

Patrick Schäffel, Jörg Rickert, Düsseldorf

Einfluss von schwindreduzierenden Zusatzmitteln auf das Schwinden und weitere Eigenschaften von Zementstein

The influence of shrinkage-reducing admixtures on the shrinkage and other properties of hardened cement paste

Übersicht

Schwindreduzierende Zusatzmittel (engl. Shrinkage Reducing Admixture – SRA) wurden Anfang der 1980er-Jahre in Japan entwickelt, um das Schwinden von Betonbauteilen abzumindern. Seit Ende der 1990er-Jahre werden sie auch in Europa eingesetzt. Wissenschaftlich begründete Kenntnisse über die Wirkungsmechanismen fehlen bislang jedoch noch weitgehend. Im Allgemeinen sind schwindreduzierende Zusatzmittel organische, wasserlösliche und hygroskopische Stoffe, die die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen. Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war die Erweiterung des Kenntnisstands über die Wirkungsmechanismen von schwindreduzierenden Zusatzmitteln. Dazu wurden die Längenänderungen von Zementsteinprismen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen (konservierend, Klima 20 °C/65 % rel. Luftfeuchte und Wasser-Luft-Wechselagerung) bestimmt. Die Prismen wurden mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$; $w/z = 0,42$ und $w/z = 0,50$ unter Verwendung von vier verschiedenen Zementen (zwei Portlandzemente, ein Portlandkalkzement und ein Hochofenzement) hergestellt. Insgesamt wurden fünf auf dem Markt erhältliche Schwindreduzierer und drei Wirkstoffe untersucht. Im Handel erhältliche Schwindreduzierer verminderten das autogene Schwinden im Alter von 91 Tagen um bis zu rd. 46 % und das Trocknungsschwinden im Alter von einem Jahr um bis zu rd. 43 %. Die Wirkung einiger Schwindreduzierer nahm mit zunehmender Lagerungsdauer der Zementsteinproben ab. Im Gegensatz zu handelsüblichen Schwindreduzierern war die Wirkung reiner Wirkstoffe auf das autogene und auf das Trocknungsschwinden von Zementstein sehr unterschiedlich und teilweise vom Wasserzementwert abhängig. Einzelne Wirkstoffe erhöhten zum Teil das Schwinden von Zementstein.

In der Literatur wird häufig angenommen, dass die reduzierte Oberflächenspannung der Porenlösung maßgebend für eine Schwindreduzierung ist. Durch die Verwendung der Schwindreduzierer wurde die Oberflächenspannung der Porenlösung von Zementstein anhaltend reduziert. Die Konzentration von SRA in der Porenlösung stieg mit zunehmender Hydrationsdauer an. Die absoluten Gehalte an Alkalien in der Porenlösung wurden bei Verwendung von schwindreduzierenden Zusatzmitteln vermindert.

Neben der reduzierten Oberflächenspannung der Porenlösung hat vermutlich auch die durch die Schwindreduzierer veränderte Porenstruktur von Zementstein Einfluss auf die Schwindreduzierung. So führten die handelsüblichen Schwindreduzierer sowie die reinen Wirkstoffe meist zu einer Verfeinerung des Porensystems von Zementstein. Dadurch wurde die kapillare Wasseraufnahme vermindert. Je nach Lagerungsbedingungen kann die Oberflächenspannung der Porenlösung und/oder die veränderte

Abstract

Shrinkage-reducing admixtures (SRA) were developed in Japan at the start of the 1980s in order to lessen the shrinkage of concrete structural elements. They have also been used in Europe since the end of the 1990s. So far, however, there has largely been a lack of any scientifically based understanding of the operating mechanisms. Shrinkage-reducing admixtures are generally organic, water-soluble, hygroscopic substances that reduce the surface tension of water. The aim of the investigations described below was to extend the understanding of the operating mechanisms of shrinkage-reducing admixtures. The changes in length of hardened cement paste prisms were measured under different storage conditions (sealed, 20 °C/65 % r.h. climate, and alternating storage in water and air). The prisms were produced with water/cement ratios $w/c = 0.25$, $w/c = 0.42$ and $w/c = 0.50$ using four different cements (two Portland cements, one Portland-limestone cement and one blastfurnace cement). The investigations were carried out with five commercially available shrinkage reducers and three active substances. The shrinkage reducers that could be obtained commercially reduced the autogenous shrinkage at 91 days by up to about 46 % and the drying shrinkage at one year by up to about 43 %. The effect of a shrinkage reducer decreased with increasing storage time of the hardened cement paste samples. In contrast to the usual commercial shrinkage reducers the effect of the pure active substances on the autogenous shrinkage and drying shrinkage of the hardened cement paste differed very widely and in some cases was dependent on the water/cement ratio. Individual active substances sometimes increased the shrinkage of the hardened cement paste.

It is often assumed in the literature that the reduced surface tension of the pore solution is the controlling factor for the shrinkage reduction. The use of the shrinkage reducers caused a lasting reduction of the surface tension of the pore solution in the hardened cement paste. The concentration of SRA in the pore solution increased with increasing hydration time. The absolute levels of alkalis in the pore solution were lowered when shrinkage-reducing admixtures were used.

The shrinkage reduction is probably affected not only by the reduced surface tension of the pore solution but also by the pore structure of the hardened cement paste that is altered by the shrinkage reducers. In most cases the normal commercial shrinkage reducers as well as the pure active substances caused refinement of the pore system in the hardened cement paste. This reduced the capillary water absorption. Depending on the storage conditions the surface tension of the pore solution and/or the changed porosity can be the controlling factors for the action of the shrinkage reducers. In some cases the release of water from the hardened cement paste samples was increased by up to 25 % by the shrinkage

Porosität maßgebend für die Wirkung der Schwindreduzierer sein. Die Wasserabgabe von Zementsteinproben wurde durch die Schwindreduzierer bzw. die Wirkstoffe teilweise um bis zu 25 % erhöht. Kalorische Untersuchungen ergaben, dass Schwindreduzierer bei praxisüblichen Dosierungen die Zementhydratation nur geringfügig verzögerten.

1 Einleitung

Als Schwinden werden lastunabhängige äußere Volumenänderungen von Beton bezeichnet, die durch Veränderungen des Wasserhaushalts im Beton verursacht werden [1]. Umweltbedingte oder durch innere Austrocknung hervorgerufene Änderungen des Wasserhaushalts im Beton führen zu Veränderungen der inneren Kräfte der Zementsteinmatrix. Dabei entstehen Zugspannungen im Porenraum, die zum Zusammenziehen der Matrix führen können [2]. Darüber hinaus hängen die im Beton auftretenden Schwindverformungen vom Volumenanteil der Zementstein- bzw. Mehlkornmatrix sowie von der Verformbarkeit (Elastizitätsmodul) des Zementsteins und der Gesteinskörnungen ab [3]. Das Schwindmaß des Betons wird somit von der Umgebungsfeuchte, von den Bauteilabmessungen sowie der Betonzusammensetzung bestimmt [3, 4].

Infolge der chemischen Reaktion zwischen Zugabewasser und Zement verringert sich während der Hydratation das Ausgangsvolumen des Zementleims. Nach vollständiger Hydratation bei einem Wasserzementwert $w/z \sim 0,40$ beträgt das Volumen des Zementsteins noch etwa 92 % des Volumens des Zementleims. Diese Volumenverringerung wird auch als „chemisches Schwinden“ bezeichnet. Bei Wasserzementwerten unter $w/z = 0,50$ in Verbindung mit konservierender Lagerung führt die Hydratation zu einer inneren Austrocknung (Selbstaustrocknung) [1]. Dabei werden Teile der zu Beginn der Hydratation noch wassergefüllten Porenräume entleert. Durch die fortschreitende Hydratation sinkt dabei die relative Feuchte im Inneren des Betons ab [3, 5]. Fällt die relative Feuchte im Porenraum auf unter 80 %, kommt die Hydratation zum Stillstand [6–8]. Bei der Selbstaustrocknung entsteht in den entleerten Poren ein Unterdruck. Dieser ist vor allem vom Radius der Poren abhängig [8–11]. Der Unterdruck kann zu äußeren Volumenänderungen führen, die als autogenes Schwinden bezeichnet werden [12–15]. Mit Portlandzement hergestellter Zementstein mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,40$ weist im Alter von 28 Tagen eine Längenänderung von etwa 0,7 mm/m bis 0,8 mm/m infolge autogenen Schwindens auf [1, 3].

Das Schwinden, das durch umweltbedingten Wasserverlust hervorgerufen wird, wird als Trocknungsschwinden bezeichnet. Dabei wird Wasser aus dem Inneren über die Betonoberfläche an die Umwelt bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte abgegeben. Nach Wittmann [2] werden bei geringen relativen Luftfeuchten zwischen 0 % und rd. 40 % die Verformungen von Zementstein im Wesentlichen durch die Grenzflächenenergie (Van-der-Waals-Kräfte) der Hydratationsprodukte des Zements bestimmt. Dabei nehmen die Van-der-Waals-Kräfte mit zunehmender Adsorption der Wassermoleküle ab, was zu einer Ausdehnung des Zementsteins führt. Bei einer relativen Luftfeuchte über 40 % ruft der durch Oberflächenkräfte der Wassermoleküle hervorgerufene Spaltdruck eine überproportionale Längenänderung hervor und beeinflusst das Schwindverhalten wesentlich.

Auch unter Trocknungsbedingungen, beispielsweise im Klima 20 °C/65 % rel. Luftfeuchte (Klima 20/65) ist in der Gesamtschwinddehnung immer ein Anteil autogener Schwindverformungen enthalten, der mit sinkendem Wasserzementwert zunimmt. Das autogene Schwinden erfasst den Bauteilquerschnitt weitgehend gleichförmig, während das Trocknungsschwinden in den oberflächennahen Bereichen größere Verformungen hervorruft als im Inneren des Bauteils [1, 3].

Das Schwinden von Beton kann unter bestimmten Bedingungen die Gebrauchstauglichkeit und auch die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen beeinträchtigen. Durch das Schwinden der Zementstein- oder Bindemittelmatrix können Mikrorisse in der Matrix und/oder in der Kontaktzone zwischen Zementstein und Gesteinskörnung hervorgerufen werden. In eingespannten Bauteilen oder Verbundbauteilen können Zwangsspannungen infolge

reduzieren und der aktive Substanzen. Calorific investigations showed that at the addition levels normally used in practice the cement hydration was retarded to only an insignificant extent by shrinkage reducers.

1 Introduction

External changes in the volume of concrete that are independent of the loading and are caused by changes in the water regime in the concrete are referred to as shrinkage [1]. Changes in the water regime in the concrete caused by ambient conditions or internal drying lead to changes in the internal forces in the hardened cement paste matrix. This results in tensile stresses in the pore space that can lead to contraction of the matrix [2]. The shrinkage deformation that occurs in the concrete also depends on the volumetric proportions of the hardened cement paste matrix and the ultrafines matrix as well as on the ductility (elastic modulus) of the hardened cement paste and of the aggregates [3]. The amount of shrinkage of the concrete is therefore determined by the ambient moisture level, the dimensions of the structural element and the concrete composition [3, 4].

The initial volume of the cement paste is reduced during the hydration as a result of the chemical reaction between the mixing water and the cement. At a water/cement ratio $w/c = 0.40$ the volume of the hardened cement paste after complete hydration is still about 92 % of the volume of the cement paste. This reduction in volume is also known as „chemical shrinkage“. With water/cement ratios of less than $w/c = 0.50$ combined with sealed storage the hydration leads to internal drying (self-desiccation) [1]. Parts of the pore space that were still filled with water at the start of hydration are emptied. The relative moisture level inside the concrete is reduced by the advancing hydration [3, 5]. If the relative moisture level in the pore space drops to below 80 % the hydration comes to a stop [6–8]. The self-desiccation produces a negative pressure in the emptied pores. This is dependent primarily on the radius of the pores [8–11]. The negative pressure can lead to external changes in volume that are known as autogenous shrinkage [12–15]. Hardened cement paste produced with a water/cement ratio $w/c = 0.40$ using Portland cement exhibits a change in length at 28 days of about 0.7 mm/m to 0.8 mm/m as a result of autogenous shrinkage [1, 3].

The shrinkage that is caused by loss of water due to ambient conditions is known as drying shrinkage. Water is released from the inside to the surroundings via the concrete surface until the equilibrium moisture level is reached. According to Wittmann [2] the deformation of hardened cement paste at low relative air humidities between 0 % and about 40 % is determined essentially by the interface energy (van der Waals forces) of the hydration products of the cement. The van der Waals forces decrease with increasing adsorption of the water molecules, which leads to a change in length of the hardened cement paste. At relative air humidities above 40 % the disjoining pressure caused by the surface forces of the water molecules results in a disproportionately large change in length and has a substantial effect on the shrinkage behaviour.

Under drying conditions, e.g. in a 20 °C/65 % relative air humidity climate (20/65 climate), the total shrinkage movement also always contains a proportion of autogenous shrinkage deformation that increases with falling water/cement ratio. Autogenous shrinkage covers the cross-section of the structural element essentially uniformly while drying shrinkage causes greater deformation in the areas near the surface than in the interior of the structural element [1, 3].

Under certain conditions the shrinkage of concrete can adversely affect not only its fitness for use but also the durability of concrete structural elements. The shrinkage of the hardened cement paste or binder matrix can cause microcracks in the matrix and/or in the contact zone between hardened cement paste and aggregate. In restrained structural elements or composite structural elements the constraint stresses resulting from shrinkage can, under unfavourable conditions, cause separation cracks. Loss of prestressing force, which also necessitates structural measures, can occur in prestressed concrete due to redistribution of the stresses. A large

Schwindens unter ungünstigen Bedingungen Trennrisse hervorgerufen. Bei Spannbeton ergeben sich durch Spannungsumlagerungen Verluste an Vorspannkraft, die ebenfalls konstruktive Maßnahmen erforderlich machen. Um das Schwinden des Betons zu reduzieren, stehen eine Vielzahl technologischer und stofflicher Möglichkeiten zur Verfügung. Eine Maßnahme ist der Einsatz von schwindreduzierenden Zusatzmitteln [16–18].

Der vorliegende Bericht enthält die Problemstellung sowie eine kurze Darstellung der wichtigsten Ergebnisse und der daraus resultierenden Schlussfolgerungen der in der Zeit vom 1.2.2004 bis 31.7.2006 im Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) durchgeführten Untersuchungen zum Forschungsvorhaben „Wirkungsmechanismen von schwindreduzierenden Zusatzmitteln“.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Schwindreduzierende Zusatzmittel

Anfang der 1980er-Jahre wurden in Japan erstmals schwindreduzierende Zusatzmittel (engl. Shrinkage Reducing Admixtures – SRA) entwickelt und hinsichtlich ihrer Wirkung untersucht. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um organische, wasserlösliche und hygroskopische Substanzen. Als Wirkstoffe werden u.a. Propylenglykolether, Alkandiole oder polyaliphatische- bzw. cycloaliphatische Ether verwendet. Bislang wurde davon ausgegangen, dass die Wirkstoffe die Oberflächenspannung der Porenlösung herabsetzen. Dadurch wird der Kapillarporendruck im Zementsteingefüge reduziert, sodass die Zugspannungen im Inneren und somit das Schwinden vermindert werden [19].

In einer Vielzahl von Veröffentlichungen führte der Einsatz von schwindreduzierenden Zusatzmitteln bei Standardbeton und hochfestem Beton zu einer Abminderung des Schwindens, sowohl unter Trocknungsbedingungen als auch unter konservierenden Bedingungen, um rd. 35 % bis 50 % [17–24]. In [26] wurde das Trocknungsschwinden um bis zu 80 % reduziert. Die Wirksamkeit der Schwindreduzierer ist im Allgemeinen von der Dosiermenge, der chemischen Zusammensetzung, dem Wasserzementwert und der Umgebungsfeuchte abhängig [17, 25]. Das Optimum der Dosierung von Schwindreduzierern wurde in der Regel mit rd. 2 M.-% bezogen auf den Zementgehalt (M.-% v.z.) angegeben. Aus Untersuchungen in [18] und [19] ging hervor, dass Zugabemengen über 4 M.-% v.z. das Schwinden nicht weiter reduzierten. Bei relativen Feuchten unter 58 % wurde nur eine geringe Wirkung der schwindreduzierenden Zusatzmittel festgestellt [22]. Infolge Verdunstung wurde bei Proben mit schwindreduzierenden Zusatzmitteln ein höherer Masseverlust festgestellt als bei Proben ohne Schwindreduzierer [18, 19, 34].

Das autogene Schwinden von Zementstein und Beton wurde in [12, 20, 23] um bis zu 40 % reduziert. In [35] wurde durch Schwindreduzierer ein geringfügiges Quellen hervorgerufen. Bei konserviert gelagerten Zementsteinen mit schwindreduzierenden Zusatzmitteln wurde im Inneren der Proben eine höhere relative Feuchte gemessen als bei Referenzproben ohne schwindreduzierende Zusatzmittel [20].

Auf die Verarbeitbarkeit hatten Schwindreduzierer eine ähnliche Wirkung wie Wasser [36]. Bei Betonen mit SRA wurde in [18] von einer Vergrößerung der Kapillarporenanteile gegenüber Referenzbetonen berichtet. Dazu im Widerspruch stehen Ergebnisse in [38], bei denen nur geringfügige Änderungen der Porosität festgestellt wurden. Neben der Abminderung des Schwindens verringerten Schwindreduzierer die Druckfestigkeit und den Elastizitätsmodul von Beton [18, 25–32, 38, 39]. Es sind aber auch Untersuchungen bekannt, in denen die Betondruckfestigkeit beim Einsatz von Schwindreduzierern um bis zu 30 % erhöht wurde [33]. Darüber hinaus wurde in [21, 32] eine Verzögerung des Erhärtungsbeginns festgestellt. Nach [20, 23] wurde der Hydratationsgrad durch Schwindreduzierer nicht signifikant beeinflusst.

Die Auswertung derzeit vorliegender Literaturdaten führte zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Besonders Fragen zum Einfluss schwindreduzierender Zusatzmittel auf die Porosität und die Hydratation werden kontrovers diskutiert. Als entscheidend für eine Schwindreduzierung wurde bislang im Wesentlichen die reduzierte Oberflächenspannung des Wassers in den Kapillarporen

number of process engineering and material alternatives are available for reducing the shrinkage of the concrete. One measure is the use of shrinkage-reducing admixtures [16–18].

This report outlines the problems and provides a brief description of the most important results, and the conclusions drawn from them, of investigations carried out at the FIZ (Research Institute of the Cement Industry) in the period from 1.2.2004 to 31.7.2006 in the research project “Operating mechanisms of shrinkage-reducing admixtures”.

2 Current state of knowledge

2.1 Shrinkage-reducing admixtures

Shrinkage-reducing admixtures (SRA) were first developed, and their actions investigated, in Japan at the start of the 1980s. They are generally organic, water-soluble, hygroscopic substances. The active substances used include propylene glycol ether, alkane diols and polyaliphatic or cycloaliphatic ethers. In the past it has been assumed that the active substances lower the surface tension of the pore solution. This reduces the capillary pore pressure in the microstructure of the hardened cement paste so that the internal tensile stresses, and therefore the shrinkage, are reduced [19].

A large number of publications have reported that the use of shrinkage-reducing admixtures in standard concrete and high strength concrete leads to a decrease in the shrinkage by about 35 % to 50 % both under dry conditions and under sealed conditions [17–24]. In [26] the drying shrinkage was reduced by up to 80 %. The effectiveness of the shrinkage-reducer is generally dependent on the quantity added, the chemical composition, the water/cement ratio and the ambient moisture level [17, 25]. As a rule the optimum addition level for shrinkage-reducing admixtures was specified as about 2 mass % w.r.t. cement. It emerged from investigations in [18] and [19] that no further reduction in shrinkage occurs at addition levels above 4 mass % w.r.t. cement. The shrinkage-reducing admixtures were found to have only a slight effect at relative moisture levels below 58 % [22]. Because of evaporation a higher mass loss was found in samples with shrinkage-reducing admixtures than in samples without shrinkage reducers [18, 19, 34].

The autogenous shrinkage of hardened cement paste and concrete was reduced by up to 40 % in [12, 20, 23]. A slight swelling was induced by shrinkage reducers in [35]. With hardened cement pastes with shrinkage-reducing admixtures stored under sealed conditions a higher relative moisture level was measured inside the sample than in the reference samples without shrinkage-reducing admixtures [20].

Shrinkage reducers have a similar effect to water on the workability [36]. An increase in the proportion of capillary pores in concretes containing SRA when compared with the reference concretes was reported in [18]. This is in contrast to the results in [38] in which only slight changes in porosity were detected. Shrinkage reducers not only decrease the shrinkage but also reduce the compressive strength and elasticity modulus of concrete [18, 25–32, 38, 39]. However, investigations are also known in which the concrete compressive strength was raised by up to 30 % when shrinkage reducers were used [33]. A delay in the start of hardening was also detected in [21, 22]. According to [20, 23] the degree of hydration was not affected significantly by shrinkage reducers.

In some cases the evaluation of the data currently available in the literature led to contradictory results. In particular, there is a controversial debate concerning the influence of shrinkage-reducing admixtures on porosity and hydration. In the past the reduced surface tension of the water in the capillary pores was regarded as crucial for shrinkage reduction. No systematic investigations into the durability of concretes made with shrinkage reducers are currently available.

3 Aim and scope of the investigations

The aim of the investigations described below was to extend the current understanding of the operating mechanisms of shrinkage-reducing admixtures in cement-bonded building materials. In particular, the intention was to examine the influence of normal commercial shrinkage reducers, and of the active substances contained

angesehen. Systematische Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Betonen mit Schwindreduzierern liegen derzeit nicht vor.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war die Erweiterung des Erkenntnisstands über die Wirkungsweise von schwindreduzierenden Zusatzmitteln in zementgebundenen Baustoffen. Insbesondere sollte der Einfluss handelsüblicher Schwindreduzierer und darin enthaltener Wirkstoffe auf das Schwinden von Zementstein untersucht werden. Neben der Identifizierung von Wirkstoffen und Wirkstoffgruppen war die chemische Zusammensetzung sowie die Oberflächenspannung der Porenlösung von Zementstein von besonderem Interesse. In Verbindung mit Untersuchungen der Auswirkungen schwindreduzierender Zusatzmittel auf die Entwicklung des Porengefüges sollten die Wirkungsmechanismen eingegrenzt und klassifiziert werden.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Beschreibung der Ausgangsstoffe

4.1.1 Zemente

Die folgenden vier verschiedenen Zemente wurden verwendet:

Portlandzemente: Z1 bzw. Z1a CEM I 42,5 R
(Na_2O -Äqu. = 0,79 bzw. 1,20)
Z2 CEM I 42,5 R-HS
Hochofenzement: Z3 CEM III/A 42,5 R
Portlandkalkstein-
zement: Z4 CEM II/A-LL 42,5 R

Die chemische Zusammensetzung der Zemente wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Korngrößenverteilung wurde mit einem Lasergranulometer bestimmt und die spezifische Oberfläche nach Blaine ermittelt. Der Wasseranspruch für Normsteife und der Erstarrungsbeginn der Zemente wurden nach DIN EN 196-3:2005-05 bestimmt. Die Druckfestigkeit wurde an Normmörteln nach DIN EN 196-1:2005-05 ermittelt. Die Ergebnisse der Zementanalysen sind in den Tafeln 1 und 2 zusammengestellt. Das Na_2O -Äquivalent von 1,20 von Portlandzement Z1a wurde durch Zugabe entsprechender Mengen an Kaliumhydroxid zum Zugabewasser eingestellt. Die Zemente erfüllten die Anforderungen gemäß DIN EN 197-1:2004-08.

4.1.2 Betonzusatzmittel und Wirkstoffe

Alle verfügbaren Daten über die Zusammensetzung handelsüblicher Schwindreduzierer wurden zunächst anhand von Herstellerangaben sowie Patent- und Literaturrecherchen zusammengetragen. Danach wurden fünf auf dem Markt erhältliche Schwindreduzierer (SRA1 bis SRA5), die ein breites Spektrum handelsüblicher Schwindreduzierer abdeckten, für die Untersuchungen ausgewählt. Die chemische Zusammensetzung der Zusatzmittel wurde mittels Infrarotspektroskopie und Gaschromatografie bestimmt. In die

Tafel 2: Physikalische Eigenschaften der Zemente

Table 2: Physical properties of the cements

	Einheit/Unit	Z1; Z1a	Z2	Z3	Z4
Dichte/Density	g/cm ³	3,09	3,10	2,99	3,03
Spez. Oberfläche (Blaine) Specific surface area (Blaine)	cm ² /g	3850	4450	3790	4360
Lageparameter x' Position parameter x'	µm	17,5	16,6	19,0	18,3
Steigungsmaß n Slope n	–	0,82	0,81	0,87	0,82
Wasseranspruch Water demand	M.-%/mass %	29,0	28,5	28,5	28,5
Erstarrungsbeginn Initial setting time	min	160	180	200	150
Druckfestigkeit Compressive strength	2d	N/mm ²	32,6 ¹⁾	27,6	18,3
	28d	N/mm ²	59,9 ¹⁾	59,8	53,3

¹⁾ Portlandzement Z1/Portland cement Z1

Tafel 1: Chemische Analysedaten und Phasenzusammensetzung der verwendeten Zemente in M.-%

Table 1: Chemical analysis data and phase compositions of the cements used, in wt. %

Parameter	CEM I 42,5 R Z1; Z1a ²⁾	CEM I 42,5 R-HS Z2	CEM III/A 42,5 N Z3	CEM II/A-LL 42,5 R Z4
SiO ₂	20,7	20,6	26,65	19,8
Al ₂ O ₃	5,50	3,68	8,16	3,78
TiO ₂	0,25	0,20	0,67	0,20
P ₂ O ₅	0,17	0,33	0,21	0,13
Fe ₂ O ₃	2,09	4,23	1,55	1,14
CaO	64,0	65,2	53,0	64,2
MgO	0,98	1,27	4,47	0,69
SO ₃	2,53	2,35	2,33	2,94
K ₂ O	0,94	0,83	0,80	0,67
Na ₂ O	0,17	0,22	0,27	0,26
Na ₂ O-Äqu.	0,79; 1,20 ²⁾	0,77	0,80	0,70
CO ₂	1,64	0,44	0,66	5,43
H ₂ O	0,93	0,65	0,76	0,77
C ₃ S ¹⁾	61,0	75,2	–	–
C ₂ S ¹⁾	14,8	2,90	–	–
C ₃ A ¹⁾	11,3	2,62	–	–
C ₄ AF ¹⁾	6,54	13,0	–	–
Hüttensand Blastfurnace slag	–	–	45,0	–
Kalkstein Limestone	–	–	–	17,0

¹⁾ glühverlustfrei, nach Bogue/Bogue, loss-on-ignition-free

²⁾ Z1a nach Aufdotierung des Zugabewassers mit Kaliumhydroxid Na_2O -Äqu. = 1,20
Z1a after treating the mixing water with potassium hydroxide Na_2O -eq. = 1,20

in them, on the shrinkage of hardened cement paste. In addition to identifying the active substances and groups of active substances there was particular interest in the chemical composition and surface tension of the pore solution in hardened cement paste. In conjunction with investigations into the effects of shrinkage-reducing admixtures on the development of the pore structure the intention was also to define and classify the operating mechanisms.

4 Test procedure

4.1 Description of the starting materials

4.1.1 Cements

The following four different cements were used:

Portland cements: Z1 and Z1a CEM I 42,5 R
(Na_2O -equiv. = 0.79 and 1.20 respectively)
Z2 CEM I 42,5 R-HS
Blastfurnace cement: Z3 CEM III/A 42,5 R
Portland-limestone
cement: Z4 CEM II/A-LL 42,5 R

The chemical compositions of the cements were determined by X-ray fluorescence analysis. The particle size distributions were measured with a laser granulometer and the specific surface areas were determined by the Blaine procedure. The water demand for standard stiffness and the initial setting times of the cements were determined in accordance with DIN EN 196-3:2005-05. The compressive strengths were determined on standard mortars in accordance with DIN EN 196-1:2005-05. The results of the cement analyses are summarized in Tables 1 and 2. The Na_2O -equivalent of Portland cement Z1a of 1.20 was achieved by the addition of appropriate quantities of potassium hydroxide to the mixing water. The cements fulfilled the requirements specified in DIN EN 197-1:2004-08.

4.1.2 Concrete admixtures and active substances

All the available data concerning the composition of normal commercial shrinkage reducers were first compiled with the aid of manufacturers' specifications and patent and literature searches. Five commercially available shrinkage reducers (SRA1 to SRA5),

Untersuchungen wurden auch drei reine Wirkstoffe (SRA6: Ethylenglykol, SRA7: Propylenglykol und SRA8: Propylenglykolether) mit einbezogen. Die Zusammensetzung und empfohlene Dosiermenge sowie die Dichte und Oberflächenspannung der verwendeten Schwindreduzierer und Wirkstoffe sind in Tafel 3 angegeben. Die auf dem Markt erhältlichen Schwindreduzierer SRA1, SRA2 und SRA5 bestanden hauptsächlich jeweils aus einem Wirkstoff. SRA3 und SRA4 waren überwiegend aus den beiden Wirkstoffen SRA7 und SRA8 zusammengesetzt.

Bei der Zugabe wurden die Schwindreduzierer auf den Wassergehalt angerechnet und im Zugabewasser gelöst zudosiert. Dadurch verringerte sich je nach Zugabemenge an Schwindreduzierer der Wasserzementwert bei gleich bleibender Flüssigkeitsmenge. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Zugabemengen an Schwindreduzierer stets auf die Masse des Zugabewassers (M.-% v.w.). Die Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe verringerten die Oberflächenspannung des Zugabewassers. Die Höhe der Dosierung wurde jeweils so gewählt, dass die Oberflächenspannung des Zugabewassers um rd. 50 % reduziert wurde. Aus Bild 2 bzw. der letzten Spalte in Tafel 3 geht hervor, dass diese Reduzierung durch den Schwindreduzierer SRA2 bei einer Dosierung von 3,5 M.-% v.w. und durch die Schwindreduzierer SRA3, SRA4 und SRA8 bei einer Dosierung von rd. 4,5 M.-% v.w. erreicht wurde. Die Schwindreduzierer SRA1 und SRA5 sowie die Wirkstoffe SRA6 und SRA7 reduzierten die Oberflächenspannung des Zugabewassers

which cover a wide range of normal commercial shrinkage reducers, were then selected for the investigations. The chemical compositions of the admixtures were determined by infrared spectroscopy and gas chromatography. Three pure active substances (SRA6: ethylene glycol, SRA7: propylene glycol and SRA8: propylene glycol ether) were also included in the investigations. The compositions and recommended addition levels as well as the densities and surface tensions of the shrinkage reducers and active substances used are given in Table 3. The commercially available shrinkage reducers SRA1, SRA2 and SRA5 each consisted mainly of one active substance, while SRA3 and SRA4 were composed predominantly of the two active substances SRA7 and SRA8.

The shrinkage reducers were included in the calculation of the water content and were added by dissolving them in the mixing water. This reduced the water/cement ratio to an extent that depended on the quantity of shrinkage reducer added while keeping the quantity of liquid constant. Unless specified otherwise the quantities of shrinkage reducer added always related to the mass of the mixing water (mass % w.r.t. water). The shrinkage reducers and active substances reduced the surface tension of the mixing water. The dosage was chosen in each case so that the surface tension of the mixing water was reduced by about 50 %. From Fig. 2 and the last column in Table 3 it can be seen that with shrinkage reducer SRA2 this reduction was achieved by a dosage of 3.5 mass % w.r.t. water and with shrinkage reducers SRA3, SRA4 and SRA8

Tafel 3: Zusammensetzung von handelsüblichen Schwindreduzierern sowie Wirkstoffen
Table 3: Composition of normal commercial shrinkage reducers and active substances

Schwindreduzierer bzw. Wirkstoff <i>Shrinkage reducer or active substance</i>	Wirkstoff/active substance	Anteil/ Proportion ⁵⁾	vom Hersteller empfohlene Dosiermenge/ Dosage recommended by producer	Dichte Density	Oberflächenspannung/Surface tension	
					Zusatzmittel oder Wirkstoff Admixture or active substance	Wasser + 4,5 M.-% v.w SRA Water + 4.5 mass % SRA w.r.t. water
		M.-%/mass %	M.-% v.z./mass % w.r.t. cement (M.-% v.w./mass % w.r.t. water)	g/cm ³	mN/m	mN/m (% v.w./% of water) ⁴⁾
SRA1	2-Butylaminoethanol	~2,5...10 ²⁾	1,0...4,0 (2,4...9,5) ⁶⁾	1,00	36,5	50,8 (~70)
	2,2-Dimethyl-1,3-propandiol	~50...100 ²⁾				
SRA2	Polyoxyalkylene alkylether	~100	1,0...2,5 (2,4...6,0) ⁶⁾	0,99	31,1	34,6 (~48)
	Poly(ethyleneglycol-ran-propyleneglycol) monobutylether					
SRA3	Dipropyleneglycol	~50 ³⁾	2,1 ⁶⁾ (5,0)	0,96	28,5	36,6 (~50)
	Dipropyleneglycol-tertiary butylether	~50 ³⁾				
	Dipropyleneglycol-ditertiary butylether	~1...10				
SRA4	Dipropyleneglycol	~25...50	2,1 ⁶⁾ (5,0)	0,94	26,8	36,2 (~50)
	Dipropyleneglycol-tertiary butylether	~25...50				
	Dipropyleneglycol-ditertiary butylether	~1...10				
SRA5	Cycloaliphatic etheralcohol	~90...100	0,3...0,5 (0,7...1,2) ⁶⁾	1,08	37,6	51,8 (~71)
SRA6 ¹⁾	Polyethyleneglycol 400	~100	–	1,12	44,4	62,1 (~85)
SRA7 ¹⁾	Dipropyleneglycol	~100	–	1,02	35,2	59,4 (~82)
SRA8 ¹⁾	Dipropyleneglycol-tertiary butylether	~90...95	–	0,91	27,3	34,5 (~47)

¹⁾ reiner Wirkstoff/pure active substance

²⁾ Wirkstoff mit Gaschromatographie qualitativ nachgewiesen/active substance confirmed qualitatively by gas chromatography

³⁾ Wirkstoff mit Gaschromatographie quantitativ nachgewiesen/active substance confirmed quantitatively by gas chromatography

⁴⁾ Klammerwerte: auf Wasser (72,8 mN/m) bezogene Oberflächenspannung in % v.w. von Zugabewasser mit 4,5 M.-% v.w SRA (SRA2 = 3,5 M.-% v.w.)

Values in brackets: surface tension relative to water (72.8 mN/m) in % w.r.t. mixing water containing 4.5 mass % SRA w.r.t. water (SRA2 = 3.5 mass % w.r.t. water)

⁵⁾ teilweise Herstellerangaben/producers' information in some cases

⁶⁾ Dosiermenge bei SRA1, SRA2 und SRA5 umgerechnet in M.-% bezogen auf das Zugabewasser (M.-% v.w.), bei SRA3 und SRA4 umgerechnet in M.-% bezogen auf den Zement (M.-% v.z.) unter Annahme von w/z = 0,42

Quantity of SRA1, SRA2 and SRA5 added, converted into mass % relative to the mixing water (mass % w.r.t. water); for SRA3 and SRA4 converted into mass % relative to the cement (mass % w.r.t. cement) assuming w/c = 0.42

bei vergleichbaren Dosierungen dagegen kaum. Eine 50-prozentige Reduzierung der Oberflächenspannung war nur mit sehr hohen Dosierungen bis 100 M.-% v.w erreichbar. Derart hohe Dosierungen würden den Wasserzementwert und damit die Hydratation der Zemente sowie die Porosität des Zementsteins so verändern, dass eine Vergleichbarkeit der Wirkung der Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe untereinander nicht mehr gewährleistet wäre. Deshalb betrug die Dosierung der Schwindreduzierer SRA1 und SRA5 sowie der Wirkstoffe SRA6 und SRA7 ebenfalls 4,5 M.-% v.w.

Zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften wurden den Mischungen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ rd. 0,58 M.-% v.z Fließmittel auf der Basis von Polycarboxylatether zugegeben. Der Wasseranteil des Fließmittels betrug rd. 70 % und wurde auf den Wassergehalt der Zementleim- bzw. Mörtelmischungen angerechnet.

4.1.3 Zugabewasser

Alle Untersuchungen wurden mit deionisiertem Leitungswasser (Düsseldorf) durchgeführt. Das Zugabewasser wurde auf 10 °C temperiert, um eine Leim- bzw. Mörteltemperatur von rd. 20 °C zu erreichen.

4.2 Untersuchung wässriger Lösungen

Die Oberflächenspannung wässriger Lösungen mit bis zu 100 M.-% v.w Schwindreduzierer bzw. Wirkstoff wurde mit der Ring-Methode nach DIN EN 14210:2004-03 bestimmt. Außerdem wurde die Wasserabgabe (Verdunstung) der wässrigen Lösungen mit schwindreduzierenden Zusatzmitteln im Klima 20/65 ermittelt.

4.3 Mörtel- und Leimversuche

4.3.1 Herstellung der Leime

Die Herstellung der Leime und Mörtel erfolgte zum größten Teil in einem Rego-Mischer mit einem Nennvolumen von rd. 13 Litern. Zur Erzeugung homogener Leime wurde der Zement bei rd. 140 U/min in rd. drei Viertel des Zugabewasser-Schwindreduzierer-Gemischs innerhalb von 30 Sekunden eingerührt. Nach weiteren 60 Sekunden Mischzeit wurde das restliche Zugabewasser mit dem darin enthaltenen Schwindreduzierer zugegeben und für 30 Sekunden untergemischt. Nach einer Mischpause von rd. 60 Sekunden wurden die Leime für weitere 60 Sekunden bei rd. 285 U/min gemischt. Bei Zementleimen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ wurde das Fließmittel rd. 90 Sekunden nach dem Mischbeginn zugegeben. Mörtel wurden unter Verwendung von CEN-Normsand in Anlehnung an DIN EN 196-1:2005-05 hergestellt.

4.3.2 Auspressen und Analyse von Porenlösung

Nach der Herstellung wurde der Zementleim in HD-PE-Flaschen mit einem Fassungsvermögen von rd. 300 ml eingefüllt, verdichtet und ohne Luftschluss verschlossen. Um eine Sedimentation der Leime zu vermeiden, wurden die Flaschen direkt nach dem Verschließen in einer Überkopfschüttelanlage 24 Stunden rotiert.

Zur Gewinnung der Porenlösung wurden die Zementsteine mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ mithilfe einer Auspressvorrichtung mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,5 kN/s bis 1000 kN und anschließend mit 1,7 kN/s bis insgesamt 3000 kN ausgepresst. Die Porenlösung lief während des Pressvorgangs über einen Teflonschlauch aus der Auspressvorrichtung in ein PP-Röhrchen. Für Proben mit Schwindreduzierern und für Referenzproben ohne SRA wurden verschiedene Schläuche benutzt, um eine Kontamination der Referenzproben mit organischen Substanzen zu vermeiden. Die Teflonschläuche wurden nach jedem Pressvorgang mit heißem deionisiertem Wasser gereinigt. Die Porenlösung wurde über einen 0,45-µm-Teflon-Membranfilter filtriert, mit Argon überspült und in dicht verschließbaren PP-Röhrchen gelagert.

Ein Teil der Porenlösung wurde im Alter von 2, 7, 28, 91 und 182 Tagen mit Salpetersäure chemisch stabilisiert und die Gehalte an Kalium und Natrium ionenchromatographisch bestimmt. An einem anderen Teil der Lösung wurde der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) durch thermisch-katalytische Oxidation/IR-Detektion bestimmt. Über erstellte Eichkurven wurden aus den TOC-Gehalten die jeweiligen SRA-Konzentrationen berechnet.

by a dosage of about 4.5 mass % w.r.t. water. On the other hand at comparable addition levels the shrinkage reducers SRA1 and SRA5 and the active substances SRA6 and SRA7 hardly reduced the surface tension of the mixing water at all. A 50 percent reduction in the surface tension could only be achieved with very high dosages of up to 100 mass % w.r.t. water. Such high quantities added would alter the water/cement ratio, and therefore the hydration of the cements, as well as the porosity of the hardened cement paste, to such an extent that it would no longer be possible to compare the effects of the shrinkage reducers and active substances with one another. The shrinkage reducers SRA1 and SRA 5, and the active substances SRA6 and SRA7, were therefore also added at a level of 4.5 mass % w.r.t. water.

A plasticizer based on polycarboxylate ether was added at a level of about 0.58 mass % w.r.t. cement to the mixes with a water/cement ratio $w/c = 0.25$ to improve the workability characteristics. The water content of the plasticizer was about 70 % and was included in the calculation of the water content of the cement paste and mortar mixtures.

4.1.3 Mixing water

All the investigations were carried out with deionized tap water (Duesseldorf). The temperature of the mixing water was adjusted to 10 °C to achieve a paste or mortar temperature of about 20 °C.

4.2 Examination of aqueous solutions

The surface tension of aqueous solutions containing up to 100 mass % shrinkage reducer or active ingredient w.r.t. water was determined by the ring method as defined in DIN EN 14210:2004-03. The loss of water (evaporation) from the aqueous solutions containing shrinkage-reducing admixtures was also measured in a 20/65 climate.

4.3 Mortar and paste tests

4.3.1 Production of the pastes

For the most part the pastes and mortars were produced in a Rego mixer with a nominal volume of about 13 litres. In order to produce homogeneous pastes the cement was stirred into about three quarters of the mixture of mixing water and shrinkage reducer over a period of 30 seconds at 140 rpm. After a further mixing time of 60 seconds the rest of the mixing water and the shrinkage reducer contained in it were added and mixed for 30 seconds. After a pause in the mixing of about 60 seconds the pastes were mixed for a further 60 seconds at about 285 rpm. For the cement pastes with a water/cement ratio $w/c = 0.25$ the plasticizer was added about 90 seconds after the start of mixing. The mortars were produced with CEN standard sand using the procedure described in DIN EN 196-1:2005-05.

4.3.2 Squeeze and analysis of the pore solution

After the cement paste had been produced it was placed in HD-PE beakers with a capacity of about 300 ml, compacted and sealed without trapping any air. Immediately after closure the beakers were rotated for 24 hours in an end-over-end shaker to prevent sedimentation of the pastes.

The hardened cement pastes with a water/cement ratio $w/c = 0.42$ were expressed with expression equipment at a loading rate of 0.5 kN/s up to 1000 kN and then at 1.7 kN/s up to a total of 3000 kN to obtain the pore solution. During the pressing the pore solution ran from the expression equipment into a PP test tube through Teflon tubing. Different tubes were used for samples containing shrinkage reducers and for reference samples without SRA in order to avoid contaminating the reference samples with organic substances. After each pressing the Teflon tubing was cleaned with hot deionized water. The pore solution was filtered through a 0.45 µm Teflon membrane filter, flushed with argon and stored in tightly sealed PP test tubes.

Parts of the pore solution were chemically stabilized with nitric acid at the ages of 2, 7, 28, 91 and 182 days and the levels of potassium and sodium were determined by ion chromatography. The TOC (total organic carbon) content was determined on another

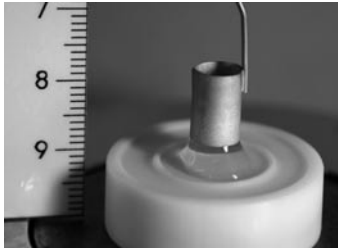


Bild 1: Messung der Oberflächenspannung von Porenlösungen mit geringem Probenvolumen in Anlehnung an die WILHELMY-Plattenmethode

Figure 1: Measuring the surface tension of a pore solution with a small sample volume using the WILHELMY plate method

Die Messung der Oberflächenspannung von Porenlösungen von Zementsteinen erfolgte im Alter von 2, 7, 28, 91 und 182 Tagen. Aufgrund des niedrigen Wasserzementwerts konnten meist nur wenige Milliliter Porenlösung gewonnen werden. Deshalb erfolgte die Messung der Oberflächenspannung nicht mit der Ringmethode, sondern in Anlehnung an die WILHELMY Plattenmethode. Hierzu wurde eine gebogene Platin-Platte mit einem Durchmesser von rd. 6,6 mm und einer Höhe von rd. 10,0 mm verwendet. Die jeweilige Probemenge betrug rd. 0,35 ml. In Bild 1 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

4.3.3 Hydratationswärmeentwicklung

An Leimen mit Portlandzement Z1 und mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$ und $w/z = 0,42$ wurde die Hydratationswärmeentwicklung mit einem Differenzial-Wärmefluss-Kalorimeter (DCA) bei 20 °C ermittelt. Als Schwindreduzierer wurden SRA1, SRA2, SRA3 sowie der Wirkstoff SRA7 eingesetzt. Als Inertprobe diente vollständig hydratisierter Zementstein. Die Feststoffeinwaage betrug bei den Untersuchungen jeweils 10,0 g. Als Probengefäße dienten handelsübliche Reagenzgläser. Die Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe wurden im Zugabewasser gelöst zugegeben. Nach Zugabe des Wasser-Schwindreduzierer-Gemischs wurden die Zementleime mittels Rührer im DCA jeweils rd. 20 Sekunden homogenisiert. Die Hydratationswärmeentwicklung wurde über einen Zeitraum von 72 Stunden ermittelt.

4.3.4 Autogenes Schwinden von Zementstein

Das autogene Schwinden wurde an konserviert gelagerten Zementsteinprismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm mit Wasserzementwerten $w/z = 0,42$ und $w/z = 0,50$ bestimmt. Dazu wurden die Prismen 24 Stunden nach dem Mischbeginn in nahezu diffusionsdichte Edelstahlfolie eingeschlagen und mit Bienenwachs sowie Klebeband abgedichtet. Die Messung wurde unmittelbar im Anschluss an diese Probenpräparation begonnen. An Prismen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ wurde mit der Messung des autogenen Schwindens bereits sechs Stunden nach der Herstellung der Leime begonnen. Die Zementleime wurden hierzu direkt in mit Edelstahlfolie ausgekleidete Formen mit den Abmessungen 25 mm x 25 mm x 290 mm gegossen und mit Bienenwachs sowie Klebeband abgedichtet. Die Längenänderungen der Prismen wurden über digitale Glasmaßstaster erfasst, die mechanisch an die Proben angekoppelt waren. Die Messung erfolgte über einen Zeitraum von sieben Tagen kontinuierlich. Danach wurden die Prismen aus dem Versuchsstand ausgebaut. Nach dem Anbringen von Messmarken wurde die Längenänderung der Prismen weiter mit einer Messeinrichtung nach Graf-Kaufmann in Anlehnung an DIN 52450:1985-08 bestimmt.

4.3.5 Trocknungsschwinden von Zementstein im Klima 20/65 und bei Wasser-Luft-Wechsellagerung

Das Trocknungsschwinden sowie das Schwinden bei einer Wasser-Luft-Wechsellagerung von Zementstein wurde an Prismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm bestimmt. Die Prismen zur Bestimmung des Trocknungsschwindens wurden 24 Stunden nach Herstellung ausgeschalt und im Klima 20/65 gelagert.

Zur Simulation praxisnaher Lagerungsbedingungen mit einer Nachbehandlung und wechselnden Trocknungs- und Befeuchtungszyklen wurden Schwindmessungen bei einer Wasser-Luft-Wechsellagerung über rd. 478 Tage durchgeführt. Hierzu verblieben die Prismen für drei Tage in Edelstahlfolie konserviert und

part of the solution by thermal-catalytic oxidation and IR detection. The respective SRA concentrations were calculated from the levels of TOC using prepared calibration curves.

The surface tension of the pore solutions of the hardened cement pastes was measured at 2, 7, 28, 91 and 182 days. In most cases it was only possible to obtain a few millilitres of pore solution because of the low water/cement ratio. The surface tension was therefore not measured by the ring method but by following the procedure for the WILHELMY plate method. A curved platinum plate with a diameter of about 6.6 mm and a height of about 10.0 mm was used. The quantity of sample used in each case was about 0.35 ml. The test set-up is shown in Fig. 1.

4.3.3 Development of heat of hydration

The development of the heat of hydration of pastes made with Portland cement Z1 and with water/cement ratios $w/c = 0.25$ and $w/c = 0.42$ was determined with a differential calorimetric analyzer (DCA) at 20 °C. SRA1, SRA2, SRA3 and the active substance SRA7 were used as the shrinkage reducers. Fully hydrated hardened cement paste was used as an inert sample. In each case a sample weight of 10.0 g was used in the investigations. Normal commercial reagent beakers were used to hold the samples. The shrinkage reducers and active substances were added by dissolving them in the mixing water. After addition of the mixture of mixing water and shrinkage reducer the cement pastes were each homogenized for 20 seconds in the DCA with stirrers. The development of the heat of hydration was measured over a period of 72 hours.

4.3.4 Autogenous shrinkage of the hardened cement paste

The autogenous shrinkage was measured on 40 mm x 40 mm x 160 mm prisms of hardened cement paste made with water/cement ratios $w/c = 0.42$ and $w/c = 0.50$ and stored under sealed conditions. For 24 hours after the start of mixing the prisms were wrapped in virtually diffusion-proof stainless steel foil and sealed with beeswax and adhesive tape. The measurements began immediately after this sample preparation. For prisms made with a water/cement ratio $w/c = 0.25$ the measurement of the autogenous shrinkage started six hours after the production of the pastes. The cement pastes were cast directly in 25 mm x 25 mm x 290 mm moulds lined with stainless steel foil and were sealed with beeswax and adhesive tape. The changes in length of the prisms were measured by digital glass sensors that were linked mechanically to the samples. The measurement was carried out continuously over a period of seven days. The prisms were then removed from the test stand. After measuring marks had been made the changes in length of the prisms were then determined with a Graf-Kaufmann measuring device following the procedure given in DIN 52450:1985-08.

4.3.5 Drying shrinkage of hardened cement paste in a 20/65 climate and during alternating storage in water and air

The drying shrinkage of hardened cement paste and the shrinkage during alternating storage in water and air were determined on 40 mm x 40 mm x 160 mm prisms. The prisms for determining the drying shrinkage were removed from the mould 24 hours after production and then stored in a 20/65 climate.

Shrinkage measurements during alternating storage in water and air were carried out over about 478 days to simulate realistic storage conditions with curing and alternating drying and wetting cycles. For this purpose the prisms were protected for three days in stainless steel foil and then stored up to an age of 28 days in a 20/65 climate. This was followed by four cycles in which the test pieces were each stored alternately for 56 days in water at 20 °C and then for 56 days in the 20/65 climate. The measurements were carried out as specified in DIN 52450:1985-08.

4.3.6 Shrinkage of hardened cement paste at different relative humidities

Flat 10 mm x 40 mm x 160 mm prisms were stored in a relative humidity of 100 % for 91 days before the start of the shrinkage measurements. After this preliminary storage the hydration and the autogenous shrinkage were essentially complete and all the prisms

wurden anschließend bis zu einem Alter von 28 Tagen im Klima 20/65 gelagert. Darauf folgten vier Zyklen, in denen die Prüfkörper jeweils abwechselnd 56 Tage in Wasser bei 20 °C und anschließend 56 Tage im Klima 20/65 gelagert wurden. Die Messungen wurden nach DIN 52450:1985-08 durchgeführt.

4.3.6 Schwinden von Zementstein bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

Flachprismen mit den Abmessungen 10 mm x 40 mm x 160 mm wurden vor Beginn der Schwindmessungen 91 Tage bei einer relativen Luftfeuchte von 100 % gelagert. Nach dieser Vorlagerung waren die Hydratation und das autogene Schwinden im Wesentlichen abgeschlossen und alle Prismen wiesen im Inneren eine relative Luftfeuchte von 100 % auf. Anschließend wurden die Prismen bei relativen Luftfeuchten von 86 % bis 0 % über verschiedenen gesättigten Salzlösungen nach DIN 50014:1985-07 für jeweils 91 Tage in Exsikkatoren gelagert. Die Untersuchungen wurden an Zementstein mit Portlandzement Z1 und einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ durchgeführt. Als Zusatzmittel wurden der Schwindreduzierer SRA3 sowie die Wirkstoffe SRA7 und SRA8 eingesetzt.

4.3.7 Bestimmung der Porosität und der kapillaren Wasseraufnahme

Die Porosität und die Porenverteilung von Zementstein wurden bis zu einem Alter von 91 Tagen bzw. 182 Tagen an konservierend bzw. im Klima 20/65 gelagerten Proben mit Quecksilberintrusionsmessung nach DIN 66133:1993-06 bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten an Zementsteinen mit den Zementen Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4 mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25, 0,42$ und $0,50$. Als Schwindreduzierer wurden die Schwindreduzierer SRA1, SRA2, SRA3 sowie die Wirkstoffe SRA7 und SRA8 eingesetzt. Unmittelbar vor der Analyse wurden die zerkleinerten Zementsteinproben 24 Stunden lang im Vakuum getrocknet. Zur Berechnung der Porenverteilung wurde angenommen, dass Quecksilber mit Zementstein einen Randwinkel von $141,3^\circ$ bildet und eine Oberflächenspannung von $0,48 \text{ N/m}$ aufweist. Die Prüftemperatur betrug 20°C . Der Enddruck der Messung betrug rd. 2000 bar. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des zylindrischen Porenmodells.

Die Prüfung der kapillaren Wasseraufnahme erfolgte im Alter von 7, 28 und 91 Tagen nach Heft 422 des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton [40]. Für diese Untersuchung wurden Mörtelprismen mit einem Leimanteil von rd. 60 Vol.-% mit den Abmessungen $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ hergestellt. Zementsteinprismen waren für die Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme nicht geeignet, da sich während des Trocknungsvorgangs vor der Prüfung Risse in den Proben bildeten, welche den kapillaren Transport beeinflussten.

4.3.8 Bestimmung der relativen Feuchte im Zementstein

Während der Hydratation von Zement wird Wasser verbraucht und in Reaktionsprodukte des Zements in Form von Hydratphasen eingebaut. Steht nicht genügend Wasser für eine vollständige Hydratation des Zements zur Verfügung, fällt die relative Feuchte im Inneren des Zementsteins und eine Selbstaustrocknung ist die Folge.

An Zementsteinen mit Portlandzement Z1 und mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$ und $w/z = 0,42$ wurde der Einfluss der Wirkstoffe SRA7 und SRA8 auf die innere relative Feuchte bestimmt. Als Prüfkörper wurden in dicht schließenden Dosen konserviert gelagerte Zementsteinproben verwendet. Im Alter von 24 Stunden wurden Feuchtesensoren über vorgesehene Öffnungen in die Zementsteinproben eingeführt. Die verwendeten Feuchtesensoren arbeiteten nach dem Prinzip der Längenänderung hygroskopischer Kunststofffasern. Die Messungen wurden bis zum Erreichen der jeweiligen Ausgleichsfeuchte durchgeführt.

4.3.9 Druckfestigkeit von Zementstein

Der Einfluss der Schwindreduzierer SRA1, SRA2, SRA3 und der Wirkstoffe SRA7 und SRA8 auf die Druckfestigkeit von Zementsteinprismen im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen erfolgte nach

had internal relative humidities of 100 %. The prisms were then each stored in desiccators for 91 days at relative humidities of 86 % to 0 % over different saturated salt solutions as defined in DIN 50014:1985-07. The investigations were carried out with Portland cement Z1 and a water/cement ratio $w/c = 0.42$. The shrinkage reducer SRA3 and the active ingredients SRA7 and SRA8 were used as the admixtures.

4.3.7 Determination of the porosity and capillary water absorption

The porosity and pore size distribution of hardened cement paste were determined up to ages of 91 days and 182 days respectively on samples stored in a sealed climate or in a 20/65 climate using mercury intrusion measurement as defined in DIN 66133:1993-06. The investigations were carried out on hardened cement pastes made with cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4 with water/cement ratios $w/c = 0.25, 0.42$ and 0.50 . The shrinkage reducers SRA1, SRA2, SRA3 and the active substances SRA7 and SRA8 were used as the shrinkage reducers. The comminuted samples of hardened cement paste were dried for 24 hours in a vacuum immediately before the analysis. For calculating the pore size distribution it was assumed that mercury forms a contact angle of 141.3° with hardened cement paste and has a surface tension of 0.48 N/m . The test temperature was 20°C and the final pressure of the measurement was about 2000 bar. The evaluation was carried out using the cylindrical pore model.

The capillary water absorption was tested at 7, 28 and 91 days as specified in [40]. $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ mortar prisms containing about 60 vol.% paste were produced for these investigations. Hardened cement paste prisms were not suitable for investigating the capillary water absorption as cracks, which affected the capillary transport, formed during the drying procedure before the testing.

4.3.8 Determination of the relative moisture level in the hardened cement paste

Water is consumed during the hydration of cement and is incorporated in the reaction products of the cement in the form of hydrate phases. If there is not sufficient water available for complete hydration of the cement then the relative moisture level in the hardened cement paste drops, causing self-desiccation.

The influence of the active substances SRA7 and SRA8 on the internal relative moisture level was determined in hardened cement pastes made with Portland cement Z1 with water/cement ratios $w/c = 0.25$ and $w/c = 0.42$. Samples of hardened cement paste stored under sealed conditions in tightly sealed containers were used as the test pieces. At the age of 24 hours, moisture sensors were inserted into openings provided in the hardened cement paste samples. The moisture sensors used operated on the principle of the change in length of hygroscopic synthetic fibres. The measurements were carried out until the respective equilibrium moisture levels were reached.

4.3.9 Compressive strength of hardened cement paste

The influence of shrinkage reducers SRA1, SRA2, SRA3 and of active substances SRA7 and SRA8 on the compressive strength of hardened cement paste prisms was examined at 2, 7, 28 and 91 days as specified in DIN EN 196-1:2005-05. The prisms were produced with cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4 with a water/cement ratio $w/c = 0.42$.

5 Test results

5.1 Properties of aqueous solutions of shrinkage reducers

The shrinkage reducers apart from SRA1, i.e. SRA2, SRA3, SRA4 and SRA5, exhibited hygroscopic properties during storage in a 20/65 climate. The mass increased during a year by about 3 % to 12 %. No further hygroscopic effect was detected at the addition levels of about 5 mass % w.r.t. water normally used in practice. In this case the rate of evaporation corresponded to that of water.

The surface tensions of aqueous solutions with levels of shrinkage reducers and active substances of 0 % to 100 % are shown in Fig. 2. In every case the shrinkage reducers and active substances

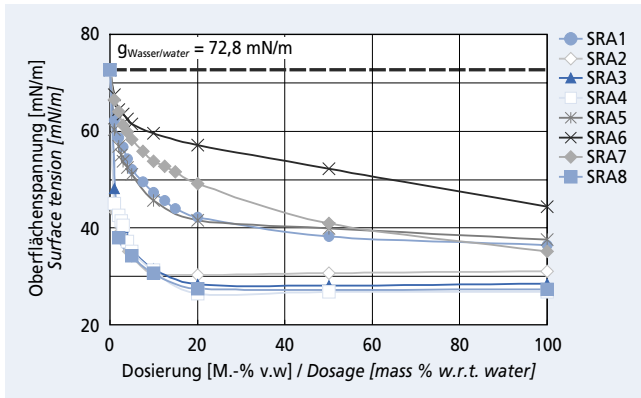


Bild 2: Oberflächenspannung wässriger Lösungen mit unterschiedlichen Gehalten an Schwindreduzierer und Wirkstoffen
Figure 2: Surface tension of aqueous solutions containing different amounts of shrinkage reducers and active substances

DIN EN 196-1:2005-05. Die Prismen wurden mit den Zementen Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ hergestellt.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Eigenschaften wässriger Lösungen von Schwindreduzieren

Außer SRA1 wiesen die Schwindreduzierer SRA2, SRA3, SRA4 und SRA5 bei Lagerung im Klima 20/65 hygroskopische Eigenschaften auf. Die Masse nahm innerhalb eines Jahres um rd. 3 % bis 12 % zu. Bei praxisüblichen Dosismengen von rd. 5 M.-% v.w. wurde keine hygroskopische Wirkung mehr festgestellt. Die Verdunstungsrate entsprach in diesem Fall der von Wasser.

Die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen mit Schwindreduzierer- bzw. Wirkstoffgehalten von 0 % bis 100 % sind in Bild 2 dargestellt. Die untersuchten Schwindreduzierer und Wirkstoffe setzten die Oberflächenspannung von deionisiertem Wasser in jedem Fall herab. Der Schwindreduzierer SRA2 führte bei einer Dosierung von 3,5 M.-% v.w. und die Schwindreduzierer SRA3, SRA4 und SRA8 bei einer Dosierung von 4,5 M.-% v.w. bereits zu einer Halbierung der Oberflächenspannung der jeweiligen Lösung bezogen auf die von Wasser ($\gamma_{\text{Wasser}} = 72,8 \text{ mN/m}$). Bei Konzentrationen von rd. 20 M.-% v.w. stellte sich eine Art Sättigungspunkt ein, ab dem durch weitere Zugabe die Oberflächenspannung nicht weiter reduziert wurde. Die Schwindreduzierer SRA1, SRA5 sowie die Wirkstoffe SRA6 und SRA7 reduzierten die Oberflächenspannung der jeweiligen Lösung in deutlich geringerem Umfang. Eine 50-prozentige Reduzierung der Oberflächenspannung war nur mit sehr hohen Dosierungen bis 100 M.-% v.w. erreichbar. Ein ausgeprägter Sättigungspunkt wurde nicht festgestellt.

5.2 Eigenschaften der Porenlösung von Zementstein

5.2.1 Oberflächenspannung der Porenlösung

Aus Bild 3 geht hervor, dass die Oberflächenspannung der Porenlösung von Zementstein ohne Schwindreduzierer im Wesentlichen der von deionisiertem Wasser entspricht. Die Oberflächenspannung von Zementstein mit Portlandzement Z1 wurde durch die Schwindreduzierer SRA1 bzw. SRA2 und SRA3 bis zu einem Alter von sieben Tagen um bis zu 40 % bzw. 60 % abgesenkt. Die Dosiermenge von SRA2 betrug 3,5 M.-% v.w. und die von SRA1 und SRA3 4,5 M.-% v.w. Ab einem Alter von sieben Tagen veränderten sich die Oberflächenspannungen nur noch geringfügig und entsprachen in etwa denen der jeweiligen wässrigen Lösungen mit einer Konzentration an Schwindreduzierer von rd. 20 M.-% v.w. Die Konzentration der Schwindreduzierer in der Porenlösung konnte anhand der Oberflächenspannung nicht ermittelt werden, da teilweise der Sättigungspunkt erreicht war. Untersuchungen mit Schwindreduzierer SRA3 haben gezeigt, dass die Zementart und -zusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die Reduzierung der Oberflächenspannung der Porenlösung hatten.

examined lowered the surface tension of deionized water. The shrinkage reducer SRA2 at a dosage of 3.5 mass % w.r.t. water and the shrinkage reducers SRA3, SRA4 and SRA8 at a dosage of 4.5 mass % w.r.t. water halved the surface tension of the respective solutions relative to that of water ($\gamma_{\text{water}} = 72.8 \text{ mN/m}$). Some sort of saturation point occurs at concentrations of about 20 mass % w.r.t. water, after which any further addition does not result in further reduction in surface tension. The shrinkage reducers SRA1, SRA5 and the active substances SRA6 and SRA7 reduced the surface tension of their respective solutions to a significantly smaller extent. A 50 percent reduction in surface tension could only be achieved at very high dosages of up to 100 mass % w.r.t. water. No marked saturation point was detected.

5.2 Properties of the pore solution in hardened cement paste

5.2.1 Surface tension of the pore solution

It can be seen from Fig. 3 that the surface tension of the pore solution in hardened cement paste without shrinkage reducers corresponded essentially to that of deionized water. The surface tension of hardened cement paste made with Portland cement Z1 was lowered at seven days by up to 40 % by the shrinkage reducer SRA1 and by up to 60 % by shrinkage reducers SRA2 and SRA3. The quantity of SRA2 added was 3.5 mass % w.r.t. water and of SRA1 and SRA3 was 4.5 mass % w.r.t. water. After seven days the surface tensions changed only slightly and corresponded roughly to those of the respective aqueous solutions with a concentration of shrinkage reducer of about 20 mass % w.r.t. water. The concentration of shrinkage reducer in the pore solution could not be determined from the surface tension because in some cases the saturation point was reached. Investigations with shrinkage reducer SRA3 have shown that the type and composition of the cement have no significant influence on the reduction of the surface tension of the pore solution.

5.2.2 Chemical composition of the pore solution

Regardless of the cement and shrinkage reducer used the concentration of the shrinkage reducer in the pore solution increased within seven days to up to about 14 mass % relative to the pore solution, after which there was no substantial change. The increase in concentration of the shrinkage reducer in the pore solution was attributed to the fixation of the water in hydration products, during which the majority of the shrinkage reducer was apparently not adsorbed and not strongly combined in reaction products. The absolute levels of sodium and potassium in the pore solution were reduced by about 20 % by shrinkage reducers SRA1, SRA2 and

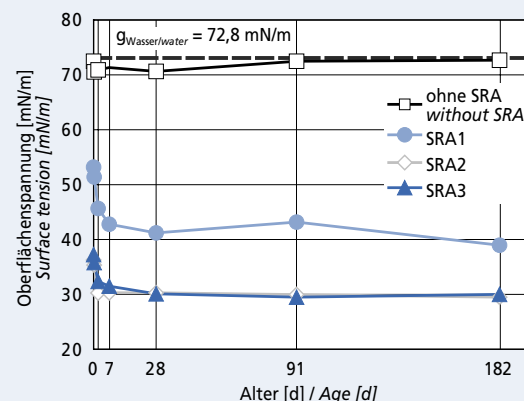


Bild 3: Oberflächenspannung von Porenlösung aus Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$; Dosierung: SRA2 = 3,5 M.-% v.w.; SRA1 und SRA3 = 4,5 M.-% v.w.
Figure 3: Surface tension of the pore solution from hardened cement paste made with Portland cement Z1 with a water/cement ratio $w/c = 0.42$; dosage: SRA2 = 3.5 mass % w.r.t. water; SRA1 and SRA3 = 4.5 mass % w.r.t. water

5.2.2 Chemische Zusammensetzung der Porenlösung

Die Konzentration der Schwindreduzierer in der Porenlösung erhöhte sich unabhängig vom verwendeten Zement und Schwindreduzierer innerhalb von sieben Tagen auf bis zu rd. 14 M.-% bezogen auf die Porenlösung und veränderte sich danach nicht mehr wesentlich. Die Zunahme der Konzentration an Schwindreduzierer in der Porenlösung war auf die Einbindung des Wassers in Hydratationsprodukte zurückzuführen, wobei der größte Teil der Schwindreduzierer offensichtlich nicht adsorbiert bzw. nicht in Reaktionsprodukte fest eingebunden wurde. Die absoluten Gehalte an Natrium und Kalium in der Porenlösung wurden durch die Schwindreduzierer SRA1, SRA2 und SRA3 unabhängig von der Zementart um rd. 20 % reduziert. In Anbetracht der teilweise hohen Mengen an Schwindreduzierer in der Porenlösung sind die reduzierten Alkaligehalte einerseits auf eine „Verdünnung“ der Porenlösung mit Schwindreduzierer zurückzuführen. Andererseits vermindern Schwindreduzierer die Löslichkeit von Salzen, sodass der Alkaligehalt der Porenlösung dadurch weiter verringert werden kann.

5.3 Hydrationswärmeentwicklung

Bild 4 zeigt exemplarisch den Einfluss der Schwindreduzierer SRA1, SRA2 und SRA3 auf die Hydrationswärmeentwicklung des Portlandzements Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$. Aus der linken Seite des Bilds geht hervor, dass die praxisübliche Dosiermenge von 4,5 M.-% v.w. SRA3 die Wärmeentwicklung in der Prä-Induktionsperiode nur geringfügig beeinflusste. SRA1 und SRA2 senkten bei gleicher Dosierung die Wärmerate in der Prä-Induktionsperiode ab. Die Hydratation der Hauptklinkerphasen (rechte Seite des Bilds) wurde durch die untersuchten Schwindreduzierer um rd. zwei Stunden verzögert. Die Wärmemengen nach 72 Stunden waren um rd. 10 % geringer als bei der Referenzprobe ohne Schwindreduzierer. Bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ verzögerte sich die Hydratation der Hauptklinkerphasen bei gleicher Dosiermenge SRA3 (4,5 M.-% v.w.) gegenüber der Referenzprobe um rd. fünf Stunden bei etwa gleicher Wärmemenge nach 72 Stunden.

5.4 Schwinden von Zementstein

5.4.1 Autogenes Schwinden von Zementstein

In den Bildern 5 und 6 ist jeweils oben der Verlauf der autogenen Schwinddehnung von Zementstein und unten der Verlauf der Schwindreduzierung bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer dargestellt. Wie aus Bild 5 ($w/z = 0,25$) und Bild 6 ($w/z = 0,42$) hervorgeht, wurde das autogene Schwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 durch die Schwindreduzierer

SRA3 regardless of the type of cement. In view of the sometimes large quantities of shrinkage reducer in the pore solution the reduced levels of alkalis can be partially attributed to a „dilution“ of the pore solution with shrinkage reducer. Shrinkage reducers also lower the solubility of salts, which can further reduce the alkali content of the pore solution.

5.3 Development of the heat of hydration

By way of example Fig. 4 shows influence of shrinkage reducers SRA1, SRA2 and SRA3 on the development of the heat of hydration of Portland cement Z1 with a water/cement ratio $w/c = 0.42$. It can be seen from the left-hand side of the diagram that the addition level of SRA3 of 4.5 mass % w.r.t. water normally used in practice had only a slight effect on the heat development in the pre-induction period. At the same dosage SRA1 and SRA2 reduced the heating rate in the pre-induction period. The hydration of the main clinker phases (right-hand side of the diagram) was retarded by about two hours by the shrinkage reducers investigated. The quantities of heat after 72 hours were about 10 % lower than for the reference sample without shrinkage reducer. At a water/cement ratio $w/c = 0.25$ and at the same addition level of SRA3 (4.5 mass % w.r.t. water) the hydration of the main clinker phases was retarded by about five hours when compared with the reference sample for about the same quantity of heat after 72 hours.

5.4 Shrinkage of hardened cement paste

5.4.1 Autogenous shrinkage of hardened cement paste

The behaviour pattern of the change in length of hardened cement paste caused by autogenous shrinkage is shown in the upper halves of Figs. 5 and 6, while the lower halves show the shrinkage reduction curves relative to a reference sample made without shrinkage reducer. As can be seen from Fig. 5 ($w/c = 0.25$) and Fig. 6 ($w/c = 0.42$) the autogenous shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 was reduced by the shrinkage reducers and by the active substances. For hardened cement pastes with a water/cement ratio $w/c = 0.25$ (see Fig. 5) the maximum shrinkage-reducing effect of about 80% when using SRA3 and SRA8 occurred at a young age directly after the start of the measurements. The effect decreased to about 45 % by the seventh day after which there was no further significant decrease. SRA1 and SRA7 reduced the shrinkage at the start of measurement by about 40 % and after 91 days by only about 35 %. Fig. 6 shows that shrinkage reducers SRA1 and SRA3 and active substance SRA8 lowered the autogenous shrinkage of hardened cement paste with a water/cement ratio $w/c = 0.42$ at the start of measurement at two days by about 40 % to about 50 %. The active substance SRA7 reduced

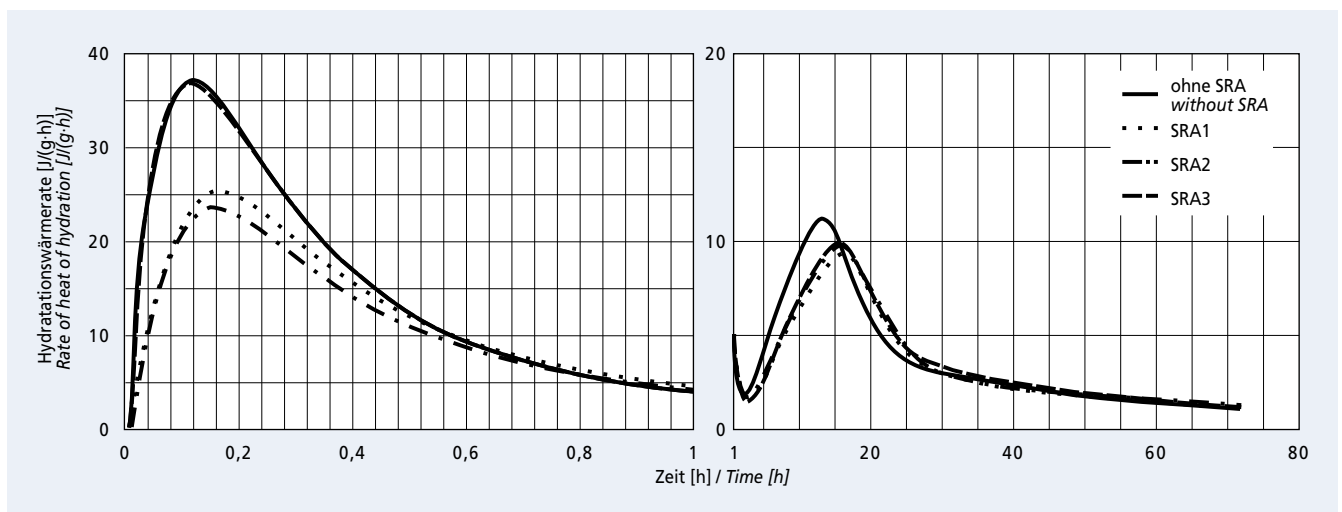


Bild 4: Hydrationswärmegraden von Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ und 4,5 M.-% v.w. Schwindreduzierer SRA1 bis SRA3 (links 0 bis 1 Stunde, rechts 1 bis 80 Stunden)

Figure 4: Heat of hydration rates for hardened cement paste made with Portland cement Z1 with water/cement ratio $w/c = 0.42$, and 4.5 mass % w.r.t. water of shrinkage reducers SRA1 to SRA3 (left: 0 to 1 hour, right: 1 to 72 hours)

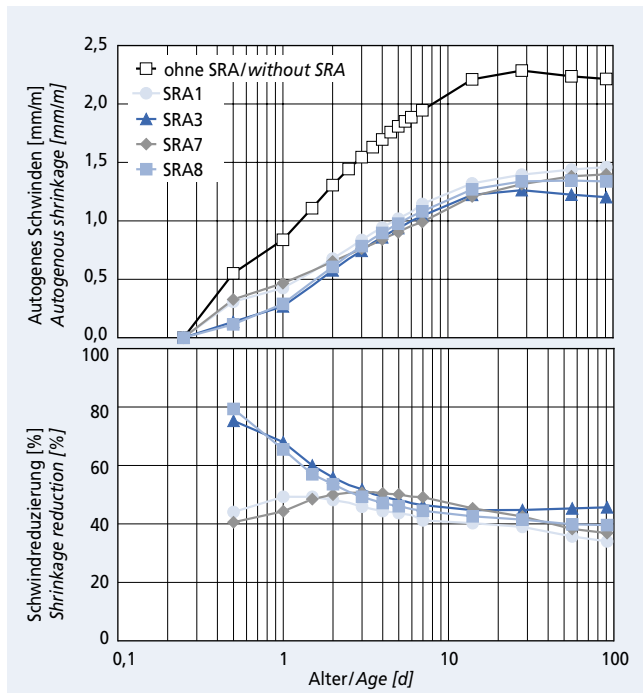


Bild 5: Autogenes Schwinden (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1; w/z = 0,25; Dosierung: 4,5 M.-% v.v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8

Figure 5: Autogenous shrinkage (above) and shrinkage reduction of hardened cement paste relative to a reference sample without shrinkage reducer (below); Portland cement Z1, w/c = 0.25, dosage of SRA1, SRA3, SRA7 and SRA8 = 4.5 mass % w.r.t. water

sowie durch die Wirkstoffe reduziert. Bei den Zementsteinen mit einem Wasserzementwert w/z = 0,25 (s. Bild 5) trat die maximale schwindreduzierende Wirkung mit rd. 80 % bei Verwendung von SRA3 und SRA8 bereits direkt nach Messbeginn im jungen Alter auf. Die Wirkung nahm bis zum siebten Tag auf rd. 45 % ab und verringerte sich dann nicht mehr signifikant. SRA1 bzw. SRA7 reduzierten das Schwinden zu Messbeginn um rd. 40 % und nach 91 Tagen um rd. 35 %. Wie Bild 6 zeigt, verminderten die Schwindreduzierer SRA1 und SRA3 sowie der Wirkstoff SRA8 das autogene Schwinden von Zementstein mit einem Wasserzementwert w/z = 0,42 zu Messbeginn im Alter von zwei Tagen um rd. 40 % bis rd. 50 %. Der Wirkstoff SRA7 reduzierte das autogene Schwinden von Zementstein im Alter von zwei Tagen um rd. 60 %. Der Schwindreduzierer SRA3 und der Wirkstoff SRA7 verminderten das autogene Schwinden relativ gleich bleibend über den gesamten Untersuchungszeitraum von 91 Tagen. Bei Verwendung von Schwindreduzierer SRA1 bzw. des Wirkstoffs SRA8 sank die schwindreduzierende Wirkung im Verlauf der 91 Tage auf rd. 10 % bzw. rd. 20 %.

In Tafel 4 ist die Reduzierung des autogenen Schwindens von Zementstein mit Portlandzement Z1 mit Wasserzementwerten w/z = 0,25; 0,42 und 0,50 in Abhängigkeit der Schwindreduzierer SRA1 bis SRA5 und der Wirkstoffe SRA6 bis SRA8 im Alter von 91 Tagen angegeben. Die jeweilige Reduzierung bezieht sich auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer.

Das Schwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 und mit einem Wasserzementwert w/z = 0,25 wurde durch die Schwindreduzierer SRA1 und SRA3 sowie durch die Wirkstoffe SRA7 und SRA8 in etwa gleichem Maße reduziert. Mit steigendem Wasserzementwert wurden Unterschiede in der Wirkungsweise der untersuchten Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe festgestellt. Insbesondere SRA1 und SRA8 wiesen bei Wasserzementwerten w/z = 0,42 und w/z = 0,50 jeweils eine geringere Wirkung auf als bei einem Wasserzementwert w/z = 0,25. Mit dem Wirkstoff SRA8 wurde bei einem Wasserzementwert w/z = 0,50 sogar eine

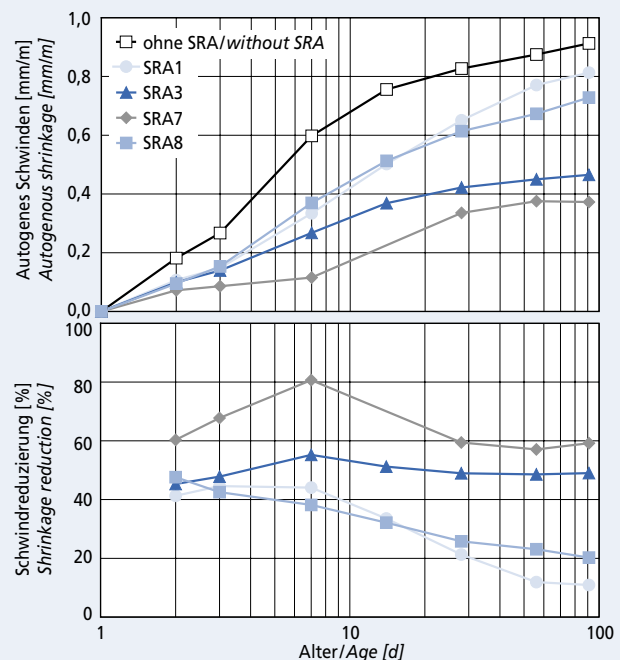


Bild 6: Autogenes Schwinden (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1; w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8

Figure 6: Autogenous shrinkage (above) and shrinkage reduction of hardened cement paste relative to a reference sample without shrinkage reducer (below); Portland cement Z1, w/c = 0.42, dosage of SRA1, SRA3, SRA7 and SRA8 = 4.5 mass % w.r.t. water

the autogenous shrinkage of hardened cement paste at two days by about 60 %. The shrinkage reducer SRA3 and the active substance SRA7 lowered the autogenous shrinkage relatively uniformly over the entire investigative period of 91 days. When shrinkage reducer SRA1 and active substance SRA8 were used the shrinkage-reducing effect fell during the course of the 91 days to about 10 % and about 20 % respectively.

Table 4 lists the reduction of the autogenous shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 with water/cement ratios w/c = 0.25, 0.42 and 0.50 by shrinkage reducers SRA1 to SRA5 and active substances SRA6 to SRA8 at 91 days. In each case the reduction is relative to a reference sample without shrinkage reducer.

Tafel 4: Reduzierung des autogenen Schwindens von Zementstein im Alter von 91 Tagen durch Schwindreduzierer SRA1 bis SRA5 und Wirkstoffe SRA6 bis SRA8 bezogen auf Referenzproben ohne Schwindreduzierer, Portlandzement Z1, w/z = 0,25; 0,42 und 0,50; Dosierung: 4,5 M.-% v.v.w

Table 4: Reduction in the autogenous shrinkage of hardened cement paste at 91 days by shrinkage reducers SRA1 to SRA5 and active substances SRA6 to SRA8 relative to the reference samples without shrinkage reducers; Portland cement Z1, w/c = 0.25, 0.42 and 0.50, dosage: 4.5 mass % w.r.t. water

w/z w/c	Schwindreduzierung bezogen auf die Referenzprobe [%] Shrinkage reduction relative to the reference sample [%]							
	SRA1	SRA2 ¹⁾	SRA3	SRA4	SRA5	SRA6	SRA7	SRA8
0,25	34	n.b.	46	n.b.	n.b.	n.b.	37	40
0,42	11	20	50	52	25	10	59	20
0,50	20	n.b.	59	n.b.	n.b.	n.b.	54	-4

n.b. = nicht bestimmt/not determined

¹⁾ Dosierung: 3,5 M.-% v.v.w/dosage: 3.5 mass % w.r.t. water

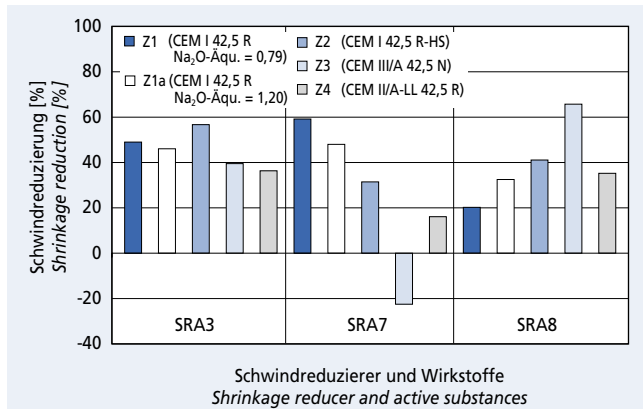


Bild 7: Reduzierung des autogenen Schwindens von Zementstein im Alter von 91 Tagen durch Schwindreduzierer SRA3 und Wirkstoffe SRA7 und SRA8 bezogen auf Referenzproben ohne Schwindreduzierer, Zement Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4, w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.w

Figure 7: Reduction of the autogenous shrinkage of hardened cement paste at 91 days by shrinkage reducer SRA3 and active substances SRA7 and SRA8 relative to reference samples without shrinkage reducer; cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4, w/c = 0,42, dosage = 4.5 mass % w.r.t. water

geringfügig größere Schwinddehnung als bei der Referenzprobe ohne Schwindreduzierer ermittelt.

Der Einfluss des Schwindreduzierers SRA3 sowie der Wirkstoffe SRA7 und SRA8 auf das autogene Schwinden von Zementstein mit den Zementen Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4 bei einem Wasserzementwert w/z = 0,42 ist in Bild 7 dargestellt. Der handelsübliche Schwindreduzierer SRA3 reduzierte das autogene Schwinden aller Zementsteine um rd. 36 % bis rd. 56 %. Die Wirkstoffe SRA7 und SRA8 wirkten je nach Zementart sehr unterschiedlich. Während

The shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 and a water/cement ratio w/c = 0.25 was reduced by approximately the same amount by shrinkage reducers SRA1 and SRA3 and by the active substances SRA7 and SRA8. Differences in the mode of action of the shrinkage reducers and active substances under investigation were detected with increasing water/cement ratio. In particular, SRA1 and SRA8 were each less effective at water/cement ratios w/c = 0.42 and w/c = 0.50 than at a water/cement ratio w/c = 0.25. In fact with active substance SRA8 a slightly larger shrinkage than for the reference sample without shrinkage reducer was measured at a water/cement ratio w/c = 0.50.

The influence of the shrinkage reducer SRA3 and the active substances SRA7 and SRA8 on the autogenous shrinkage of hardened cement pastes made with cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4 at a water/cement ratio w/c = 0.42 is shown in Fig. 7. The normal commercial shrinkage reducer SRA3 reduced the autogenous shrinkage of all hardened cement pastes by about 36 % to about 56 %. The active substances SRA7 and SRA8 had very different effects depending on the type of cement. Active substance SRA7 reduced the shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 by about 59 %, but with hardened cement paste made with blastfurnace cement Z3 the autogenous shrinkage was about 23 % greater than with the reference sample. With active substance SRA8 the autogenous shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 was reduced by about 20 % and that of the hardened cement paste made with blastfurnace cement Z3 by about 66 %.

From the results it is clear that the reduction of the autogenous shrinkage of hardened cement paste takes place independently of the reduction of the surface tension of the pore solution (see Section 5.2.1).

5.4.2 Drying shrinkage of hardened cement paste in a 20/65 climate and during alternating storage in water and air

Fig. 8 (w/c = 0.25) and Fig. 9 (w/c = 0.42) show that the drying shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement

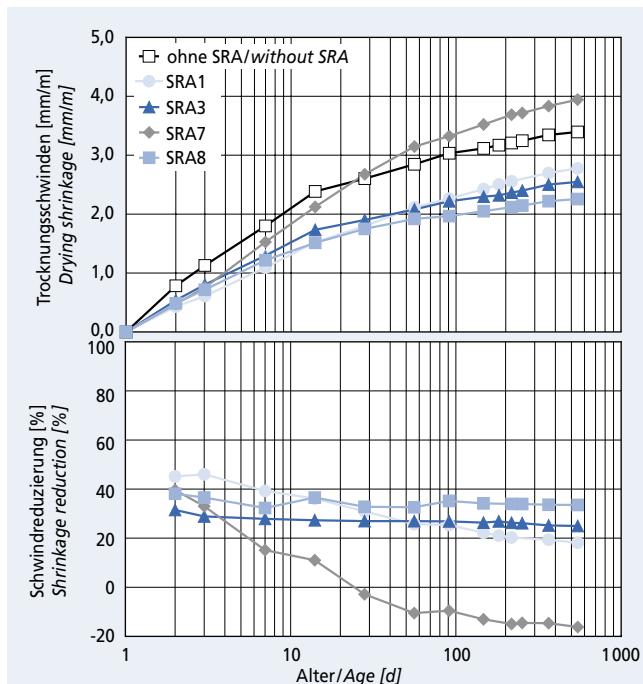


Bild 8: Trocknungsschwinden im Klima 20/65 (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1, w/z = 0,25; Dosierung: 4,5 M.-% v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8

Figure 8: Drying shrinkage in a 20/65 climate (above) and shrinkage reduction of hardened cement paste relative to a reference sample without shrinkage reducer (below); Portland cement Z1, w/c = 0.25, dosage of SRA1, SRA3, SRA7 and SRA8 = 4.5 mass % w.r.t. water

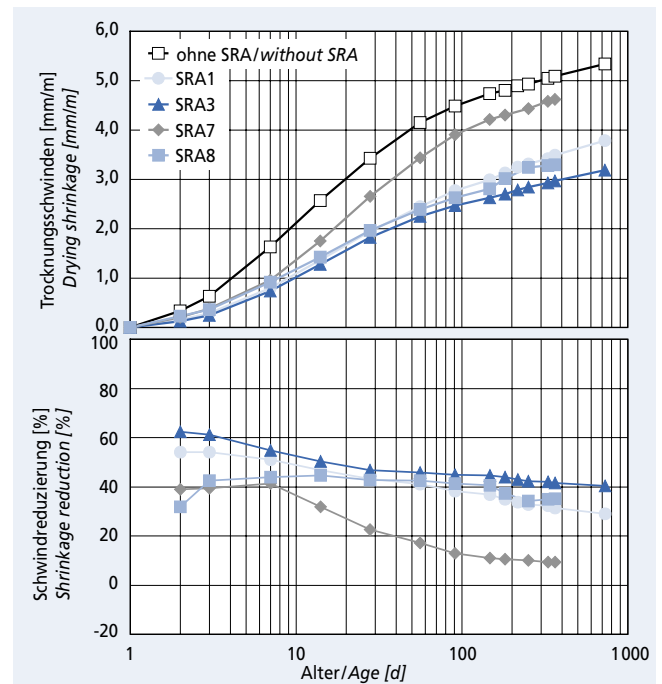


Bild 9: Trocknungsschwinden im Klima 20/65 (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1, w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8

Figure 9: Drying shrinkage in a 20/65 climate (above) and shrinkage reduction of hardened cement paste relative to a reference sample without shrinkage reducer (below); Portland cement Z1, w/c = 0.42, dosage of SRA1, SRA3, SRA7 and SRA8 = 4.5 mass % w.r.t. water

Tafel 5: Reduzierung des Trocknungsschwindens im Klima 20/65 von Zementstein im Alter von 364 Tagen durch Schwindreduzierer SRA1 bis SRA5 und Wirkstoffe SRA6 bis SRA8 bezogen auf Referenzproben ohne Schwindreduzierer, Portlandzement Z1, w/z = 0,25; 0,42 und 0,50; Dosierung: 4,5 M.-% v.w

Table 5: Reduction in the drying shrinkage of hardened cement paste in a 20/65 climate at 364 days by shrinkage reducers SRA1 to SRA5 and active substances SRA6 to SRA8 relative to the reference samples without shrinkage reducers; Portland cement Z1, w/c = 0.25, 0.42 and 0.50, dosage: 4.5 mass % w.r.t. water

w/z w/c	Schwindreduzierung bezogen auf die Referenzprobe [%] Shrinkage reduction relative to the reference sample [%]							
	SRA1	SRA2 ¹⁾	SRA3	SRA4	SRA5	SRA6	SRA7	SRA8
0,25	20	n.b.	35	n.b.	n.b.	n.b.	-15	34
0,42	31	39	42	43	16	34	9	35
0,50	22	n.b.	40	n.b.	n.b.	n.b.	17	38

n.b. = nicht bestimmt / not determined

¹⁾ Dosierung: 3,5 M.-% v.w/dosage: 3.5 mass % w.r.t. water

der Wirkstoff SRA7 das Schwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 um rd. 59 % verringerte, wurde bei Zementstein mit Hochofenzement Z3 eine um rd. 23 % größere autogene Schwinddehnung als bei der Referenzprobe festgestellt. Mit dem Wirkstoff SRA8 wurde das autogene Schwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 um rd. 20 % und das von Zementstein mit Hochofenzement Z3 um rd. 66 % vermindert.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Reduzierung des autogenen Schwindens von Zementstein unabhängig von der Reduzierung der Oberflächenspannung der Porenlösung erfolgte (s. Abschnitt 5.2.1).

5.4.2 Trocknungsschwinden von Zementstein im Klima 20/65 und bei Wasser-Luft-Wechselagerung

Bild 8 (w/z = 0,25) und Bild 9 (w/z = 0,42) zeigen, dass das Trocknungsschwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 durch die Schwindreduzierer SRA1 und SRA3 sowie den Wirkstoff SRA8 deutlich reduziert wurden. Die größte Schwindreduzierung wurde in den meisten Fällen jeweils zu Messbeginn ermittelt. Die Wirkung der Schwindreduzierer und Wirkstoffe, insbesondere von Wirkstoff SRA7, nahm mit zunehmender Trocknungsdauer ab.

In Tafel 5 ist die Reduzierung des Trocknungsschwindens von Zementstein im Klima 20/65 mit Portlandzement Z1 mit Wasserzementwerten w/z = 0,25, 0,42 und 0,50 in Abhängigkeit der Schwindreduzierer und Wirkstoffe im Alter von einem Jahr angegeben. Die jeweilige Reduzierung bezieht sich auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer. Der Einfluss des Schwindreduzierers SRA3 sowie der Wirkstoffe SRA7 und SRA8 auf das Trocknungsschwinden im Klima 20/65 von Zementstein mit den Zementen Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4 bei einem Wasserzementwert w/z = 0,42 im Alter von 182 Tagen ist in Bild 10 dargestellt. Aus Bild 10 und Tafel 5 geht hervor, dass der handelsübliche Schwindreduzierer SRA3 und der Wirkstoff SRA8 das Trocknungsschwinden aller Zementsteine unabhängig vom Wasserzementwert sowie unabhängig von der Zementart und -zusammensetzung relativ gleichmäßig reduzierten. Der Wirkstoff SRA7 verminderte das Trocknungsschwinden nur geringfügig und führte bei Zementsteinen mit den Portlandzementen Z1 und Z2 sowie dem Hochofenzement Z3 in Abhängigkeit vom Wasserzementwert teilweise zu größeren Schwinddehnungen.

Wie auch beim autogenen Schwinden erfolgte die Reduzierung des Trocknungsschwindens von Zementstein unabhängig von der Reduzierung der Oberflächenspannung der Porenlösung (s. Abschnitte 5.2.1 und 5.4.1).

Zementsteinproben mit Schwindreduzierern bzw. deren Wirkstoffen wiesen gegenüber Referenzproben ohne Schwindreduzierer eine um bis zu 25 % erhöhte Wasserabgabe auf. Die nach Abschluss der Wasser-Luft-Wechselagerung an Zementsteinprismen ermittelten Schwindreduzierungen entsprachen im Wesentlichen

Z1 was significantly reduced by the shrinkage reducers SRA1 and SRA3 and the active substance SRA8. In the majority of cases the greatest shrinkage reduction was found at the start of measurement. The effect of the shrinkage reducers and active substances, especially that of active substance SRA7, fell with increasing drying time.

The reduction of the drying shrinkage in a 20/65 climate of hardened cement paste made with Portland cement Z1 with water/cement ratios w/c = 0.25, 0.42 and 0.50 is shown in Table 5 at the age of one year for the different shrinkage reducers and active substances. In each case the reduction is relative to a reference sample without shrinkage reducer. The influence of the shrinkage reducer SRA3 and of the active substances SRA7 and SRA8 on the drying shrinkage in a 20/65 climate of hardened cement pastes made with cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4 with a water/cement ratio w/c = 0.42 at 182 days is shown in Fig. 10. From Fig. 10 and Table 5 it can be seen that the normal commercial shrinkage reducer SRA3 and the active substance SRA8 reduce the drying shrinkage of all hardened cement pastes relatively uniformly regardless of the water/cement ratio and of the type and composition of the cement. Active substance SRA7 reduced the drying shrinkage only slightly and in some cases, depending on the water/cement ratio, led to larger shrinkage movements with hardened cement pastes made with Portland cements Z1 and Z2 and the blastfurnace cement Z3.

As with the autogenous shrinkage, the reduction of the drying shrinkage of hardened cement paste took place independently of the reduction of the surface tension of the pore solution (see Sections 5.2.1 and 5.4.1).

The release of water from samples of hardened cement paste made with shrinkage reducers or their active substances was up to 25 % higher than for the reference samples made without shrinkage reducers. The shrinkage reductions measured on hardened cement paste prisms after completion of the alternating water/air storage corresponded essentially to those that were measured during drying shrinkage at the age of one year.

5.4.3 Shrinkage of hardened cement paste prisms at different relative air humidities

Fig. 11 shows the final extent of the shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 with a water/cement w/c = 0.42 (top) and the shrinkage reductions after 91 days' storage (bottom) as a function of the relative air humidity. No difference in shrinkage movements, and hence also no shrinkage reduction, were detected between the prisms with and without shrinkage

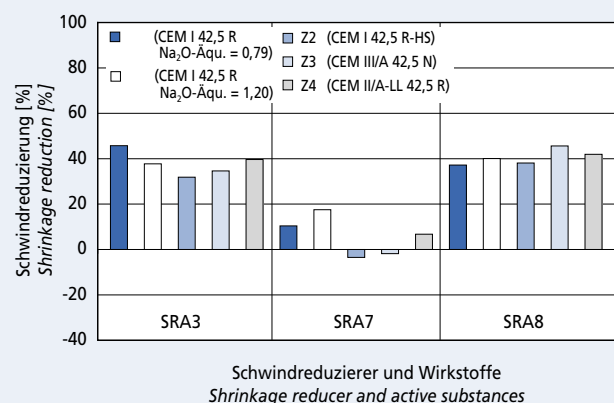


Bild 10: Reduzierung des Trocknungsschwindens von Zementstein im Alter von 182 Tagen durch Schwindreduzierer SRA3 und Wirkstoffe SRA7 und SRA8 bezogen auf Referenzproben ohne Schwindreduzierer im Klima 20/65; Zement Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4; w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.w

Figure 10: Reduction of the drying shrinkage of hardened cement paste at 182 days by shrinkage reducer SRA3 and active substances SRA7 and SRA8 relative to reference samples without shrinkage reducer in a 20/65 climate; cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4, w/c = 0.42, dosage = 4.5 mass % w.r.t. water

denen, die beim Trocknungsschwinden im Alter von einem Jahr ermittelt wurden.

5.4.3 Schwinden von Zementsteinprismen bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

In Bild 11 sind oben die Endschwindmaße von Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ sowie unten die Schwindreduzierungen nach jeweils 91-tägiger Lagerung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte dargestellt. Bei Trocknung bis zu einer relativen Luftfeuchte von rd. 86 % wurden zwischen den Prismen ohne und mit Schwindreduzierern bzw. Wirkstoffen keine unterschiedlichen Schwinddehnungen und somit auch keine Schwindreduzierungen festgestellt. In diesem Feuchtebereich verdunstete hauptsächlich überschüssiges Wasser aus den Kapillarporen, welches während der Vorlagerung aufgenommen wurde. Mit weiter sinkender relativer Luftfeuchte auf rd. 66 % verringerte sich bei den Proben mit SRA3 und SRA8 das Trocknungsschwinden von rd. 3,2 mm/m (Referenz) auf rd. 2,0 mm/m. Der Wirkstoff SRA7 reduzierte das Schwinden nicht. Bei weiter sinkender relativer Luftfeuchte auf rd. 44 % nahm die schwindreduzierende Wirkung von SRA3 und SRA8 in gleichem Maße weiter zu. Durch SRA7 wurde das Schwinden im Vergleich zur Referenz geringfügig verringert. Bei einer relativen Luftfeuchte von rd. 44 % betrug die jeweilige Schwindreduzierung durch SRA3 bzw. SRA8 rd. 40 % bzw. rd. 45 % und durch SRA7 rd. 10 %.

Es hat sich gezeigt, dass erst bei relativen Luftfeuchten von rd. 86 % bis rd. 44 %, in dem der Spaltdruck und die Van-der-Waals-Kräfte die Schwindverformung von Zementstein beeinflussen, der Schwindreduzierer SRA3 und der Wirkstoff SRA8 das Trocknungsschwinden reduzierten. Somit scheinen das schwindreduzierende Zusatzmittel SRA3 und der Wirkstoff SRA8 das Trocknungsschwinden von Zementstein im Wesentlichen durch Verringerung des Spaltdrucks zu vermindern. Der Wirkstoff SRA7 beeinflusste das Trocknungsschwinden unabhängig von der relativen Luftfeuchte nur geringfügig.

5.5 Quecksilberdruckporosimetrie und kapillare Wasseraufnahme

Bei allen untersuchten Wasserzementwerten und Zementen wurde festgestellt, dass sich durch die Verwendung der Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe im Zementstein eine größere Gelporosität (Porenradien $< 0,01 \mu\text{m}$) ausbildete als bei Referenzproben ohne Schwindreduzierer. Gleichzeitig nahm die Kapillarporosität (Porenradien $0,01 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$) ab. Die Gesamtporosität der Zementsteine wurde durch die Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe nicht signifikant beeinträchtigt. Die Entwicklung der Porosität bei Lagerung im Klima 20/65 über einen Zeitraum von 182 Tagen ist exemplarisch für Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ in Bild 12 dargestellt. Das Bild zeigt im oberen Bereich den Anteil an Gelporen und im unteren Bereich den Anteil an Kapillarporen von Zementstein mit Portlandzement Z1 und den Schwindreduzierern SRA1 und SRA3 sowie den Wirkstoffen SRA7 und SRA8. Die Referenzprobe wies in allen Fällen die geringsten Anteile an Gelporen und die höchsten Anteile an Kapillarporen auf. Infolge der Hydratation nahmen bei nahezu allen Proben in den ersten sieben bis zu teilweise 14 Tagen die Anteile an Gelporen zu und die an Kapillarporen ab. Im Gegensatz zur konservierenden Lagerung sanken bzw. stiegen die Anteile an Gelporen bzw. Kapillarporen im weiteren Verlauf infolge der Austrocknung. Zementsteine mit Portlandzement Z1 und dem Wirkstoff SRA7 wiesen nahezu über den gesamten Zeitraum die größte Gel- und die geringste Kapillarporosität auf. Bei diesen Proben wurde das autogene Schwinden im Alter von 91 Tagen um rd. 59 % vermindert, während das Trocknungsschwinden nach einem Jahr im Klima 20/65 nur um rd. 10 % reduziert wurde (s. Abschnitte 5.4.1 und 5.4.2).

Die Erhöhung der Gelporenanteile führte zu einer deutlich verminderten kapillaren Wasseraufnahme der Zementsteine mit Schwindreduzierer. Bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer wurde die kapillare Wasseraufnahme bei konservierender Lagerung im Alter von sieben Tagen um rd. 30 % (SRA2) bis rd.

reduzieren oder aktive Substanzen während dem Trocknen auf eine relative Luftfeuchte von etwa 86 %. In diesem Feuchtebereich war die Verdunstung hauptsächlich aus den Kapillarporen, die während der Vorlagerung aufgenommen wurden. Bei weiterer Reduzierung der relativen Luftfeuchte auf etwa 66 % wurde das Trocknungsschwinden von Proben mit SRA3 und SRA8 von etwa 3,2 mm/m (Referenz) auf etwa 2,0 mm/m reduziert. Der Wirkstoff SRA7 hatte keinen Einfluss auf das Schwinden. Bei weiterer Reduzierung der relativen Luftfeuchte auf etwa 44 % nahm die schwindreduzierende Wirkung von SRA3 und SRA8 in gleichem Maße weiter zu. Durch SRA7 wurde das Schwinden im Vergleich zur Referenz geringfügig verringert. Bei einer relativen Luftfeuchte von rd. 44 % betrug die jeweilige Schwindreduzierung durch SRA3 bzw. SRA8 rd. 40 % bzw. rd. 45 % und durch SRA7 rd. 10 %.

Es wurde festgestellt, dass nur bei relativen Luftfeuchten von etwa 86 % bis etwa 44 %, bei denen der Spaltdruck und die Van-der-Waals-Kräfte die Schwindverformung von gehärtetem Zementmörtel beeinflussen, das Schwinden durch SRA3 und SRA8 reduziert wird. Dies bedeutet, dass schwindreduzierende Zusatzmittel SRA3 und der Wirkstoff SRA8 das Trocknungsschwinden von gehärtetem Zementmörtel hauptsächlich durch Verringerung des Spaltdrucks zu vermindern. Der Wirkstoff SRA7 beeinflusste das Trocknungsschwinden unabhängig von der relativen Luftfeuchte nur geringfügig.

5.5 Mercury intrusion porosimetry and capillary water absorption

Für alle untersuchten Wasserzementwerte und Zemente wurde festgestellt, dass sich durch die Verwendung der Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe im Zementstein eine größere Gelporosität (Porenradien $< 0,01 \mu\text{m}$) ausbildete als bei Referenzproben ohne Schwindreduzierer. Gleichzeitig nahm die Kapillarporosität (Porenradien $0,01 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$) ab. Die Gesamtporosität der Zementsteine wurde durch die Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe nicht signifikant beeinträchtigt. Die Entwicklung der Porosität bei Lagerung im Klima 20/65 über einen Zeitraum von 182 Tagen ist exemplarisch für Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ in Bild 12 dargestellt. Das Bild zeigt im oberen Bereich den Anteil an Gelporen und im unteren Bereich den Anteil an Kapillarporen von Zementstein mit Portlandzement Z1 und den Schwindreduzierern SRA1 und SRA3 sowie den Wirkstoffen SRA7 und SRA8. Die Referenzprobe wies in allen Fällen die geringsten Anteile an Gelporen und die höchsten Anteile an Kapillarporen auf. Infolge der Hydratation nahmen bei nahezu allen Proben in den ersten sieben bis zu teilweise 14 Tagen die Anteile an Gelporen zu und die an Kapillarporen ab. Im Gegensatz zur konservierenden Lagerung sanken bzw. stiegen die Anteile an Gelporen bzw. Kapillarporen im weiteren Verlauf infolge der Austrocknung. Zementsteine mit Portlandzement Z1 und dem Wirkstoff SRA7 wiesen nahezu über den gesamten Zeitraum die größte Gel- und die geringste Kapillarporosität auf. Bei diesen Proben wurde das autogene Schwinden im Alter von 91 Tagen um rd. 59 % vermindert, während das Trocknungsschwinden nach einem Jahr im Klima 20/65 nur um rd. 10 % reduziert wurde (s. Abschnitte 5.4.1 und 5.4.2).

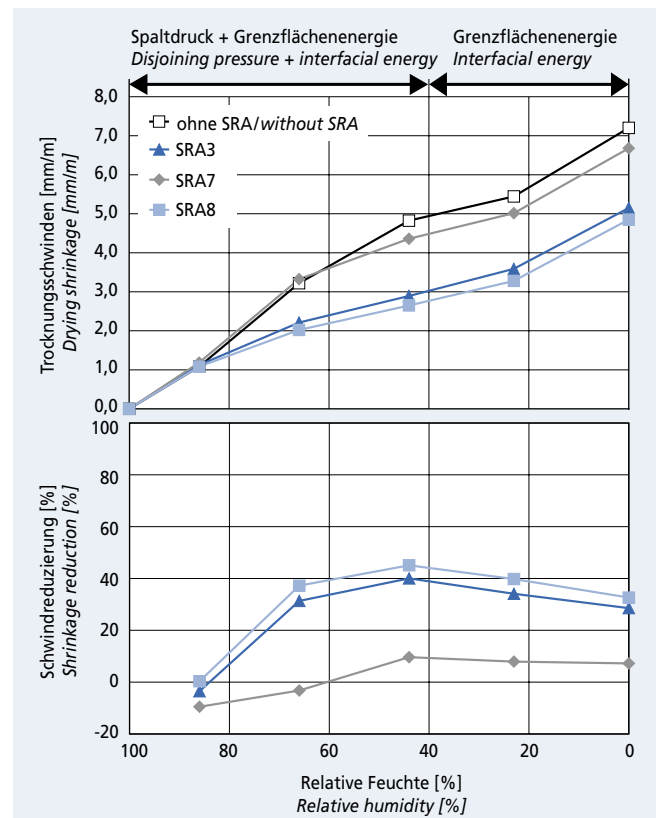


Bild 11: Trocknungsschwinden (oben) und Reduzierung des Trocknungsschwindens von Zementstein im Alter von 91 Tagen bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, Zement Z1; $w/z = 0,42$; Dosierung: 4,5 M.-% w.v

Figure 11: Drying shrinkage (above) and reduction of the drying shrinkage of hardened cement paste at 91 days relative to a reference sample without shrinkage reducer (below) as a function of the relative air humidity; cement Z1, $w/c = 0.42$, dosage = 4.5 mass % w.r.t. water

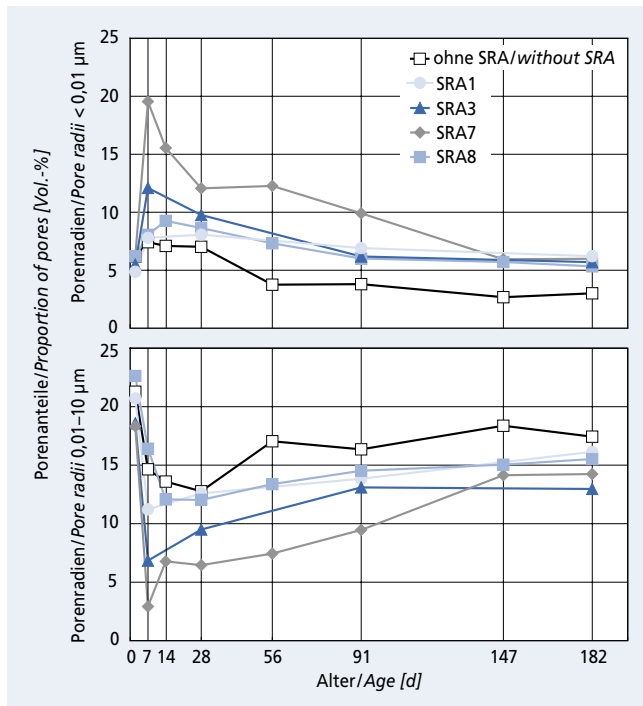


Bild 12: Gelporenanteile (Porenradien < 0,01 µm) und Kapillarporenanteile (Porenradien 0,01 µm bis 10 µm) von Zementstein mit Portlandzement Z1 bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ im Klima 20/65 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Figure 12: Proportion of gel pores (pore radii < 0.01 µm) and of capillary pores (pore radii 0.01 µm to 10 µm) of hardened cement paste made with Portland cement Z1 with a water/cement ratio of 0.42 in a 20/65 climate as a function of the length of storage

60 % (SRA7) reduziert. Im Alter von 91 Tagen wurde die kapillare Wasseraufnahme um rd. 35 % (SRA8) bis 50 % (SRA3 und SRA7) herabgesetzt. Die geringsten Wasseraufnahmen wurden bei den Proben mit dem Schwindreduzierer SRA3 und mit dem Wirkstoff SRA7 ermittelt. Dies korreliert mit der an den Proben mit SRA3 und SRA7 ermittelten sehr geringen Kapillarporosität bzw. hohen Gelporosität.

Bei Lagerung im Klima 20/65 reduzierte sich die kapillare Wasseraufnahme gegenüber der Referenzprobe im Alter von sieben Tagen um 40 % (SRA2) bis rd. 70 % (SRA7). Im Alter von 91 Tagen wurde die kapillare Wasseraufnahme im Klima 20/65 mit SRA1 und SRA7 um rd. 60 % und mit SRA2, SRA8 bzw. SRA3 um rd. 40 % bzw. 30 % gesenkt. Auch im Klima 20/65 wiesen die Proben mit SRA7 die geringste kapillare Wasseraufnahme auf.

5.6 Innere relative Feuchte von Zementstein

Zementsteine mit Portlandzement Z1 mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$ bzw. $w/z = 0,42$ wiesen eine Ausgleichsfeuchte von rd. 80 % bzw. 92 % auf. Durch die Wirkstoffe SRA7 bzw. SRA8 wurden bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ Ausgleichsfeuchten von 90 % bzw. 92 % bestimmt. Bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ betrugen die Ausgleichsfeuchten 95 % bzw. 98 %.

Unter konservierenden Lagerungsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass eine durch Schwindreduzierer hervorgerufene erhöhte innere relative Feuchte im Zementstein zu einer geringeren Selbsttrocknung führt. Wie die Untersuchungen mit den Wirkstoffen SRA7 und SRA8 mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$ und $w/z = 0,42$ zeigten, kann dies zu einer Reduzierung des autogenen Schwindens beitragen.

5.7 Druckfestigkeit von Zementstein

Die Druckfestigkeit von konserviert gelagerten Zementsteinprismen mit Portlandzement Z1 im Alter von zwei Tagen wurde durch den Schwindreduzierer SRA1 um rd. 35 % und durch die Schwindreduzierer SRA2 und SRA3 sowie den Wirkstoff SRA7

gebildet in der gehärteten Zementpaste durch die Verwendung von Schwindreduzern oder aktiven Substanzen gegenüber den Referenzproben ohne Schwindreduzierer. Zur gleichen Zeit wurde die Kapillarporosität (Porenradien 0,01 µm bis 10 µm) verringert. Die Gesamtporosität der gehärteten Zementpaste wurde durch die Schwindreduzierer oder aktiven Substanzen nicht signifikant beeinträchtigt. Als Beispiel für die Veränderung der Porosität während der Lagerung im Klima 20/65 über einen Zeitraum von 182 Tagen ist Fig. 12 für gehärtete

Zementpaste mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$. Der obere Teil des Diagramms zeigt den Anteil der Gelporen und der untere Teil den Anteil der Kapillarporen in gehärteten Zementpasten mit Portlandzement Z1 und den Schwindreduzern SRA1 und SRA3 sowie mit den aktiven Substanzen SRA7 und SRA8. In allen Fällen wies die Referenzprobe den geringsten Anteil an Gelporen und den höchsten Anteil an Kapillarporen auf. Als Ergebnis der Hydratation stieg der Anteil der Gelporen in fast allen Proben innerhalb der ersten sieben Tage bis zu 14 Tagen an, und der Anteil der Kapillarporen sank. Im Gegensatz zur Versiegelung führte das weitere Trocknen zu einem Sinken des Gelporenanteils und einem Anstieg des Kapillarporenanteils. Gehärtete Zementpasten mit Portlandzement Z1 und der aktiven Substanz SRA7 wiesen den höchsten Gelporenanteil und die niedrigste Kapillarporosität über den gesamten Zeitraum auf. Bei diesen Proben wurde der autogene Schwinden nach 91 Tagen um etwa 59 % reduziert, während der Schwinden nach einem Jahr im Klima 20/65 nur um etwa 10 % (siehe Abschnitte 5.4.1 und 5.4.2) sank.

Der Anstieg des Gelporenanteils führte zu einer signifikant reduzierten Kapillarporenwasserabsorption der gehärteten Zementpasten mit Schwindreduzern. Die Kapillarporenwasserabsorption während der Versiegelung wurde nach sieben Tagen um 30 % (SRA2) bis 60 % (SRA7) gegenüber einer Referenzprobe ohne Schwindreduzierer gesenkt. Nach 91 Tagen wurde die Kapillarporenwasserabsorption um etwa 35 % (SRA8) bis 50 % (SRA3 und SRA7) gesenkt. Die niedrigste Wasserabsorption wurde in Proben mit Schwindreduzierer SRA3 und der aktiven Substanz SRA7 festgestellt. Dies korreliert mit den sehr niedrigen Kapillarporositäten und den hohen Gelporositäten, die für die Proben mit SRA3 und SRA7 gemessen wurden.

Während der Lagerung im Klima 20/65 wurde die Kapillarporenwasserabsorption nach sieben Tagen um 40 % (SRA2) bis etwa 70 % (SRA7) gegenüber der Referenzprobe gesenkt. Nach 91 Tagen wurde die Kapillarporenwasserabsorption im Klima 20/65 um etwa 60 % mit SRA1 und SRA7, um etwa 40 % mit SRA2 und SRA8 und um etwa 30 % mit SRA3 gesenkt. Die Proben mit SRA7 zeigten auch die niedrigste Kapillarporenwasserabsorption im Klima 20/65.

5.6 Internal relative humidity of hardened cement paste

Gehärtete Zementpasten mit Portlandzementpaste Z1 mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$ und $w/z = 0,42$ wiesen Gleichgewichtsfeuchten von etwa 80 % bzw. 92 % auf. Durch die Wirkstoffe SRA7 bzw. SRA8 wurden bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ Gleichgewichtsfeuchten von 90 % bzw. 92 % bestimmt. Bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ betrugen die Gleichgewichtsfeuchten 95 % bzw. 98 %.

Unter versiegelten Lagerungsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass eine durch Schwindreduzierer verursachte erhöhte innere relative Feuchtigkeit im Zementstein zu einer geringeren Selbsttrocknung führt. Wie die Untersuchungen mit den Wirkstoffen SRA7 und SRA8 mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25$ und $w/z = 0,42$ zeigten, kann dies zu einer Reduzierung des autogenen Schwindens beitragen.

5.7 Compressive strength of hardened cement paste

Die Druckfestigkeiten von gehärteten Zementsteinprismen, die mit Portlandzement Z1 und unter Versiegelung gelagert wurden, wurden nach zwei Tagen um etwa 35 % durch den Schwindreduzierer SRA1 und um etwa 10 % durch die Schwindreduzierer SRA2 und SRA3 sowie die aktive Substanz SRA7 gesenkt. Nach 28 Tagen waren die Druckfestigkeiten der Prismen, unabhängig von der Verwendung eines Schwindreduziers oder einer aktiven Substanz, etwa 20 % unterhalb der Druckfestigkeit der Referenzprobe ohne Schwindreduzierer. In Prismen aus Portlandzementen Z1a und Z2 sowie mit Blast-

um rd. 10 % vermindert. Im Alter von 28 Tagen lagen die Druckfestigkeiten der Prismen unabhängig vom eingesetzten Schwindreduzierer bzw. Wirkstoff rd. 20 % unter der Druckfestigkeit der Referenzprobe ohne Schwindreduzierer. Schwindreduzierer SRA3 führte bei Prismen mit den Portlandzementen Z1a und Z2 sowie mit dem Hochofenzement Z3 im Alter von 28 Tagen zu einer Verminderung der Druckfestigkeit um rd. 5 % und bei Prismen mit Zement Z4 zu einer Reduzierung von rd. 20 %.

Bei Lagerung im Klima 20/65 wurde die Druckfestigkeit von Zementstein mit Portlandzement Z1 im Alter von zwei Tagen durch den Schwindreduzierer SRA1 und durch den Wirkstoff SRA8 um rd. 30 % und durch SRA2 und SRA7 um rd. 20 % herabgesetzt. Schwindreduzierer SRA3 beeinträchtigte die Druckfestigkeit nicht. Im Alter von 28 Tagen wiesen Zementsteinprismen mit SRA2 und SRA3 nahezu identische Druckfestigkeiten wie die Referenzprobe auf. SRA1, SRA7 und SRA8 verminderten die Druckfestigkeit um bis zu rd. 20 %. Bei Zementsteinen mit den Zementen Z1a, Z2, Z3 und Z4 führte die Verwendung von SRA3 im Alter von zwei Tagen zu rd. 10 % geringeren Druckfestigkeiten. Bis auf die Prismen mit Portlandkalksteinzement Z4 entsprachen die Druckfestigkeiten im Alter von 28 Tagen der jeweiligen Referenzprobe. Schwindreduzierer SRA3 führte bei Prismen mit Portlandkalksteinzement Z4 unabhängig vom Alter zu einer Verringerung der Druckfestigkeit um rd. 10 %. Warum Zementsteine mit schwindreduzierenden Zusatzmitteln bzw. Wirkstoffen trotz verminderter Kapillarporosität meist eine geringere Druckfestigkeit als die jeweiligen Referenzproben ohne Schwindreduzierer aufwiesen, wird derzeit im FIZ untersucht.

6 Zusammenfassung

Um den Erkenntnisstand zur Wirkungsweise von schwindreduzierenden Zusatzmitteln zu erweitern, wurde der Einfluss von fünf auf dem Markt erhältlichen Schwindreduzierern (SRA1 bis SRA5) sowie von drei darin enthaltenen Wirkstoffen (SRA6: Ethylenglykol, SRA7: Propylenglykol und SRA8: Propylenglykolether) auf das autogene und das Trocknungsschwinden von Zementstein bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten untersucht. Dazu wurden Zementsteinproben aus insgesamt vier verschiedenen Zementen (zwei Portlandzemente, ein Hochofenzement, ein Portlandkalksteinzement) mit Wasserzementwerten $w/z = 0,25, 0,42$ und $0,50$ hergestellt und bis zu zwei Jahre gelagert. Die Auswirkungen der Schwindreduzierer auf die Zusammensetzung und die Oberflächenspannung der Porenlösung, auf die Hydratation, die Porosität, die relative Feuchte und auf die Druckfestigkeit von Zementstein wurden untersucht. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Autogenes Schwinden

Die Schwindreduzierer (SRA1 bis SRA5) verringerten das autogene Schwinden von Zementstein im Vergleich zu Mischungen ohne Schwindreduzierer im Alter von 91 Tagen um rd. 11 % bis rd. 60 %. Teilweise variierte die Wirkungsweise der Schwindreduzierer in Abhängigkeit vom Wasserzementwert, der Zementart und der Zementzusammensetzung. Schwindreduzierer SRA3 verminderte das autogene Schwinden von Zementstein im Alter von 91 Tagen weitgehend unabhängig vom Wasserzementwert sowie unabhängig von der Zementart und -zusammensetzung um rd. 36 % bis rd. 56 %. Die im Schwindreduzierer SRA3 enthaltenen Wirkstoffe SRA7 und SRA8 wirkten je nach Zementart und Wasserzementwert sehr unterschiedlich. Während der Wirkstoff SRA7 das Schwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 und einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ im Alter von 91 Tagen um rd. 60 % verringerte, wurde bei Zementstein mit Hochofenzement Z3 eine um rd. 23 % größere autogene Schwinddehnung als bei der entsprechenden Referenzprobe festgestellt. Im gleichen Betrachtungszeitraum verminderte der Wirkstoff SRA8 das autogene Schwinden von Zementstein mit Portlandzement Z1 bzw. Hochofenzement Z3 und einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ um rd. 20 % bzw. rd. 66 %. Bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ wiesen Proben mit SRA8 teilweise eine geringfügig größere Schwinddehnung auf als Referenzproben ohne Schwindreduzierer.

furnace cement Z3 the shrinkage reducer SRA3 led to a reduction in compressive strength by about 5 % at 28 days and in prisms made with cement Z4 to a reduction of about 20 %.

With storage in a 20/65 climate the compressive strength at two days of hardened cement paste made with Portland cement Z1 was reduced by about 30 % by shrinkage reducer SRA1 and active substance SRA8 and by about 20 % by SRA2 and SRA7. Shrinkage reducer SRA3 did not have any adverse effect on the compressive strength. At 28 days the hardened cement paste prisms made with SRA2 and SRA3 had virtually the same compressive strengths as the reference sample. SRA1, SRA7 and SRA8 reduced the compressive strength by up to about 20 %. With hardened cement pastes made with cements Z1a, Z2, Z3 and Z4 the use of SRA3 led to compressive strengths that were 10 % lower at two days. Apart from the prisms made with Portland-limestone cement Z4 the compressive strengths at 28 days corresponded to those of the respective reference samples. Shrinkage reducer SRA3 led to a reduction in compressive strength by about 10 % in prisms made with Portland-limestone cement Z4 regardless of age. Investigations are currently in hand at the FIZ to examine why most of the hardened cement pastes containing shrinkage-reducing admixtures or active substances have lower compressive strengths than the respective reference samples made without shrinkage reducers in spite of having reduced capillary porosities.

6 Summary

The influence of five commercially available shrinkage-reducing admixtures (SRA1 to SRA5) and of three of the active substances contained in them (SRA6: ethylene glycol, SRA7: propylene glycol, SRA8: propylene glycol ether) on the autogenous shrinkage and drying shrinkage of hardened cement paste was investigated at different relative humidities in order to extend the understanding of the working mechanisms of shrinkage reducers. Samples of hardened cement paste were prepared from four different cements (two Portland cements, a blastfurnace cement and a Portland-limestone cement) with water/cement ratios of 0.25, 0.42 and 0.50, and were then stored for up to two years. The effects of the shrinkage reducers on the composition and surface tension of the pore solution, on the hydration, the porosity, the relative moisture content and the compressive strength of the hardened cement paste were examined. The results are summarized below.

Autogenous shrinkage

The shrinkage reducers (SRA1 to SRA5) reduced the autogenous shrinkage of hardened cement paste at 91 days by about 11 % to about 60 % when compared with mixes without shrinkage reducers. In some cases the mode of operation of the shrinkage reducer varied depending on the water/cement ratio, the type of cement and the cement composition. Shrinkage reducer SRA3 reduced the autogenous shrinkage of hardened cement paste at 91 days by about 36 % to about 56 %, largely independently of the water/cement ratio and of the type and composition of the cement. The active substances SRA7 and SRA8 contained in shrinkage reducer SRA3 acted very differently depending on the type of cement and the water/cement ratio. Active substance SRA7 reduced the shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 and a water/cement ratio of 0.42 by about 60 % at 91 days, but with hardened cement paste made with blastfurnace cement Z3 the autogenous shrinkage was found to be about 23 % greater than that of the corresponding reference sample. During the same observation period the active substance SRA8 reduced the autogenous shrinkage of hardened cement paste made with Portland cement Z1 and with blastfurnace cement Z3 and a water/cement ratio of 0.42 by about 20 % and 66 % respectively. In some cases the samples made with SRA8 with a water/cement ratio of 0.50 showed a slightly larger shrinkage than the reference samples without shrinkage reducers.

Drying shrinkage

Depending on the composition of the active substances the shrinkage reducers (SRA1 to SRA5) reduced the drying shrinkage

Trocknungsschwinden

Die Schwindreduzierer (SRA1 bis SRA5) verringerten je nach Wirkstoffzusammensetzung das Trocknungsschwinden von Zementstein im Alter von zwei Tagen bzw. von einem Jahr bei einer Lagerung im Klima 20 °C und 65 % relative Luftfeuchte (Klima 20/65) um rd. 30 % bis rd. 63 % bzw. um rd. 16 % bis rd. 42 %. Der auf dem Markt erhältliche Schwindreduzierer SRA3 und der Wirkstoff SRA8 reduzierten das Trocknungsschwinden aller Zementsteine im Alter von einem Jahr unabhängig vom Wasserzementwert sowie unabhängig von der Zementart und -zusammensetzung relativ gleichmäßig um rd. 35 % bis rd. 42 %. Der Wirkstoff SRA7 verminderte das Trocknungsschwinden nur geringfügig und führte bei Zementsteinen mit den Portlandzementen Z1 und Z2 sowie dem Hochofenzement Z3, insbesondere bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$, zu größeren Schwinddehnungen im Vergleich zu den Referenzproben ohne Schwindreduzierer.

Die größte Reduzierung des Schwindens bzw. die stärkste Wirkung der Schwindreduzierer trat stets im Alter von wenigen Tagen auf. Die schwindreduzierende Wirkung, bezogen auf das autogene und das Trocknungsschwinden, nahm je nach Zusatzmittel bzw. Wirkstoff mit zunehmendem Alter des Zementsteins in Abhängigkeit vom Wasserzementwert ab. So reduzierte der Wirkstoff SRA7 das Trocknungsschwinden von Zementstein mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,25$ im Alter von zwei Tagen im Klima 20/65 um rd. 40 %. Nach fast zwei Jahren wies die gleiche Probe eine rd. 20 % größere Schwinddehnung auf als die Referenzprobe. Bei Zementstein mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,42$ sank die schwindreduzierende Wirkung im gleichen Zeitraum von rd. 40 % auf rd. 10 % ab.

Die Wirkung der Schwindreduzierer war in gewissem Umfang von der relativen Luftfeuchte abhängig. Der handelsübliche Schwindreduzierer SRA3 und der Wirkstoff SRA8 zeigten mit abnehmender relativer Luftfeuchte im Bereich von rd. 66 % bis rd. 44 % relativer Luftfeuchte die größte Wirkung und reduzierten das Trocknungsschwinden von Zementstein um rd. 45 %. Der Wirkstoff SRA7 zeigte im gleichen Feuchtebereich nur eine geringe schwindreduzierende Wirkung von rd. 10 %. Bei relativen Luftfeuchten unter 44 % führten die Schwindreduzierer und Wirkstoffe zu keiner weiteren Schwindreduzierung.

Porenlösung

Die untersuchten handelsüblichen Schwindreduzierer setzten die Oberflächenspannung der Porenlösung dauerhaft herab, teilweise um bis zu 60 %. Ab einem Alter von sieben Tagen veränderte sich die Oberflächenspannung der Porenlösung nicht mehr wesentlich. Die Wirkung einiger Schwindreduzierer nahm jedoch mit zunehmendem Alter erheblich ab. Aufgrund der Einbindung von Wasser infolge der fortschreitenden Hydratation stieg die Konzentration der Schwindreduzierer in der Porenlösung innerhalb von sieben Tagen von 3,5 M.-% bis 4,5 M.-% auf rd. 14 M.-% bezogen auf die Porenlösung an. Der Anstieg zeigt, dass die Moleküle der Schwindreduzierer nur unwesentlich an den Hydratationsprodukten des Zements adsorbiert bzw. in diese eingebunden werden. Die teilweise hohen Gehalte an Schwindreduzierer in der Porenlösung führten zu einer Verringerung der absoluten Gehalte an gelösten Alkalien (Verdünnung). Zusätzlich vermindern Schwindreduzierer die Löslichkeit von Salzen, sodass der Alkaligehalt der Porenlösung dadurch weiter verringert wurde.

Hydratation, Porosität, Feuchte

Die Hydratation von Zement wurde bei praxisüblichen Dosierungen der Schwindreduzierer nur in geringem Maße verzögert. Die Verwendung der Schwindreduzierer führte bei jeweils gleich bleibender Gesamtporosität stets zu einer größeren Gelporosität (Porenradien $< 0,01 \mu\text{m}$) und geringeren Kapillarporosität (Porenradien $0,01 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$) der Zementsteine. Dadurch wurde die kapillare Wasseraufnahme der Zementsteine deutlich vermindert. Zementsteine mit Schwindreduzierern wiesen eine um bis zu rd. 12 % höhere innere relative Feuchte auf als die jeweiligen Referenzproben ohne Schwindreduzierer. Bei Lagerung im Klima 20/65 gaben Zementsteine mit Schwindreduzierern bis zu rd.

of hardened cement paste at two days and at one year by about 30 % to about 63 % and by about 16 % to about 42 % respectively during storage in a 20/65 climate (20 °C and 65 % relative humidity). The commercially available shrinkage reducer SRA3 and the active substance SRA8 reduced the drying shrinkage of all the hardened cement pastes relatively uniformly by about 35 % to about 42 % at one year, regardless of the water/cement ratio and of the type and composition of the cement. The active substance SRA7 reduced the drying shrinkage only slightly and with hardened cement pastes made with Portland cements Z1 and Z2 and the blastfurnace cement Z3 led to larger shrinkages than the reference samples made without shrinkage reducers, especially at a water/cement ratio of 0.25.

The greatest reduction in shrinkage and the greatest effect of the shrinkage reducers always occurred at the age of a few days. The shrinkage-reducing effect, relative to the autogenous shrinkage and drying shrinkage, decreased with increasing age of the hardened cement paste as a function of the water/cement ratio and to an extent that depended on the admixture or the active substance. The active substance SRA7, for example, reduced the drying shrinkage of the hardened cement paste made with a water/cement ratio of 0.25 by about 40 % after two days in the 20/65 climate. After almost two years the same sample exhibited a drying shrinkage that was about 20 % larger than that of the reference sample. With hardened cement paste with a water/cement ratio of 0.42 the shrinkage-reducing effect in the same period dropped from about 40 % to about 10 %.

The effect of the shrinkage reducer was to a certain extent dependent on the relative humidity. With decreasing relative humidity in the range from about 66 % down to 44 % relative humidity the normal commercial shrinkage reducer SRA3 and the active substance SRA8 exhibited the greatest effect and reduced the drying shrinkage of the hardened cement paste by about 45 %. In the same humidity range the active substance SRA7 exhibited only a slight shrinkage-reducing effect of about 10 %. The shrinkage reducers and active substances produced no further shrinkage reduction at relative humidities below 44 %.

Pore solution

The normal commercial shrinkage reducers investigated lowered the surface tension of the pore solution permanently, in some cases by as much as 60 %. From an age of seven days there was no further substantial change in the surface tension of the pore solution. However, the effect of some shrinkage reducers fell considerably with increasing age. Because of the fixation of water caused by advancing hydration the concentration of the shrinkage reducer in the pore solution increased within seven days from 3.5 mass % to 4.5 mass % up to about 14 mass % relative to the pore solution. The increase shows that the molecules of the shrinkage reducers are adsorbed on the cement hydration products, or incorporated in them, to only an insignificant extent. The sometimes high levels of shrinkage reducer in the pore solution led to a reduction in the absolute levels of the dissolved alkalis (dilution). Shrinkage reducers also reduce the solubility of salts, with the result that the alkali content of the pore solution was reduced still further.

Hydration, porosity, moisture

At the dosages of the shrinkage reducers normally used in practice the hydration of the cement was retarded to only a slight extent. At constant total porosity the use of the shrinkage reducers always led to a greater gel porosity (pore radius $< 0.01 \mu\text{m}$) and lower capillary porosity (pore radius $0.01 \mu\text{m}$ to $10 \mu\text{m}$) of the hardened cement pastes. This reduced the capillary water absorption of the hardened cement pastes to a significant extent. Hardened cement pastes made with shrinkage reducers have an internal relative humidity that is up to about 12 % higher than that of the respective reference samples without shrinkage reducers.

During storage in a 20/65 climate hardened cement pastes made with shrinkage reducers released up to about 25 % more water to the surroundings than the reference samples without shrinkage reducers.

25 % mehr Wasser an die Umgebung ab als Referenzproben ohne Schwindreduzierer.

Druckfestigkeit

Trotz verminderter Kapillarporosität lag die Zementsteindruckfestigkeit im Alter von 28 bzw. 91 Tagen bei Verwendung einiger schwindreduzierender Zusatzmittel rd. 20 % bzw. 10 % unter der von Referenzproben ohne Schwindreduzierer. Als mögliche Ursachen werden tribologische Effekte durch die Schwindreduzierer in der Porenlösung sowie die erhöhte innere relative Feuchte diskutiert und derzeit im FIZ untersucht.

Schlussfolgerungen

Entgegen der bisherigen Annahmen ist die Verminderung der Oberflächenspannung der Porenlösung durch die Schwindreduzierer nicht die alleinige Ursache für deren schwindreduzierende Wirkung. Vermutlich führt die verminderte Oberflächenspannung der Porenlösung in Kombination mit der Ausbildung eines feineren Porensystems zu höheren relativen Feuchtegehalten im Zementstein. Hierbei wird vermutlich der durch die Selbsttrocknung hervorgerufene Spaltdruck im Zementsteingefüge abgemindert. Dadurch wird das autogene Schwinden vermindert, insbesondere von Zementstein mit sehr geringen Wasserzementwerten. Auf der anderen Seite kann die durch Schwindreduzierer erhöhte Gelporosität unter Trocknungsbedingungen die Wirkung des Schwindreduzierers aufheben und teilweise zu größerem Trocknungsschwinden führen. Schwindreduzierer, die die Gelporosität nur geringfügig erhöhten, verminderten das Trocknungsschwinden von Zementstein deutlich.

Ob und wie die Schwindreduzierer unter Trocknungsbedingungen den Spaltdruck und somit das Trocknungsschwinden beeinflussen, wird derzeit im FIZ untersucht. Dabei wird auch dem Einfluss der Oberflächenspannung und der Zusammensetzung der Porenlösung auf die Porosität des Zementsteingefüges nachgegangen.

Das Forschungsvorhaben wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) gefördert.

Compressive strength

In spite of the reduced capillary porosity, with some shrinkage reducing admixtures the compressive strengths of the hardened cement paste at 28 and 91 days were about 20 % and 10 % respectively below those of the reference samples without shrinkage reducers. Tribological effects caused by the shrinkage reducers in the pore solution and the increased relative internal moisture content are being discussed as possible reasons, and are currently being examined at the FIZ (Research Institute of the Cement Industry).

Conclusions

Contrary to former assumptions the reduction in surface tension of the pore solution by shrinkage reducers is not the sole cause of their shrinkage-reducing effect. The reduced surface tension of the pore solution combined with the formation of a finer pore system probably leads to higher relative humidities in the hardened cement paste. This presumably reduces the disjoining pressure in the microstructure of the hardened cement paste caused by self-desiccation, which reduces the autogenous shrinkage, especially in hardened cement pastes with very low water/cement ratios. On the other hand the gel porosity, which is increased by shrinkage reducers, can neutralize the effect of the shrinkage reducer under drying conditions and in some cases lead to greater drying shrinkages. The drying shrinkage of hardened cement paste is significantly reduced by those shrinkage reducers that cause only a slight increase in the gel porosity.

Whether and how the shrinkage reducers influence the disjoining pressure, and therefore the drying shrinkage, under drying conditions is currently being investigated at the FIZ. The influence of the surface tension and the composition of the pore solution on the porosity of the microstructure of the hardened cement paste is also being examined.

This research project (AiF Project No. 14011 N) was supported by the AiF ("Otto von Guericke" Federation of Industrial Research Associations) from funds provided by the Federal Minister for Commerce and Technology.

Literatur / Literature

- [1] Grube, H.: Definition der verschiedenen Schwindarten, Ursachen, Größe der Verformungen und baupraktische Bedeutung, *beton* 53 (2003) H. 12, S. 598–603
- [2] Wittmann, F. H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1977) H. 290, S. 43–101
- [3] Grube, H.: Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile. Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 52, Beton-Verlag, Düsseldorf 1991
- [4] Norm DIN 4227-1 1988-07. Spannbeton: Teil 1: Bauteile aus Normalbeton mit beschränkter oder voller Vorspannung
- [5] Thielen, G.; Alonso, M. T.: Festigkeitsentwicklung und Schwinden von hochfestem Beton. Massivbau 2002, Forschung, Entwicklung und Anwendung, Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf 2002, S. 159–183
- [6] Baroghel-Bouny, V.; Mainguy, M.; Lassabatere, T.; Coussy, O.: Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) No. 8, pp. 1225–1238
- [7] Jensen, O. M.: Thermodynamic limitation of self-desiccation. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) No. 1, pp. 157–164
- [8] Powers, T. C.; Brownard, T. L.: Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. *Journal of the American Concrete Institute* 18 (1946) No. 4, pp. 469–504
- [9] Barcelo, L.; Boivin, S.; Acker, P.; Toupin, J.; Clavoud, B.: Early age shrinkage of concrete: back to physical mechanisms. *Concrete Science and Engineering* (2001) No. 10, pp. 85–91
- [10] Hua, C.; Acker, P.; Ehrlicher, A.: Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) No. 7, pp. 1457–1468
- [11] Persson, B.: On the under-pressure in the pore water of sealed high performance concrete, HPC. *Concrete Science and Engineering* (2000) No. 8, pp. 213–221
- [12] Tazawa, E.; Miyazawa, S.: Influence of constituents and composition on autogenous shrinkage of cementitious materials. *Magazine of Concrete Research* 49 (1997) No. 178, pp. 15–22
- [13] Alonso, M. T.: Hochfester Beton – Teil 1 und 2. *beton* 52 (2002) H. 11, S. 563–567 und H. 12, S. 621–624
- [14] Baroghel-Bouny, V.; Kheirbek, A.: Effect of mix-parameters on autogenous deformation of cement pastes – Microstructural interpretation. *Proceedings of the international RILEM Workshop, Paris 2000*, pp. 115–141
- [15] Persson, B.: Eight-year exploration of shrinkage in high-performance concrete. *Cement and Concrete Research* 32 (2002) No. 8, pp. 1229–1237
- [16] Aitzin, P. C.: Nachbehandlung von Hochleistungsbeton zur Minimierung der frühen Rissbildung. *Beton- und Stahlbetonbau* 97 (2002) H. 6, S. 292–296.
- [17] Berke, N.; Dallaire, M.; Simpson, B.: Performance of shrinkage reducing admixture. *Proceedings of the 12th European ready mixed concrete congress, Lisbon 1998*, pp. 904–913
- [18] Shah, S. P.; Karaguler, M. E.; Sarigaphuti, M.: Effects of shrinkage-reducing admixtures on restrained shrinkage cracking of concrete. *ACI Materials Journal* 89 (1992) No. 5+6, pp. 289–295
- [19] Sato, T.; Goto, T.; Sakai, K.: Mechanism for reducing drying shrinkage of hardened cement by organic additives. *Review of the general meeting, technical session* (1983), pp. 52–55
- [20] Bentz, D. P.; Geiker, M. R.; Hansen, K. K.: Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) No. 7, pp. 1075–1085
- [21] Nmai, C.; Tomita, R.; Hondo, F.; Buffenbarger, J.: Shrinkage-reducing admixtures. *Concrete International* 20 (1998) No. 4, pp. 31–37
- [22] Shoya, M.; Sugita, S.; Sugawara, T.: Improvement of drying shrinkage and shrinkage cracking of concrete by special surfactants. *Admixtures for concrete. Improvements of properties. Proceedings of the international RILEM-Symposium, Barcelona 1990*, pp. 484–495
- [23] Weiss, W.; Borichevsky, B.; Shah, S.: The influence of a shrinkage reducing admixture on the early-age shrinkage behaviour of high performance concrete. *5th International Symposium on Utilization of High Strength Concrete/High Performance Concrete, Sædefjord 1999*, pp. 1339–1350
- [24] Weiss, W.; Schießl, A.; Yang, W.; Shah, S.: Shrinkage cracking potential, permeability and strength of HPC: Influence of w/c, silica fume, latex and shrinkage reducing admixtures. *International Symposium of High Performance and Reactive Powder Concretes, Sherbrooke 1998*, pp. 349–365
- [25] Weiss, W.: Prediction of early-age shrinkage cracking in concrete elements. *Dissertation, Northwestern Univ., Evanston 1999*
- [26] Balogh, A.: New Admixture combats concrete shrinkage: At last, a liquid admixture that's designed to reduce materials shrinkage due to drying. *Concrete Construction* (1996) No. 7, pp. 546–551
- [27] Bentur, A.; Berke, N. S.; Dallaire, M. P.; Durning, T. A.: Crack mitigation effects of shrinkage reducing admixtures. *Nawy, E. G. (Ed.): Design and construction practices to mitigate cracking: National Symposium of the American Concrete Institute (ACI International SP 204), San Diego 2001*, pp. 155–170
- [28] Cope, B. L.; Ramey, G. E.: Reducing Drying Shrinkage of Bridge-Deck Concrete. *Concrete International* 23 (2001) No. 8, pp. 76–82
- [29] Folliard, K. J.; Berke, N. S.: Properties of high-performance concrete containing shrinkage-reducing admixture. *Cement and Concrete Research* 27 (1997) No. 9, pp. 1357–1364
- [30] Fujiwara, H.; Tomita, R.; Shimoyama, Y.: A study of frost resistance of concrete using an organic shrinkage-reducing agent. *3rd International Conference on Durability of Concrete, Nice 1994, American Concrete Institute, ACI Publication 145, Detroit 1994*, pp. 643–655
- [31] Mora, J.; Martin, M. A.; Gettu, R.; Aguado, A.: Studio della fessurazione per ritiro plastico nel calcestruzzo e influenza delle fibre e di additivi per la riduzione del ritiro *Industria Italiana del cemento* 75 (2001) No. 11, pp. 828–837
- [32] Folliard, K. J.; Berke, N. S.: Properties of high-performance concrete containing shrinkage reducing admixture. *Cement and Concrete Research* 27 (1997) No. 9, pp. 1357–1364
- [33] Buffenbarger, J. K.; Nmai, C. K.; Miltenberger, M. A.: Improving Watertightness of Reinforced Concrete Structures With Shrinkage-Reducing Admixtures. *Design and construction practices to mitigate cracking: National Symposium of the American Concrete Institute (ACI International SP 204), San Diego 2001*, pp. 217–236
- [34] Ai, H.; Young, F. J.: Mechanism of shrinkage reduction using a chemical admixture. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Volume 3, Göteborg 1997*, 3iii018, 8 S.
- [35] Gettu, R.; Roncero, J.; Martin, M. A.: Evaluation of the long-term behavior of concretes incorporating a shrinkage reducing admixture. *Report C3885/1, Barcelona 2002*
- [36] Berke, N. S.; Dallaire, M. P.; Hicks, M. C.; Kerkar, A.: New developments in shrinkage-reducing admixtures. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. *Proceedings 5th CANMET/ACI International conference (ACI International SP 173), Rome 1997*, pp. 971–997
- [37] Bigley, C.: Controlling shrinkage in concretes mixes. *Concrete* (1999) April, pp. 38–39
- [38] Wittmann, F. H.; Trausch, L.: Hygromechanisches Verhalten von zementgebundenen Werkstoffen: Forschungsbericht des Instituts für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion. *Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1999*
- [39] Brooks, J. J.; Jiang, X.: The influence of chemical admixtures on re-restrained drying shrinkage of concrete. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. *Proceedings 5th CANMET/ACI International conference (ACI International SP 173), Rome 1997*, pp. 249–265
- [40] Bunke, N.: Prüfung von Beton. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 422, Beuth Verlag, Berlin 1991*