 0,40

Fig. 5 Influence of sodium naphthalenesulfonate on the shear resistance of a cement paste (PC 35 F) with a water/cement ratio of 0,40

0,75 % die maximale verflüssigende Wirkung dieses Zusatzmittels erreicht wird. Noch deutlicher wird dies, wenn die zu gleichen Zeiten und damit zu gleichen Umdrehungsgeschwindigkeiten gehörenden, experimentell bestimmten Scherwiderstände über der Zusatzmittelmenge aufgetragen werden. Dies ist im Bild 6 für den Versuchszeitpunkt von 35 Minuten, d.h. bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 120 Umdrehungen je Minute, gezeigt. Demnach verringern sich die Scherwiderstände der Zementleime zunächst mit steigender Zugabe von Natriumnaphthalinsulfonat kontinuierlich bis zu einer Zugabemenge von knapp 1 %. Eine weitere Steigerung der Zugabemenge bewirkt keinen signifikanten Abfall des Scherwiderstandes. Dieser Knickpunkt in den experimentell ermittelten Kurven wird in der Literatur [15] als Sättigungspunkt bezeichnet.

Eine Möglichkeit, den Sättigungspunkt von Zementleimen zu beeinflussen, besteht in der Zugabe anderer mehlfeyner Stoffe. Im Bild 7 sind in Abhängigkeit von der Zusatzmittelmenge für den Versuchs-

selected test conditions show no sign of such an influence. From Fig. 4 it also emerges that the calcium lignosulfonate in the given quantity approximately halves the measured shear resistance relative to the cement paste without admixture. Sodium naphthalenesulfonate and sodium melaminesulfonate reduced the shear resistance to about 1/4 of the original resistance.

Fig. 5 shows the behaviour patterns for the shear resistance of a cement paste when the amount of sodium naphthalenesulfonate admixture is varied. The quantities of basic admixture added were 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 and 2.0 %, relative to the weight of the cement. The diagram shows that the maximum plasticizing effect of this admixture is achieved with an addition of only about 0.75 %. This becomes even more clear if the shear resistance values measured experimentally at the same times, and therefore the same rotational speeds, are plotted against the quantities of admixture. This is shown in Fig. 6 for the test time of 35 minutes, i.e. at a rotational speed of 120 rpm. This shows that at first the shear resistance of the cement paste decreases continually as more sodium naphthalenesulfonate is added until this is just less than 1 %. Further increases in the amount added cause no significant drop in the shear resistance. This break point in the experimentally determined curves is designated in the literature [15] as the saturation point.

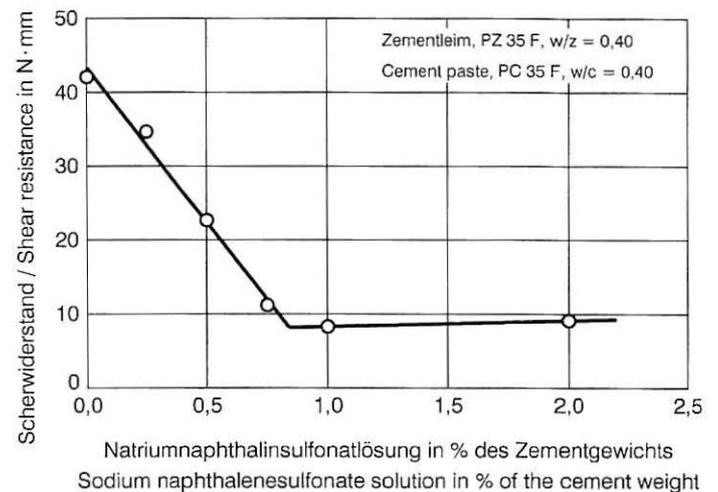


Bild 6 Einfluß von Natriumnaphthalinsulfonat auf den Scherwiderstand eines Zementleimes (PZ 35 F) mit einem Wasserzementwert von 0,40; Versuchszeitpunkt 35 Minuten, Umdrehungsgeschwindigkeit 120 Uprn

Fig. 6 Influence of sodium naphthalenesulfonate on the shear resistance of a cement paste (PC 35 F) with a water/cement ratio of 0,40; test time 35 minutes, rotational speed 120 rpm

One way of influencing the saturation point of cement pastes is to add other flour-fine materials. In Fig. 7 the experimentally determined shear resistance values for pastes with constant identical water/cement ratios of 0.40 are plotted for the test time of 35 minutes as a function of the quantity of admixture. While keeping the same cement content different amounts of a concrete addition, in this case fly ash, were added together with the sodium melaminesulfonate plasticizing admixture. It is clear from the diagram that the saturation point is shifted towards significantly higher quantities of admixture by adding the extra 10, 20 and 30 % by weight of fly ash relative to the cement content. In the mix without fly ash the saturation point was reached at an addition of about 0.8 % sodium melaminesulfonate. For the same water content of the suspension and an increasing content of fly ash the cement/fly ash mixes require a greater quantity of admixture to reach the saturation point, but there is only a slight increase in the shear resistances at the respective saturation points.

6.2 Relative yield values and relative viscosities of the pastes

Further information about the mode of operation of plasticizing admixtures can be obtained by analyzing the relative yield values and relative viscosities. For all the cement pastes made with the 20 different cements it appeared that the primary effect of the three plasticizing admixtures was to lower the relative yield values of the cement

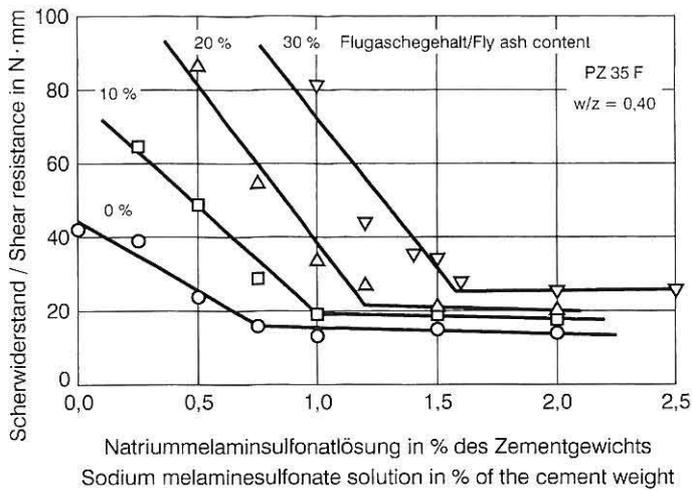


Bild 7 Einfluß von Flugaschezugaben von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Zement, und von Natriumnaphthalinsulfonat auf den Schwerwiderstand eines Zementleims; Versuchszeitpunkt 35 Minuten, Umdrehungsgeschwindigkeit 120 Upm

Fig. 7 Influence of additions of fly ash of 10–30 wt.% relative to the cement, and of sodium naphthalenesulfonate on the shear resistance of a cement paste; test time 35 minutes, rotational speed 120 rpm

zeitpunkt von 35 Minuten die experimentell ermittelten Schwerwiderstände für Leime mit stets gleichem Wasserzementwert von 0,40 aufgetragen, denen bei gleichem Zementgehalt neben dem verflüssigenden Zusatzmittel Natriummelaminsulfonat verschiedene Mengen eines Betonzusatzstoffes, in diesem Fall Flugasche, zugegeben wurden. Aus dem Bild wird deutlich, daß durch die zusätzliche Zugabe von 10, 20 und 30 Gew.-% Flugasche, bezogen auf den Zementgehalt, der Sättigungspunkt zu deutlich höheren Zusatzmittelmengen hin verschoben wird. Bei der Mischung ohne Flugasche lag der Sättigungspunkt etwa bei einer Zugabemenge von 0,8 % Natriummelaminsulfonat. Die Zement-Flugaschemischungen erfordern bei gleichem Wassergehalt der Suspension mit steigendem Flugaschegehalt eine höhere Zusatzmittelmenge zum Erreichen des Sättigungspunktes. Dabei erhöhen sich die Schwerwiderstände an den jeweiligen Sättigungspunkten nur in geringem Maße.

6.2 Relative Fließgrenzen und relative Viskositäten der Leime

Durch eine Analyse der relativen Fließgrenzen und relativen Viskositäten können weitere Informationen über die Wirkungsweise verflüssigender Zusatzmittel gewonnen werden. Für alle Zementleime mit den 20 verschiedenen Zementen hat sich gezeigt, daß die drei verflüssigenden Zusatzmittel in erster Linie die relative Fließgrenze der Zementleime herabsetzen (siehe auch [23]). Für die Auswertung der Fließkurven anhand Gleichung (3) wurden die Schwerwiderstände herangezogen, die sich für Versuchszeiten von 20 bis 50 Minuten mit Umdrehungsgeschwindigkeiten von 150, 120 und 90 Umdrehungen je Minute, d. h. für eine Entlastungsphase, einstellten. Im Bild 8 sind die berechneten relativen Fließgrenzen für die Zementleime mit den 20 verschiedenen Zementen ohne Zusatzmittel denen mit 0,5 % Calciumligninsulfonat, 2,0 % Natriumnaphthalin- oder 2,0 % Natriummelaminsulfonat als Zusatzmittel gegenübergestellt. Aus dem Bild geht hervor, daß die relativen Fließgrenzen der Zementleime durch die Calciumligninsulfonatmenge von 0,5 % analog den gemessenen Schwerwiderständen auf etwa die Hälfte reduziert werden. Der Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden beträgt 0,95. Beim Einsatz von 2,0 % Natriumnaphthalin- oder Natriummelaminsulfonat sind die berechneten relativen Fließgrenzen für alle Zementleime bereits auf einen Wert um Null abgebaut.

Demgegenüber werden die relativen Viskositäten von Zementleimen durch die verflüssigenden Zusatzmittel nur geringfügig und unspezifisch beeinflusst (siehe auch [23]). Im Bild 9 sind die berechneten relativen Viskositäten der Zementleime mit den 20 verschiedenen Zementen ohne Zusatzmittel denen gegenübergestellt, die 0,5 % Calciumligninsulfonat, 2,0 % Natriumnaphthalin- oder 2,0 % Natriummelaminsulfonat enthielten.

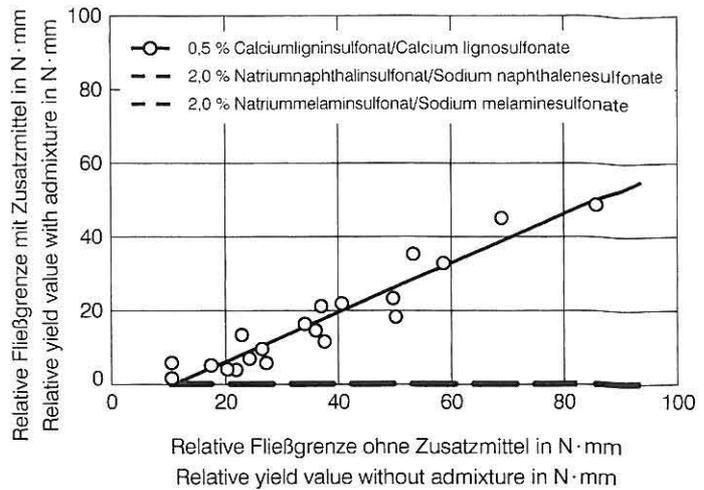


Bild 8 Relative Fließgrenzen von 20 Zementleimen mit verschiedenen Zementen und Wasserzementwerten von 0,40 oder 0,45 ohne und mit Zusatzmitteln; Versuchszeit 20–50 Minuten, Umdrehungsgeschwindigkeiten 150, 120 und 90 Upm

Fig. 8 Relative yield value of 20 cement pastes with different cements and water/cement ratios of 0,40 or 0,45 without and with admixtures; test time 20–50 minutes, rotational speeds 150, 120 and 90 rpm

pastes (see also [23]). The shear resistances which occurred for test times of 20 to 50 minutes with rotational speeds of 150, 120 and 90 rpm, i.e. for a load relief phase, were used for evaluating the flow curves using Equation (3). In Fig. 8 the calculated relative yield values for the cement pastes made with the 20 different cements without admixtures are plotted against those with 0,5 % calcium lignosulfonate, 2,0% sodium naphthalenesulfonate or 2,0 % sodium melaminesulfonate as the admixture. It can be seen from the diagram that - as with the measured shear resistance values - the relative yield values of the cement pastes are reduced by about a half if 0,5 % calcium lignosulfonate is used. The correlation coefficient of the straight line of best fit is 0,95. When 2,0 % sodium naphthalenesulfonate or sodium melaminesulfonate is used the calculated relative yield values have already been reduced to a value of around zero for all cement pastes.

In contrast, the relative viscosities of cement pastes are influenced only slightly and non-specifically by the plasticizing admixtures (see also [23]). In Fig. 9 the calculated relative viscosities of the cement

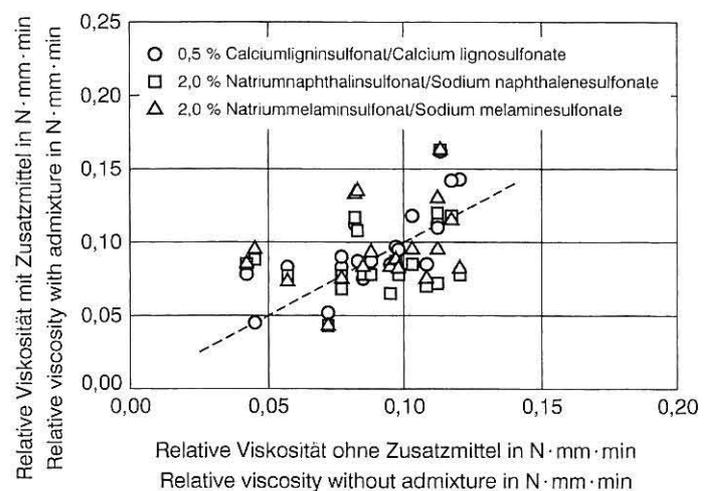


Bild 9 Relative Viskositäten von 20 Zementleimen mit verschiedenen Zementen und Wasserzementwerten von 0,40 oder 0,45 ohne und mit Zusatzmitteln; Versuchszeit 20–50 Minuten, Umdrehungsgeschwindigkeiten 150, 120 und 90 Upm

Fig. 9 Relative viscosities of 20 cement pastes with different cements and water/cement ratios of 0,40 or 0,45 without and with admixtures; test time 20–50 minutes, rotational speeds 150, 120 and 90 rpm

Im Bild 10 sind die berechneten relativen Fließgrenzen der Zementleime, die zur Ermittlung der Sättigungspunktkurven im Bild 7 dienten, über der Zugabemenge an Natriummelaminsulfonat aufgetragen. Der Vergleich von Bild 10 mit Bild 7 zeigt im Rahmen der bei solchen Versuchen erzielbaren Genauigkeit, daß beim Erreichen des Sättigungspunktes die relative Fließgrenze des Zementleims bzw. der Zement-Flugaschemischungen durch die Zusatzmittelzugabe auf einen Wert um Null abgefallen ist.

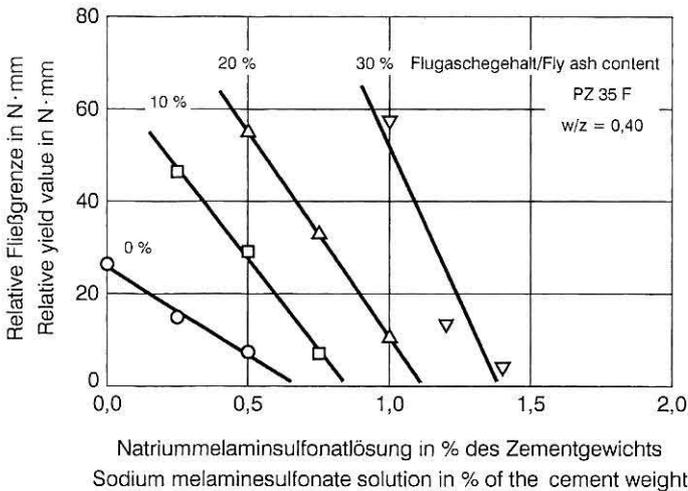


Bild 10 Einfluß von Flugaschezugaben von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Zement, und von Natriumnaphthalinsulfonat auf die relative Fließgrenze eines Zementleims; Versuchszeit 20–50 Minuten, Umdrehungsgeschwindigkeiten 150, 120 und 90 Upm

Fig. 10 Influence of additions of fly ash of 10–30 wt.% relative to the cement, and of sodium naphthalenesulfonate on the relative yield value of a cement paste; test time 20–50 minutes, rotational speeds 150, 120 and 90 rpm

6.3 Scherwiderstand von Mehlkornsuspensionen

Eine Erklärung für das Zustandekommen des Sättigungspunktes beim Einsatz von verflüssigenden Zusatzmitteln läßt sich aus Viskomatversuchen mit Mehlkornsuspensionen ableiten. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß der Scherwiderstand von Suspensionen aus zementfeinem, reinem Quarzmehl im Gegensatz zu Zement-, Kalksteinmehl- oder Flugaschesuspensionen durch verflüssigende Zusatzmittel nicht signifikant beeinflußt wird. Eine Auswertung der Scherwiderstände nach Gleichung (3) zeigt, daß die Quarzmehlsuspension im Gegensatz zu den Zement-, Kalksteinmehl- und Flugaschesuspensionen bereits ohne Zusatzmittelzugabe eine relative Fließgrenze um Null aufweist.

Werden der Quarzmehlsuspension jedoch geringe Mengen Calciumhydroxid zugegeben, erhält man steifere Suspensionen (siehe auch [1]), die eine relative Fließgrenze besitzen. Bei einer Zugabe von 0,10% Calciumhydroxid zu einer Quarzmehlsuspension mit einem Gewichtsverhältnis von Quarzmehl zu Wasser von 0,50 ergab sich z. B. eine relative Fließgrenze von 25,6 N·mm. Diese relative Fließgrenze kann durch verflüssigende Zusatzmittel wieder auf den Ausgangswert der Suspension ohne Calciumhydroxid zurückgeführt werden.

6.4 Modellbildung

Das beschriebene Verhalten von Quarzmehlsuspensionen ist damit zu erklären, daß alle Quarzpartikel in der wässrigen Suspension ein negatives Potential aufweisen [27] und sich aufgrund der gleichen Oberflächenladung gegenseitig abstoßen. Damit liegen die Quarzpartikel von vornherein als Einzelpartikel dispergiert vor und ergeben eine Suspension mit maximaler Fließfähigkeit, die durch die verflüssigenden Zusatzmittel nicht weiter gesteigert werden kann.

Wird der Quarzmehlsuspension Calciumhydroxid zugegeben, werden die positiven Calciumionen an reaktiven Stellen der Quarzoberfläche sorbiert oder chemisch gebunden. Dadurch entstehen Teilchen oder Teilchenbereiche, die positiv geladen sind. Die jetzt, zumindest bereichsweise, mögliche Anziehung unterschiedlich gela-

pastes made with the 20 different cements without admixtures are plotted against those of the cement pastes which contained 0.5 % calcium lignosulfonate, 2.0 % sodium naphthalenesulfonate or 2.0 % sodium melaminesulfonate.

In Fig. 10 the calculated relative yield values of the cement pastes which were used to determine the saturation point curves in Fig. 7 are plotted against the quantity of sodium melaminesulfonate added. Comparison of Fig. 10 with Fig. 7 shows, within the scope of the accuracy which can be achieved in such tests, that when the saturation point is reached the relative yield value of the cement paste or of the cement/fly ash mixtures has been reduced to a value of around zero by the additive.

6.3 Shear resistance of ultrafine suspensions

Viskomat tests with ultrafine suspensions provide an explanation for the occurrence of the saturation point when plasticizing admixtures are used. It was discovered from these tests that, in contrast to cement, limestone-flour or fly-ash suspensions, the shear resistance of suspensions made of pure, cement-fine, quartz flour is not significantly influenced by plasticizing admixtures. Evaluation of the shear resistances found from Equation (3) shows that, in contrast to cement, limestone-flour and fly ash suspensions, the quartz flour suspension has a relative yield value of around zero even without the addition of an admixture.

If, however, small amounts of calcium hydroxide are added to the quartz flour suspension then stiffer suspensions which have a relative yield value are obtained (see also [1]). For example, when 0.10 % calcium hydroxide was added to a quartz flour suspension with a weight ratio of quartz flour to water of 0.50 the result was a relative yield value of 25.6 N·mm. This relative yield value can be brought back to the suspension's original value without calcium hydroxide by using plasticizing admixtures.

6.4 Modelling

The behaviour of the quartz flour suspensions described above can be explained by the fact that all the quartz particles in the aqueous suspension have a negative potential [27] and mutually repel each other because they have the same surface charge. This means that the quartz particles exist from the start as dispersed single particles and produce a suspension with maximum flowability, which cannot be further increased by the plasticizing admixtures.

If calcium hydroxide is added to the quartz flour suspension the positive calcium ions are sorbed or chemically bound to reactive sites on the quartz surface, and particles or particle areas are produced, which are positively charged. The attraction of differently charged particles which is now possible, at least in some areas, leads to an agglomeration which reduces the flowability of the mix.

If a negatively charged anionic admixture is added to the mix which has been agglomerated by the different surface charges present, this leads to a preferred attachment of the admixture at the positive sites on the particles and to a charge reversal in the negative direction. The agglomerates are thus broken down and the original flowability is restored. This model of the action of the basic materials in plasticizing admixtures is shown in Fig. 11. As well as the effects of charges, steric repulsive forces, i.e. repulsive forces created by the volume of the attached molecules of organic admixture, can also assist the dispersive action of these admixtures.

The model representations for quartz flour suspensions can also be applied to cement pastes. Directly after it first comes into contact with the mixing water cement shows a series of complex chemical reactions, during which, for example, calcium sulfate and a small proportion of the tricalcium aluminate (C_3A) dissolve and initial reaction products, such as calcium hydroxide and trisulfate (ettringite) are produced [2-4]. Various investigations have shown that, under the conditions which occur in cement pastes, there is a positive zeta potential [28, 29] on the ettringite and a negative one [29] on the tobermorite which resembles the calcium silicate hydrates which are produced with increasing hydration of the cement.

This means that the initial reaction of the cement leads, for example, to positively charged ettringite particles, which can enter into an electrostatic interaction with negatively charged cement particles or other hydration products. The result is a flocculent structure with re-

dener Teilchen führt zu einer Agglomeratbildung, welche die Fließfähigkeit des Gemisches vermindert.

Wird dem durch die vorhandenen unterschiedlichen Oberflächenladungen agglomerierten Gemisch ein negativ geladenes, anionisches Zusatzmittel zugegeben, führt dies zu einer bevorzugten Anlagerung des Zusatzmittels an den positiven Stellen der Teilchen und zu einer Umladung in die negative Richtung. Dadurch werden die Agglomerate abgebaut und die ursprüngliche Fließfähigkeit wieder hergestellt. Dieses Modell für die Wirkung der verflüssigenden Zusatzmittelgrundstoffe ist in Bild 11 dargestellt. Neben den Ladungseffekten können auch sterische Abstoßungskräfte, d. h. Abstoßungskräfte aufgrund der Raumaufüllung der angelagerten organischen Zusatzmittelmoleküle, die dispergierende Wirkung dieser Mittel zusätzlich begünstigen.

Die für Quarzmehlsuspensionen aufgezeigten Modellvorstellungen lassen sich auf Zementleime übertragen. Zement zeigt unmittelbar nach dem ersten Kontakt mit dem Zugabewasser eine Serie komplexer chemischer Reaktionen, bei denen z. B. Calciumsulfat und ein geringer Anteil des Tricalciumaluminats (C_3A) in Lösung gehen und erste Reaktionsprodukte, wie Calciumhydroxid und Trisulfat (Ettringit), entstehen [2-4]. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Ettringit ein positives [28, 29] und beim Tobermorit, das den bei fortschreitender Hydratation des Zements entstehenden Calciumsilicahydraten ähnlich ist, unter den Bedingungen, wie sie in Zementleimen gegeben sind, ein negatives Zeta-Potential vorliegt [29].

Die Erstreaktion der Zemente führt somit z. B. zu positiv geladenen Ettringitteilchen, die mit negativ geladenen Zementpartikeln oder weiteren Hydratationsprodukten eine elektrostatische Wechselwirkung eingehen können. Dadurch entsteht eine Flockenstruktur mit vermindert Fließfähigkeit (Heteroflockung [29-32]). Die Wirkung der verflüssigenden Zusatzmittel besteht nach Ansicht der Autoren im wesentlichen in der bei der Quarzmehlsuspension gezeigten Veränderung der Ladungsverhältnisse (Zetapotential [33-36]) und der daraus resultierenden Dispergierung, die durch mögliche sterische Abstoßungseffekte verstärkt werden kann. Ist bei einer bestimmten Dosierung des Zusatzmittels der Zustand erreicht, bei dem alle Zementpartikel und erste Hydratationsprodukte wieder als einzelne Teilchen vorliegen, ist der Sättigungspunkt (relative Fließgrenze Null) erreicht, und die weitere Zusatzmittelzugabe kann keine weitere Erhöhung der Fließfähigkeit bewirken.

Das vorgestellte Modell ist auch damit im Einklang, daß verflüssigende Betonzusatzmittel, die einige Minuten nach dem Zugabewasser zugegeben werden, im allgemeinen eine größere verflüssigende Wirkung zeigen [25, 26]. Da sich die positiven Sorptionsketten zum Zeitpunkt der gemeinsamen Zugabe von Zusatzmittel und Zugabewasser noch nicht ausgebildet haben wird das Zusatzmittel in diesem Fall zum Teil unspezifisch sorbiert und durch weitere Hydratationsprodukte überwachsen oder in Spalten und Rissen der Zementpartikel wirkungslos eingelagert. Dieser Anteil des Zusatzmittels steht damit für die verflüssigende Wirkung nicht mehr zur Verfügung.

Versuche, bei denen der Zugabezeitpunkt der Zusatzmittel variiert wurde, haben gezeigt, daß bei Zementleimen zum Erreichen des Sättigungspunktes etwa die doppelte Menge an verflüssigendem Zusatzmittel benötigt werden kann, sofern das Zusatzmittel nicht einige Minuten nach, sondern zusammen mit dem Zugabewasser dosiert wird. Außerdem kann der Zeitpunkt der Zusatzmittelzugabe deutlich den Hydratationsfortschritt beeinflussen. Über Untersuchungen zu dieser Thematik soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

6.5 Sedimentationsversuche mit Zementleimen

Die Wirkung von verflüssigenden Betonzusatzmitteln wird auch anhand von Sedimentationsversuchen an Zementleimen ohne und mit Zusatzmitteln deutlich. Zementleime ohne verflüssigende Zusatzmittel sedimentieren bei Wasserzementwerten kleiner 1,0 als optisch geschlossene einheitliche Masse, die sich quasi von oben her zusammenschiebt. Das dabei abgesetzte Wasser ist von Beginn an fast vollständig klar. Ein solcher Sedimentationsvorgang wird als absetzende Sedimentation bezeichnet [37].

Bei Zementleimen mit verflüssigenden Zusatzmittelgrundstoffen in höheren Dosierungen, d. h. in der Nähe oder oberhalb des Sättigungspunktes, baut sich der Zementstein von unten her auf und das dabei abgesetzte Wasser ist auch nach einem Tag noch mehr oder

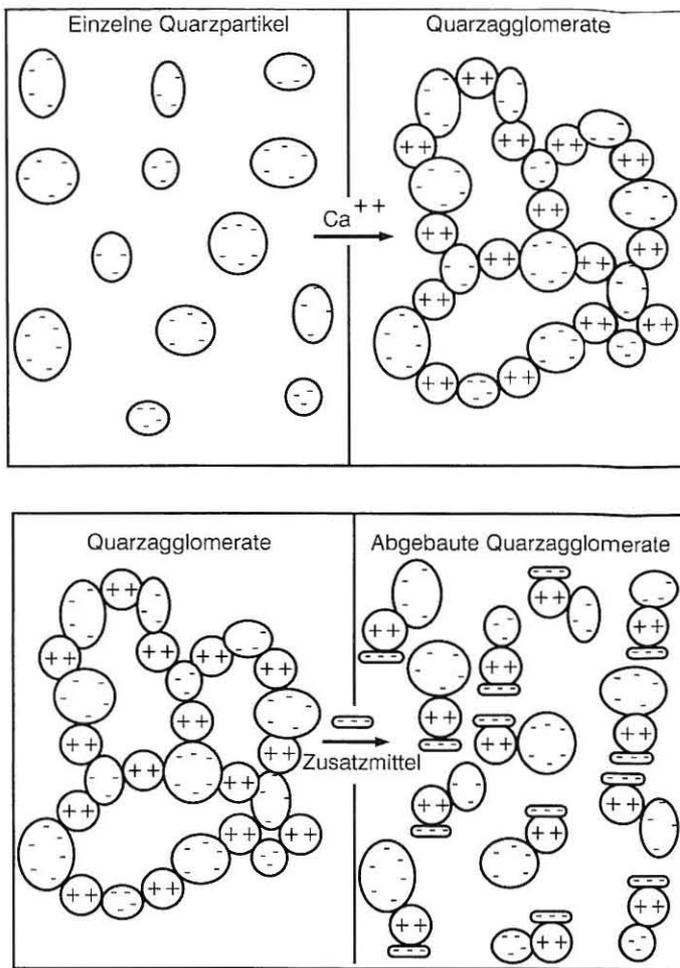


Bild 11 Oben: Modell für die Agglomeration von Quarzpartikeln in einer wässrigen Suspension durch Calciumionen. Unten: Modell für den Abbau der Quarzagglomerate in einer wässrigen Suspension durch verflüssigende Zusatzmittel

Fig. 11 Top: Model for the agglomeration of quartz particles by calcium ions in an aqueous suspension. Bottom: Model for the break-down of quartz agglomerates by plasticizing admixtures in an aqueous suspension

duced flowability (heteroflocculation [29-32]). The effect of the plasticizing admixtures is largely due, in the authors' view, to the change in charge conditions (zeta potential [33-36]) evident in the quartz flour suspension and to the dispersion resulting from it, which can be reinforced by possible effects of steric repulsion. If a state is reached with a particular quantity of admixture where all the cement particles and initial hydration products are present as single particles again, then the saturation point (relative yield value of zero) has been reached and further addition of admixture cannot bring about any further increase in the flowability.

The model shown here is also in agreement with the finding that plasticizing concrete admixtures which are added a few minutes after the mixing water generally show a greater plasticizing effect [25, 26]. If the admixture and mixing water are added at the same time it is too soon for the positive sorption chains to have been formed, so in this case part of the admixture is sorbed non-specifically and becomes overgrown by other hydration products or settles to no effect in gaps and cracks in the cement particles. This proportion of the admixture is therefore no longer available as a plasticizer.

Tests in which the time of adding the admixture was varied have shown that about double the quantity of plasticizing admixture may be needed in cement pastes to reach the saturation point, if the admixture is put in at the same time as the mixing water, and not a few minutes afterwards. The time of adding the admixture can also have a significant influence on the progress of hydration. There will be reports on investigations into this topic in a later work.

weniger trübe. Dies wird als aufstockende Sedimentation bezeichnet [37].

Dieses unterschiedliche Sedimentationsverhalten von Zementleimen ohne und mit verflüssigenden Zusatzmitteln läßt sich ebenfalls mit dem für Quarzmehlsuspensionen vorgestellten Modell erklären: Die Zementpartikel im Zementleim ohne Zusatzmittel agglomerieren aufgrund unterschiedlicher Ladungen und bauen eine Flockenstruktur auf, in der feine Partikel an größere Partikel angelagert sind. Dadurch sedimentieren alle Korngrößen weitestgehend gemeinsam und verwachsen durch die noch ablaufenden chemischen Reaktionen miteinander. Dagegen setzen sich die dispergierten Zementpartikel in den Leimen mit verflüssigenden Zusatzmitteln entsprechend ihrer Teilchengröße und ihrem Teilchengewicht überwiegend unabhängig voneinander ab [38-40]. Dabei benötigen die feinsten Zementpartikel die längste Zeit für die Sedimentation und können aufgrund ihrer geringen Korngröße vermutlich bereits in der Schwebe weitgehend hydratisieren.

Die Auswirkungen dieses unterschiedlichen Sedimentationsverhaltens auf die Struktur von Zementsteinen sind im Bild 12 gezeigt. Bei den abgebildeten Zylindern handelt es sich um Zementsteine mit Wasserzementwerten von 0,40. Die Zementsteine wurden von links nach rechts ohne sowie mit 0,25, 0,50 und 1,5 % Natriumnaphthalinsulfonat als Zusatzmittel hergestellt. Die Zugabe des Zusatzmittels erfolgte 4 Minuten nach dem Beginn des Mischens. Die Zementsteine ohne bzw. mit 0,25 und 0,50 % Zusatzmittel, also in einer Konzentration unterhalb des Sättigungspunktes, weisen, zumindest optisch, einen gleichmäßigen Aufbau auf. Dagegen lassen sich bei dem Zementstein mit 1,5 % Zusatzmittelzugabe, die einer Dosierung oberhalb des Sättigungspunktes entspricht, zwei deutlich verschiedene Bereiche erkennen: unten ein dunkler, dichter Bereich und darüber ein fast weißer Bereich, der etwa 20 % des Zementsteinzylinders ausmacht. Dieser weiße Bereich des Zementsteinzylinders wird von den langsam sedimentierenden, feinsten Zementpartikeln bzw. deren Hydratationsprodukten gebildet, die vermutlich nur über geringe Oberflächenkräfte zusammengehalten werden. Ihnen fehlt die verbindende Hydratstruktur, so daß dieser Bereich des Zementsteins so gut wie keine Festigkeit aufweist.

Derartige Sedimentationsversuche wurden mit den 20 untersuchten Zementen durchgeführt. Die Konzentration der Zusatzmittel Calciumlignin-, Natriumnaphthalin- und Natriummelaminsulfonat betrug in allen Fällen 2,0 %. Die Zugabe der Zusatzmittel erfolgte 4 Minuten nach dem Beginn des Mischens. Um eine in etwa gleiche Ausgangsfließfähigkeit der Suspension mit und ohne Zusatzmittel zu erhalten, wurden diese Versuche bei einem Wasserzementwert von 1,0 durchgeführt. Für alle 20 Zemente zeigte sich bei den Suspen-

6.5 Sedimentation tests with cement pastes

The operating mechanism of plasticizing concrete admixtures is also evident from sedimentation tests on cement pastes with and without admixtures. Cement pastes without plasticizing admixtures and with water/cement ratios less than 1.0 settle as optically dense, uniform masses, which seem to telescope together from the top. The supernatant water which is produced in this process is almost completely clear right from the beginning. This type of sedimentation process is known as settling sedimentation [37].

In cement pastes with fairly large quantities of the basic materials of the plasticizing admixture, i.e. near or above the saturation point, the hardened cement paste forms from below upwards and even after a day the supernatant water produced in the process is still more or less cloudy. This is known as progressive sedimentation [37].

This varying sedimentation behaviour of cement pastes with and without admixtures can also be explained from the model introduced for quartz flour suspensions: the cement particles in the cement paste without admixtures agglomerate because of different charges and form a flocculent structure, in which fine particles are attached to larger particles. In this way all the grain sizes settle at substantially the same time and intergrow with one another owing to the chemical reactions which are still taking place. In contrast the dispersed cement particles in the pastes with plasticizing admixtures settle for the most part independently of each other according to their particle sizes and particle weights [38-40]. In this process the finest cement particles need the longest time to settle and, because of their small grain sizes, can presumably hydrate extensively while still in suspension.

The effects of this varied sedimentation behaviour on the structure of hardened cement pastes are shown in Fig. 12. The cylinders illustrated are made of cement pastes with water/cement ratios of 0.40. The hardened cement pastes, from left to right, were produced without and with 0.25, 0.50 and 1.5 % sodium naphthalenesulfonate as admixture. Addition of the admixture took place 4 minutes after mixing began. The hardened cement pastes without or with 0.25 and 0.50 % admixture, i.e. in a concentration below the saturation point, exhibit, at least visibly, a uniform structure. In contrast, two distinctly different sections are recognizable in the hardened cement paste with 1.5 % admixture, which represents an amount above the saturation point: at the bottom there is a dark, dense section and above it an almost white section, which comprises about 20 % of the hardened cement paste cylinder. This white section of the hardened cement paste cylinder is formed from the finest, slow settling, cement particles or their hydration products, which are probably only held together by small surface forces. They lack a cohesive hydrate structure so this section of the hardened cement paste has practically no strength.

Similar sedimentation tests were carried out with the 20 cements investigated. The concentration of the calcium lignosulfonate, sodium naphthalenesulfonate and sodium melaminesulfonate admixtures was in all cases 2.0 %. The admixture was added 4 minutes after mixing began. In order to keep a more or less identical initial flowability of the suspensions with and without admixtures, these tests were carried out with a water/cement ratio of 1.0. For all 20 cements a uniform structure of the hardened cement paste could be seen for the suspensions without plasticizing admixtures, while layered sedimentation, which was more or less marked depending on the cement, appeared in the mixtures with 2.0% admixture.

7 Concrete investigations

7.1 Unset concrete

The consistency and cohesive ability of concrete are influenced to a considerable degree, as mentioned in Section 2.1, by the flowability and therefore by the shear resistance of the paste. The workability characteristics of the unset concrete also depend on the amount of paste and the granulometric composition of the fine and coarse aggregates. One of the aims of these concrete investigations was to clarify how a reduction in the shear resistance of the paste affects the consistency of the unset concrete. For this purpose an investigation was first carried out on a concrete with a relatively small amount of cement paste of about 265 l/m³ (consisting of 320 kg/m³ of a Portland cement 35F and 160 l/m³ mixing water) and an aggregate of Rhine sand and gravel low in ultrafines with the AB 16 grading curve. Even adding the larger quantity of 2.0 % sodium naphthalenesul-

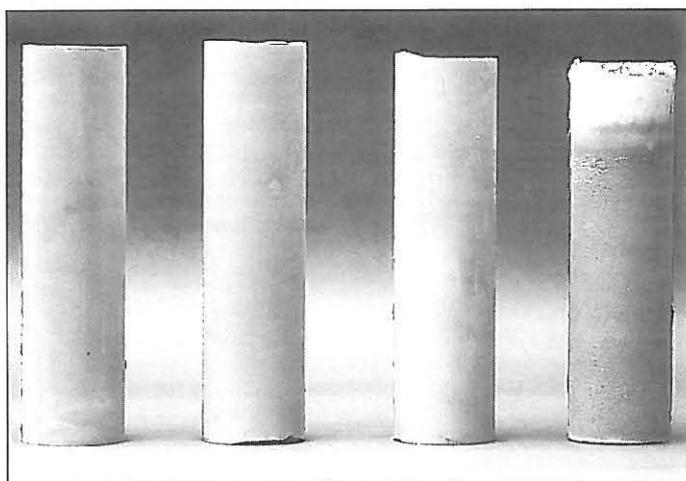


Bild 12 Auswirkungen unterschiedlicher Mengen Natriumnaphthalinsulfonat auf den Aufbau von Zementsteinen mit $w/z = 0,40$; von links nach rechts: ohne sowie mit 0,25, 0,50 und 1,5 % Zusatzmittel, bezogen auf das Zementgewicht

Fig. 12 Effects of different quantities of sodium naphthalenesulfonate on the structure of hardened cement pastes with $w/c = 0,40$; from left to right: without, and with 0,25, 0,50 and 1,5 % admixture, relative to the cement weight

sionen ohne verflüssigende Zusatzmittel optisch ein einheitlicher Aufbau des Zementsteins, während bei den Mischungen mit einer Zusatzmitteldosierung von 2,0 % eine vom Zement abhängige, mehr oder weniger ausgeprägte, geschichtete Sedimentation auftrat.

7 Betonuntersuchungen

7.1 Frischbeton

Konsistenz und Zusammenhaltevermögen von Beton werden, wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, in erheblichem Maße von der Fließfähigkeit und damit vom Scherwiderstand des Leims beeinflusst. Zusätzlich hängen die Verarbeitungseigenschaften des Frischbetons noch von der Leimmenge sowie vom Kornaufbau der Fein- und Grobzuschläge ab. Im Rahmen dieser Betonuntersuchungen sollte geklärt werden, wie sich die Verringerung des Scherwiderstands des Leims auf die Konsistenz des Frischbetons auswirkt. Dazu wurde zuerst ein Beton mit einer relativ geringen Zementleimmenge von etwa 265 l/m^3 (bestehend aus 320 kg/m^3 Portlandzement 35 F, 160 l/m^3 Zugabewasser) und einem Zuschlag aus mehlkornarmem Rheinkiesand der Sieblinie AB 16 untersucht. Selbst die hohe Dosierung von 2,0 % Natriumnaphthalinsulfonat 4 Minuten nach dem Beginn des Mischens führte für diesen Beton nicht zu der gewünschten fließfähigen Konsistenz mit gutem Zusammenhaltevermögen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesem geringen Zementleimgehalt die relative Fließgrenze des Zementleims durch die hohe Fließmitteldosierung so weit verringert wurde, daß merkbare Entmischungen von Leim und Zuschlag auftraten. Wegen des geringen Gesamtleimgehalts des Betons bewirkte die Entmischung beim Ausbreitversuch allerdings keine klar erkennbare Trennung von Zuschlag und Leim (siehe Bild 13).

Eine Erhöhung der Konsistenz ohne Verschlechterung des Zusammenhaltevermögens wird erzielt, wenn Menge und Fließfähigkeit des Leims optimal gewählt werden. Dabei werden störende Sedimentationseffekte über eine durch die Zugabe feinkörniger Beton-zusatzstoffe hervorgerufene Verschiebung des Sättigungspunktes, wie in Kapitel 6.1 für Zementleime gezeigt, verhindert oder zumindest auf ein unschädliches Maß abgemindert. Bild 14 zeigt dazu einen Beton, der die gleiche Zusammensetzung aufwies wie der Beton im Bild 13. Hier wurden lediglich 100 kg/m^3 Zuschlag aus der Mischung herausgenommen und dafür die entsprechende Menge einer feinkörnigen Flugasche zugegeben. Das Bild zeigt, daß die Flugaschezugabe bei sonst gleichem Feststoff-, Wasser- und Zusatzmittelgehalt zu einem Beton mit gutem Zusammenhaltevermögen und guter Fließfähigkeit führte. Dies wurde durch die Erhöhung der mehlfeinen Feststoffe im Leim sowie durch die infolge des ver-

fonate 4 minutes after mixing started did not lead, in this concrete, to the desired flowable consistency with good cohesive ability. This can be attributed to the fact that, with this low content of cement paste, the relative yield value of the cement paste was so far reduced by the large quantity of superplasticizer, that noticeable segregation of cement paste and aggregate occurred. Because of the small total content of paste in the concrete the segregation did not cause any clearly recognisable separation of aggregate and paste in the flow test (see Fig. 13).

It is possible to increase the consistency without deterioration of the cohesive ability if an optimum choice is made of the quantity and flowability of the paste. In this way any disruptive effects are prevented, or at least reduced to a harmless level, by a shift in the saturation point, as shown in Chapter 6.1, caused by adding fine grained concrete additions. Fig. 14 shows a concrete which had the same composition as the concrete in Fig. 13, but where 100 kg/m^3 aggregate had been removed from this mix and replaced by the corresponding amount of a fine grained fly ash. The illustration shows that the fly ash addition, with otherwise the same solids, water and admixture content, led to a concrete with good cohesive ability and good flowability. This was caused both by increasing the ultrafine solids in the paste and by the shift in the saturation point resulting from the increased total volume of paste.

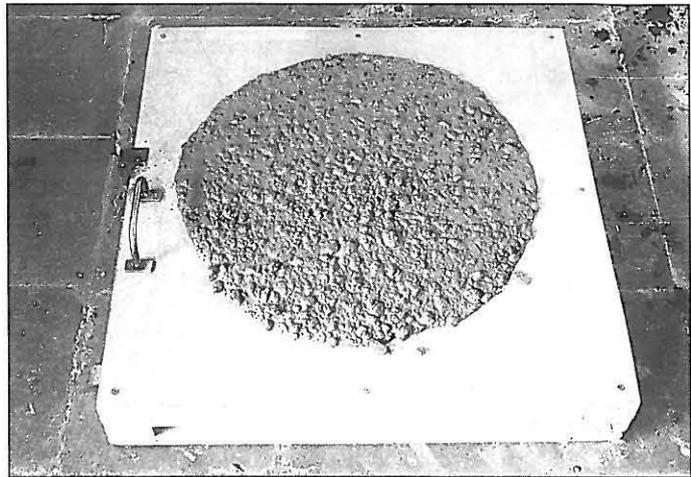


Bild 14 Ausbreitmaß des im Bild 13 gezeigten Betons bei einem Austausch von 100 kg/m^3 Zuschlag durch 100 kg/m^3 Flugasche

Fig. 14 Flow-table spread of the concrete shown in Fig. 13, with replacement of 100 kg/m^3 aggregate by 100 kg/m^3 fly ash

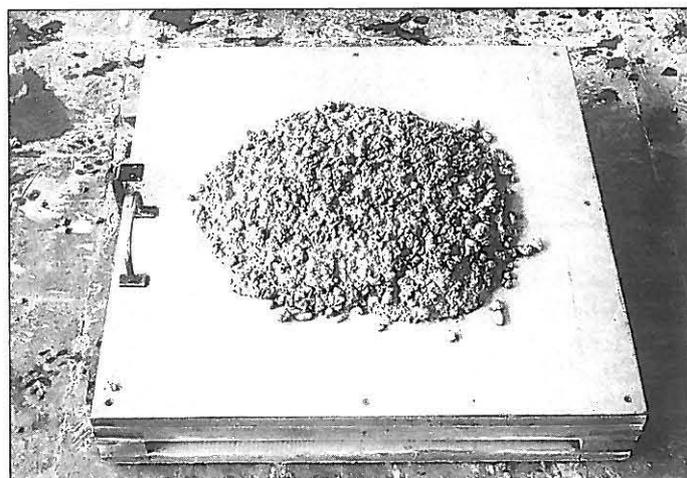


Bild 13 Ausbreitmaß eines Betons mit 320 kg/m^3 Portlandzement 35 F, 160 l/m^3 Zugabewasser und Rheinkiesand der Sieblinie AB 16 mit 2,0 Gew.-% Natriumnaphthalinsulfonat als Zusatzmittel

Fig. 13 Flow-table spread of a concrete with 320 kg/m^3 PZ 35 F Portland cement, 160 l/m^3 mixing water and coarse Rhine sand with the AB 16 grading curve with 2,0 wt.% sodium naphthalenesulfonate as the admixture

In a further series of tests the influence on concretes of a combined addition of sodium melaminesulfonate as admixture and of fly ash as concrete addition was investigated. The quantity of admixture was varied from 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 to 4 % of the weight of the cement. The amount of fly ash added was 0, 30, 60 and 90 kg/m^3 . The basic concrete consisted of 330 kg/m^3 of a Portland cement 35 F, 165 l/m^3 mixing water, and Rhine sand and gravel low in ultrafines with an AB 16 grading curve. The basic admixture materials were added 4 minutes after the start of mixing.

Fig. 15 shows in schematic form the effect of varying the amounts of superplasticizers and fly ash. With a low content of ultrafines it is impossible to increase the plasticizing effect beyond the addition of 1.0 to 1.5 % of the admixture relative to the weight of cement. Amounts above this simply lead to segregation in the form of paste separation [41]. With higher contents of ultrafines, on the other hand, increasing the additions of superplasticizers causes a continuous increase in flow diameter without any segregation phenomena. The shaded areas in Fig. 15 show, as a result of the series of tests, how the flow diameter can be raised by optimum matching of the amount of superplasticizers and ultrafine solids in the ranges of plastic (KP), soft (KR) or flowable consistencies (KF), without the occurrence of unfavourable side effects such as separation of the paste - black boundary areas. As Fig. 15 shows, the stiff to plastic concretes (flow diameter: 35 to 41 cm) shown in the top part of the figure could only be converted into softer and segregation-free concretes by combined addition of superplasticizer and ultrafine solids.

größerten Gesamtleimvolumens bedingte Verschiebung des Sättigungspunktes verursacht.

In einer weiteren Versuchsserie wurde an Betonen der Einfluß einer kombinierten Zugabe von Natriummelaminsulfonat als Zusatzmittel und von Flugasche als Betonzusatzstoff untersucht. Variiert wurde die Zusatzmittelmenge mit 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 und 4,0 % des Zementgewichts. Die Zugabemenge der Flugasche betrug 0, 30, 60 und 90 kg/m³. Der Ausgangsbeton bestand aus 330 kg/m³ Portlandzement 35 F, 165 l/m³ Zugabewasser und mehlkornarmem Rheinkessand der Sieblinie AB 16. Die Zugabe des Zusatzmittelgrundstoffes erfolgte 4 Minuten nach dem Beginn des Mischens.

Bild 15 zeigt schematisch die Auswirkung der Variation von Fließmitteldosierung und Flugaschezugabe. Bei geringem Mehlkorngelalt ist die verflüssigende Wirkung bereits ab einer Dosierung von 1,0 bis 1,5 % des Zusatzmittels, bezogen auf das Zementgewicht, nicht mehr zu steigern. Darüber hinausgehende Dosierungen führen lediglich zu einer Entmischung in Form von Leimabsonderung [41]. Bei höheren Mehlkorngelalten hingegen bewirkt eine Steigerung der Fließmittelzugabe eine stetige Erhöhung des Ausbreitmaßes ohne Entmischungserscheinungen. Die schraffierten Felder im Bild 15 zeigen als Ergebnis der Versuchsserie, wie durch eine optimale Abstimmung der Zugabe von Fließmittel und mehlfeinen Feststoffen das Ausbreitmaß im Bereich plastischer (KP), weicher (KR) bzw. fließfähiger Konsistenzen (KF) gesteigert werden kann, ohne daß ungünstige Nebenwirkungen wie Leimabsonderung – schwarze Randbereiche – auftreten. Wie Bild 15 zeigt, konnten die im oberen Bildteil dargestellten steifen bis plastischen Betone (Ausbreitmaß: 35 bis 41 cm) nur durch eine kombinierte Zugabe von Fließmittel und mehlfeinem Feststoff in weichere und entmischungsfreie Betone überführt werden.

7.2 Festbeton

Die am Frischbeton beobachteten Auswirkungen einer Zugabe von Fließmittel und Flugasche zeigen sich auch im Festbeton. Bild 16 zeigt die Struktur des in glatter Schalung verdichteten Ausgangsbetons (Zement: 330 kg/m³, 165 l/m³ Zugabewasser) mit 2,0 % Fließmittel ohne Flugaschezugabe. Im Bild sind unter den größeren Zuschlagkörnern weiße Ränder erkennbar, die den weißen, wenig festen Hydratationsprodukten im Bild 12 entsprechen. Um den Einfluß dieser Entmischungserscheinungen auf die Druckfestigkeit zu untersuchen, wurden von den im Bild 15 dargestellten Betonmischungen 15-cm-Würfel hergestellt und geprüft. Im Bild 17 sind die ermittelten 28-Tage-Druckfestigkeiten für diese Betone über der Zusatzmittelmenge aufgetragen. Aus dem Bild geht hervor, daß die Druckfestigkeit des Betons ohne erhöhten Mehlkorngelalt bereits ab einer Zugabemenge von etwa 1,5 bis 2,0 % negativ beeinflusst wurde, vergli-

7.2 Hardened concrete

The effects of adding superplasticizers and fly ash observed in the unset concrete can be seen in the hardened concrete, too (Fig. 16 shows the structure of the original concrete (cement: 330 kg/m³, 165 l/m³ mixing water) with 2.0% superplasticizer and no added fly ash which has been compacted in smooth formwork. In the illustration there are recognizable white edges among the coarser grains of the aggregate, which correspond to the white, weaker, hydration products in Fig. 12. In order to investigate the effect of these segregation phenomena on the compressive strength 15 cm cubes were made from the concrete mixes shown in Fig. 15 and tested. In Fig. 17 the measured 28 day compressive strengths for these concretes are plotted against the quantity of admixture. It can be seen from the illustration that an addition of more than about 1.5 to 2.0 % has a detrimental effect on the compressive strength of the concrete without increased content of ultrafines when compared with the concrete without admixture (see also [42]). By adding 30, 60 or 90 kg of fly ash the quantity of admixture could be raised, for example, to 4.0 % at the highest flour fines content, without the compressive strength sinking below the strength of the original concrete. By contrast, there was

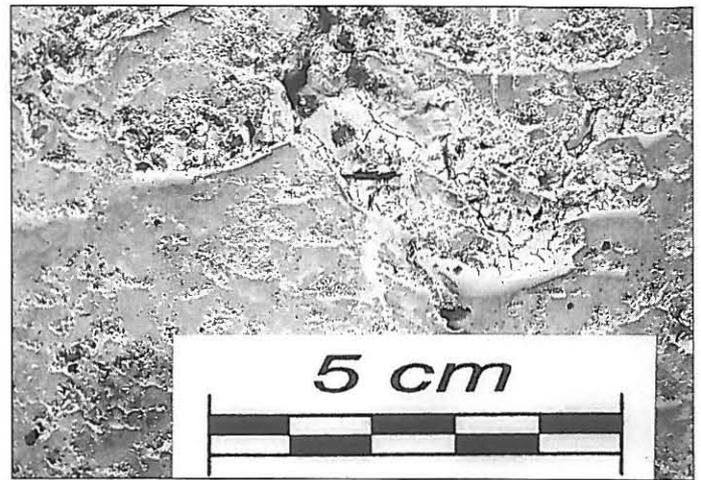


Bild 16 Oberflächenstruktur eines in glatter Schalung verdichteten Betons mit 330 kg/m³ Portlandzement 35 F, 165 l/m³ Zugabewasser und Rheinkessand der Sieblinie AB 16 mit 2,0 % Natriummelaminsulfonat als Zusatzmittel

Fig. 16 Surface structure of a concrete compacted in smooth formwork with 330 kg/m³ PZ 35 F Portland cement, 160 l/m³ mixingwater and coarse Rhine sand with the AB 16 grading curve with 2,0% sodium melaminesulfonate as the admixture

	Zusatzmittel / Admixture in %						
	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0
0 kg FA	=35	=40	=44	=44	=44	=45	=45
30 kg FA	=35	=40	=47	=45	=54	=54	=51
60 kg FA	=35	=40	=40	=50	=59	=62	=62
90 kg FA	=35	=40	=40	=47	=58	=63	=63

Zahlenangaben unter den Bildern - Ausbreitmaß in cm

Bild 15 Auswirkungen unterschiedlicher Zugabemengen von Natriummelaminsulfonat und Flugasche auf die Konsistenz eines Betons mit 330 kg/m³ Portlandzement 35 F, 165 l/m³ Zugabewasser und Rheinkessand der Sieblinie AB 16. Schraffiert sind die Fälle mit aussagekräftigen Ausbreitmaßen nach Norm; links davon sind die Betone „zerfallen“, rechts davon sonderte sich Zementleim ab

Fig. 15 Effects of adding different quantities of sodium melaminesulfonate and fly ash on the consistency of a concrete with 330 kg/m³ PZ 35 F Portland cement, 165 l/m³ mixing water and coarse Rhine sand with the AB 16 grading curve. The cases with meaningful flowtable spreads in accordance with the standard are shaded; the concretes to the left of this have "collapsed" and those to the right have shown separation of cement paste

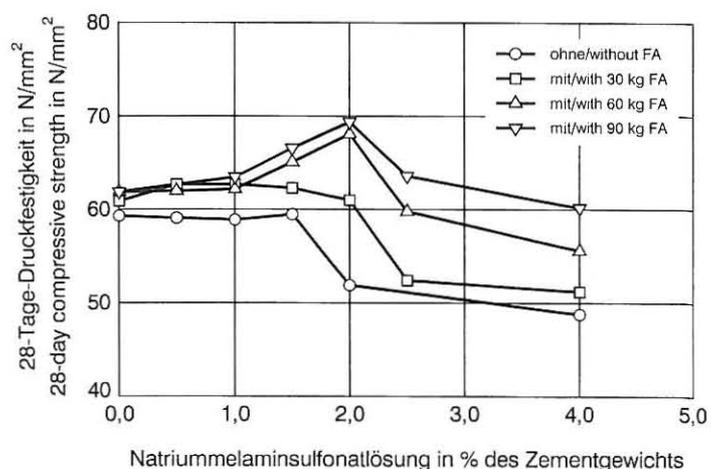


Bild 17 28-Tage-Druckfestigkeit der im Bild 15 gezeigten Betone in Abhängigkeit der Zugabemengen von Natriummelaminsulfonat und Flugasche

Fig. 17 28-day compressive strength of the concretes shown in Fig. 15 as a function of the quantities of sodium melaminesulfonate and fly ash added

chen mit dem Beton ohne Zusatzmittel (siehe auch [42]). Durch die Zugabe von 30, 60 und 90 kg Flugasche konnte die Zusatzmitteldosierung zum Beispiel beim höchsten Mehlkorngelhalt auf 4,0 % gesteigert werden, ohne daß die Druckfestigkeit unter die Festigkeit des Ausgangsbetons absank. Im Gegenteil, für die Betone mit höheren Mehlkorngelhalten erfolgte zunächst sogar eine Steigerung der Druckfestigkeit bei Zusatzmitteldosierungen von 1,5 bis 2,0 %. Diese Festigkeitserhöhung ist vermutlich auf eine optimale Hohlraumfüllung durch den Betonzusatzstoff und einen allseitig guten Verbund zwischen Zementstein und Zuschlag bei gleichzeitig günstiger Verarbeitbarkeit durch das Zusatzmittel zurückzuführen.

8 Zusammenfassung

8.1 Durch Untersuchungen mit einem Rotationsviskosimeter wurde festgestellt, wie die rheologischen Eigenschaften, d. h. der durch relative Fließgrenze und relative Viskosität beschriebene Scherwiderstand, von Zementleimen durch verflüssigende Zusatzmittel beeinflusst werden. Zementleime aus verschiedenen Zementen einer Festigkeitsklasse können bei gleichem Wasserzementwert deutliche Unterschiede bezüglich ihrer Scherwiderstände aufweisen. Daraus kann jedoch, ebenso wie aus unterschiedlichen Wasseransprüchen der Zemente, nicht unmittelbar auf die sich einstellende Konsistenz der mit diesen Zementen hergestellten Mörtel oder Betone geschlossen werden.

8.2 Durch verflüssigende Zusatzmittel lassen sich die Scherwiderstände von Zementleimen deutlich reduzieren. Die Wirksamkeit verflüssigender Zusatzmittel wird erhöht, wenn sie nach der Wasserzugabe zugemischt werden. Eine nachträgliche Zugabe von 0,5 Gew.-% Calciumligninsulfonat, bezogen auf das Zementgewicht reduzierte die gemessenen Scherwiderstände etwa auf die Hälfte, eine nachträgliche Zugabe von 2,0 Gew.-% Natriumnaphthalin- oder Natriummelaminsulfonat etwa auf 1/4 des Ausgangswiderstandes. Fehlreaktionen der Zusatzmittel mit den 20 verschiedenen untersuchten Zementen, z.B. im Erstarrungsverhalten, wurden unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht beobachtet.

8.3 Die Auswertung der gemessenen Fließkurven hat gezeigt, daß verflüssigende Zusatzmittel im wesentlichen die relative Fließgrenze von Zementleimen herabsetzen. Bei höheren Dosierungen wird unter den gewählten Versuchs- und Auswertungsbedingungen eine relative Fließgrenze um Null erreicht. Dagegen wird die relative Viskosität nur geringfügig und unspezifisch beeinflusst. Ist bei einer bestimmten Zugabemenge die relative Fließgrenze von Null, d. h. der Sättigungspunkt, erreicht, so weist der Zementleim eine maximale Fließfähigkeit auf, die durch eine erhöhte Zusatzmittelzugabe nicht weiter gesteigert werden kann.

8.4 Aus Versuchen mit inerten Mehlkornsuspensionen wurde abgeleitet, daß die häufig beschriebene Agglomeratbildung der Zementpartikel in Zementleimen ohne verflüssigende Zusatzmittel durch eine Heteroflockung unterschiedlich geladener Zementpartikel oder erster Hydratationsprodukte ausgelöst wird. Durch negativ geladene, anionische, verflüssigende Zusatzmittel erfolgt eine Kompensation positiver Ladungen oder sogar eine Umladung der Partikel, die zum Abbau der Agglomerate führt.

8.5 Die Wirkung verflüssigender Zusatzmittel zeigte sich auch bei Sedimentationsversuchen. Während Zementleime mit Wasserzementwerten von 1,0 ohne verflüssigende Zusatzmittel durch einen absetzenden Sedimentationsvorgang gekennzeichnet sind, zeigen Zementleime mit verflüssigenden Zusatzmitteln, insbesondere bei Dosierungen oberhalb des Sättigungspunktes, eine aufstockende Sedimentation. Dabei bleiben die feinsten Zementpartikel sehr lange in der Schwebe und können bereits während des Absetzvorgangs weitgehend hydratisieren. Hierdurch ergibt sich eine geschichtete Sedimentation, bei der den zuletzt abgesetzten Partikeln die verbindende Hydratstruktur fehlt. Dieser auch optisch erkennbare Bereich weist nur eine geringe Festigkeit auf.

8.6 Bei hohen Dosierungen der verflüssigenden Zusatzmittel kann das geänderte Sedimentationsverhalten des Zementleims auch bei Betonen – wenn auch abgeschwächt – beobachtet werden. Als wesentliche weitere Einflußgröße muß hier der gesamte Mehlkorngelhalt betrachtet werden. Bei einem Beton mit 320 bis 330 kg/m³ Portlandzement 35 F mit einem Wasserzementwert von 0,50 und mehlkornarmem Zuschlag wurden bereits bei einer Zugabe von 1,5

actually an initial increase in the compressive strength in the concretes with higher ultrafines contents with admixture amounts of 1.5 to 2.0 %. This increase in strength can probably be attributed to optimum filling of voids by the concrete addition and universally good bonding between hardened cement paste and aggregate with, at the same time, favourable workability due to the admixture.

8 Summary

8.1 Through investigations with a rotational viscosimeter it is possible to establish how the rheological properties of cement pastes, i.e. the shear resistance characterized by relative yield value and relative viscosity, are affected by plasticizing admixtures. Cement pastes made from different cements of one strength class and with the same water/cement ratio can exhibit significant differences in shear resistance. However, in the same way as with the different water demand values of the cements, it is not possible to draw direct conclusions from them about the consistencies of mortars or concretes produced with these cements.

8.2 The shear resistances of cement pastes can be reduced significantly by plasticizing admixtures. The efficacy of plasticizing admixtures is increased, if they are added to the mixture after the mixing-water. A subsequent addition of 0,5 wt. % calcium lignosulfonate, related to the cement weight, reduced the measured shear resistances to about half the original resistance, and additions of 2,0 wt. % sodium naphthalenesulfonate or sodium melaminesulfonate reduced them to about a quarter. Under the chosen test conditions the admixtures were not found to have any unwanted reactions, for example in the setting behaviour, with the 20 different cements investigated.

8.3 Evaluation of the measured flow curves has shown that essentially the plasticizing admixtures lower the relative yield values of cement pastes. Under the chosen test and evaluation conditions a relative yield value of about zero is reached at fairly high levels of addition. On the other hand there is only a slight and nonspecific effect on the relative viscosity. If, with a certain level of addition, the relative yield value to about zero, i.e. the saturation point, is reached, then the cement paste exhibits maximum flowability which cannot be raised further by increased addition of the admixture.

8.4 From trials with suspensions of very fine inert materials it was concluded that the frequently described agglomeration of cement particles in cement pastes without plasticizing admixtures is initiated by heteroflocculation of cement particles or initial hydration products with differing charges. Negatively charged, anionic, plasticizing admixtures compensate the positive charges or even reverse the particle charges, which leads to a break-down of the agglomerates.

8.5 The action of plasticizing admixtures was also apparent during sedimentation trials. Cement pastes with water/cement ratios of 1,0 without plasticizing admixtures are characterized by a settling sedimentation process, but cement pastes with plasticizing admixtures, especially with levels of addition above the saturation point, exhibit progressive sedimentation. The finest cement particles remain in suspension for a very long time and can be extensively hydrated during the precipitation process. This gives rise to layered sedimentation in which the last particles precipitated lack the bonding hydrate structure. This region, which is also discernable by eye, has very little strength.

8.6 With high levels of addition of the plasticizing admixtures the changed sedimentation behaviour of the cement paste can also be observed in concretes – although to a lesser extent. The total content of flour-fines must also be taken into consideration here as another important influencing variable. In a concrete with 320 to 330 kg/m³ PZ 35 F Portland cement, a water/cement ratio of 0,50, and low-fines aggregate perceptible segregation phenomena, which also had adverse effects on the compressive strength, were observed on addition of only 1,5 to 2,0 wt.% of an admixture with a solids content of approximately 35 %. By using an aggregate design which is suited to the plasticizing admixture, especially in the flour-fines region, it is possible to avoid adverse segregation phenomena, and both the cohesive ability and the flowability of the fresh concrete can be influenced in the intended manner.

The investigations carried out at the Research Institute of the Cement Industry to assess the operative mechanism of concrete admixtures were sponsored by the Syndicate of Industrial Research Associations (AiF) in two AiF research projects No. 8519 and No. 9797 with funds from the Federal Ministry of Trade and Industry.

bis 2,0 Gew.-% eines verflüssigenden Zusatzmittels mit einem Feststoffgehalt von ca. 35 % merkbare Entmischungserscheinungen festgestellt, die sich auch ungünstig auf die Druckfestigkeit auswirken. Durch einen an die verflüssigenden Zusatzmittel angepaßten Aufbau des Zuschlags, insbesondere im Bereich des Mehlkorns, können ungünstige Entmischungserscheinungen vermieden und sowohl das Zusammenhaltevermögen als auch die Fließfähigkeit des Frischbetons in gewünschter Weise beeinflußt werden.

Die zur Beurteilung der Wirkungsmechanismen von Betonzusatzmitteln im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführten Untersuchungen sind von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) in zwei AiF-Forschungsvorhaben Nr. 8519 und Nr. 9797 aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft gefördert worden.

SCHRIFTTUM/LITERATURE

- [1] Wesche, K., und W. vom Berg: Rheologische Eigenschaften von Zementleim und Frischbeton. *Beton* 23 (1973) H. 1, S. 21/27; ebenso *Betontechnische Berichte* 14 (1973), Beton-Verlag, Düsseldorf 1974, S. 21/40.
- [2] Wischers, G.: Ansteifen und Erstarren von Zement und Beton. *Beton* 31 (1981) H. 9, S. 337/340, und H. 10, S. 385/389; ebenso *Betontechnische Berichte* 21 (1980/81), Beton-Verlag, Düsseldorf 1982, S.145/167.
- [3] Locher, F. W., W. Richartz und S. Sprung: Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. *Zement-Kalk-Gips* 29 (1976) H. 10, S. 435/442.
- [4] Locher, F. W., W. Richartz und S. Sprung: Erstarren von Zement, Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes. *Zement-Kalk-Gips* 33 (1980) H. 6, S. 271/277.
- [5] Rixom, M. R., und N. P. Mailvaganam: *Chemical Admixtures for Concrete*. Second Edition, E. & F. N. Spon Ltd, London, New York 1986.
- [6] Massazza, F., und U. Costa: Rheological Problems Related to the Use of Cement. *il cemento* (1982) H. 4, S. 217/242.
- [7] Chatterji, S.: Estimation of Flocculation Strength of Freshly Made Portland Cement Pastes from Their Sedimentation Characteristics. *il cemento* (1988) H. 3, S. 203/208.
- [8] Uchikawa, H., S. Uchida und S. Hanehara: Flocculation Structure of Fresh Cement Paste Determined by Sample Freezing – Back Scattered Electron Image Method. *il cemento* (1987) H. 1, S. 3/22.
- [9] Legrand, C., und E. Wirquin: Effects of the Initial Structure of the Cement Paste in Fresh Concrete on the First Developments of Strength. Influence of Superplasticizers. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi 1992, Volume V, S. 95/99.
- [10] Legrand, C., und E. Wirquin: Study of the Strength of Very Young Concrete as a Function of the Amount of Hydrates Formed – Influence of Superplasticizer. *Materials and Structures* 27 (1994), S. 106/109.
- [11] Odler, I., und T. Becker: Effect of Some Liquefying Agents on Properties and Hydration of Portland Cement and Tricalcium Silicate Phases. *Cement and Concrete Research* 9 (1980), S. 321/331.
- [12] Collepari, M.: The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties. *il cemento* (1982) H. 4, S. 289/316.
- [13] Ramachandran, V. S.: Use of Superplasticizers in Concrete. *il cemento* (1987) H. 3, S. 273/298.
- [14] Ramachandran, V. S.: *Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science, and Technology*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1984.
- [15] Aitcin, P. C., C. Joliceur und J. G. MacGregor: Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't. *Concrete International* (1994), S. 45/52.
- [16] Spanka, G., und G. Thielen: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten. *Beton* 45 (1995) H. 5, S. 320/327.
- [17] Vom Berg, W.: *Zum Fließverhalten von Zementsuspensionen*. Dissertation, TH Aachen 1982.
- [18] Richtlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinie), Fassung Juni 1993. „Mitteilungen“ Deutsches Institut für Bautechnik 24 (1993) Nr. 5, S. 162/173.
- [19] Rendchen, K.: Einfluß verschiedener Zemente auf das Fließverhalten und die Stabilität von Zementsuspensionen. *Beton* 26 (1976) H. 9, S. 321/325; ebenso *Betontechnische Berichte* 1976, Beton-Verlag, Düsseldorf 1977, S. 123/133.
- [20] Tattersall, G. H.: Rheology of Portland Cement Paste. *British Journal of Applied Physics* 6 (1955) Nr. 5, S. 165/167.
- [21] Flatten, H.: *Untersuchungen über das Fließverhalten von Zementleim*. Dissertation, TH Aachen 1973.
- [22] Banfill, P. F. G.: Use of the ViscoCorder to Study the Rheology of Fresh Mortar. *Magazine of Concrete Research* 42 (1990) Nr. 153, S. 213/221.
- [23] Banfill, P. F. G., und F. Hornung: Zweipunktmessung im ViscoCorder. *Beton* 42 (1992) H. 2, S. 84/88.
- [24] Anwenderkreis Rheologische Messungen an Baustoffen. Tagungsbericht, Weimar 1995.
- [25] Chiochio, G., und A. E. Paolini: Optimum Time for Adding Superplasticizers to Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 15 (1985), S. 901/908.
- [26] Mangialardi, T., und A. E. Paolini: Workability of Superplasticized Microsilica-Portland Cement Concretes. *Cement and Concrete Research* 18 (1988), S. 351/362.
- [27] Seifert, H., R. Buhl und K.-F. Seifert: Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen. *Kolloid-Zeitschrift* 141 (1955) H. 3, S. 146/159.
- [28] Weigl, J.: *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge*. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977.
- [29] Wang, H., und D. M. Tong: Contribution to Cement Paste Structure Development Due to Oppositely Charged Zeta Potentials of Hydrates. *il cemento* (1993) H. 1, S. 38/45.
- [30] Nawa, T., und H. Eguchi: Effect of Cement Characteristics on the Fluidity of Cement Paste Containing an Organic Admixture. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi 1992, Volume IV, S. 597/603.
- [31] Nawa, T., H. Eguchi, M. Suzuki und Y. Fukaya: Study on the Fluidity of Cement Mixes Containing a Superplasticizer. *Transactions of the Japan Concrete Institute* 12 (1990), S. 25/32.
- [32] Michaux, M., und C. Defosse: Oil Well Cement Slurries I. Microstructural Approach of Their Rheology. *Cement and Concrete Research* 16 (1986), S. 23/30.
- [33] Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Verlag Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1994.
- [34] Andersen, P. J., und D. M. Roy: The Effects of Adsorption of Superplasticizers on the Surface of Cement. *Cement and Concrete Research* 17 (1987), S. 805/813.
- [35] Mangialardi, T., und A. E. Paolini: Zeta Potential and Workability of Microsilica and Portland Cement Pastes. *il cemento* (1987) H. 4, S. 337/350.
- [36] Nägele, E., und U. Schneider: Das Zeta-Potential mineralischer Baustoffe – Theorie, Eigenschaften und Anwendungen. *Magazin für Verfahrenstechnik* 112 (1988) H. 7, S. 458/467.
- [37] Wolff, R.: Über die Geschwindigkeit der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten. *Kolloid-Zeitschrift* 150 (1957) H. 1, S. 71/80.
- [38] Aitcin, P. C., C. Poulin und S. L. Sarkar: A Rapid Method of Particle Size Determination of Cement. *Cement and Concrete Research* 16 (1986), S. 671/678.
- [39] Chatterji, S.: On the Properties of Freshly Made Portland Cement Paste. Part I. Origins of the Colloidal Behaviour of Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 16 (1986), S. 967/970.
- [40] Sybertz, F.: Einfluß von Fließmitteln auf die rheologischen Eigenschaften von Portlandzementsuspensionen. *Baustoffe '85*. Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Berlin 1985, S. 218/225.
- [41] Rendchen, K.: Zusammensetzung und Eigenschaften von zementgebundenem Fließestrich. *Beton* 39 (1989) H. 3, S. 111/118; ebenso *Betontechnische Berichte* 25 (1989-91), Beton-Verlag, Düsseldorf 1992, S. 21/40.
- [42] Ramezani-pour, A. A., V. Sivasundaram und V. M. Malhotra: Superplasticizers: Their Effect on the Strength Properties of Concrete. *Concrete International* (1995) H. 4, S. 30/35.