

Eberhard Eickschen, Düsseldorf

Wirkungsmechanismen von Luftporen bildenden Zusatzmitteln

Operating mechanisms of air-entraining admixtures

Übersicht

Fahrbahndeckenbeton wird stark mit Tausalz beaufschlagt und muss daher als Luftporenbeton hergestellt werden. Die Herstellung eines sachgerechten Luftporenbetons setzt eine umfangreiche Erstprüfung voraus, bei der die wesentlichen Einflüsse auf die Luftporenbildung (Ausgangsstoffe, Betonzusammensetzung, Frischbetontemperatur und Mischdauer) berücksichtigt werden müssen. Entsprechende Anforderungen an die Zusammensetzung und Herstellung von Luftporenbeton sind im Regelwerk festgelegt und haben sich in der Vergangenheit bewährt. Dennoch wurde in den vergangenen Jahren bei einigen Betondeckenlosen – insbesondere bei Verwendung von Luftporenbildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis – ein stark erhöhter Luftporengehalt im Festbeton festgestellt. Erste Untersuchungsergebnisse des Forschungsinstituts der Zementindustrie (FIZ) mit Straßenbetonen und handelsüblichen LP-Bildnern zeigten, dass eine wesentliche Erhöhung des Luftgehalts nur auftritt, wenn der LP-Bildner im Frischbeton infolge einer zu kurzen Mischdauer bei der Herstellung überdosiert wurde, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen. Der Frischbeton enthält dann nicht ausreichend aufgeschlossenen und aktivierten LP-Bildner. Bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie in den Frischbeton kann sich in diesem Fall der Luftgehalt erhöhen. Die Wechselwirkungen zwischen Luftporenbildendem Wirkstoff, Mischdauer und Zugabemenge konnten jedoch nicht genau ermittelt werden. Daher wurden die Luftporenbildung und die Schaumbildung an Mörteln und an Zementsuspensionen sowie das Sorptionsverhalten mit Flotationsversuchen und an Zementleimen untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts durch Überdosierung des LP-Bildners infolge verkürzter Mischdauer nur bei LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis zu erwarten ist. Ursache hierfür ist die Molekülstruktur der synthetischen Wirkstoffe, die eine Schaumbildung erleichtert.

1 Einleitung

Zur Erzielung eines ausreichenden Frost-Tausalz-Widerstands müssen dem Beton Luftporenbildner zugegeben werden, die im Frischbeton viele kleine gleichmäßig verteilte Luftporen mit Durchmessern $\leq 300 \mu\text{m}$ erzeugen. Als Grundstoffe für LP-Bildner werden überwiegend Seifen aus natürlichen Harzen (Wurzelharze) und seit einigen Jahren auch zunehmend synthetische Wirkstoffe eingesetzt. Die Wirkstoffe werden einzeln oder auch in Kombination verwendet. Fahrbahndeckenbeton, der im Winter stark mit Tausalz beaufschlagt wird, muss als Luftporenbeton hergestellt werden. Weitere Anwendungsgebiete sind z.B. Brückenkappen und Räumlerlaufbahnen sowie inzwischen auch Betone der Expositionsklasse XF3 (reiner Frostangriff, hohe Wassersättigung).

Bei einzelnen Betondeckenlosen ist in den letzten Jahren insbesondere bei Verwendung von Luftporenbildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis und bei hohen Frischbetontemperaturen ein stark erhöhter Luftporengehalt im Festbeton festgestellt worden. Erste Untersuchungsergebnisse des FIZ mit Straßenbetonen und handelsüblichen LP-Bildnern zeigten, dass eine wesentliche Erhöhung des Luftgehalts nur auftreten kann, wenn der LP-Bildner im Frischbeton infolge einer zu kurzen Mischdauer bei der Herstel-

Abstract

Pavement concrete is heavily exposed to de-icing salt and must therefore be produced as air-entrained concrete. The production of an appropriate air-entrained concrete requires comprehensive initial testing that must take account of the main factors that affect the formation of air voids (starting materials, concrete composition, fresh concrete temperature and mixing time). Corresponding requirements for the composition and production of air-entrained concrete are laid down in the regulatory data and have proved successful in the past. However, a greatly increased air void content in the solid concrete has been found in recent years with some sections of concrete pavement especially when air-entraining agents based on synthetic active constituents have been used. The initial results of investigations by the FIZ (Research Institute of the Cement Industry) with pavement concretes and normal commercial air-entraining agents showed that a substantial increase in the air content occurs only if, as a consequence of too short a mixing time during production, excess air-entraining agent has been added to the fresh concrete in order to achieve the desired air content. The fresh concrete then contains insufficiently digested and activated air-entraining agent. In this case the air content can increase on subsequent input of mixing energy into the fresh concrete. However, it was not possible to make an accurate determination of the interactions between air-entraining active constituent, mixing time and addition level. Investigations were therefore carried out into air void formation in mortars, foam formation in cement suspensions and the sorption behaviour in flotation trials and in cement pastes. The test results show that a subsequent increase in the air content due to addition of excess air-entraining agent as a result of shortened mixing time is to be expected only with air-entraining agents based on synthetic active constituents. This is because of the molecular structure of the synthetic active constituents, which eases air void formation.

1 Introduction

Air-entraining agents that generate many small, evenly distributed, air voids with diameters $\leq 300 \mu\text{m}$ in the fresh concrete have to be added to the concrete to achieve adequate resistance to freeze-thaw with de-icing salt. The basic materials used for air-entraining agents are predominantly soaps made from natural resins (wood resins) and for some years increasing use has also been made of synthetic active constituents. The active constituents are used either individually or in combination. Pavement concrete, which in winter is heavily exposed to de-icing salt, has to be produced as air-entrained concrete. Other areas of application are, for example, bridge walkway sections and circular scraper tracks, and now also concretes in exposure class XF3 (plain freeze-thaw attack, high degree of water saturation).

A greatly increased air void content in the hardened concrete has been found in recent years with some sections of concrete pavement especially when air-entraining agents based on synthetic active constituents have been used. The initial results of investigations by the FIZ with pavement concretes and normal commercial air-entraining agents showed that a substantial increase in the air content can only occur if, as a consequence of too short a mixing time during production, excess air-entraining agent has been

lung überdosiert wurde, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen [1-3]. Der Frischbeton enthält dann nicht ausreichend aufgeschlossenen und aktivierten LP-Bildner. Bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie in den Frischbeton kann sich in diesem Fall der Luftgehalt erhöhen. Eine wirkstoffbezogene Analyse des Einflusses der LP-Bildner auf die Luftporenbildung war nicht möglich, da die Zusammensetzung der LP-Bildner nicht bekannt war und diese oft aus einem Gemisch unterschiedlicher Wirkstoffe bestehen. Daher fehlten bisher systematische Untersuchungen hinsichtlich der Wirkungsmechanismen und der Auswirkungen von Art und Zugabemenge der Luftporen bildenden Wirkstoffe auf die mischdauerabhängige Luftporenbildung. Diese Untersuchungen sollten die prinzipiellen Wirkungsweisen der Luftporen bildenden Wirkstoffe im Zusammenwirken mit Zement klären.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Anwendung von Luftporenbildnern

Das wichtigste Anwendungsfeld von Luftporenbildnern ist die Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Betons gegen Frost- bzw. Frost-Tausalz-Angriff. Die LP-Bildner sollen im Beton einen ausreichenden Gehalt an kleinen, fein verteilten Mikro-Luftporen erzeugen, die als Ausweichraum zum Abbau des beim Gefrieren der Porenflüssigkeit entstehenden Drucks dienen. Zusätzlich wird die Wasseraufnahme des Betons durch die kapillarbrechende Wirkung der Luftporen verringert. Der Gehalt an kleinen Poren wird mit der Bestimmung des Mikro-Luftporengehalts (Gehalt aller Poren bis zu einem Durchmesser von 300 µm) und des Abstandsfaktors am Festbeton beurteilt [4]. Der Abstandsfaktor ist ein aus einem idealisierten Porensystem abgeleiteter Kennwert für den Abstand eines Punktes des Zementsteins von der nächsten Luftpore. Um einen ausreichenden Frost-Tausalz-Widerstand von Beton zu gewährleisten, muss in der Erstprüfung der Gehalt an Mikro-Luftporen mindestens 1,8 Vol.-% betragen. Der Abstandsfaktor darf 0,20 mm nicht überschreiten [5, 6]. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass für den Nachweis eines ausreichenden Gehalts an kleinen Poren bei Verwendung eines geeigneten Luftporenbildners die Bestimmung des Gesamtluftgehalts am Frischbeton im Allgemeinen genügt. Dieser Gesamtluftgehalt muss beispielsweise bei einem Größtkorn der Gesteinskörnung von 16 mm mindestens 4,5 Vol.-% betragen (Einzelwert $\geq 4,0$ Vol.-%).

2.2 Wirkungsweise von Luftporenbildnern

2.2.1 Rohstoffe

Luftporenbildner gehören zu den grenzflächenaktiven Substanzen, den so genannten Tensiden. Durch die Zugabe von LP-Bildnern werden die beim Mischen des Betons entstehenden Luftblasen stabilisiert, sodass sie im erhärteten Beton als kugelige Luftporen verbleiben. LP-Bildner werden an den Grenzflächen zwischen Luft und Zugabewasser adsorbiert und setzen die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft herab. Die gemeinsame Charakteristik aller Tenside ist ihr hydrophob-hydrophiler Molekülaufbau. Der hydrophobe Molekülteil besteht aus einer unpolaren verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffkette, an der eine oder mehrere hydrophile Gruppen gebunden sind. Als Grundstoffe für LP-Bildner haben sich Seifen aus natürlichen Harzen (natürliche LP-Bildner) oder synthetische ionische oder nichtionische Tenside bewährt [7-9]. In den vergangenen Jahren wurden vermehrt synthetische LP-Bildner eingesetzt, wobei als Rohstoffe im Wesentlichen Alkylpolyglycolethersulfate und Alkylsulfate bzw. -sulfonate verwendet werden. LP-Bildner bestehen selten aus reinen Grundstoffen, sondern sind häufig Gemische verschiedener Ausgangsstoffe [8].

2.2.2 Luftporenbildung im Beton

Bei der Reaktion der Zementphasen mit Wasser entsteht u.a. Calciumhydroxid. Positiv geladene Calciumionen lagern sich an Zement- bzw. Gesteinskörnungspartikel an oder liegen in der Porenlösung gelöst vor. Ein Teil der gelösten Luftporenbildner-Moleküle stabilisiert die durch das Mischen eingetragenen Luftblasen. Der polare hydrophile Teil ragt dabei in das Wasser (bzw. den Zementleim) hinein, während der langkettige hydrophobe

added to the fresh concrete in order to achieve the desired air content [1-3]. The fresh concrete then contains insufficiently digested and activated air-entraining agent. In this case the air content can increase on subsequent input of mixing energy into the fresh concrete. It was not possible to analyse the influence of the air-entraining agent on the air void formation as a function of its active constituents because the compositions of the air-entraining agents were not known and often consisted of a mixture of different active constituents. This means that so far there have been no systematic investigations into the operating mechanisms and the effects of the nature and addition level of the air-entraining active constituents on the formation of air voids as function of mixing time. These investigations were intended to clarify the underlying modes of operation of the active air-entraining constituents as they interact with the cement.

2 Current state of knowledge

2.1 Use of air-entraining agents

The most important area of application of air-entraining agents is for raising the resistance of concrete to freeze-thaw attack with or without de-icing salt. The air-entraining agents should generate a sufficient quantity of small, finely divided, micro air voids in the concrete that serve as an expansion space to relieve the pressure produced when the pore liquid freezes. The absorption of water by the concrete is also reduced because the air voids have the effect of interrupting the capillaries. The content of small pores is assessed by determining the micro air void content (content of all voids up to a diameter of 300 µm) and the spacing factor in the hardened concrete [4]. The spacing factor is a parameter, derived from an idealized void system, for the distance of a point in the hardened cement paste from the nearest air void. The content of micro air voids in the initial test must be at least 1.8 vol. % to ensure that the concrete has adequate resistance to freeze-thaw with de-icing salt. The spacing factor must not exceed 0.20 mm [5, 6]. Comprehensive investigations have shown that determination of the total air content in the fresh concrete is generally sufficient for verifying an adequate content of small voids when using a suitable air entraining agent. For an aggregate with a maximum size of 16 mm, for example, this total air content must be at least 4.5 vol.%(individual values ≥ 4.0 vol.%)

2.2 Mode of operation of air-entraining agents

2.2.1 Raw materials

Air-entraining agents belong to the group of surface-active substances, so-called surfactants. The addition of air-entraining agents stabilizes the air bubbles produced during the mixing of the concrete so that they remain as spherical air voids in the hardened concrete. Air-entraining agents are adsorbed at the interfaces between air and mixing water and lower the surface tension between water and air. The common characteristic of all surfactants is their hydrophobic-hydrophilic molecular structure. The hydrophobic part of the molecule consists of a non-polar branched or unbranched hydrocarbon chain to which one or more hydrophilic groups are attached. Soaps made from natural resins (natural air-entraining agents) or synthetic ionic or non-ionic surfactants have proved successful as the basic materials for air-entraining agents [7-9]. Synthetic air-entraining agents have been used to an increasing extent in recent years; the main raw materials are alkylpolyglycolether sulfates and alkyl sulfates or sulfonates. The air-entraining agents rarely consist of pure basic materials and are often mixtures of various constituents [8].

2.2.2 Air void formation in concrete

Calcium hydroxide is one of the substances produced during the reaction of cement with water. Positively charged calcium ions attach themselves to the particles of cement and aggregate or are present dissolved in the pore solution. Some of the dissolved air-entraining agent molecules stabilize the air bubbles introduced by the mixing. The polar, hydrophilic, parts project into the water (or into the cement paste) while the long-chain hydrophobic parts lie in the air bubble (Fig. 1). The usually negatively charged polar

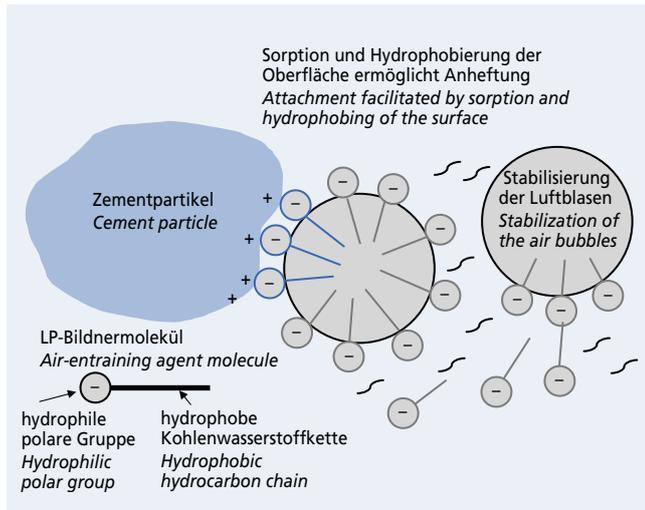


Bild 1: Luftporenbildung mit LP-Bildnern; Stabilisierung von Luftblasen sowie Sorption der LP-Bildnermoleküle und Hydrophobierung der Zementpartikel als Voraussetzung für die Anheftung von Luftblasen

Figure 1: Air void formation with air-entraining agents; stabilization of air bubbles as well as sorption of the air-entraining agent molecules and hydrophobing of the cement particles as a precondition for attachment of air bubbles

Teil in der Luftblase liegt (Bild 1). Andere LP-Bildner-Moleküle lagern sich mit der i.d.R. negativ geladenen polaren Gruppe an positiv geladene Zement- bzw. Gesteinskörnungspartikel an. Dadurch schirmen die Moleküle über die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette die Feststoffpartikel von der Wasseroberfläche ab und die Oberflächen der Feststoffpartikel werden zumindest in Teilbereichen hydrophob. An diesen hydrophoben Bereichen können sich die stabilisierten Luftblasen anlagern und die Voraussetzung für einen Kontakt zwischen Feststoff und Luftblase ist gegeben [10-12]. Die Stabilität des Luftporengefüges wird verbessert, da die beim Mischen erzeugten Luftporen an den Feststoffpartikeln anhaften.

Ein weiterer Teil der LP-Bildnermoleküle fällt in der Porenlösung aus. Bei der Reaktion der negativ geladenen polaren Gruppe der LP-Bildner mit positiv geladenen Calciumionen bilden sich Calciumsalze, die mehr oder weniger stark wasserlöslich sind. Die Löslichkeit der LP-Bildnermoleküle wird u.a. von der Länge der Kohlenwasserstoffkette und der Art der polaren Gruppe beeinflusst [13-15]. Bei einigen LP-Bidnern wird durch die Ausfällung von Calciumsalzen an den Grenzflächen der Luftporen deren Stabilität verbessert.

Während des Mischvorgangs werden laufend neue Luftporen stabilisiert und der Luftgehalt des Betons steigt an. Die Luftporenbildung ist beendet, wenn kein gelöster LP-Bildner mehr in der Porenlösung vorhanden ist. Je nach Art und Zugabemenge des LP-Bidners sind unterschiedlich lange Mischdauern erforderlich, bis der LP-Bildner vollständig aufgeschlossen und aktiviert ist.

Darüber hinaus wird die Wirksamkeit der LP-Bidner und damit die Luftporenbildung von zahlreichen anderen Faktoren wie z.B. der Betonzusammensetzung, der Betonherstellung, der Frischbetontemperatur und der Konsistenz des Betons beeinflusst [5, 16-18]. Um die unterschiedlichen Einflussfaktoren zu berücksichtigen, wird die Zugabemenge des LP-Bidners in der Erstprüfung festgelegt und ggf. während der Bauausführung an die baupraktischen Verhältnisse angepasst.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Bei der Herstellung von Luftporenbeton können Fehlanwendungen auftreten, wenn die Wirkungsmechanismen nicht hinreichend bekannt sind. Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war die Erweiterung des Erkenntnisstands über die prinzipielle Wirkungsweise der Luftporenbildenden Zusatzmittel in zement-

groups of other air-entraining molecules become attached to the positively charged cement or aggregate particles. In this way the molecule's hydrophobic hydrocarbon chain screens the solid particle from the water surface and at least some parts of the surface of the solid particle become hydrophobic. The stabilized air bubbles can become attached to these hydrophobic areas and provide the basic requirement for contact between solids and air bubble [10-12]. The stability of the air void microstructure is improved because the air voids generated during the mixing adhere to the solid particles.

Some of the other air-entraining agent molecules are precipitated in the pore solution. Calcium salts of varying solubility in water are formed during the reaction of the negatively charged polar groups of the air-entraining agent with positively charged calcium ions. The solubility of the air-entraining agent molecule is affected by the length of the hydrocarbon chain and the nature of the polar group [13-15]. With some air-entraining agents the precipitation of calcium salts at the interfaces of the air voids improves their stability.

New air voids are stabilized continuously during the mixing process and the air content of the concrete rises. The air void formation ends when there is no more dissolved air-entraining agent present in the pore solution. Mixing times of different lengths, which depend on the nature and addition level of the air-entraining agent, are needed to ensure that the air-entraining agent is completely digested and activated.

The effectiveness of the air-entraining agent, and therefore the formation of air voids, are also affected by numerous other factors, such as the concrete composition, the concrete production, the fresh concrete temperature and the consistency of the concrete [5, 16-18]. In order to take account of the different influencing factors the addition level of the air-entraining agent is determined during the initial testing and if necessary is adjusted during the construction work to suit the actual construction conditions.

3 Aim and extent of the investigations

Incorrect usage can occur during the production of air-entrained concrete if the operating mechanisms are not sufficiently understood. The aim of the investigations described below was to widen the understanding of the underlying mode of operation of air-entraining admixtures in cement-bonded building materials. The test results were intended to explain the increase in air content of the hardened concrete observed on the construction site when compared with the fresh concrete. The intention was to identify "robust" air-entraining agents or active constituents that permit carefully controlled air-void formation that as far as possible is independent of material and production factors and reduces the risk of incorrect usage.

Air-entraining agents are often a mixture of various starting materials, so normal commercial air-entraining agents and pure active constituents were selected for the investigations on cement pastes and mortars. The extent to which the nature and addition level of the admixture and the mixing time affect the air-void formation was first determined on a mortar. The foam-forming ability in water and in cement suspensions and the sorption behaviour were also investigated with flotation tests and on cement pastes.

4 Experimental procedure

4.1 Description of the starting materials

4.1.1 Air-entraining agents and active constituents

The available data for the composition of normal commercial air-entraining agents was compiled with the aid of the producers' information and literature searches. 14 normal commercial air-entraining agents from different producers were then selected for the investigations for characterizing the air-entraining agents. The products from these producers cover a representative section of the market of German air-entraining agent production and therefore of practical construction application. All the air-entraining agents complied with the requirements of DIN EN 934.

Air-entraining agents may consist of a mixture of different active constituents, so it is not possible to analyse air void formation

gebundenen Baustoffen. Mit den Versuchsergebnissen sollte die auf den Baustellen beobachtete Erhöhung des Luftgehalts des Festbetons im Vergleich zum Frischbeton erklärt werden. Dabei sollten „robuste“ LP-Bildner bzw. Wirkstoffe identifiziert werden, die eine gezielte LP-Bildung möglichst unabhängig von stoff- und herstellbedingten Einflüssen erlauben und das Risiko von Fehl- anwendungen verringern.

Da LP-Bildner oft aus einem Gemisch verschiedener Ausgangs- stoffe bestehen, wurden für die Untersuchungen an Zementleimen und Mörteln handelsübliche LP-Bildner und reine Wirkstoffe aus- gewählt. Zunächst wurde an einem Mörtel ermittelt, inwieweit die Art und die Zugabemenge des Zusatzmittels und die Mischdauer einen Einfluss auf die Luftporenbildung haben. Zusätzlich wurden das Schaumbildungsvermögen in Wasser und in Zementsuspensio- nen sowie das Sorptionsverhalten mit Flotationsversuchen und an Zementleimen untersucht.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Beschreibung der Ausgangsstoffe

4.1.1 Luftporenbildner und Wirkstoffe

Die verfügbaren Daten über die Zusammensetzung handelsüb- licher Luftporenbildner wurden anhand von Herstellerangaben sowie Literaturrecherchen zusammengestellt. Danach wurden zur Charakterisierung der LP-Bildner 14 handelsübliche Luftporen- bildner verschiedener Hersteller für die Untersuchungen aus- gewählt. Die Produkte dieser Hersteller umfassen einen repräsen- tativen Marktanteil der deutschen LP-Bildnerproduktion und somit der baupraktischen Anwendung. Alle LP-Bildner entsprachen den Anforderungen der DIN EN 934.

LP-Bildner können aus einem Gemisch verschiedener Wirk- stoffe bestehen, sodass eine wirkstoffbezogene Analyse der Luft- porenbildung allein auf der Basis handelsüblicher LP-Bildner nicht möglich ist. In die Untersuchung der Wirkungsmechanismen wurden daher ebenfalls sechs reine Wirkstoffe einbezogen, die als Rohstoffe für die Herstellung von Luftporenbildnern verwendet

due to a particular active constituent just on the basis of normal commercial air-entraining agents. Six pure active constituents that are used as raw materials for producing air-entraining agents were therefore also incorporated in the investigation of the operating mechanisms. Vinsol resin (wood resin) and abietic acid with a car- boxyl group as the polar group were chosen as natural active con- stituents. One product from each of the active constituent groups comprising alkylpolyglycoether sulfate, alkyl sulfate, alkyl sul- fonate and alkyl-aryl sulfonate with a sulfate or sulfonate group as the polar group were used as the synthetic active constituents.

The surface tension, pH, density and solids contents of the 20 admixtures were measured. With the exception of the active con- stituent alkylpolyglycoether sulfate (active constituent content 19.6 mass %) the active constituents were present in powder form so these parameters were determined in a one percent solution in de-ionized water. The abietic acid, which is not soluble in water, was saponified first with caustic soda solution. The measured pa- rameters are shown in Table 1. An IR spectrum was also recorded for each admixture to characterize the air-entraining agents.

4.1.2 Cement

The cement used was a CEM I 32,5 Portland cement. Its chemical composition was determined by X-ray fluorescence analysis. Vari- ous physical parameters were also measured as specified in DIN EN 196. The results of the analyses are summarized in Table 2. The cement fulfilled the requirements of DIN EN 197, Part 1.

4.1.3 Aggregate

The mortars were produced with 0/2 mm Rhine sand from the Düsseldorf area and 2/4 mm quartz gravel and 0/0.1 mm quartz meal from the Cologne area.

4.1.4 Mixing water

Düsseldorf tap water was used for producing the mortars, and the paste investigations were carried out with de-ionized tap water.

Tafel 1: pH-Wert, Dichte, Feststoffgehalt und Oberflächenspannung der LP-Bildner und Wirkstoffe
Table 1: pH value, density, solids content and surface tension of the air-entraining agents and active constituents

LP-Bildner/Wirkstoff <i>Air-entraining agent/ active constituent</i>	pH-Wert <i>pH value</i>	Dichte <i>Density</i> [g/cm ³]	Feststoffgehalt <i>Solids content</i> [M.-%/wt. %]	Oberflächenspannung <i>Surface tension</i> [mN/m]	Wirkstoff <i>Active constituent</i>	Wirkstoffgruppe <i>Active constituent group</i>	
LP-Bildner/air-entraining agent	LP1N	13,0	1,07	21,7	38,7	Wurzelharz/wood resin	
	LP2N	11,3	1,00	1,3	37,0		
	LP3N	12,0	1,06	17,5	36,6		
	LP4N	13,0	1,03	10,0	35,3		
	LP5N	13,1	1,01	2,6	34,6		
	LP6MO	13,9	1,08	19,1	34,8	Fettsäure/Wurzelharz/fatty acid/wood resin	
	LP7MO	11,9	1,00	2,2	34,8		
	LP8MO	13,0	1,02	2,4	36,1		
	LP9S	6,5	1,03	10,4	32,4	Mischung synthetischer Tenside/ <i>mixed synthetic surfactants</i>	Synthetisches Tensid <i>synthetic surfactant</i>
	LP10S	6,9	1,00	5,3	32,7	Synthetisches Tensid/synthetic surfactant	
	LP11S	8,9	1,01	6,6	32,5	Synthetisches Tensid/synthetic surfactant	
	LP12S	6,1	1,00	10,0	34,3	Synthetisches Tensid/synthetic surfactant	
	LP13S	8,8	1,01	2,2	34,8	Tensidgemisch/surfactant mixture	
	LP14KO	13,6	1,07	19,2	33,1	Gemisch aus modifiziertem Wurzelharz/ synthetischem Tensid <i>Mixture of modified wood resin/ synthetic surfactant</i>	Gemisch synthet. und nat. Wirkstoffe <i>Mixture of synthetic and natural active constituents</i>
Wirkstoff <i>Active constituent</i>	W1N	10,0	1,00	1,0	41,2 ¹⁾	Vinsolharz/vinsol resin <i>Abietinsäure/abietic acid</i>	Natürliche Wirkstoffbasis <i>Natural active constituent basis</i>
	W2N	13,6	1,01	1,0	35,1 ¹⁾		
	W3S	3,5	1,04	19,6	30,2 ¹⁾	Alkylpolyglycoethersulfat/alkylpolyglycol ether sulfate Alkylsulfat/alkylsulfate Alkylsulfonat/alkylsulfonate Alkyl-Arylsulfonat/alkyl-aryl sulfonate	Synthetische Wirkstoffbasis <i>Synthetic active constituent basis</i>
	W4S	7,5	1,00	1,0	30,7 ¹⁾		
	W5S	10,3	1,00	1,0	29,6 ¹⁾		
	W6S	8,3	1,00	1,0	32,4 ¹⁾		

¹⁾ Einprozentige Lösung des Wirkstoffs/one percent solution of the active constituent

werden. Als natürliche Wirkstoffe wurden Vinsolharz (Wurzelharz) und Abietinsäure mit einer Carboxylgruppe als polarer Gruppe ausgewählt. Als synthetische Wirkstoffe wurden jeweils ein Produkt aus den Wirkstoffgruppen Alkylpolyglycoethersulfat, Alkylsulfat, Alkylsulfonat und Alkyl-Aryl-Sulfonat mit einer Sulfat- bzw. Sulfonatgruppe als polarer Gruppe eingesetzt.

An den 20 Zusatzmitteln wurden die Oberflächenspannung, der pH-Wert, die Dichte und der Feststoffgehalt ermittelt. Da die Wirkstoffe mit Ausnahme des Wirkstoffs Alkylpolyglycoethersulfat (Wirkstoffgehalt 19,6 M.-%) pulverförmig vorlagen, wurden diese Kennwerte in einer einprozentigen Lösung aus deionisiertem Wasser bestimmt. Die nicht wasserlösliche Abietinsäure wurde zuvor mit Natronlauge verseift. Die ermittelten Kennwerte können Tafel 1 entnommen werden. Zur Charakterisierung der LP-Bildner wurde zusätzlich von jedem Zusatzmittel ein IR-Spektrum aufgenommen.

4.1.2 Zement

Als Zement wurde ein Portlandzement CEM I 32,5 R verwendet. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Außerdem wurden verschiedene physikalische Kennwerte nach DIN EN 196 bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tafel 2 zusammengestellt. Der Zement erfüllte die Anforderungen der DIN EN 197 Teil 1.

4.1.3 Gesteinskörnung

Für die Herstellung der Mörtel wurde Rheinsand 0/2 mm aus dem Raum Düsseldorf sowie Quarzkies 2/4 mm und Quarzmehl 0/0,1 mm aus dem Raum Köln eingesetzt.

4.1.4 Zugabewasser

Für die Herstellung der Mörtel wurde Wasser aus dem Düsseldorfer Leitungsnetz verwendet. Die Leimuntersuchungen wurden mit deionisiertem Leitungswasser durchgeführt.

4.2 Luftporenbildung im Mörtel

4.2.1 Allgemeines

Mit den Mörtelversuchen sollte untersucht werden, ob die Art und die Zugabemenge des Zusatzmittels bzw. die Mischintensität (Mischdauer) einen Einfluss auf die Luftporenbildung haben. Die Untersuchungen erfolgten an Mörteln mit einem Größtkorn von 4 mm, um für die Bestimmung des Luftporengehalts den 1-l-Drucktopf verwenden zu können und damit die Größe der Mischungen und den Aufwand für die Bereitstellung der Ausgangsstoffe zu begrenzen. Um trotzdem baupraktische LP-Bildnerdosierungen und die Vergleichbarkeit mit den an Straßenbetonen mit einem Größtkorn von 16 mm und einem Frischbetonluftgehalt von 5 Vol.-% gewonnenen Ergebnissen [1, 2] zu gewährleisten, wurde die Zusammensetzung des Mörtels so gewählt, dass dieser wie Straßenbeton eine steife Konsistenz aufwies. Die Zugabemenge des LP-Bildners bzw. Wirkstoffs wurde in Vorversuchen so festgelegt, dass bei einer Frischmörteltemperatur von rd. 20 °C der Luftgehalt des Mörtels nach zweiminütiger Mischdauer (5,0 ± 0,5) Vol.-% betrug. Anschließend wurde mit ausgewählten Zusatzmitteln und der im Vorversuch bestimmten „einfachen“ Zugabemenge sowie einer demgegenüber verdoppelten und verdreifachten Zugabemenge die Luftporenbildung im Mörtel in Abhängigkeit von der Mischdauer bestimmt.

4.2.2 Vorversuch

a) Mischungszusammensetzung

Um einen Überblick über die Wirkungsweise der Luftporenbildenden Zusatzmittel zu erhalten, wurden sechs LP-Bildner unterschiedlicher Wirkstoffgruppen (zwei Wurzelharze, ein modifiziertes Wurzelharz, zwei synthetische Tenside und ein LP-Bildner aus einem Gemisch aus synthetischem Tensid und modifiziertem Wurzelharz) sowie fünf Wirkstoffe – zwei mit natürlicher und drei mit synthetischer Wirkstoffbasis – ausgewählt. Die Zusatzmittel wurden einem Mörtel mit einem Zementgehalt von 400 kg/m³ und einem Wasserzementwert w/z = 0,45 zugegeben. Das Gesteinskörnungsgemisch bestand aus 6,9 Vol.-% Quarzmehl 0/0,1 mm,

Tafel 2: Chemische und physikalische Eigenschaften des verwendeten Zements

Table 2: Chemical and physical properties of the cement used

Kenngroße/Parameter		CEM I 32,5 R
SiO ₂	M.-%/mass %	19,66
Al ₂ O ₃	M.-%/mass %	4,98
TiO ₂	M.-%/mass %	0,22
P ₂ O ₅	M.-%/mass %	0,10
Fe ₂ O ₃	M.-%/mass %	2,75
Mn ₂ O ₃	M.-%/mass %	0,14
CaO	M.-%/mass %	62,98
MgO	M.-%/mass %	2,51
SO ₃	M.-%/mass %	2,88
K ₂ O	M.-%/mass %	1,07
Na ₂ O	M.-%/mass %	0,15
Na ₂ O-Äquiv./Na ₂ O-equ.	M.-%/mass %	0,85
CO ₂	M.-%/mass %	0,70
Wasser/Water	M.-%/mass %	1,87
Erstarrungsbeginn/Initial set	Min.	200
Wasseranspruch/Water demand	%	29,5
Spez. Oberfläche nach Blaine Blaine surface area	cm ² /g	3240
Le Chatelier	mm	1
Druckfestigkeit/Compressive strength		
2 d	N/mm ²	26,2
28 d		53,0
Biegezugfestigkeit/Bending tensile strength		
2 d		5,7
28 d		8,6

4.2 Formation of air voids in mortar

4.2.1 General

The mortar tests were intended to examine whether the nature and addition level of the admixture or the mixing intensity (mixing time) had an influence on the air void formation. The investigations were carried out on mortars with a maximum aggregate size of 4 mm so that the 1 l pressure vessel could be used for measuring the air void content, thereby limiting the size of the mixes and the effort involved in preparing the starting materials. To achieve the addition levels of air-entraining agents as used under practical construction conditions and ensure comparability with road concretes with a maximum aggregate size of 16 mm and a fresh concrete air content of 5 vol.-% [1, 2] the composition of the mortar was chosen so that, like road concrete, it had a stiff consistency. The addition level of the air-entraining agent or active constituent was set in the preliminary trials so that with a fresh mortar temperature of about 20 °C the air content of the mortar after a mixing time of two minutes was 5.0 ± 0.5 vol.%. The air void formation in the mortar was then determined as a function of the mixing time with selected admixtures using the “single” addition level determined in the preliminary trial and also double and triple this addition level.

4.2.2 Preliminary trial

a) Mix composition

Six air-entraining agents with different groups of active constituents (two wood resins, a modified wood resin, two synthetic surfactants and an air-entraining agent consisting of a mixture of synthetic surfactant and modified wood resin) as well as five active constituents (two based on natural materials and three on synthetic ones) were chosen in order to obtain an overview of the mode of operation of the air-entraining admixtures. The admixtures were added to a mortar with a cement content of 400 kg/m³ and a water/cement ratio w/c = 0.45. The aggregate mixture consisted of 6.9 vol.-% 0/0.1 mm quartz meal, 23.1 vol.-% 0/2 mm gravelly Rhine sand

23,1 Vol.-% Rheinkiesand 0/2 mm und 70 Vol.-% Quarzkies 2/4 mm. Der Gehalt an Gesteinskörnungen betrug 1 666,5 kg/m³. Die elf Mörtelmischungen sind in Tafel 3 zusammengestellt.

b) Herstellung, Lagerung und Prüfung der Mörtel
Herstellung

Die Zugabemenge des jeweiligen Zusatzmittels wurde so eingestellt, dass bei einer Mischdauer von zwei Minuten der Luftgehalt des Mörtels geprüft mit dem 1-l-Drucktopf zehn Minuten nach der Herstellung (5,0 ± 0,5) Vol.-% betrug. Zement und Gesteinskörnungen wurden in einem 50-l-Zwangsmischer 15 Sekunden lang trocken vorgemischt. Das Zusatzmittel wurde unmittelbar vor dem Mischen des Mörtels dem Zugabewasser zugegeben. Die Mischdauer nach Zugabe aller Bestandteile betrug zwei Minuten. Zehn Minuten nach der Herstellung wurden für die Prüfungen am erhärteten Mörtel drei Würfel mit 150 mm Kantenlänge zur Bestimmung der 28-Tage-Druckfestigkeit und ein Würfel mit 150 mm Kantenlänge zur Bestimmung der Luftporenkennwerte am erhärteten Mörtel hergestellt. Die Würfel und der Luftporentopf wurden auf dem Rütteltisch verdichtet.

Lagerung

Die vier Würfel wurden nach dem Ausschalen bis zum Alter von sieben Tagen unter Wasser und danach im Klimaraum bei rd. 20 °C und rd. 65 % relativer Luftfeuchte gelagert. Die drei für die Druckfestigkeitsprüfung hergestellten Probekörper verblieben bis zur Prüfung im Alter von 28 Tagen im Klimaraum. Der für die Bestimmung der LP-Kennwerte vorgesehene Probekörper wurde rd. zwei Wochen im Klimaraum bis zu dem Zeitpunkt gelagert, an dem aus dem Würfel zwei Scheiben für die Bestimmung der LP-Kennwerte entnommen wurden.

Prüfungen

Zehn Minuten nach der Herstellung des Mörtels wurde das Verdichtungsmaß nach DIN EN 12350-4 sowie der Luftgehalt im Drucktopf (1 Liter) in Anlehnung an DIN EN 12350-7 bestimmt. Die Druckfestigkeit der Mörtel wurde im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12390-4 und die LP-Kennwerte des erhärteten Mörtels in Anlehnung an DIN EN 480-11 bestimmt. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tafel 3 zusammengestellt.

4.2.3 Luftporenbildung in Abhängigkeit von der Mischdauer

Insgesamt elf Zusatzmittel – Luftporenbildner bzw. Wirkstoffe – wurden in drei Zugabemengen (Zugabemenge des Vorversuchs [s. Tafel 3] bzw. erhöhte – doppelte und dreifache – Zugabemenge,

and 70 vol. % 2/4 mm quartz gravel. The aggregate content was 1 666.5 kg/m³. The eleven mortar mixes are listed in Table 3.

b) Production, storage and testing of the mortar

Production

The quantity of the particular admixture added was set so that, for a mixing time of two minutes, the air content of the mortar tested with the 1 l pressure vessel ten minutes after production was 5.0 ± 0.5 vol. %. The cement and aggregates were premixed under dry conditions for 15 seconds in a 50 l mechanical mixer. The admixture was added to the mixing water immediately before the mortar was mixed. The mixing time after addition of all the constituents was two minutes. Ten minutes after the production three cubes of 150 mm edge length were made for determining the 28-day compressive strength and one cube of 150 mm edge length for determining the air void parameters in the hardened mortar. The cubes and the air void test vessel were compacted on a vibrating table.

Storage

After removal from the moulds the four cubes were stored under water up to an age of seven days and then in a climatic chamber at about 20 °C and about 65 % relative air humidity. The three test pieces produced for the compressive strength test remained in the climatic chamber until they were tested at 28 days. The test piece intended for determining the air void parameters was stored for about two weeks in the climatic chamber until the time when two slices were removed from the cube for determining the air void parameters.

Tests

Ten minutes after the mortar had been produced the compacting factor was determined as defined in DIN EN 12350-4 and the air content was measured in the pressure vessel (1 litre) using the procedure described in DIN EN 12350-7. The compressive strength of the mortar was determined at 28 days in accordance with DIN EN 12390-4 and the air void parameters of the hardened mortar were determined using the procedure described in DIN EN 480-11. The results of these tests are summarized in Table 3.

4.2.3 Air void formation as a function of the mixing time

A total of eleven admixtures air-entraining agents or active constituents were added to the mixing water in three addition levels (addition level from the preliminary trial [see Table 3] and at increased double and triple addition levels, cf. 4.2.1) immediately

Tafel 3 : Mischungszusammensetzungen und Ergebnisse der Prüfungen am frischen und erhärteten Mörtel
Table 3: Mix compositions and results of the tests on fresh and hardened mortar

Nr./No.	LP-Bildner/Wirkstoff Air-entraining agent/ active constituent	Zugabemenge/Addition level		Frischbeton/Fresh concrete		Festbeton/Solid concrete			
		LP-Bildner Air-entraining agent	Wirkstoff Active constituent	Luftporengehalt Air void content	Verdichtungsmaß Compacting factor	28-Tage-Druckfestigkeit 28 day compressive strength	Luftporenkennwerte Air void parameters		
							A	A ₃₀₀	\bar{L}
		M.-% v.z/mass % of cement		Vol.-%	-	N/mm ²	Vol.-%	Vol.-%	mm
1	LP1N	0,0700	0,0152	5,2	1,34	49,3	5,4	2,5	0,14
2	LP3N	0,0600	0,0105	4,9	1,30	49,8	6,2	2,3	0,20
3	LP6MO	0,0700	0,0134	5,5	1,30	50,8	6,2	2,5	0,15
4	LP9S	0,0350	0,0037	5,0	1,33	50,9	5,6	2,2	0,16
5	LP10S	0,0340	0,0018	4,9	1,28	51,2	5,6	2,5	0,15
6	LP14KO	0,0700	0,0134	5,3	1,32	50,9	6,4	2,2	0,17
7	W1N	0,0100	0,0100	4,8	1,34	51,7	5,7	2,1	0,20
8	W2N	0,065	0,0065	5,5	1,28	48,4	6,7	2,3	0,18
9	W3S	0,0140	0,0027	5,5	1,27	48,7	6,0	2,5	0,15
10	W4S	0,0050	0,0050	5,0	1,28	51,1	5,8	2,5	0,19
11	W5S	0,0050	0,0050	4,5	1,28	52,5	5,7	2,2	0,17

Tafel 4: Luftporenkennwerte am erhärteten Mörtel in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge der LP-Bildner LP1N und LP10S
Table 4: Air void parameters in the hardened mortar as a function of the mixing time and of the addition levels of the LP1N and LP10S air-entraining agents

Nr./No.	LP-Bildner Air-entraining agent	Zugabemenge Addition level [M.-% v.z/mass % of cement]	Luftporenkennwerte/Air void parameters											
			Mischdauer 30 Sekunden Mixing time 30 seconds				Mischdauer 2 Minuten Mixing time 2 minutes				Mischdauer 7 Minuten Mixing time 7 minutes			
			\bar{L} [mm]	A_{300} [Vol.-%]	A [Vol.-%]	A_{300}/A	\bar{L} [mm]	A_{300} [Vol.-%]	A [Vol.-%]	A_{300}/A	\bar{L} [mm]	A_{300} [Vol.-%]	A [Vol.-%]	A_{300}/A
1	LP1N	0,070	0,22	1,6	3,4	0,47	0,14	2,4	5,3	0,45	0,11	2,9	5,5	0,53
		0,140	0,18	2,4	4,4	0,55	0,11	3,9	6,9	0,57	0,07	5,0	7,2	0,69
5	LP10S	0,034	0,26	1,5	4,4	0,34	0,15	2,6	5,8	0,44	0,11	3,9	7,0	0,56
		0,068	0,21	2,6	5,4	0,48	0,09	6,9	12,5	0,55	0,07	9,9	17,0	0,58

vgl. 4.2.1) unmittelbar vor dem Mischen des Mörtels dem Zugabewasser zugegeben. Nach Zugabe aller Bestandteile wurde der Mörtel 30 Sekunden lang gemischt, anschließend der Mischer kurz angehalten, Mörtel für die Prüfung des Luftgehalts mit dem Drucktopf entnommen und unmittelbar der Luftgehalt bestimmt. Sofort nach der Entnahme des Mörtels aus dem Mischer wurde der Restmörtel weiter gemischt und die Prüfung des Luftgehalts nach 1, 2, 4, 7, 10 Minuten und zusätzlich – wenn noch ein Anstieg des Luftgehalts mit zunehmender Mischdauer zu verzeichnen war – nach einer Mischdauer von 15 Minuten wiederholt.

Um den Einfluss von Mischdauer und Zugabemenge auf die LP-Kennwerte zu ermitteln, wurden für orientierende Untersuchungen vier Mörtel unter Verwendung der LP-Bildner LP1N und LP10S (Mischungen 1 und 5 in Tafel 3) mit einfacher und doppelter Zugabemenge ausgewählt. Nach einer Mischdauer von 30 Sekunden sowie zwei und sieben Minuten wurde jeweils ein Würfel mit einer Kantenlänge von 150 mm hergestellt. Die LP-Kennwerte sind in Tafel 4 zusammengestellt.

4.3 Sorptionsverhalten

4.3.1 Flotationsversuche

Das Flotationsverfahren ist eine Methode zur selektiven Trennung von Korngemischen und wird z.B. in der Abwassertechnik oder der Erzgewinnung großtechnisch eingesetzt. Bei der Schaumflotation von Zement werden in einem Behälter Wasser, Zement und Zusatzmittel gemischt und feine Luftblasen in die Suspension eingebracht. Der Versuchsaufbau der Flotationszelle ist schematisch in Bild 2 dargestellt. Die Versuchseinrichtung besteht aus einem Behälter zur Aufnahme der Zementsuspension und einem Mischer mit einem Belüftungssystem. Der Behälter ist mit einem Überlauf zur Schaumentnahme ausgestattet. Während des Mischens wurde über eine Druckluftleitung Luft durch eine Düse an die Unterseite des Mischerpaddels geleitet. Der aus der Düse austretende Luftstrom wurde durch das Mischerpaddel aufgerissen und in feine Luftblasen zerteilt.

Die Zusatzmittelmoleküle lagern sich um Luftblasen herum an bzw. werden mit der negativ geladenen polaren Gruppe des Moleküls an positiv geladene Teilbereiche der Zementpartikel sorbiert (Bild 1). Dadurch können sich Luftblasen an die Zementpartikel anheften und gemeinsam bis an die Oberfläche steigen. Nach Abschöpfen des entstehenden Schaums kann der Anteil des an die Oberfläche beförderten (flotierten) Zements bestimmt werden. Das Sorptionsverhalten der Moleküle und deren Fähigkeit zur Luftblasenstabilisierung beeinflussen die Zementausbeute. Bei einer starken Schaumbildung in Verbindung mit einer guten Sorptionsfähigkeit können sich viele Luftblasen an Zementpartikel anheften und einen größeren Zementanteil flotieren. LP-Bildner, die in größerem Ausmaß an Zementpartikel sorbiert sind und mehr Luftblasen stabilisieren, müssten daher mehr Zement flotieren.

Zur Durchführung der Versuche wurden in der Flotationszelle 7,5 l Leitungswasser und 200 g Zement eine Minute vorgemischt. Anschließend wurde das jeweilige Zusatzmittel in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt. Der zementbeladene Schaum, der sich an der Oberfläche der Suspension bildete, wurde über einen

before the mortar was mixed. After all the constituents had been added the mortar was mixed for 30 seconds, the mixer was then stopped briefly, mortar was removed for testing the air content with the pressure vessel, and the air content was determined immediately. Directly after removal of the mortar from the mixer the remaining mortar was mixed again and the testing of the air content was repeated after 1, 2, 4, 7 and 10 minutes and also if the air content was still rising with increasing mixing time after a mixing time of 15 minutes.

Four mortars using air-entraining agents LP1N and LP10S (mixes 1 and 5 in Table 3) with single and double addition levels were chosen for preliminary investigations to determine the influence of mixing time and addition level on the air void parameters. A cube with edge lengths of 150 mm was produced after a mixing time of 30 seconds as well as after two and seven minutes. The air void parameters are summarized in Table 4.

4.3 Sorption behaviour

4.3.1 Flotation tests

The flotation procedure is a method of selective separation of mixtures of particles and is used on an industrial scale in, for example, wastewater engineering and ore mining. The foam flotation of cement is carried out by mixing water, cement and admixtures in a container and introducing fine air bubbles into the suspension. The test set-up for the flotation cell is shown diagrammatically in Fig. 2. The test equipment consists of a container for holding the cement suspension and a mixer with an aeration system. The container is provided with an overflow for taking off the foam. Air is introduced during the mixing through a compressed air line ending in a nozzle under the mixing paddle. The stream of air emerging from the nozzle is broken up by the mixing paddle and split into fine air bubbles.

The molecules of the admixture attach themselves around the air bubbles and are sorbed with the negatively charged polar group of the molecule on the positively charged parts of the cement particle (Fig. 1). This enables the air bubbles to adhere to the cement particles and rise together to the surface. After the resulting foam

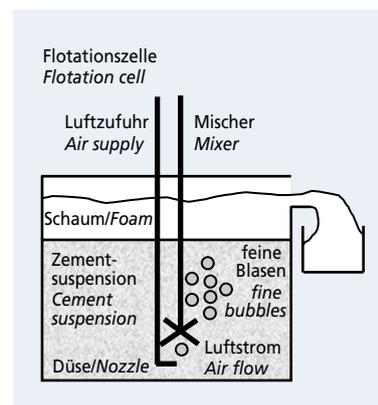


Bild 2: Schematische Darstellung der Versuchseinrichtung mit Flotationszelle, Luftzufuhr und Mischer
Figure 2: Schematic representation of the test equipment with flotation cell, air supply and mixer

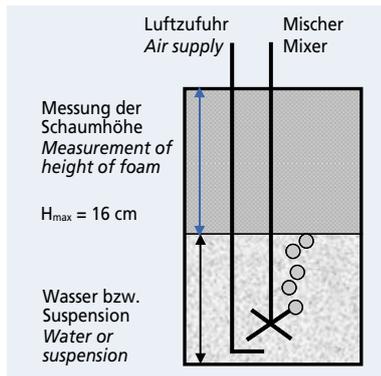


Bild 3: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Schaumbildungsvermögens
Figure 3: Test set-up for investigating the foam-forming ability

Zeitraum von zehn Minuten abgeschöpft. Wenn sich kein Schaum mehr bildete, wurde der Versuch beendet. Nach Trocknung des Schaums wurde der Anteil des flotierten Zements bestimmt.

4.3.2 Sorption der Zusatzmittel an Zement

Um das Sorptionsverhalten zu untersuchen, wurde Zementleim (Wasserzementwert $w/z = 1,0$) mit den Wirkstoffen W1N, W3S und W4S in unterschiedlichen Zugabemengen dotiert. Als Zugabemenge wurde die in den Mörtelversuchen ermittelte Menge zur Erzielung eines Luftgehalts von 5 Vol.-% sowie die doppelte, dreifache und zehnfache Zugabemenge bezogen auf die Zementmasse gewählt. Die Leime wurden in zwei Varianten hergestellt: mit und ohne Möglichkeit der Einführung von Luft in den Zementleim. Bei der Herstellung des Leims ohne Luftblasenbildung müssten die Zusatzmoleküle entweder an Zementpartikeln sorbiert, in der Porenlösung gelöst oder darin ausgefallen vorliegen. Bei der Variante mit Luftblasenbildung dürfte nach dem Mischen kein gelöster „aktiver“ Wirkstoff in der Porenlösung mehr vorhanden sein, da dieser entweder sorbiert wurde bzw. in der Porenlösung ausgefallen ist oder eingemischte Luftblasen bzw. den entstehenden Schaum stabilisiert.

Nach dem Mischen wurde der mit Zusatzmittel dotierte Zementleim abfiltriert und die TOC-Konzentration (Total Organic Carbon) des Filtrats durch thermisch-katalytische Oxidation und IR-Spektroskopie bestimmt. Zum Vergleich wurde die TOC-Konzentration des zusatzmittelfreien Filtrats ermittelt. Der insgesamt aus dem Zusatzmittel in den Zementleim eingebrachte TOC-Gehalt wurde aus dem TOC-Gehalt des Zusatzmittels in Kombination mit der Zugabemenge berechnet. Der Anteil des in der Porenlösung gelösten Zusatzmittels ergibt sich aus der Differenz der TOC-Konzentration des Filtrats aus dem mit Zusatzmittel dotierten Zementleim und der TOC-Konzentration des zusatzmittelfreien Filtrats.

a) Sorption mit Luftporen- bzw. Schaumbildung

Zur Herstellung des Leims wurden 3 kg Zement und 3 l des mit Zusatzmitteln dotierten Wassers fünf Minuten in einem Rego-Mischer (Nennvolumen rd. 13 l) gemischt. Während des Mischvorgangs wird Luft aus dem Bereich über der Oberfläche des Leims in den Leim eingebracht und vom LP-Bildner stabilisiert. Dies entspricht dem herkömmlichen Mischvorgang und wird daher als Variante mit Luftporenbildung bezeichnet. Dabei bildeten sich Luftblasen im Leim und Schaum an der Oberfläche des Leims. Unmittelbar nach Beendigung des Mischvorgangs wurde die überstehende Lösung in einen Büchner-Trichter über einen Weißbandfilter gegeben und mittels Unterdruckfiltration (Vakuumpumpe) abfiltriert. Im Filtrat wurde der TOC-Gehalt bestimmt.

b) Sorption ohne Luftporen- bzw. Schaumbildung

Um die Luftzufuhr über die Oberfläche des Leims zu verhindern, wurden bei der Variante „ohne Luftporenbildung“ 2 kg Zement und 2 l Wasser in den für die Untersuchung des Schaumbildungsvermögens verwendeten Standzylinder (s. Bild 3) gegeben und zwei Minuten vorgemischt. Unmittelbar nach Beendigung des zweiminütigen Mischvorgangs wurde das Zusatzmittel dem Zementleim mit einer Plastikpipette zugegeben und fünf Minuten

has been skimmed off it is possible to determine the proportion of cement that has been conveyed (floated) to the surface. The cement yield is influenced by the sorption behaviour of the molecules and their ability to stabilize the air bubbles. When strong foam formation is coupled with a good sorption capability many air bubbles can adhere to the cement particles and cause a larger proportion of the cement to float. Air-entraining agents that are sorbed on cement particles to a greater extent and stabilize more air bubbles are therefore bound to cause more cement to float.

The test was carried out by pre-mixing 7.5 l tap water and 200 g cement for one minute in the flotation cell. The relevant admixture was then added in varying concentrations. The cement-burdened foam that formed at the surface of the suspension was skimmed off over a period of ten minutes. The test ended when no more foam was formed. The proportion of floated cement was determined after the foam had been dried.

4.3.2 Sorption of the admixture on cement

Cement paste (water/cement ratio $w/c = 1.0$) was treated with different addition levels of the active constituents W1N, W3S and W4S to investigate the sorption behaviour. The addition levels chosen were the quantity determined in the mortar tests to achieve an air content of 5 vol. % and double, triple and ten-times this addition level relative to the weight of cement. The pastes were produced in two variants: with and without the option of introducing air into the cement paste. For the production of paste without the formation of air bubbles the molecules of the admixture would have to be sorbed on the cement particles, be dissolved in the pore solution or be present in it in precipitated form. For the variant with the formation of air bubbles there should be no more “active” constituent present in the pore solution after the mixing as it should be either sorbed, or precipitated in the pore solution, or stabilizing air bubbles and the resulting foam.

After the mixing the cement paste that had been treated with admixture was filtered off and the TOC (total organic carbon) concentration of the filtrate was determined by thermo-catalytic oxidation and IR spectroscopy. The TOC concentration of the admixture-free filtrate was also determined for comparison. The TOC content introduced into cement paste from the admixture was calculated from the TOC content of the admixture in combination with the quantity added. The proportion of the admixture dissolved in the pore solution is obtained from the difference of the TOC concentration of the filtrate from the cement paste treated with admixture and the TOC concentration of the admixture-free filtrate.

a) Sorption with the formation of air voids and foam

The paste was produced by mixing 3 kg cement and 3 l water treated with admixture for five minutes in a Rego mixer (nominal volume about 13 l). Air from above the surface of the paste is introduced into the paste during the mixing process and is stabilized by the air-entraining agent. This corresponds to the usual mixing process and is therefore designated the variant with air void formation. Air bubbles were formed in the paste and foam at the surface of the paste. Immediately after the end of the mixing process the supernatant solution was transferred to a Buchner funnel with White Ribbon filter and filtered off by suction filtration (vacuum pump). The TOC content in the filtrate was determined.

b) Sorption without the formation of air voids or foam

To prevent the introduction of air via the surface of the paste for the “without air void formation” variant 2 kg cement and 2 l water were placed in the vertical cylinder used for investigating the foam-forming ability (Fig. 3) and pre-mixed for two minutes. Directly after the end of the two-minute mixing process the admixture was added to the cement paste with a plastic pipette and mixed for a further five minutes. The low rotational speed of the mixer ensured that no foam was formed. Immediately after the end of the mixing the supernatant liquid was transferred to a Buchner funnel with White Ribbon filter and filtered off under suction. The TOC content in the filtrate was determined.

weitergemischt. Die niedrige Umdrehungszahl des Mixers gewährleistet, dass keine Schaumbildung auftrat. Unmittelbar nach Beendigung des Mischvorgangs wurde die überstehende Lösung in einen Büchner-Trichter über einen Weißbandfilter gegeben und mittels Unterdruckfiltration abfiltriert. Im Filtrat wurde der TOC-Gehalt bestimmt.

4.4 Schaumbildungsvermögen

Da das Flotationsergebnis neben dem Sorptionsverhalten auch durch die Menge des entstehenden Schaums beeinflusst wird, wurde in einem weiteren Versuch das Schaumbildungsvermögen der Zusatzmittel in wässriger Lösung bzw. in einer Zementsuspension bestimmt. Der Versuchsaufbau ist in Bild 3 dargestellt. Dabei wurde in einen zylinderförmigen Behälter (Höhe rd. 30 cm, Durchmesser rd. 20 cm) 3,75 l Wasser bzw. eine Suspension aus 3,75 l Wasser und 100 g Zement gefüllt. Die Versuche wurden mit der in den Flotationsversuchen verwendeten Versuchseinrichtung durchgeführt. An der Unterseite des Mischerpaddels trat durch die Düse Luft aus. Nach der Zugabe des Zusatzmittels reicherte sich über der Oberfläche der Flüssigkeit Schaum an. Die Höhe des entstehenden Schaums gibt einen Anhalt für das Schaumbildungsvermögen des Zusatzmittels in Wasser bzw. Zementsuspension.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Luftporenbildner und Wirkstoffe

a) Chemische Zusammensetzung

Die von fünf Herstellern bezogenen 14 LP-Bildner-Konzentrate konnten vier Wirkstoffarten (Tafel 1) zugeordnet werden:

- Wurzelharz: fünf LP-Bildner LP1N, LP2N, LP3N, LP4N, LP5N
- modifiziertes Wurzelharz (Gemisch aus natürlichen Fettsäuren und Wurzelharzen): drei LP-Bildner LP6MO, LP7MO, LP8MO
- synthetisches Tensid: fünf LP-Bildner LP9S, LP10S, LP11S, LP12S, LP13S
- Kombinationsprodukt aus synthetischem Tensid und modifiziertem Wurzelharz: LP14KO

Weitere Informationen über die chemische Zusammensetzung der LP-Bildner wurden aus einem automatischen rechnergestützten Vergleich der IR-Spektren der Wirkstoffe und LP-Bildner mit einer im FIZ vorhandenen umfassenden Spektrendatei gewonnen. Bei den LP-Bildnern mit natürlicher Wirkstoffbasis wurde danach der Wirkstoff Vinsolharz W1N als wesentlicher Bestandteil in den LP-Bildnern LP1N, LP3N, LP5N, LP6MO und in dem Kombinationsprodukt LP14KO verwendet. Der Vergleich der beispielhaft in Bild 4 dargestellten Spektren zeigt, dass der Wirkstoff Vinsolharz W1N (oben) für die Herstellung des LP-Bildners LP1N (unten) verwendet wurde. Bei den LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis stellt der Wirkstoff W3S einen wesentlichen Bestandteil des LP-Bildners LP10S dar. Der Wirkstoff W5S wurde für die Herstellung des LP-Bildners LP11S verwendet und der Wirkstoff W4S ist zum Teil in den LP-Bildnern LP9S, LP12S und LP13S enthalten.

b) Weitere Kennwerte

Hinsichtlich Feststoffgehalt und Dichte der LP-Bildner ist keine einheitliche Tendenz festzustellen (s. Tafel 1). Eine Abhängigkeit von der Wirkstoffgruppe ist nicht zu erkennen. Die Feststoffgehalte schwanken zwischen 1 M.-% und 22 M.-%. Für weitergehende Untersuchungen wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass der Wirkstoffgehalt der LP-Bildner dem Feststoffgehalt entspricht. Der vergleichsweise hohe pH-Wert der Zusatzmittel mit natürlicher Wirkstoffbasis wird dadurch hervorgerufen, dass der Ausgangsstoff (Wirkstoff Wurzelharz) wasserunlöslich ist und erst nach einer Verseifung mit einer Lauge wasserlöslich wird.

Die Oberflächenspannung der Zusatzmittel mit synthetischer Wirkstoffbasis fällt im Vergleich zu den Zusatzmitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis geringer aus. In einer 1%igen wässrigen Lösung verringern die synthetischen Tenside (Wirkstoffe W3S bis W6S) die Oberflächenspannung von Wasser von rd. 72 mN/m auf rd. 30 mN/m entsprechend einer Reduzierung um rd. 60 %. Der

4.4 Foam-forming ability

The flotation result is affected not only by the sorption behaviour but also by the quantity of foam produced, so the foam-forming ability of the admixtures in aqueous solution and in a cement suspension was determined in a further trial. The test set-up is shown in Fig. 3. 3.75 l water or a suspension of 3.75 l water and 100 g cement were placed in a cylindrical container (height about 30 cm, diameter about 20 cm). The trials were carried out with the test equipment used in the flotation tests. Air emerged from the nozzle under the mixing paddle. Foam accumulated above the surface of the liquid after addition of the admixture. The height of the resulting foam gave an indication of the foam-forming ability of the admixture in water or a cement suspension.

5 Test results

5.1 Air entraining agents and active constituents

a) Chemical composition

The 14 air-entraining agent concentrates obtained from five producers could be assigned to four types of active constituent (Table 1):

- Wood resin: five air-entraining agents LP1N, LP2N, LP3N, LP4N, LP5N
- Modified wood resin (mixture of natural fatty acids and wood resins): three air-entraining agents LP6MO, LP7MO, LP8MO
- Synthetic surfactant: five air-entraining agents LP9S, LP10S, LP11S, LP12S, LP13S
- Combination product of synthetic surfactant and modified wood resin: LP14KO

Further information about the chemical composition of the air-entraining agents was obtained from an automatic computer-assisted comparison of the IR spectra of the active constituents and air-entraining agents with a comprehensive spectrum data file available at the Research Institute of the Cement Industry. For the air-entraining agents based on natural active constituents this showed that the active constituent Vinsol resin W1N was used as an important constituent in the air-entraining agents LP1N, LP3N, LP5N,

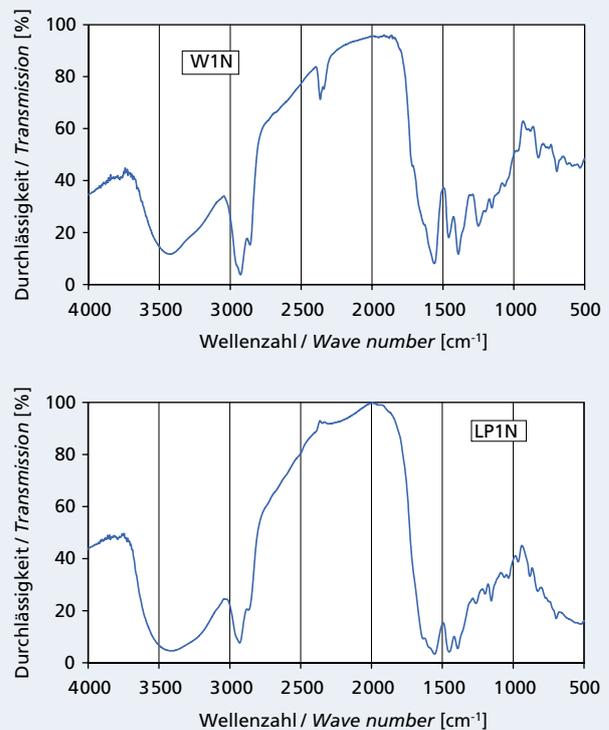


Bild 4: IR-Spektren des Wirkstoffs W1N; Vinsolharz (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP1N (unten)

Figure 4: IR spectra of the active constituent W1N: Vinsol resin (above) and the air-entraining agent LP1N produced from it (below)

natürliche Wirkstoff Vinsolharz W1N, der für viele LP-Bildner auf Wurzelharzbasis verwendet wird, reduziert die Oberflächenspannung des Wassers um rd. 40 % auf rd. 41 mN/m.

5.2 Mörtel

5.2.1 Konsistenz, Druckfestigkeit und Luftporenkennwerte

In Vorversuchen zur Einstellung der Zusatzmittel-Zugabemenge wurden die Konsistenz, die 28-Tage-Druckfestigkeit und die Luftporenkennwerte bestimmt (s. Tafel 3).

a) Konsistenz

Mit Verdichtungsmaßen zwischen 1,27 und 1,34 wurde die gewünschte, dem Straßenbeton vergleichbare steife Konsistenz erreicht. Durch den LP-Bildner bzw. den Wirkstoff bedingte Unterschiede waren nicht erkennbar.

b) Druckfestigkeit

Die 28-Tage-Druckfestigkeit der Mörtel lag zwischen 47,0 N/mm² und 52,5 N/mm². Die geringen Unterschiede sind vorrangig auf Schwankungen des Luftporengehalts zurückzuführen.

c) Luftporenkennwerte

Die Abstandsfaktoren lagen zwischen 0,14 mm und 0,20 mm (Anforderung Erstprüfung: höchstens 0,20 mm) und die Mikro-Luftporengehalte zwischen 2,1 Vol.-% und 2,7 Vol.-% (Anforderung Erstprüfung: mindestens 1,8 Vol.-%). Die Anforderungen der ZTV Beton-StB an das Luftporensystem wurden somit erfüllt. Bei gleichem Gesamtluftporengehalt weist ein Beton mit kleineren Luftporen einen höheren Frost-Tausalz-Widerstand auf. Wünschenswert sind Wirkstoffe, die bei dem vorgegebenen Luftgehalt von 5 Vol.-% möglichst viele kleine Luftporen erzeugen, d.h. einen hohen Mikro-Luftporengehalt bzw. einen geringen Abstandsfaktor aufweisen. Eine systematische Abhängigkeit der LP-Kennwerte von der Wirkstoffart (synthetisch bzw. natürlich) konnte nicht festgestellt werden.

LP6MO und in der Kombination product LP14KO. Comparison of the spectra shown in Fig. 4 by way of example indicates that the active constituent Vinsol resin W1N (top) was used for producing the air-entraining agent LP1N (bottom). For the air-entraining agents based on synthetic active constituents the active constituent W3S represents an important constituent of the air-entraining agent LP10S. Active constituent W5S was used for producing air-entraining agent LP11S, and some of the active constituent W4S is contained in air-entraining agents LP9S, LP12S and LP13S.

b) Other parameters

No consistent trend could be established with respect to the solids content and density of the air-entraining agents (see Table 1), and no dependence on the active constituent group could be detected. The solids contents varied between 1 mass % and 22 mass %. For further investigations it was assumed for simplicity that the active constituent content of the air-entraining agent corresponds to the solids content. The comparatively high pH values of the admixtures based on natural active constituents are due to the fact that the starting material (active constituent wood resin) is insoluble in water and only becomes water-soluble after saponification with an alkaline solution.

The surface tensions of the admixtures based on synthetic active constituents are lower than those of the admixtures based on natural active constituents. In a one percent aqueous solution the synthetic surfactants (active constituents W3S to W6S) lowered the surface tension of water from about 72 mN/m to about 30 mN/m, corresponding to a reduction by about 60 %. The natural active constituent Vinsol resin W1N, which is used for many air-entraining agents based on wood resin, reduced the surface tension of water by about 40 % to about 41 mN/m.

5.2 Mortars

5.2.1 Consistency, compressive strength and air void parameters

The consistency, the 28-day compressive strength and the air-void parameters were determined in preliminary trials to establish the addition level for the admixtures (see Table 3).

a) Consistency

The requisite stiff consistency comparable with that of road concrete was achieved with compacting factors between 1.27 and 1.34. There were no detectable differences caused by the air-entraining agents or active constituents.

b) Compressive strength

The 28-day compressive strengths of the mortars lay between 47.0 N/mm² and 52.5 N/mm². The small differences are due primarily to variations in the air void content.

c) Air void parameters

The spacing factors lay between 0.14 mm and 0.20 mm (initial testing requirement: maximum 0.20 mm) and the micro air void contents lay between 2.1 vol. % and 2.7 vol. % (initial testing requirement: at least 1.8 vol. %). This means that the requirements for the air void system set by the ZTV Beton-StB were fulfilled. For the same total air void content a concrete with smaller air voids has greater resistance to freeze-thaw with de-icing salt. It is desirable to have active constituents that for the given air content of 5 vol. % generate as many small air voids as possible, i.e. exhibit a high micro air void content and a low spacing factor. It was not possible to establish any systematic dependence of the air void parameters on the type of active constituent (synthetic or natural).

5.2.2 Requisite addition level

The requisite addition level (active constituent) needed to achieve the air content of 5.0 ± 0.5 vol. %, as determined in the preliminary trial, came to 0.0018 mass % to 0.0152 mass % w.r.t. cement, depending on the admixture (see Table 3). The admixtures based on natural active constituents needed higher concentrations of the active constituent (0.0065 mass % to 0.0152 mass %) to achieve the required air content. For the same addition level the synthetic ac-

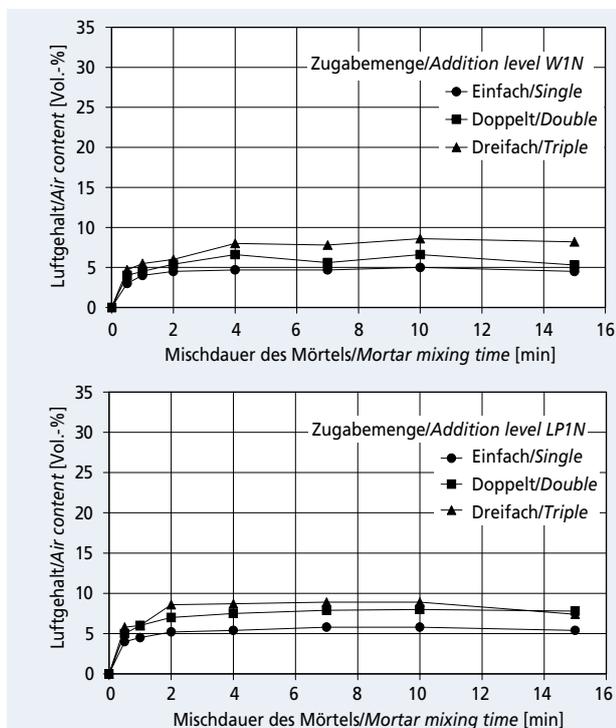


Bild 5: Luftgehalt des Mörtels in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Wirkstoffs W1N: Vinsolharz (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP1N (unten)

Figure 5: Air content of the mortar as a function of the mixing time and the addition level of the active constituent W1N: Vinsol resin (above) and the air-entraining agent LP1N produced from it (below)

5.2.2 Erforderliche Zugabemenge

Die im Vorversuch ermittelte erforderliche Zugabemenge (Wirkstoff) zur Erzielung des Luftgehalts von (5,0 ± 0,5) Vol.-% betrug in Abhängigkeit vom Zusatzmittel 0,0018 M.-% bis 0,0152 M.-% v.z (s. Tafel 3). Bei den Zusatzmitteln auf natürlicher Wirkstoffbasis waren höhere Wirkstoffkonzentrationen (0,065 M.-% bis 0,0152 M.-%) erforderlich, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen. Die synthetischen Wirkstoffe (0,0018 M.-% bis 0,0050 M.-%) weisen daher bei gleicher Zugabemenge eine größere Wirksamkeit als die natürlichen Wirkstoffe auf.

5.2.3 Mischdauerabhängige Luftporenbildung

Für die Ermittlung der mischdauerabhängigen Luftporenbildung wurden aus den insgesamt 20 Zusatzmitteln die in Tafel 3 aufgelisteten elf Mittel ausgewählt. Die Luftporenbildung ist beispielhaft für sechs Zusatzmittel mit typischem Verhalten in den Bildern 5 bis 7 dargestellt: Im Bild oben jeweils die drei Wirkstoffe W1N (Vinsolharz), W4S (Alkylsulfonat) und W3S (Alkylpolyglycol-ethersulfat) und im Bild unten die damit hergestellten LP-Bildner LP1N (W1N), LP9S (W4S) und LP10S (W3S).

a) Einfache Zugabemenge

Bei einfacher Zugabemenge zeigten die Mörtel unabhängig vom verwendeten Zusatzmittel ein nahezu gleichartiges Verhalten. Der angestrebte Luftgehalt von rd. 5 Vol.-% wurde nach einer Mischdauer von rd. einer Minute erreicht. Mit zunehmender Mischdauer wurden vereinzelt Luftporen ausgetrieben, sodass der Luftgehalt etwas abfiel.

b) Doppelte und dreifache Zugabemenge

Bei erhöhter Zugabemenge zeigte sich ein unterschiedliches Verhalten. Bei allen Mitteln auf natürlicher Wirkstoffbasis stieg der Luftgehalt bei Verdreifachung der Zugabemenge von rd. 5 Vol.-% auf rd. 10 Vol.-% an (Wirkstoff WN1 Vinsolharz und LP-Bildner LP1N, s. Bild 5). Nach einer Mischdauer von maximal einer

Minute (0.0018 mass % to 0.0050 mass %) were therefore more effective than the natural active constituents.

5.2.3 Air void formation as a function of mixing time

Of the total of 20 admixtures the eleven listed in Table 3 were chosen for determining the air void formation as a function of mixing time. Examples of air void formation are shown in Figs. 5 to 7 for six admixtures that exhibit typical behaviour. In each case the three active constituents W1N (Vinsol resin), W4S (alkyl sulfonate) and W3S (alkylpolyglycolether sulfate) are shown in the upper diagram and the air-entraining agents LP1N (W1N), LP9S (W4S) and LP10S (W3S) produced from them are shown in the lower diagram.

a) Single addition level

With the single addition level the mortars exhibited virtually the same behaviour regardless of the admixture used. The required air content of about 5 vol. % was achieved after a mixing time of about one minute. A few air voids were expelled with increasing mixing time, with the result that the air content dropped slightly.

b) Double and triple addition levels

Different behaviour patterns were exhibited with the increased addition levels. With all the agents based on natural constituents the air content for three times the addition level rose from about 5 vol. % to about 10 vol. % (active constituent W1N Vinsol resin and air-entraining agent LP1N, see Fig. 5). There was no longer any change in the air content after a maximum mixing time of one minute. The other air-entraining agents based on wood resin (LP3N, LP6MO) and the combination product LP14KO as well as the active constituent W2N (abietic acid) exhibited similar air void formation. With the mortars containing admixtures based on synthetic active constituents the air content with the triple addition level rose to about 15 vol. % or three times (active constituent W4S and air-entraining agent LP9S, see Fig. 6) and with mortars

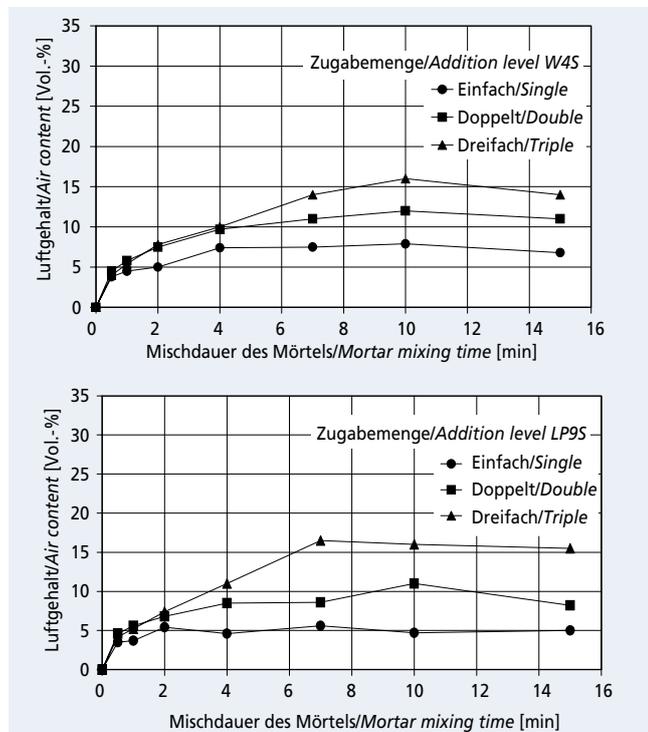


Bild 6: Luftgehalt des Mörtels in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Wirkstoffs W4S: Alkylsulfat (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP9S (unten)

Figure 6: Air content of the mortar as a function of the mixing time and the addition level of the active constituent W4S: alkyl sulfate (above) and the air-entraining agent LP9S produced from it (below)

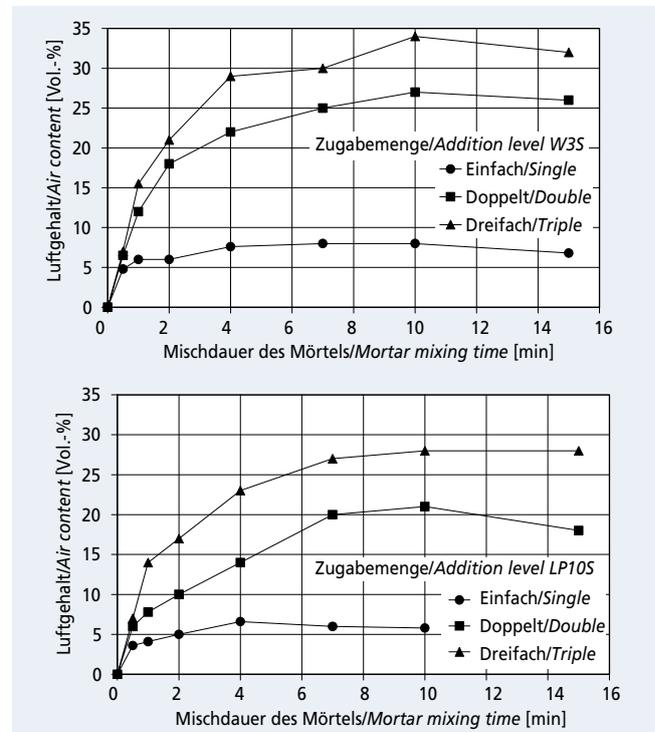


Bild 7: Luftgehalt des Mörtels in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Wirkstoffs W3S: Alkylpolyglycolethersulfat (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP10S (unten)

Figure 7: Air content of the mortar as a function of the mixing time and the addition level of the active constituent W3S: alkylpolyglycolether sulfate (above) and the air-entraining agent LP10S produced from it (below)

Minute änderte sich der Luftgehalt nicht mehr. Die anderen LP-Bildner auf Wurzelharzbasis (LP3N, LP6MO) und das Kombinationsprodukt LP14KO sowie der Wirkstoff WN2 (Abietinsäure) zeigten eine vergleichbare Luftporenbildung. Bei den Mörteln mit den Zusatzmitteln auf synthetischer Wirkstoffbasis stieg der Luftgehalt bei dreifacher Zugabemenge mit rd. 15 Vol.-% auf das Dreifache (Wirkstoff WS4 und LP-Bildner LPS9, s. Bild 6) und beim Mörtel mit dem Wirkstoff W3S bzw. dem LP-Bildner LPS10 (s. Bild 7) mit rd. 30 Vol.-% bis 35 Vol.-% sogar auf das Sechsfache des Luftgehalts der einfachen Zugabemenge an. Es waren auch deutlich längere Mischdauern erforderlich, bis der gesamte LP-Bildner bzw. Wirkstoff vollständig aktiviert war und sich ein konstanter Luftgehalt einstellte.

Das Verhalten der Zusatzmittel konnte systematisch einer Wirkstoffart zugeordnet werden. Bei allen Mitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis (LP-Bildner und Wirkstoffe) erhöhte sich der Luftgehalt bei Verdreifachung der Zugabemenge vergleichsweise gering von rd. 5 Vol.-% auf rd. 10 Vol.-%. Bei den synthetischen Tensiden waren wirkstoffabhängig größere Anstiege zu verzeichnen: ein mittlerer Anstieg auf rd. 15 Vol.-% (W4S und W5S) bzw. ein starker Anstieg bis auf rd. 35 Vol.-% (W3S).

c) Luftporenkennwerte des erhärteten Mörtels

Die mischdauerabhängige Entwicklung der LP-Kennwerte wurde beispielhaft unter Verwendung der LP-Bildner LP1N und LP10S mit einfacher und doppelter Zugabemenge nach Mischdauern von 30 s bzw. 2 min und 7 min ermittelt (s. Tafel 4). Der Luftgehalt erreichte bei einfacher Zugabemenge bei beiden LP-Bidnern und bei doppelter Zugabemenge beim LP-Bildner LP1N mit natürlicher Wirkstoffbasis nach zweiminütiger Mischdauer einen Beharrungszustand und veränderte sich danach durch weiteres Mischen nicht mehr wesentlich. Beim LP-Bildner LP10S erhöhte sich bei doppelter Zugabemenge der Luftgehalt nach zweiminütiger Mischdauer auf 13 Vol.-% und nach siebenminütiger Mischdauer auf 17 Vol.-%. Dies bestätigten die Versuchsergebnisse zur mischdauerabhängigen Luftporenbildung des Frischmörtels (s. Bilder 5 und 7 unten).

Bei einfacher Zugabemenge und verkürzter Mischdauer von 30 s wurden die Anforderungen an den Abstandsfaktor ($\leq 0,20$ mm) und den Mikro-Luftporengehalt ($\geq 1,8$ Vol.-%) in keinem Fall eingehalten. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Gesamtluftporengehalt nur rd. 4 Vol.-%. Spätestens nach zweiminütiger Mischdauer hat sich das geforderte feine Luftporensystem gebildet und die Anforderungen werden eingehalten. Bei einfacher Zugabemenge und Verlängerung der Mischdauer von 2 min auf 7 min verändert sich der Gesamtluftgehalt nicht. Im Gegensatz hierzu ist bei gleich bleibendem Luftgehalt mit zunehmender Mischdauer eine Verfeinerung des Luftporengefüges zu beobachten. Der Mikro-Luftporengehalt und der Anteil der Mikro-Luftporen am Gesamtluftgehalt steigen an und der Abstandsfaktor fällt geringer aus.

Die Versuche zeigen, dass eine Verkürzung der Mischdauer und eine Erhöhung der Zugabemenge auch Auswirkungen auf das entstehende Luftporengefüge hat. Bei doppelter Zugabemenge und verkürzter Mischdauer (30 s) wird zwar bei Verwendung des LP-Bidners LP10S der geforderte Luftgehalt von 5 Vol.-% erreicht (s. Tafel 4), mit einem Abstandsfaktor von 0,21 mm entspricht das Luftporengefüge aber nicht den Anforderungen. Erst die Verlängerung der Mischdauer gewährleistet das gewünschte feine Luftporensystem. Eine Verkürzung der Mischdauer und die Überdosierung des LP-Bidners kann daher in der Praxis dazu führen, dass die geforderten Luftporenkennwerte nicht immer erreicht werden – obwohl der am Frischbeton bestimmte Gesamtluftgehalt den Anforderungen entspricht. In diesem Fall besteht das Risiko eines verminderten Frost-Tausalz-Widerstands.

5.3 Sorptionsverhalten

5.3.1 Flotationsversuche

Als Ergebnis der Flotationsversuche wurde der Prozentanteil des flotierte Zements in Abhängigkeit von der Art und Menge der verwendeten Zusatzmittel aufgetragen. Dieser Anteil stieg bei den Zusatzmitteln mit synthetischer Wirkstoffbasis (Bild 8 unten) mit

containing the active constituent W3S or the air-entraining agent LP10S (see Fig. 7) it rose to about 30 to 35 vol. % or six times the air content for the single addition level. Significantly longer mixing times were also needed until all the air-entraining agent or active constituent had been completely activated and a consistent air content was established.

It was possible to assign the behaviour patterns of the admixtures systematically to the types of active constituent. For all the agents based on natural active constituents (air-entraining agents and active constituents) the increase in air content for the triple addition level was comparatively small, from about 5 vol. % to about 10 vol. %. Larger increases that depended on the active constituent were recorded with the synthetic surfactants a moderate rise to about 15 vol. % (W4S and W5S) and a sharp rise to about 35 % (W3S).

c) Air void parameters of the hardened mortar

Examples of the development of the air void parameters as a function of mixing time were determined using the air-entraining agents LP1N and LP10S with single and double addition levels after mixing times of 30 s, 2 min and 7 min (see Table 4). At the single addition level for both air-entraining agents and at the double addition level for air-entraining agent LP1N based on natural active constituents the air contents reached an equilibrium condition after a two-minute mixing time and then were not changed substantially by further mixing. With air-entraining agent LP10S the air content with the double addition level rose to 13 vol. % after mixing for two minutes and to 17 vol. % after mixing for seven minutes. This confirmed the test results for air-void formation in the fresh mortar as a function of mixing time (see Figs. 5 and 7, bottom).

With the single addition level and shortened mixing time of 30 s the requirements for the spacing factor (≤ 0.20 mm) and the micro air void content (≥ 1.8 vol. %) were not met in any of the cases, and the total air void content was only about 4 vol. %. The requisite fine air void system had formed and the requirements were met after a mixing time of two minutes at the latest. With the single addition level the total air content did not change when the mixing time was extended from 2 min to 7 min. However, a refinement of the air void structure at constant air content was observed with increasing mixing time. The micro air void content and the proportion of micro air voids in the total air content rose and the spacing factor became smaller.

The tests showed that shortening the mixing time and raising the addition level also affects the resulting air void structure. With a doubled addition level and shortened mixing time (30 s) the required air content of 5 vol. % was in fact achieved when using air-entraining agent LP10S (see Table 4). However, the air void structure with a spacing factor of 0.21 mm did not meet the requirements. The requisite fine air void system could only be achieved by extending the mixing time. Shortening the mixing time and adding excess air-entraining agent can therefore mean in practice that the required air-void parameters are not always achieved even though the total air content measured on the fresh concrete meets the requirements. In this case there is the risk of reduced resistance to freeze-thaw with de-icing salt.

5.3 Sorption behaviour

5.3.1 Flotation trials

The results of the flotation trials were used to plot the proportion of floated cement as a function of the type and quantity of admixture used. With the air-entraining agents based on synthetic active constituents (Fig. 8, bottom) this proportion increased significantly to about 50 mass % with increasing addition level. Only a slight increase up to a proportion of about 10 mass % was recorded with the admixtures based on natural active constituents (Fig. 8, top). This relationship was established both for the air-entraining agents and for the active constituents. The results of the flotation trials and of the trials for air void formation as a function of mixing time showed that when the addition level of the synthetic admixtures was raised an increased proportion of floated

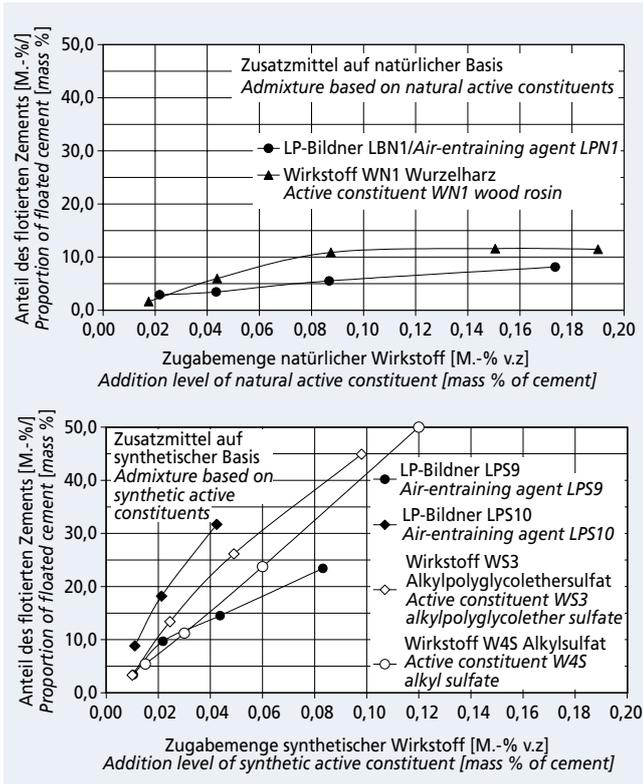


Bild 8: Anteil des flотиerten Zements in Abhängigkeit von der Zugabemenge der Wirkstoffe mit natürlicher (oben) und synthetischer Wirkstoffbasis (unten)
Figure 8: Proportion of floated cement as a function of the addition levels of the active constituents based on natural (above) and synthetic (below) active constituents

zunehmender Zugabemenge deutlich bis auf rd. 50 M.-% an. Bei den Zusatzmitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis (Bild 8 oben) war ein nur geringer Anstieg bis auf einen Anteil von rd. 10 M.-% zu verzeichnen. Dieser Zusammenhang wurde sowohl für LP-Bildner als auch für Wirkstoffe festgestellt. Die Ergebnisse der Flotationsversuche und der Versuche zur mischdauerabhängigen Luftporenbildung zeigen, dass für die synthetischen Zusatzmittel bei Erhöhung der Zugabemenge ein erhöhter Anteil an flötiertem Zement mit einem stärkeren Anstieg des Luftgehalts bei verlängerter Mischdauer verbunden ist.

5.3.2 Sorption an Zement

Eine erfolgreiche Zementflotation bedingt die Anheftung von Luftblasen an Zementpartikel. Dies setzt eine Sorption der Zusatzmittelmoleküle an den Zementpartikeln voraus. Das Sorptionsverhalten der Zusatzmittel an Zement wurde mit den Wirkstoffen Vinsolharz (WN1), WS3 und WS4 überprüft. Damit wurden die hinsichtlich ihres Nachaktivierungspotenzials relevanten Gruppen betrachtet (vgl. Abschnitt 5.2.3 bzw. 6). Es wurden dotierte Zementleime mit und ohne Luftblasen- bzw. Schaumbildung hergestellt.

Zur Analyse der Wirkung unterschiedlicher Zusatzmittel bzw. der Art der Leimherstellung auf die Sorption ist in Bild 9 der sorbierte Anteil des insgesamt zugegebenen Zusatzmittels in Abhängigkeit von dessen n-facher Zugabemenge dargestellt (oben: mit Luftporenbildung, unten: ohne Luftporenbildung). Dabei zeigt sich, dass bei der Variante ohne Luftporenbildung unabhängig von der Zugabemenge rd. 60 % bis 80 % des Wirkstoffs sorbiert werden. Bei der Variante mit Luftporenbildung ergibt sich ein anderes Bild. Der sorbierte Anteil beträgt bei einfacher Zugabemenge rd. 10 % bis 40 %, steigt bei zweifacher Zugabemenge auf 40 % bis 60 % an und erreicht schließlich bei 10-facher Zugabemenge den Wert von rd. 80 % bis 90 % und liegt dann im Bereich der entsprechenden Werte ohne Luftporenbildung.

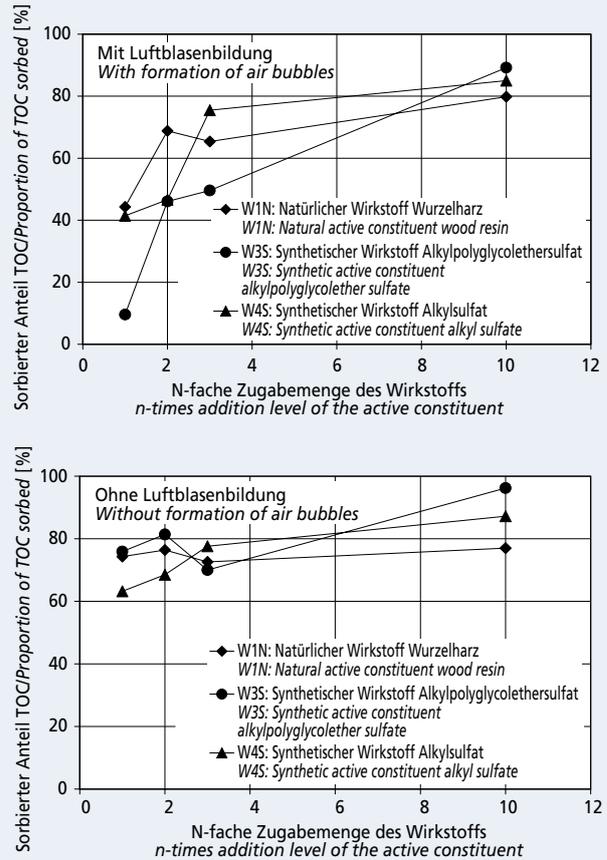


Bild 9: Sorbierter Anteil des TOC in Abhängigkeit von der Art und Zugabemenge des Wirkstoffs und der Leimherstellung mit (oben) und ohne Luftblasenbildung (unten)
Figure 9: Proportion of TOC that has been sorbed, as a function of the type and addition level of the active constituent and of the paste production with (above) and without (below) the formation of air bubbles

cement was linked with a fairly sharp increase in the air content with extended mixing time.

5.3.2 Sorption on cement

Successful cement flotation requires adhesion of air bubbles to cement particles. This in turn presupposes sorption of the admixture molecules on the cement particles. The sorption behaviour of the admixture on cement was checked with the active constituents Vinsol resin (W1N), W3S and W4S so that the groups that are relevant with respect to their subsequent activation potential (cf. Sections 5.2.3 and 6) could be considered. Treated cements pastes were produced with and without the formation of air bubbles and foam.

The proportion of the total added admixture that has been sorbed is shown in Fig. 9 as function of the n-times addition level in order to analyse the effect of different admixtures or the type of paste production on the sorption (top: with air void formation, bottom: without air void formation). It is apparent that for the variants without air void formation about 60 % to 80 % of the active constituent is sorbed, regardless of the addition level. A different picture emerges for the variants with air void formation. With the single addition level the proportion sorbed is about 10 % to 40 %, with the double addition level it rises to 40 % to 60 % and finally reaches values of about 80 % to 90 % at the 10-times addition level. It then lies in the same range as the corresponding values without air void formation.

The drop in the proportion that has been sorbed, especially for the single addition level, can be attributed to the fact that during the production of the paste with air void formation the air-entrain-

Der Abfall des sorbierten Anteils insbesondere bei einfacher Zugabemenge ist darauf zurückzuführen, dass bei der Herstellung des Leims mit Luftporenbildung die LP-Bildner-Moleküle wie gewünscht Luftblasen im Leim bilden und gleichzeitig Schaum auf der Oberfläche des Leims stabilisieren. Bei der Vakuumfiltration des Leims werden die Luftblasen sowie der Schaum zum überwiegenden Teil zerstört. Die Moleküle, die zuvor Schaum und Luftblasen stabilisiert hatten, wurden in die Porenlösung zurückverbracht und abfiltriert, sodass sie den Anteil des sorbierten LP-Bildners verringerten. Bei einer Verdoppelung und Verdreifachung der Zugabemenge wurde dann nicht mehr proportional zur Erhöhung der Zugabemenge entsprechend mehr Schaum gebildet. Ursache hierfür ist, dass eine weitere Erhöhung der Zugabemenge auf das Dreifache bzw. sogar Zehnfache die Schaumbildung nicht mehr wesentlich steigerte, da sich das Schaumbildungsvermögen des Leims vergleichbar der mischdauerabhängigen Luftporenbildung bereits in einem Beharrungszustand befand. Die ab diesem Zeitpunkt in den Leim eingebrachten LP-Bildnermoleküle konnten nicht mehr zusätzliche Luftblasen stabilisieren, sondern wurden überwiegend sorbiert. Bei beiden Varianten zeigen die Ergebnisse, dass das Sorptionsverhalten nicht durch den Wirkstoff beeinflusst wird.

5.4 Schaumbildungsvermögen

Das Schaumbildungsvermögen wurde mithilfe der in Bild 3 dargestellten Versuchseinrichtung untersucht, indem die Höhe des in dem Zylinder entstehenden Schaums gemessen wurde. Die Zugabemenge des Zusatzmittels wurde so lange gesteigert, bis der Schaum über den Zylinderrand hinaustrat. Dieser Zustand wird durch den in Bild 10 dargestellten Pfeil angezeigt und entspricht einer Schaumhöhe von 16 cm. Die Versuchsergebnisse sind in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs (W1N, W3S

ing agent molecules, as required, form air bubbles in the paste and at the same time stabilize foam on the surface of the paste. During the vacuum filtration of the paste the air bubbles and the foam are to a large extent destroyed. The molecules that had previously stabilized the foam and the air bubbles were returned to the pore solution and filtered off, with the result that they lowered the proportion of sorbed air entraining agent. More foam was then formed with the double and triple addition levels but this was no longer in proportion to the increase in addition level. The reason for this is that a further increase in the addition level to three-times or even ten-times no longer increases the formation of foam to a significant extent as the foam-forming ability of the paste was, like the air void formation as a function of mixing time, already in an equilibrium condition. The air-entraining agent molecules introduced into the paste after this time were no longer able to stabilize additional air bubbles but were predominantly sorbed. For both variants the results show that the sorption behaviour is not affected by the active constituent.

5.4 Foam-forming ability

The foam-forming ability was investigated with the aid of the test equipment shown in Fig. 3 by measuring the height of the foam produced in the cylinder. The addition level of the admixture was increased until the foam emerged over the edge of the cylinder. This condition is indicated by the arrows shown in Fig. 10 and corresponds to a foam height of 16 cm. The test results are shown as a function of the addition level of the active constituent (W1N, W3S and W4S) and the test liquid water (Fig. 10, top) or cement suspension (Fig. 10, bottom).

The natural active constituent W1N (Vinsol resin) formed the least amount of foam in water. The two synthetic active constituents W3S and W4S formed a substantially greater amount of foam in water. A different behaviour pattern was observed with the foam formation in cement suspensions. For the same addition level of active constituent the Vinsol resin (W1N) based on natural active constituents foamed more strongly in a cement suspension than in water, and almost exactly as strongly as the synthetic active constituent W4S. Only the active constituent W3S (alkylpolyglycoether sulfate) and the air-entraining agent LP10S produced with it foamed in the same way in water as in a cement suspension.

When compared with the natural admixtures, comparatively small changes in the addition level of the synthetic admixtures can cause very large differences in foam formation. This corresponds to the air void formation in mortar (cf. Section 5.2.3).

6 Cause of the differing air void formation

In order to characterize the differing air void formation the air content was shown as a function of the addition level (single, double, triple addition levels) and of the mixing time (30 s, 2 min and 7 min) for the active constituents W1N, W3S and W4S (Fig. 11) and for the air-entraining agents LP1N, LP9S and LP10s produced with them (Fig. 12). With a short mixing time of 30 s the air content with the triple addition level increased only slightly from about 4 vol. % to about 7 vol. %. Only slight differences could be detected between the three active constituents or the air-entraining agents produced with them. Different behaviour patterns of the admixtures that could be assigned to the three following groups were observed when the mixing time was increased.

Group 1: With the admixtures of Group 1 a different addition level or mixing time caused only slight changes in the air void content. Even with a high addition level and short mixing time these air-entraining agents and active constituents were almost fully activated. Longer mixing times therefore produced only a slight increase in air content. The mortars that were produced with an admixture from Group 1 had only a comparatively low subsequent activation potential. The increase in air content with a triple excess addition level and an extension of the mixing time from 30 s to 7 min was only about 5 vol. % at most. These admixtures include the active constituents Vinsol resin (W1N, Fig. 5, top) and abietic acid (W2N), the air-entraining agents LP1N (Fig. 5, bot-

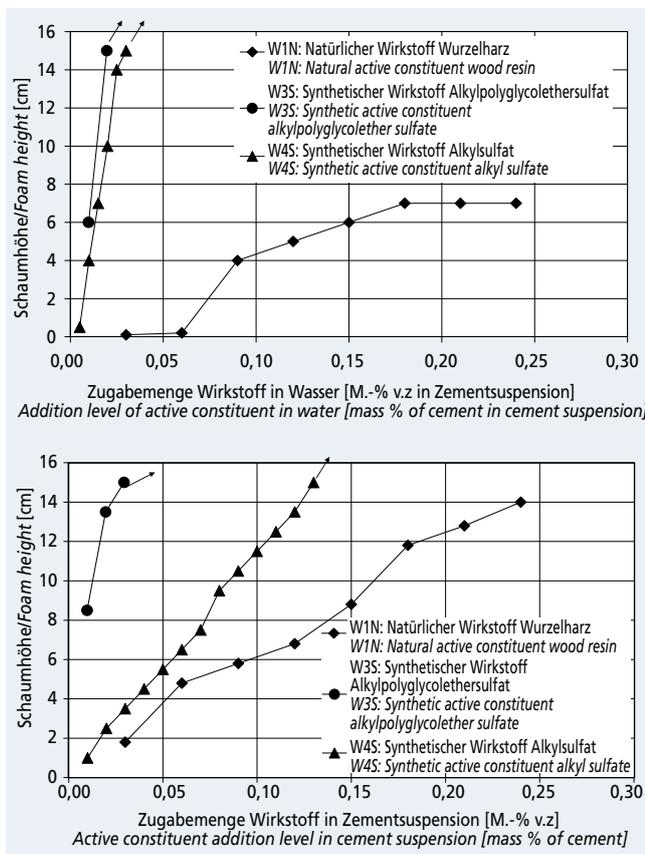


Bild 10: Schaumbildung in Abhängigkeit von der Zugabemenge der Wirkstoffe W1N, W3S und W4S in Wasser (oben) bzw. Zementsuspension (unten)
Figure 10: Foam formation as a function of the addition levels of the active constituents W1N, W3S and W4S in water (above) and cement suspension (below)

und W4S) und der Prüfflüssigkeit – Wasser (Bild 10 oben) bzw. Zementsuspension (Bild 10 unten) – dargestellt.

Der natürliche Wirkstoff W1N (Vinsolharz) verursacht in Wasser die geringste Schaumentwicklung. Die beiden synthetischen Wirkstoffe W3S und W4S bewirken in Wasser eine wesentlich stärkere Schaumbildung. Bei der Schaumbildung in den Zementsuspensionen ist ein anderes Verhalten zu beobachten. Das Vinsolharz (W1N) auf natürlicher Wirkstoffbasis schäumt bei gleicher Wirkstoff-Zugabemenge in einer Zementsuspension stärker als in Wasser und jetzt fast genau so stark wie der synthetische Wirkstoff W4S. Allein der Wirkstoff W3S (Alkylpolyglycoethersulfat) und der mit diesem Wirkstoff hergestellte LP-Bildner LP10S schäumen in gleicher Weise in Wasser wie in einer Zementsuspension.

Im Vergleich zu den natürlichen Zusatzmitteln können bei den synthetischen Zusatzmitteln vergleichsweise geringe Änderungen der Zugabemenge sehr große Unterschiede in der Schaumbildung bewirken. Dies entspricht der Luftporenbildung im Mörtel (vgl. Abschnitt 5.2.3).

6 Ursache für die unterschiedliche Luftporenbildung

Um die unterschiedliche Luftporenbildung zu charakterisieren, wurde der Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge (ein-, zwei- und dreifache Zugabemenge) und der Mischdauer (30 s, 2 min und 7 min) für die Wirkstoffe W1N, W3S und W4S (Bild 11) und die damit hergestellten LP-Bildner LP1N, LP9S und LP10S (Bild 12) dargestellt. Bei einer kurzen Mischdauer von 30 s erhöht sich der Luftgehalt bei dreifacher Zugabemenge nur geringfügig von rd. 4 Vol.-% auf rd. 7 Vol.-%. Dabei sind nur geringe Unterschiede zwischen den drei Wirkstoffen bzw. den damit hergestellten LP-Bildnern festzustellen. Bei Verlängerung der Mischdauer ist ein unterschiedliches Verhalten der Zusatzmittel zu beobachten, das drei Gruppen zugeordnet werden kann.

Gruppe 1: Bei Zusatzmitteln der Gruppe 1 hat eine unterschiedliche Zugabemenge bzw. Mischdauer nur geringe Änderungen des LP-Gehalts zur Folge. Diese LP-Bildner bzw. Wirkstoffe sind auch bei einer hohen Zugabemenge und einer kurzen Mischdauer fast vollständig aktiviert. Längere Mischdauern bewirken daher nur eine geringe Steigerung des Luftgehalts. Die Mörtel, die mit einem Zusatzmittel der Gruppe 1 hergestellt werden, haben nur ein vergleichsweise geringes nachträgliches Aktivierungspotenzial. Die Erhöhung des Luftgehalts bei dreifacher Überdosierung und einer Verlängerung der Mischdauer von 30 s auf 7 min beträgt nur maximal rd. 5 Vol.-%. Zu diesen Zusatzmitteln zählen die Wirkstoffe Vinsolharz (W1N, Bild 5 oben) und Abietinsäure (W2N), die LP-Bildner LP1N (Bild 5 unten) und LP3N (Wirkstoff Vinsolharz), der LP-Bildner LP6MO (modifiziertes Wurzelharz) und das Kombinationsprodukt LP14KO.

Gruppe 2: Wie bei den anderen beiden Gruppen bewirkt bei einer kurzen Mischdauer eine Anhebung der Zugabemenge nur einen geringen Anstieg des Luftgehalts. Bei kurzer Mischdauer und einer überhöhten Zugabe enthält der Frischmörtel eine „mittlere“ Menge an nicht aufgeschlossenem LP-Bildner, der nicht vollständig aktiviert wurde. Ein nachträgliches Mischen des Mörtels führt zwar zu einem Anstieg des Luftgehalts, der jedoch nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den LP-Bildnern der Gruppe 3. Die Mörtel, die mit einem Zusatzmittel der Gruppe 2 hergestellt werden, haben daher ein vergleichsweise mittleres nachträgliches Aktivierungspotenzial. Die maximal mögliche Erhöhung des Luftgehalts bei dreifacher Überdosierung und einer Verlängerung der Mischdauer von 30 s auf 7 min beträgt rd. 10 Vol.-%. Zu diesen Zusatzmitteln zählen die Wirkstoffe W4S (Alkylsulfat, s. Bild 6 oben) und W5S (Alkylsulfonat) sowie der LP-Bildner LP9S (Wirkstoff Alkylsulfat, s. Bild 6 unten).

Gruppe 3: Bei der dritten Gruppe von Luftporenbildnern ist bei Anhebung der Zugabemenge und kurzer Mischdauer ebenfalls nur ein geringer Anstieg des Luftgehalts zu erkennen. Bei kurzer Mischdauer und einer überhöhten Zugabe enthält der Frischmörtel aber einen besonders hohen Anteil an ungenügend aktiviertem LP-Bildner, der „aktiv“ in der Porenlösung verbleibt. LP-Bildner der Gruppe 3 haben somit ein hohes Nachaktivierungspotenzial. Bei einem nachträglichem Mischen des Mörtels besteht die Gefahr

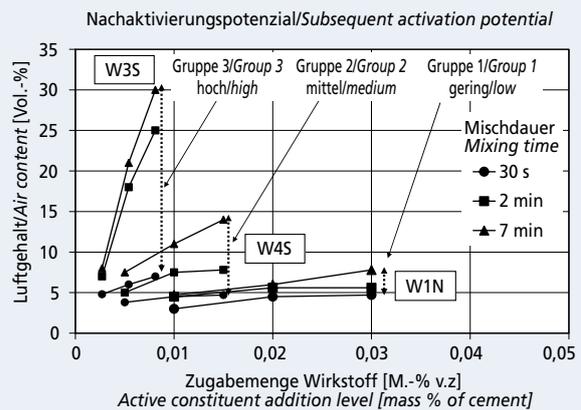


Bild 11: Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs und der Mischdauer

Figure 11: Air content as a function of the addition level of the active constituent and of the mixing time

tom) and LP3N (active constituent Vinsol resin), the air-entraining agent LP6MO (modified wood resin) and the combination product LP14KO.

Group 2: As with the other two groups an increase in the addition level with a short mixing time produced only a slight increase in the air content. With a short mixing time and excess addition level the fresh mortar contained a “medium” amount of undigested air-entraining agent that was not fully activated. Subsequent mixing of the mortar did in fact lead to an increase in air content, but not as strongly marked as with the air-entraining agents of Group 3. The mortars that were produced with an admixture from Group 2 therefore have a comparatively medium subsequent activation potential. The maximum possible increase in air content with the triple excess addition level and an extension of the mixing time from 30 s to 7 min was about 10 vol. %. These admixtures include the active constituents W4S (alkyl sulfate, see Fig. 6, top) and W5S (alkyl sulfonate) as well as the air-entraining agent LP9S (active constituent alkyl sulfate, see Fig. 6, bottom).

Group 3: The third group of air-entraining agents also exhibited only a slight increase in air content with increased addition level and short mixing time. However, with a short mixing time and excess addition level the fresh mortar contained a particularly high proportion of inadequately activated air-entraining agent that re-

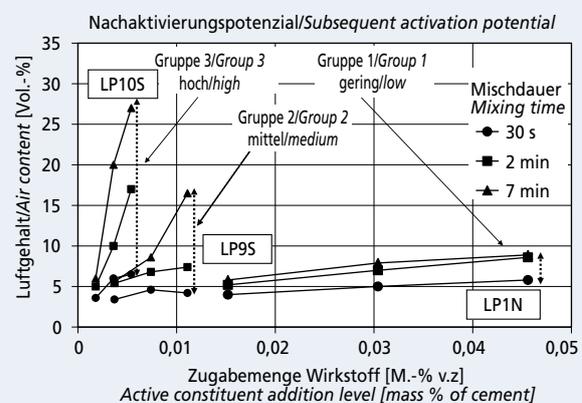


Bild 12: Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge des LP-Bildners und der Mischdauer

Figure 12: Air content as a function of the addition level of the air-entraining agent and of the mixing time

eines überproportionalen Anstieg des Luftgehalts. Die maximal mögliche Erhöhung des Luftgehalts bei dreifacher Überdosierung und einer Verlängerung der Mischdauer von 30 s auf 7 min beträgt rd. 25 Vol.-%. Zu diesen Zusatzmitteln zählen der Wirkstoff W3S (Alkylpolyglycolethersulfat, s. Bild 7 oben) und der damit hergestellte LP-Bildner LP10S (s. Bild 7 unten).

Die Mörtel, die mit einem Zusatzmittel der Gruppe 2 oder 3 hergestellt werden, haben ein mittleres oder sogar hohes nachträgliche Aktivierungspotenzial und reagieren empfindlicher auf Anwendungsfehler, wie z.B. das Unterschreiten der vorgeschriebenen Mischdauer oder den Einsatz einer Mischanlage mit schlechter Mischwirkung. Sie sind daher in dieser Hinsicht als weniger „robust“ zu bezeichnen. Bei den Zusatzmitteln der Gruppe 1 ist in keinem Fall eine wesentliche nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts zu befürchten. Infolge des geringen Aktivierungspotenzials reagieren sie kaum auf Anwendungsfehler und sind als wesentlich robuster anzusehen. Allerdings dürfte es mit diesen Zusatzmitteln unter bestimmten Randbedingungen auch schwieriger sein, den Luftgehalt anzuheben.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit allen geprüften Zusatzmitteln anforderungsgerechte Luftporensysteme hergestellt werden können. Das Nachaktivierungspotenzial wird entscheidend durch die chemische Zusammensetzung und die Molekülstruktur des Wirkstoffs beeinflusst. Eine nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts durch Überdosierung des LP-Bildners infolge verkürzter Mischdauer ist nur bei LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis zu erwarten. Die Molekülstruktur der synthetischen Wirkstoffe erleichtert die Schaumbildung. Die synthetischen LP-Bildner sind homogene synthetische Produkte mit einfacher Molekülstruktur ohne Seitenketten und mit einer geringen Oberflächenspannung. Vinsolharz ist ein Naturprodukt mit einer komplexen Molekülstruktur und einer höheren Oberflächenspannung der wässrigen Lösung.

Bei einer Verkürzung der Mischdauer muss das jeweilige Zusatzmittel unabhängig von der Wirkstoffart überdosiert werden, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen. Es verbleibt daher immer ein Rest an nicht aktiviertem Zusatzmittel in der Porenlösung. Dieser Anteil ist je nach verwendetem Wirkstoff unterschiedlich stark ausgeprägt.

Wenn in einen mit verkürzter Mischdauer hergestellten Beton nachträglich Mischenergie eingebracht wird, werden von den nicht aktivierten LP-Bildnermolekülen laufend neue Luftblasen stabilisiert, bis der LP-Bildner verbraucht ist. Bei den Wurzelharzen verbleibt nur ein geringer Rest in Lösung. Wie die Flotationsversuche zeigen, können zudem vermutlich infolge der komplexen Molekülstruktur gebildete Luftblasen nicht an die Zementpartikel angeheftet werden, d.h. sie entweichen wieder aus dem Beton. Der Luftgehalt erhöht sich vergleichsweise wenig und das Nachaktivierungspotenzial ist als gering einzustufen. Bei den synthetischen Wirkstoffen verbleibt ein größerer Anteil in Lösung. Die Luftblasen können infolge der einfachen Molekülstruktur auch besser an die Zementpartikel anheften. Entsprechend mehr Luftblasen werden stabilisiert und erhöhen den Luftgehalt. Im Fall des Alkylsulfats und des Alkylsulfonats mit einer „mittleren“ Löslichkeit ergibt sich entsprechend eine „mittlere“ Erhöhung des Luftgehalts auf rd. 15 Vol.-%. Die am besten in Porenlösung löslichen Zusatzmittel auf Alkylpolyglycolethersulfatbasis werden nachträglich am stärksten aktiviert und erzeugen mit ihrem hohen Nachaktivierungspotenzial einen Luftgehalt von bis zu 35 Vol.-%.

Das Phänomen der nachträglichen Erhöhung des Luftgehalts tritt vorrangig im Sommer auf, da bei hohen Frischbetontemperaturen eine höhere Zugabemenge an LP-Bildner erforderlich ist, um den gewünschten Luftgehalt zu erreichen. Wenn nun – unter diesen für die Luftporenbildung schon schwierigen Bedingungen – auch noch die Mischdauer verkürzt wird, verbleibt im „warmen“ Frischbeton ein nochmals erhöhter Anteil an LP-Bildner in der Porenlösung und verstärkt das Nachaktivierungspotenzial.

7 Zusammenfassung

Bei einigen Betondeckenlosen wurde insbesondere bei Verwendung von LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis ein stark

maintained “active” in the pore solution. This meant that the air-entraining agents of Group 3 had a high subsequent activation potential. During subsequent mixing of the mortar there is the risk of a disproportionately large increase in air content. With the triple excess addition level and an extension of the mixing time from 30 s to 7 min the maximum possible increase in air content was about 25 vol. %. These admixtures include the active constituent W3S (alkylpolyglycolether sulfate, see Fig. 7, top) and the air-entraining agent LP10S produced with it (see Fig. 7, bottom).

The mortars that are produced with admixtures from Group 2 or 3 have a medium or high subsequent activation potential and react more sensitively to application errors, such as a mixing time that is less than the prescribed value or the use of a mixing plant with poor mixing action. They can therefore be considered as less “robust” in this respect. There is no fear of a substantial subsequent increase in air content with admixtures from Group 1. As a result of the low activation potential they hardly react to application errors and can be regarded as substantially more robust. However, with these admixtures it may well also be more difficult to raise the air content under certain conditions.

The test results show that air void systems that meet the requirements can be produced with all the admixtures tested. The subsequent activation potential is crucially affected by the chemical composition and molecular structure of the active component. A subsequent increase in air content due to addition of excess air-entraining agent as a consequence of a shortened mixing time is to be expected only with air-entraining agents based on synthetic active constituents. The molecular structures of the synthetic active constituents facilitate the formation of foam. The synthetic air-entraining agents are homogeneous synthetic products with a simple molecular structure without side chains and with a low surface tension. Vinsol resin is a natural product with a complex molecular structure, and its aqueous solution has a higher surface tension.

If the mixing time is shortened the particular admixture, regardless of the type of active constituent, has to be added in excess in order to achieve the requisite air content. A residue of non-activated admixture therefore always remains in the pore solution. This amount varies depending on the active constituent used.

If mixing energy is introduced subsequently into a concrete produced with a shortened mixing time then new air bubbles are continuously stabilized by the non-activated molecules of the air-entraining agent until the air-entraining agent is consumed. With the wood resins there is only a small residue left in solution. The flotation tests have also shown that any air bubbles formed cannot adhere to the cement particles, i.e. they escape from the concrete again, presumably as a result of the complex molecular structure. There is a comparatively small increase in the air content and the subsequent activation potential can be classed as slight. With the synthetic active constituents a larger amount remains in solution. As a result of the simple molecular structure the air bubbles are also better able to adhere to the cement particles. Correspondingly more air bubbles are stabilized and raise the air content. In the case of alkyl sulfate and alkyl sulfonate with a “medium” solubility there is a corresponding “medium” increase in air content to about 15 vol. %. The admixtures based on alkylpolyglycolether sulfate, which have the highest solubility in the pore solution, exhibit the strongest subsequent activation and their high subsequent activation potentials generate air contents of up to 35 vol. %.

The phenomenon of subsequent increase of the air content occurs primarily in summer as the high concrete temperatures require a higher addition level of the air-entraining agent to reach the required air content. These conditions are already difficult for air void formation and if the mixing time is also shortened then even more air-entraining agent will remain in the pore solution of the „hot“ fresh concrete and reinforce the subsequent activation potential.

7 Summary

A sharply increased air void content in the solid concrete has been found in some sections of concrete pavement, especially when air-entraining agents based on synthetic active constituents have been

erhöhter Luftporengehalt im Festbeton festgestellt. Untersuchungen des FIZ zeigten, dass eine wesentliche Erhöhung des Luftgehalts nur auftreten kann, wenn der LP-Bildner im Frischbeton infolge einer zu kurzen Mischdauer bei der Herstellung überdosiert wurde, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen. Der Frischbeton enthält dann nicht ausreichend aufgeschlossenen und aktivierten LP-Bildner. Bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie in den Frischbeton kann sich der Luftgehalt erhöhen. Die Wechselwirkungen zwischen Luftporen bildendem Wirkstoff, Mischdauer und Zugabemenge konnten jedoch zunächst nicht genau ermittelt werden. Daher wurde die Luftporenbildung an Mörteln, die Schaumbildung an Zementsuspensionen und das Sorptionsverhalten mit Flotationsversuchen und an Zementleimen untersucht.

An Mörteln wurde die Luftporenbildung in Abhängigkeit von der Wirkstoffart und der Zugabemenge des Zusatzmittels sowie der Mischdauer bestimmt. In einem Vorversuch wurde die Zugabemenge von LP-Bildner bzw. Wirkstoff so festgelegt, dass bei einer Mischdauer von zwei Minuten ein Luftgehalt von rd. 5 Vol.-% erzielt wurde. Dabei konnten mit allen Zusatzmitteln Mörtel mit anforderungsgerechten Luftporensystemen erzeugt werden. Anschließend wurde die mischdauerabhängige Luftporenbildung mit dieser Zugabemenge und einer doppelten und dreifachen Zugabemenge ermittelt. Bei allen Mitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis stieg der Luftgehalt bei Verdreifachung der Zugabemenge von 5 Vol.-% auf maximal rd. 10 Vol.-% an. Bei den synthetischen Tensiden war ein stärkerer Anstieg bei dreifacher Zugabemenge von 5 Vol.-% auf 15 Vol.-% bis 35 Vol.-% zu verzeichnen.

Das Schaumbildungsvermögen wurde an Zementsuspensionen in Abhängigkeit von der Art und Zugabemenge des Zusatzmittels bestimmt. Dabei wurden in einem Standzylinder Wasser, Zement und Zusatzmittel gemischt, feine Luftblasen in die Suspension eingebracht und die Höhe des entstehenden Schaums gemessen. Bei gleicher Wirkstoffkonzentration wiesen die Zusatzmittel mit synthetischer Wirkstoffbasis eine wesentlich stärkere Schaumbildung auf als die Zusatzmittel mit natürlicher Wirkstoffbasis.

In Flotationsversuchen wurde die Wirkungsweise der Zusatzmittel weiter untersucht. In einem Behälter wurden Wasser, Zement und Zusatzmittel gemischt und feine Luftblasen in die Suspension eingebracht. Die LP-Bildnermoleküle lagern sich dabei um Luftblasen herum an bzw. werden mit der negativ geladenen polaren Gruppe des Moleküls an positiv geladene Teilbereiche der Zementpartikel sorbiert. Dadurch können sich Luftblasen an die Zementpartikel anheften und mit den Zementpartikeln an die Oberfläche aufsteigen. Der entstehende Schaum wurde über einen konstanten Zeitraum abgeschöpft. Nach Trocknung des Schaums wurde der Anteil des flotierten Zements bestimmt. Das Sorptionsverhalten des LP-Bildners und die Fähigkeit zur Luftblasenstabilisierung beeinflussen die Menge des flotierten Zements. Bei einer verstärkten Luftblasenbildung in Verbindung mit einer guten Sorptionsfähigkeit können sich mehr Luftblasen an Zementpartikel anheften und den Anteil des flotierten Zements erhöhen. Bei den LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis stieg mit zunehmender Zugabemenge der Anteil des flotierten Zements deutlich an, während bei den LP-Bildnern mit natürlicher Wirkstoffbasis nur ein sehr geringer Anstieg zu verzeichnen war. Dieser Zusammenhang wurde auch für die Wirkstoffe festgestellt.

Um das Sorptionsverhalten weiter zu untersuchen, wurde Zementleim mit LP-Bildner/Wirkstoff in unterschiedlichen Zugabemengen dotiert und abfiltriert. Die Menge des am Zement sorbierten LP-Bildners wurde aus den TOC-Gehalten der abfiltrierten Lösungen, hergestellt aus zusatzmittelfreiem und dotiertem Leim, und den TOC-Gehalten der eingebrachten Zusatzmittel bestimmt. Im Sorptionsverhalten wurde kein Unterschied zwischen LP-Bildnern/Wirkstoffen mit natürlicher bzw. synthetischer Wirkstoffbasis festgestellt.

Die Luftporenbildung wird entscheidend durch die chemische Zusammensetzung und die Molekülstruktur des Wirkstoffs beeinflusst. Eine nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts durch Überdosierung des LP-Bildners infolge verkürzter Mischdauer ist nur bei LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis zu erwarten.

used. Investigations by the FIZ showed that a substantial increase in the air content can occur only if, as a consequence of too short a mixing time during production, excess air-entraining agent has been added to the fresh concrete in order to achieve the desired air content. The fresh concrete then contains inadequately digested and activated air-entraining agent. The air content can increase during subsequent input of mixing energy into the fresh concrete. However, it was not initially possible to make an accurate determination of the interactions between air-entraining active constituent, mixing time and addition level. Investigations were therefore carried out into air void formation in mortars, foam formation in cement suspensions and the sorption behaviour in flotation trials and in cement pastes.

The air void formation in mortars was determined as a function of the type of active constituent and the quantity of admixture added as well as of the mixing time. In a preliminary trial the addition level of air-entraining agent or active constituent was set in such a way that a mixing time of two minutes produced an air content of about 5 vol.%. Mortars with air void systems that met the requirements could be generated with all the admixtures. The air void formation, which is dependent on the mixing time, was then determined with this addition level and with double and triple the addition level. With all agents based on natural constituents the air content increased from 5 vol.% to a maximum of about 10 vol.% when the addition level was tripled. A greater increase from 5 vol.% to 15–35 vol.% was recorded with the synthetic surfactants when the addition level was tripled.

The foam-forming ability in cement suspensions was measured as a function of the type and addition level of the admixture. Water, cement and admixture were mixed in a vertical cylindrical vessel. Fine air bubbles were introduced into the suspension and the height of the resulting foam was measured. For the same concentration of active constituent the admixtures based on synthetic active constituents exhibited substantially greater foam formation than the admixtures based on natural active constituents.

The mode of operation of the admixtures was examined further in flotation trials. Water, cement and admixture were mixed in a container and fine air bubbles were introduced into the suspension. The air-entraining molecules build up around the air bubbles and the negatively charged polar groups of the molecule are sorbed onto positively charged parts of the cement particles. This enables the air bubbles to attach themselves to the cement particles and rise to the surface with the cement particles. The resulting foam was skimmed off over a constant period. The amount of floated cement was determined after the foam had been dried. The sorption behaviour of the air-entraining agent and the ability to stabilize air bubbles influence the quantity of floated cement. With increased air bubble formation combined with a good sorption capacity more air bubbles can attach themselves to cement particles and increase the amount of floated cement. With the air-entraining agents based on synthetic active constituents the quantity of floated cement increased significantly with increasing level of addition, while with the air-entraining agents based on natural active constituents there was only a slight increase. This relationship was also found with the active constituents.

Air-entraining agent or active constituent was added in varying quantities to the cement paste and then filtered off in order to examine the sorption behaviour further. The quantity of air-entraining agent sorbed on the cement was determined from the TOC contents of the solutions that had been filtered off, produced from additive-free and treated paste, and the TOC contents of the additives used. No difference in sorption behaviour was established between air-entraining agents or active constituents based on natural and synthetic active constituents.

Air void formation is affected crucially by the chemical composition and molecular structure of the active constituent. Subsequent increase of the air content due to excess addition of the air-entraining agent as a result of shortened mixing time is to be expected only with air-entraining agents based on synthetic active constituents. This is because the molecular structure of the synthetic active constituents facilitates foam formation.

Ursache hierfür ist die Molekülstruktur der synthetischen Wirkstoffe, die eine Schaumbildung erleichtert.

Ob bei einer Mischungszusammensetzung eine nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts bei einer Überdosierung infolge verkürzter Mischdauer zu erwarten ist, kann mit einem einfachen Zusatzversuch im Rahmen der Erstprüfung überprüft werden. Dabei muss die in der Erstprüfung ermittelte LP-Bildner-Zugabemenge verdoppelt und der Luftgehalt der Mischungen mit beiden LP-Bildner-Zugabemengen nach einer kurzen Mischdauer von z.B. 30 s und nach einer verlängerten Mischdauer von 6 min bestimmt werden. Bei einem wesentlichen Anstieg des Luftgehalts bei doppelter Zugabemenge und verlängerter Mischdauer besteht bei der Bauausführung die Gefahr einer nachträglichen Erhöhung des Luftgehalts.

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

A simple additional test can be used during the initial testing to check whether a mix composition can be expected to produce a subsequent increase in the air content with excess addition as a consequence of shortened mixing time. The addition level of air-entraining agent determined in the initial testing must be doubled and the air content of the mixtures containing the two levels of air-entraining agent determined after a short mixing time of, for example, 30 seconds and after an extended mixing time of six minutes. If there is a substantial increase in the air content with the doubled addition level and extended mixing time then there is a danger of a subsequent increase in the air content during the construction work.

The research project 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] Eickschen, E.; Siebel, E.: Einflüsse auf die Luftporenbildung im Straßenbeton. Straße und Autobahn 52 (2001) H.9, S. 517–521
- [2] Eickschen, E.: Einflüsse auf die Luftporenbildung in Straßenbeton. beton 53 (2003) H. 5 und 6, S. 265–270 und S. 321–326
- [3] Eickschen, E.: Working mechanisms of air-entraining agents. 10th International Symposium on Concrete Roads, Brussels, Belgium, 2006
- [4] DIN EN 480-11 Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren – Teil 11: Bestimmung von Luftporenkennwerten in Festbeton
- [5] Merkblatt für die Herstellung und Verarbeitung von Luftporenbeton, Arbeitsgruppe Betonstraßen, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, 2004
- [6] Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton. ZTV Beton-StB 2001, Bundesminister für Verkehr, Abteilung Straßenbau.
- [7] Bruere, G. M.: Fundamental actions of air-entrained agents. International Symposium on Admixtures for Mortar and Concrete, Topic III, pp. 7–23, August 8th-September 1st 1967, Brussels 1967
- [8] Deutsche Bauchemie e.V.: Betonzusatzmittel und Umwelt. Sachstandsbericht Mai 1999
- [9] Rixom, M. R.; Mailvaganam, N. P.: Chemical Admixtures for Concrete. 2nd Edition, E. & F.N. Spon, London 1986
- [10] Bruere, G. M.: Air entrainment in Cement and Silica pastes. ACI Journal, 51 (1954/55), pp. 905–919
- [11] Mielenz, R. C.; Wolkodoff, V. E.; Backstrom, J. E.; Wheeler, W. H.: Origin, Evolution, and Effects of the Air Void System in Concrete. Part 1 – Entrained Air in Unhardened Concrete. Journal of the American Concrete Institute, Vol. 30, No. 1, July 1958, pp. 95–121
- [12] Backstrom, J. E.; Burrows, R. W.; Mielenz, R. C.; Wolkodoff, V. E.: Origin, Evolution, and Effects of the Air Void System in Concrete. Part 2 – Influence of Type and Amount of Air-Entraining Agent. Journal of the American Concrete Institute, Vol. 30, No. 2, Aug. 1958, pp. 261–272
- [13] Schwuger, M. J.: Zur Wirkungsweise von Tensiden in technischen Prozessen. Chemie-Ing. Technik, 44 (1972) H. 6, S. 374–378
- [14] Rixom, M. R.; Mailvaganam, N. P.: Chemical Admixtures for Concrete. 2nd Edition, E. & F.N. Spon, London 1986
- [15] Venuat, M.: Adjuvants et Traitements. Selbstverlag, 1984
- [16] Siebel, E.: Einflüsse auf die Luftporenkennwerte und den Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. Beton 45 (1995) H. 10, S. 724–730
- [17] Herstellen von Luftporenbeton. Betonwerk und Fertigteil-Technik 68 (2002) H. 1, S. 46–52
- [18] Kottas, R.; Hilsdorf, H.: Der Einfluss der Temperatur auf die Wirksamkeit von Luftporenbildnern. Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Bundesminister für Verkehr, H. 274, Bonn 1979