

**A. Griesser, F. Jacobs, F. Hunkeler**

## **Rheologische Optimierungen von Beton**

### **Einleitung**

Die Optimierung der Verarbeitbarkeit und der Festbetoneigenschaften von Beton ist bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Betone von grosser Bedeutung. Mit dem heute verwendeten Fünfstoffsystem des Betons, d.h. unter Einsatz verschiedener Arten und/oder Gehalte von Zementen, Betonzusatzstoffen, Betonzusatzmitteln, Kiessanden und Wasser können die Betoneigenschaften in einem grossen Bereich variiert werden. Um gezielt Optimierungen vornehmen zu können, ist auch der Einfluss der Zusammensetzungen z.B. der Zemente und der Betonzusatzmittel und beispielsweise der Umgebungsbedingungen wie der Temperatur auf die Frischbetonkonsistenz zu kennen. Zudem sind die Wechselwirkungen zwischen den Betonausgangsstoffen zu berücksichtigen. Die Optimierungen der Konsistenz nur an Beton durchzuführen, ist sehr arbeits- und zeitaufwendig. Seit mehreren Jahren verfügt die TFB über ein rheologisches Messgerät zum Studium von Mörteln mit einem Grösstkorn von maximal 2 mm. Mit diesem Gerät wurden zahlreiche Untersuchungen am Fünfstoffsystem durchgeführt. Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse vorgestellt.

### **Untersuchte Stoffe**

Es wurden fünf Zemente CEM I 42.5 aus verschiedenen schweizerischen Zementwerken (Tabelle 1) und drei Hochleistungsbetonverflüssiger (super plastizier SP, in Deutschland Fliessmittel FM bezeichnet) verwendet. Die Phasenzusammensetzung der Zemente wurde mit Röntgendiffraktometrie und anschliessender Rietveldverfeinerung ermittelt. Der Sulfatgehalt wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und der lösliche Alkalienghalt ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent) mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Sulfate können sowohl aus dem Klinker (vor allem als Alkalisulfate) als auch aus dem Sulfatträger (als Gips, Anhydrit, Halbhydrat) stammen. Der lösliche Alkalienghalt stammt wahrscheinlich zumeist aus im Klinker vorhandenen Alkalisulfaten.

Bei den SP handelt es sich, gemäss Herstellerangaben, um ein Natrium-Polymelaminsulfonat (PMS, SP-1), ein Natrium-Polynaphthalensulfonat (PNS, SP-2) und ein Polyacrylat (PA, SP-3). Alle SP sind als wässrige Lösungen vorhanden und weisen einen Trockenrückstand von jeweils 40 Gew.-% auf. Die nachfolgenden Angaben der SP-Konzentrationen beziehen sich immer auf das Trockengewicht der SP.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Zemente CEM I 42.5

		CEM A	CEM B	CEM C	CEM D	CEM E
C <sub>3</sub> S	[Gew.-%]	61	58	54	56	72
C <sub>2</sub> S	[Gew.-%]	16	10	19	14	6
C <sub>3</sub> A	[Gew.-%]	4.0	1.5	13	10	4.5
C <sub>3</sub> A (o)	[% v. C <sub>3</sub> A]	0	0	40	60	60
C <sub>4</sub> AF	[Gew.-%]	15	26	8	9	13
SO <sub>3</sub>	[Gew.-%]	3.2	2.7	2.9	3.0	2.9
Na <sub>2</sub> O-eq (lösl.)	[Gew.-%]	0.96	0.62	0.22	0.59	0.63
Spez. Oberfl.	[cm <sup>2</sup> /g]	2740	3100	3390	2940	2870

*k* = kubische Ausbildung, *o* = orthorhombische (reaktivere) Ausbildung des C<sub>3</sub>A;

## Rheologische Messungen

### Umfang

Rheologische Messungen wurden an folgenden Systemen durchgeführt:

1. Mörtel mit verschiedenen Zementen CEM I 42.5
2. Mörtel mit verschiedenen Zementen CEM I 42.5 sowie mit verschiedenen Arten und Mengen an SP
3. Mörtel mit verschiedenen Zementen CEM I 42.5, mit verschiedenen Arten und Mengen an SP sowie unterschiedlichen Zugaben von Natriumsulfat
4. Mörtel mit verschiedenen Zementen CEM I 42.5, mit verschiedenen Arten und Mengen an SP sowie bei verschiedenen Temperaturen (8 – 30 °C)

### Durchführung und Auswertung

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem Rotationsrheometer "Viskomat PC" der Firma Schleibinger (BRD) durchgeführt. Es wurden Mörtelmischungen mit einem Wasser/Zement-Wert von 0.35 hergestellt. Der Mischvorgang des Mörtels erfolgte nach EN 196-1, wobei das Mischprogramm 2 Minuten nach Mischbeginn unterbrochen wurde. Der Mörtel wurde in den Viskomatmessbecher eingefüllt und die rheologische Messung 1,5 Minuten nach Mischende (3.5 Minuten nach der Wasserzugabe zum Zemente im Mischer) gestartet (Abbildung 1). Diese Mörtel wurden aus 550 g Zement, 193 g Wasser, 110 g Sand (0-0.5 mm) und der angegebenen Menge SP hergestellt. Sowohl der SP als auch das eingesetzte Natriumsulfat wurden dem Anmachwasser zugegeben. Anschliessend wurde der Zement zugegeben.

Aus den resultierenden Drehmoment-Rotationsgeschwindigkeits-Kurven (Abbildung 1) wurden die rheologischen Kenngrössen gemäss dem Bingham-Model (Abbildung 2) ermittelt. Das Bingham-Model basiert auf einem linearen Zusammenhang zwischen der Scherintensität (Umdrehungsgeschwindigkeit) und dem resultierenden Drehmoment. Die Konsistenzparameter Fließwiderstand (Steifigkeit) und Viskositätskoeffizient (Zähigkeit) werden zur Beschreibung Bingham'scher Flüssigkeiten verwendet und aus den Drehmomentverläufen zwischen der 15. und 23. Minute berechnet. Es wurden keine systematischen Abweichungen zwischen einer Auswertung zwischen der 23. und 31. Minute (aufsteigender Ast) sowie der 15. und 23. Minute (absteigender Ast) gefunden. Für die untersuchten Mörtel konnte das Bingham-Modell

angewendet werden. Bei sehr flüssigen Mörteln, die zur Herstellung von SCC verwendet wurden, war das Bingham-Modell nicht mehr anwendbar [1].

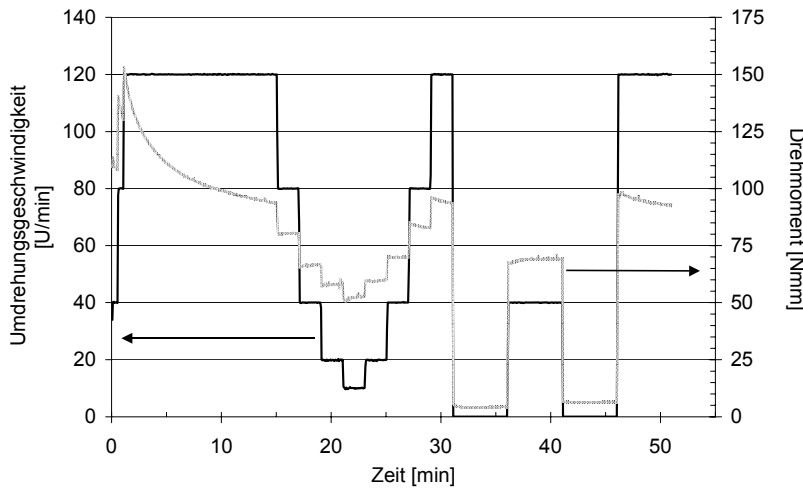


Abbildung 1:  
Messprofil in  
Abhängigkeit von  
der Zeit sowie  
dem gemessenen  
Drehmoment

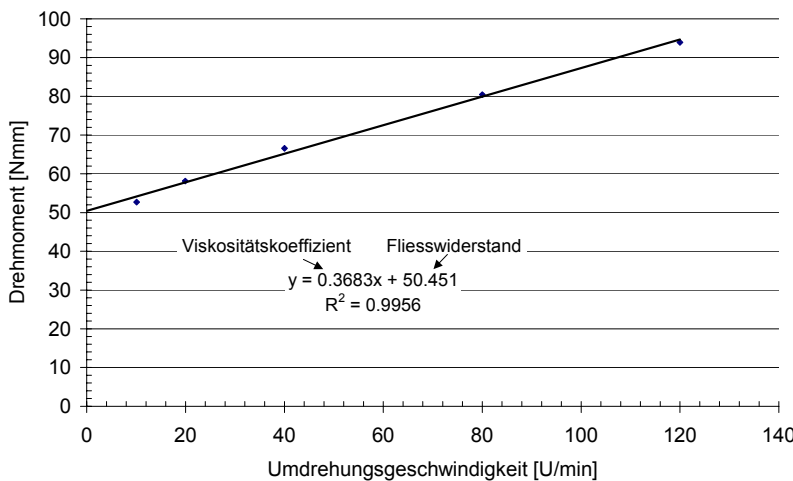


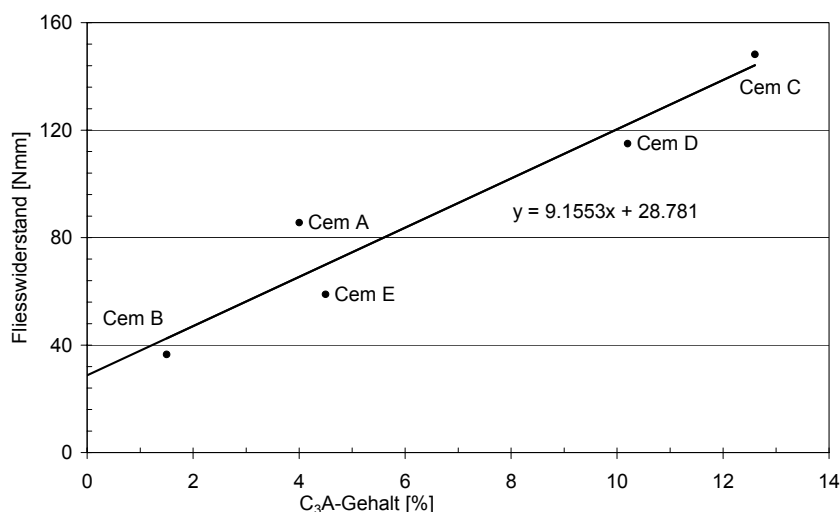
Abbildung 2:  
Auswertung  
gemäss dem  
Bingham-Modell  
zur Bestimmung  
des  
Fließwiderstandes  
und des  
Viskositätskoeffizien-  
ten

## Ergebnisse

### Einfluss der Zementeigenschaften

Zwischen dem Fließwiderstand und dem C<sub>3</sub>A-Gehalt im Zement (bei ähnlichen SO<sub>3</sub>-Gehalten) wurde ein annähernd linearer Zusammenhang gefunden (Abbildung 3). Dieser Einfluss ist deutlich grösser als der der unterschiedlichen spezifischen Zementoberfläche (Tabelle 1). Zement CEM C weist den höchsten Fließwiderstand und den höchsten Gehalt an C<sub>3</sub>A, den geringsten beim löslichen Alkaligehalt (also möglicherweise ein geringes Angebot an leicht löslichem Sulfat) und insgesamt einen niedrigen Sulfatgehalt auf. Folglich könnte der hohe Fließwiderstand auf einem Unterangebot an schnell löslichem Sulfat beruhen. Bei einem

Unterangebot kann anstelle von Ettringit Monosulfat entstehen und zu einem Ansteifen führen [2].



**Abbildung 3:**  
Fließwiderstand von Mörteln (w/z = 0.35) mit fünf CEM I 42.5 ohne SP in Abhängigkeit vom C<sub>3</sub>A-Gehalt der Zemente

Zement CEM B, der mit dem niedrigsten Fließwiderstand, weist demgegenüber einen sehr viel geringeren C<sub>3</sub>A-Gehalt (und auch nur kubisches C<sub>3</sub>A), jedoch einen deutlich höheren löslichen Alkaligehalt, also möglicherweise ein hohes und auf den C<sub>3</sub>A-Gehalt gut abgestimmtes Angebot an leicht löslichem Sulfat, auf. Zement CEM E weist einen ähnlichen C<sub>3</sub>A-Gehalt wie Zement CEM A auf, hat aber einen um 20 Nmm tieferen Fließwiderstand. Ein Grund dafür könnte in der Zusammensetzung des zugegebenen Gips liegen. Thermoanalytische Untersuchungen am Sulfatträger, der Zement CEM E zugemahlen wurde, ergaben einen Halbhydratgehalt von etwa 1 % bzgl. des Zements und bei Zement CEM A einen von etwa 0.2 %. Zement CEM E benötigt aufgrund des höheren Anteils an orthorhombischen (reaktiveren) C<sub>3</sub>A (Tabelle 1) schneller Sulfat, um eine gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Dies steht Zement CEM E auch aufgrund seines fünfmal höheren Halbhydratgehalts im Vergleich zu CEM A zur Verfügung. Sowohl aus diesen Überlegungen heraus als auch dem Vergleich der C<sub>3</sub>A- und Sulfatgehalte des Zementes CEM A mit denen der übrigen, scheint die Ursache für den höheren Fließwiderstand von CEM A nicht primär auf dem C<sub>3</sub>A- und Sulfatgehalte zu beruhen. Bei Zement CEM A könnte der höhere Fließwiderstand vielmehr auf dem hohen Alkaligehalt (Tabelle 1) beruhen, der zu einer Syngenitbildung (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) führen kann [3].

### **Einfluss der SP-Art und SP-Menge**

Mit zunehmender Dosierung der SP nahm zuerst der Fließwiderstand ab, der Viskositätskoeffizient veränderte sich kaum. SP dispergieren die Zementpartikel durch verschiedene Effekte: Abbau von Oberflächenspannungen, Reduktion des Kontaktwinkels, Zunahme der Oberflächenladungen und sterische Effekte [4, 8]. Je nach Wirksubstanz der SP kommen verschiedene Effekte zum Tragen.

Ab einer gewissen Konzentration an SP führte eine weitere Erhöhung der SP-Konzentration zu keiner weiteren bzw. unbedeutenden Veränderung des Fließwiderstandes. Aufgrund dieser SP-Konzentration wird der Sättigungspunkt bestimmt (Abbildung 4). Bei SP-1 und SP-2 wurden bei allen Zementen ähnliche Sättigungspunkte ermittelt (Tabelle 2). Beim Einsatz von SP-3 lagen die Sättigungspunkte etwa 50 % niedriger. Einerseits wird also weniger vom SP-3 im Vergleich zu den anderen benötigt, andererseits besteht bei einer Überdosierungen von SP-3

eher die Gefahr vom Betonbluten. Zement CEM C, beim dem auch ohne SP die höchsten Fließwiderstände gemessen wurden, wies den grössten Bedarf (höchste Sättigungspunkte) bei allen drei SP auf. Auch hier könnte der Sättigungspunkt primär durch den  $C_3A$ -Gehalt bestimmt sein. Dies geht auch aus anderen Publikationen hervor [5, 6]. Die SP werden hauptsächlich an  $C_3A$  und  $C_4AF$  und deren Hydratationsprodukten adsorbiert [8, 4]. SP auf Basis Naphtalinsulfonat zeigten höhere Adsorptionen als SP auf Basis Ligninsulfonat oder Copolymeren. SP auf Basis Melaminsulfonat oder Polyacrylat wurden in [8] nicht untersucht.

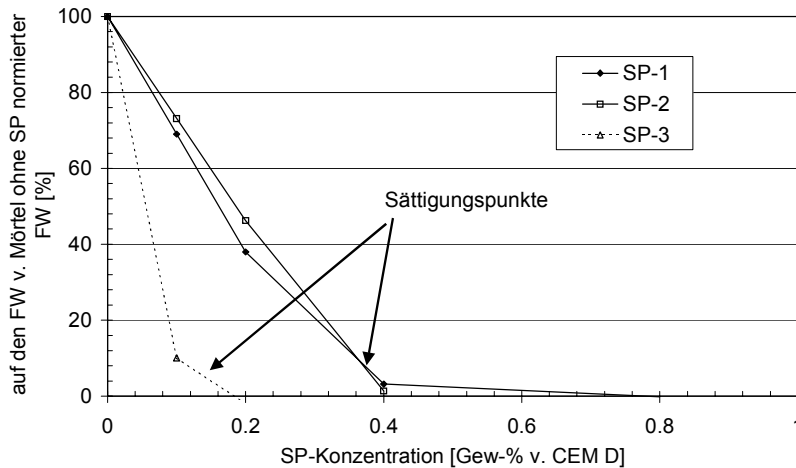


Abbildung 4:  
Fließwiderstand von Mörteln in Abhängigkeit von der SP-Konzentration (Trockensubstanz)

Tabelle 2: Sättigungspunkte, bezogen auf die Trockensubstanz der SP, der untersuchten Zement-SP-Kombinationen;

		CEM A	CEM B	CEM C	CEM D	CEM E
SP-1	[Gew-%]	0.2-0.4	0.1-0.2	0.4-0.8	0.2-0.4	0.2-0.4
SP-2	[Gew-%]	0.2-0.4	0.1-0.2	0.8-1.2	0.2-0.4	0.2-0.4
SP-3	[Gew-%]	0.1-0.2	0.05-0.1	0.2-0.4	0.1-0.2	0.1-0.2

### Einfluss von Alkalisulfaten

Wie oben geschildert können Alkalien und Sulfate das rheologische Verhalten von Mörteln beeinflussen. Um dies gezielt zu untersuchen, wurde im Anmachwasser gelöstes  $Na_2SO_4$  in Mengen von bis zu 0.4 Gew.-% bzgl. der Zementmasse den Mörteln zugegeben. Beispielhaft ist dies an Mörteln mit Zement CEM B oder CEM C in Abbildung 5 dargestellt. Mörtel mit Zement CEM C wies immer einen höheren Fließwiderstand als jener mit Zement CEM B auf. Bei Zement CEM B führt die Zugabe von  $Na_2SO_4$  zu einem geringeren Fließwiderstand. Bei einer Zugabe von 0.2 %  $Na_2SO_4$  wird der minimale Fließwiderstand erreicht. Die Höhe des Fließwiderstandes beim Minimum wird durch die Art des SP beeinflusst. Beim Zement CEM C in Kombination mit SP-1 oder SP-3 nimmt der Fließwiderstand mit zunehmender  $Na_2SO_4$  ab, bei SP-2 zu. Bei der Erklärung des Verhaltens der Zemente in Abbildung 3 wurde bei Zement CEM C ein möglicherweise zu geringer Sulfatgehalt als Ursache für den hohen Fließwiderstand angeführt. Die Untersuchungen mit der Zugabe an  $Na_2SO_4$  und SP-1 oder SP-3 scheinen dies zu bestätigen (Abbildung 5). Bei SP-2 wird demgegenüber eine kontinuierliche Erhöhung des Fließwiderstandes gefunden. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass Alkalien und Sulfate das rheologische Verhalten beeinflussen und, dass durch die Art und Menge an SP anscheinend die Reaktionen und/oder Löslichkeiten beeinflusst werden. Diese Einflüsse können einen höheren oder niedrigeren Fließwiderstand

ergeben. Dies hängt von dem verwendeten Zement und dem eingesetztem SP ab. Der Viskositätskoeffizient wird jedoch kaum beeinflusst.

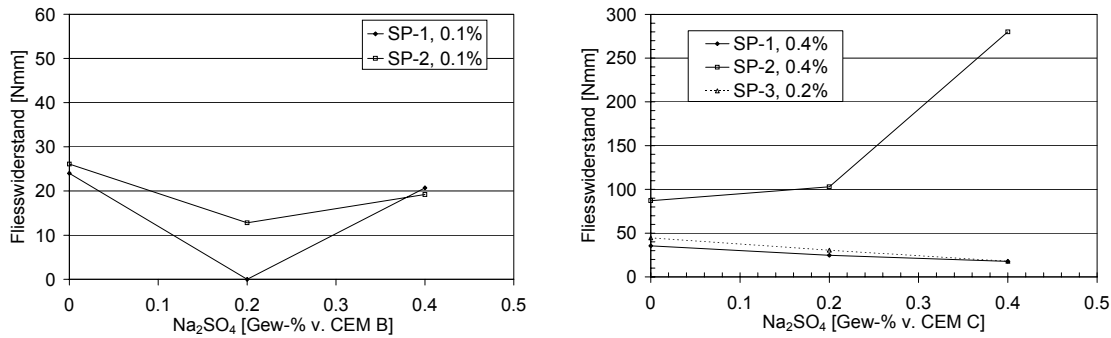


Abbildung 5: Fließwiderstände von Zement CEM B und CEM C in Abhängigkeit von der zugegebenem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und SP-Konzentration (Trockensubstanz).

### Einfluss der Temperatur

Mörtel mit den Zementen CEM B, CEM C und CEM E sowie den drei SP wurden bei verschiedenen Temperaturen hergestellt (8, 20, 30°C) und bei diesen Temperaturen ihre rheologischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 6). Durch den Temperatureinfluss kann der Fließwiderstand teilweise mehr als verdoppelt werden. Der Viskositätskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei der Verwendung von Zement CEM B durchläuft der Fließwiderstand bei 20 °C ein Maximum, bei Zement CEM C nimmt der Fließwiderstand mit steigender Temperatur zu und bei Zement CEM E variiert das Verhalten je nach SP. Da sich bei keinem SP ein für alle Zemente einheitlicher Temperatureinfluss zeigt, könnte vermutet werden, dass das Verhalten primär vom Zement bestimmt wird.

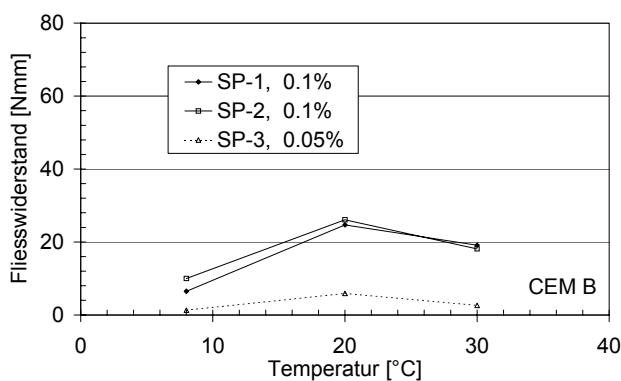
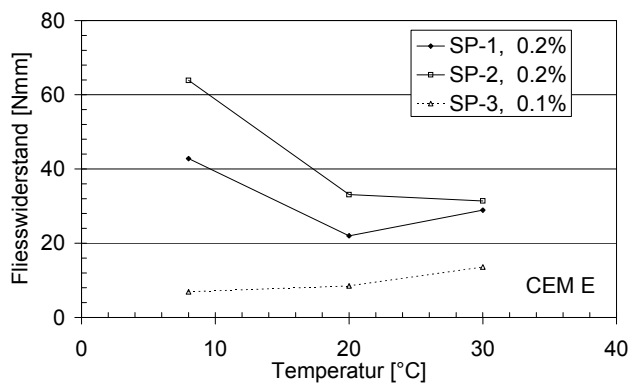
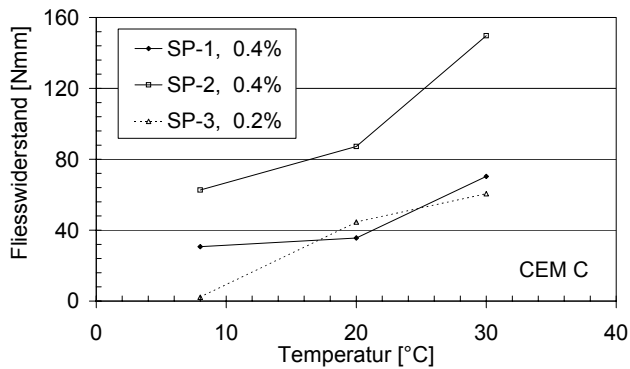


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit des Fließwiderstandes bei den Zementen CEM B, CEM C und CEM E in Abhängigkeit von der SP-Art und dem Gehalt (Trockensubstanz)



Auf den grossen Einfluss der Zemente deuten u.a. frühere Untersuchungen an anderen Zementen (Abbildung 7) und Literaturergebnisse [10] hin. Sicherlich werden die unterschiedlichen Löslichkeiten und die Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Sulfatträger (Anhydrit, Halbhydrat, Gips) bei der Erklärung der Temperatureinflüsse von Bedeutung sein.

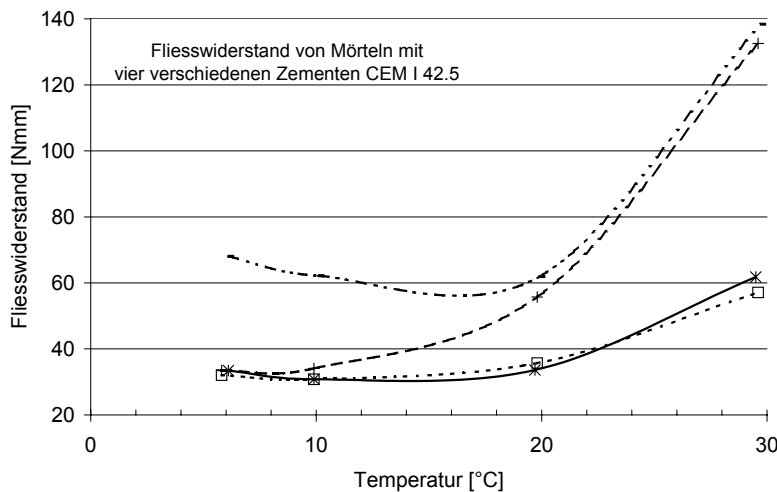
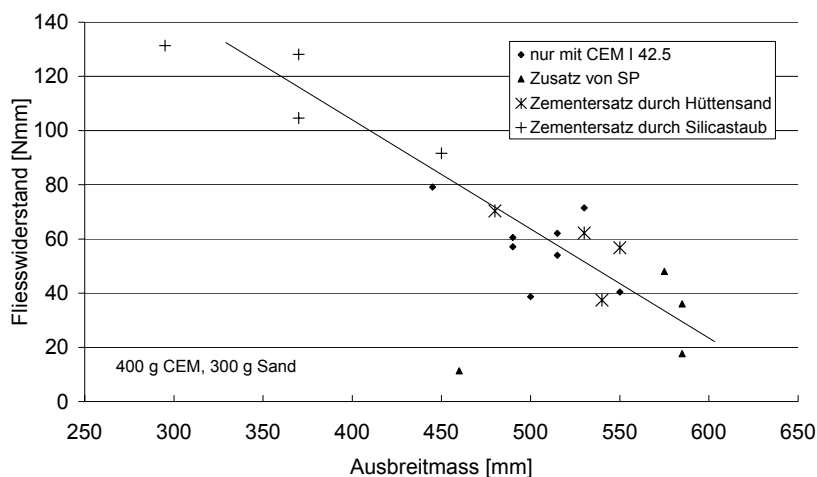


Abbildung 7:  
Fließwiderstand  
von Mörteln mit  
vier  
verschiedenen  
Zementen CEM I  
42.5 in  
Abhängigkeit von  
der Temperatur

## Übertragbarkeit auf Beton

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der rheologischen Kenngrössen auf die Betonkonsistenz wurden bei früheren Untersuchungen Betone hergestellt. Diese Betone bestehen aus den damals im viskomat PC untersuchten Mörteln ( $w/z = 0.48$ ), die mit Grobsand und Kies ergänzt wurden. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist eine relativ enge Korrelation zwischen dem Ausbreitmass des Betons und dem Fließwiderstand des Mörtels ersichtlich. Durch eine Verdoppelung des Fließwiderstandes von 40 auf 80 Nmm nahm das Ausbreitmass um etwa 100 mm auf 450 mm ab. Ähnliche quantitative Zusammenhänge können auch den in [1, 11] dargestellten Ergebnissen entnommen werden. Bei den in der TFB durchgeführten Versuche zeigte sich auch, dass mit abnehmenden Viskositätskoeffizienten eine Erhöhung des Ausbreitmasses des Betons einherging.



*Abbildung 8:  
Zusammenhang zwischen dem Ausbreitmass, gemessen nach 10', von Betonen 0/32 und dem Fließwiderstand von Mörteln*

## Folgerungen und Ausblick

Oben vorgestellte Versuchsergebnisse weisen auf komplexe chemisch/mineralogische Zusammenhänge zwischen den Zement- und den Betonzusatzmitteleigenschaften sowie der Temperatur hin. Hypothesen zur Erklärung der Ergebnisse wurden präsentiert. Bisher vorliegende Analysen der Porenwässer bestätigen die Hypothesen. Weitere Einflüsse stellen die physikalischen Eigenschaften wie die Korngrößenverteilung der Betonausgangsstoffe dar.

Zukünftig sollen die Untersuchungen fortgeführt werden, um die präsentierten Hypothesen zu prüfen und bei Bedarf zu korrigieren und/oder ergänzen.

## Zusammenfassung

Mit einem rheologischen Messgerät wurde das 5-Stoff-System Mörtel untersucht. Die Untersuchungen wurden mittels des Bingham-Modells ausgewertet, um Aussagen unter anderem über das Fließvermögen und die Entmischungsneigung der Mischungen zu erhalten. Zudem wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, die sehr unterschiedliche Temperatureinflüsse ergaben. Es zeigten sich erwartungsgemäss chemisch-



mineralogische und physikalische Wechselwirkungen zwischen den Ausgangsstoffen. Diese Wechselwirkungen waren zudem temperaturabhängig. Mit verschiedenen Mörtelzusammensetzungen wurden circa zwei Dutzend Betone hergestellt, um die Übertragbarkeit der Mörtelerggebnisse zu prüfen. Dabei zeigte sich eine gute Übertragbarkeit.

## Danksagung

Die hier vorgestellten Ergebnisse beruhen weitestgehend auf dem Dissertationsvorhaben von A. Griesser, welches durch die Stiftung für angewandte Forschung im Betonbau finanziert wird, und in zwei Jahren abgeschlossen sein soll. Wir danken der Stiftung hierfür.

## Literatur

- /1/ Jacobs, F., Hunkeler, F.: Design of self-compacting concrete for durable concrete structures.- In: Proc. of RILEM Symp. on SCC - (1999) - S. 397-403.
- /2/ Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S., Sylla, H.-M.: Erstarren von Zement. Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes.- In: Zement-Kalk-Gips - 35 (1980) 12 - S. 669-676.
- /3/ Richartz, W.: Einfluss des  $K_2O$ -Gehaltes und des Sulfatisierungsgrades auf Erstarren und Erhärten des Zement.- In: Zement-Kalk-Gips - 39 (1986) 12 - S. 678-687.
- /4/ Jacobs, F.: Zusatzmittel im Betonbau.- In: Chimia - 52 (1998) 5 - S. 202-207
- /5/ Whiting, D.: Evaluation of Super-Water Reducers for Highway Application.- In: FHWA Report (1981) - 169 S.
- /6/ Hattori, K., Okada, E., Mizunuma, T.: Relation between Properties of Ordinary Portland Cement and the Consistency of Cement Paste with Superplasticizer.- In: CAJ Review of the 38<sup>th</sup> General Meeting-Technical Session - (1984) - S. 112-115.
- /7/ Nawa, T., Eguchi, H., Fukaya, Y.: Effect of Alkali Sulfate on the Rheological Behavior of Cement Paste Containing a Superplasticizer.- In: Third International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete - SP-119 (1989) - S. 405-424.
- /8/ Uchikawa, H.: Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixtures.- In: J. Research Chichibu onoda cement corporation - 46 (1995) 129 - S. 3-47
- /9/ Jiang, S., Kim, B-G., Aitcin, P-C.: Importance of adequate soluble alkali content to measure Cement/superplasticizer compatibility.- In: Cement and Concrete Research - 29 (1999) - S. 71-78.
- /10/ Scholz, E.: Zum Einfluss des Calciumsulfates in Portlandzementen auf Konsistenz und Ansteifen von Normmörteln.- In: Mitteilungen Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung Universität Hannover.
- /11/ Thielen, G., Spanka, G. & Grube, H.: Regelung der Konsistenz von Beton durch Fließmittel.- In: beton -8 (1997) - S. 470-475.