

Eberhard Eickschen, Düsseldorf

Nachaktivierungspotenzial Luftporen bildender Betonzusatzmittel

Reactivation potential of air-entraining concrete admixtures

1 Einleitung

In den vergangenen Jahren wurde bei einigen Betondeckenlosen insbesondere beim Einbau im Sommer 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 immer dann auftritt, wenn der LP-Bildner im Frischbeton infolge einer zu kurzen Mischdauer bei der Herstellung überdosiert wurde, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen [1–4]. Der Frischbeton enthält dann wirkstoffabhängig nicht ausreichend aufgeschlossenen und aktivierten LP-Bildner. Bei einem Eintrag von Mischenergie in den Frischbeton kann sich in diesem Fall der Luftgehalt nachträglich erhöhen. Der Einfluss des Luftporen bildenden Zusatzmittels auf das Ausmaß dieses Anstiegs, das Nachaktivierungspotenzial, konnte jedoch nicht genau ermittelt werden. Die Versuchsergebnisse an Zementleimen, Mörteln und Betonen wurden nunmehr in ein Modell zusammengeführt, das die Auswirkungen von Mischdauer, Wirkstoffart und Zugabemenge der Luftporen bildenden Wirkstoffe auf das Nachaktivierungspotenzial erklärt [5].

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Rohstoffe und Wirkungsweise der LP-Bildner

Zur Erzielung eines ausreichenden Frost-Tausalz-Widerstands müssen dem Beton LP-Bildner zugegeben werden, die im Frischbeton viele kleine gleichmäßig verteilte Luftporen mit einem Durchmesser $\leq 300 \mu\text{m}$ erzeugen. Der Gehalt an kleinen Poren wird mit der Bestimmung des Mikro-Luftporengehaltes (Gehalt aller Poren bis zu einem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$) und des Abstandsfaktors am Festbeton beurteilt. Der Abstandsfaktor ist ein aus einem idealisierten Porensystem abgeleiteter Kennwert für den Abstand eines Punktes des Zementsteins zur 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 [6].

Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass für den Nachweis eines ausreichenden Gehalts an kleinen Poren bei Verwendung eines geeigneten LP-Bildners die Einhaltung eines festgelegten Gesamtluftgehalts des Frischbetons im Allgemeinen genügt. Fahrbahndeckenbeton, der im Winter stark mit Tausalz beaufschlagt wird, muss als LP-Beton hergestellt werden. Als Grundstoffe für LP-Bildner haben sich Seifen aus natürlichen Harzen (Wurzelharze) bewährt. In den vergangenen Jahren wurden vermehrt synthetische LP-Bildner eingesetzt, wobei als Rohstoffe im wesentlichen Alkylpolyglycoethersulfate und Alkylsulfate bzw. -sulfonate verwendet werden [7–9].

LP-Bildner gehören zu den grenzflächenaktiven Substanzen, den so genannten Tensiden. Die gemeinsame Charakteristik der Tenside ist ihr hydrophob/hydrophiler Molekülaufbau. Sie bestehen aus einer unpolaren hydrophoben verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffkette mit acht bis zwölf Kohlenstoffatomen und

1 Introduction

A greatly increased air void content in the hardened concrete has been found in recent years in some contract sections of concrete pavement, especially when they have been placed in summer with the use of air-entraining agents based on synthetic active substances. Initial test results from the FIZ (Research Institute of the Cement Industry) with paving concretes and commercially available air-entraining agents have shown that a substantial increase in the air content always occurs if, to achieve the required air content, excess air-entraining agent has been added to the fresh concrete because of an excessively short mixing time during production [1–4]. Depending on the active substance the fresh concrete may then not contain sufficient air-entraining agent that has been digested and activated. In this case there may be a subsequent increase in air content when mixing energy is introduced into the fresh concrete. However, it was not possible to make an accurate determination of the influence of the air-entraining admixture on the extent of this increase – the reactivation potential. The test results on cement pastes, mortars and concretes were then combined in a model that explains the effects of mixing time, type of active substance and addition level of the air-entraining active substances on the reactivation potential [5].

2 Current state of knowledge

2.1 Raw materials and mode of operation of the air-entraining agents

Air-entraining agents that generate large numbers of small, evenly distributed, air voids with diameters $\leq 300 \mu\text{m}$ in the fresh concrete must be added to the concrete to achieve adequate resistance to freeze-thaw with de-icing salt. The content of small voids is assessed by determining the micro air void content (content of all voids up to a diameter of $300 \mu\text{m}$) and the spacing factor in the hardened concrete. 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. To ensure adequate resistance of the concrete to freeze-thaw with de-icing salt the content of micro air voids in the initial testing must be at least 1.8 vol. %. The spacing factor must not exceed 0.20 mm [6].

Extensive investigations have shown that to demonstrate an adequate content of small voids when using a suitable air-entraining agent it is generally sufficient to comply with a stipulated total air content in the fresh concrete. Pavement concrete that in winter is heavily exposed to de-icing salt must be produced as air-entrained concrete. Soaps made from natural resins (wood resins) have proved successful as the basic materials for air-entraining agents. Synthetic air-entraining agents have been used increasingly in recent years; the raw materials used are essentially alkylpolyglycol ether sulfates and alkyl sulfates or sulfonates [7–9].

Air-entraining agents belong to the class of surface-active substances, known as tensides. The common characteristic of tensides is their hydrophobic/hydrophilic molecular structure. They consist of a non-polar hydrophobic branched or unbranched hydrocarbon

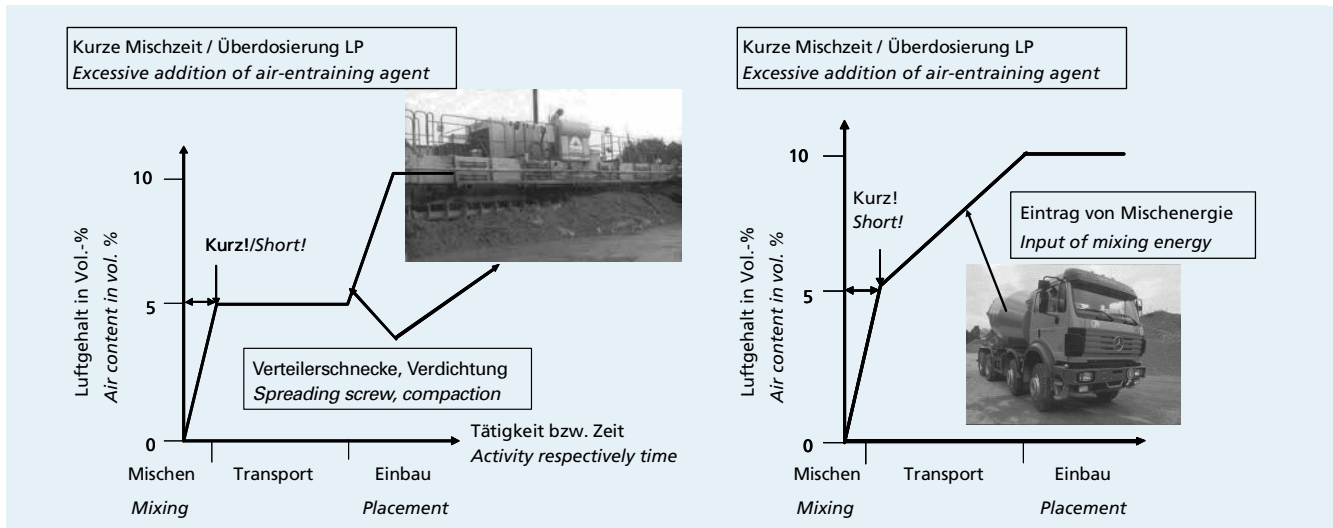


Bild 4: Nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts von baustellengemischtem Straßenbeton während des Einbaus (links) bzw. bei Transportbeton (rechts) [5]

Figure 4: Subsequent increase in the air content of site-mixed road concrete during placement (left) or with ready-mixed concrete (right) [5]

des Luftgehalts an der Mischanlage ergibt zwar dann den geforderten Wert von 4 bis 5 Vol.-%. Der Frischbeton kann aber einen Anteil an nicht ausreichend aufgeschlossenen LP-Bildner enthalten. Der Beton wird nach dem Mischen i. d. R. mit Muldenkippern zum Einbauort transportiert und während des Transports nicht gemischt. Nach dem Abkippen am Einbauort vor den Fertiger ergibt die Luftgehaltsprüfung den geforderten Wert von 4 bis 5 Vol.-%. Während des Einbaus kommt es dann zu einem Energieeintrag in den Beton, z. B. im Bereich der Verteilerschnecke des Fertigers oder während der Verdichtung. Der LP-Bildner stabilisiert die während des Mischvorgangs eingetragenen Luftblasen und der Luftgehalt steigt an (Bild 4 links).

Ähnliche Effekte sind bei Transportbeton bekannt, bei dem sich der Luftgehalt zwischen Mischwerk und Baustelle insbesondere bei drehender Trommel erhöhen kann (Bild 4 rechts). Gegebenenfalls sind die Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften des Festbetons gefährdet. Das Ausmaß des Nachaktivierungspotenzials des LP-Bildners wird dabei ggf. durch dessen Wirkstoffart bestimmt. Darüber hinaus wird die Wirksamkeit der LP-Bildner und damit die Luftporenbildung von zahlreichen anderen Faktoren wie z. B. der Betonzusammensetzung, der Betonherstellung, der Frischbetontemperatur und der Konsistenz des Betons beeinflusst [6, 15–18]. Um die unterschiedlichen Parameter zu berücksichtigen, wird die Zugabemenge des LP-Bildners in der Erstprüfung festgelegt und ggf. während der Bauausführung an die baupraktischen Verhältnisse angepasst.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Ziel und Umfang der Versuche

Bei der Herstellung von Luftporenbeton können Fehlanwendungen auftreten, wenn die Wirkungsmechanismen nicht bekannt sind. Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war, die auf Baustellen beobachtete nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts des Festbetons im Vergleich zum Frischbeton zu erklären. Dabei wurden die bereits in [4] vorgestellten Untersuchungsergebnisse ergänzt und in ein Modell eingearbeitet. Um das Ausmaß der nachträglichen Erhöhung – im Folgenden als Nachaktivierungspotenzial bezeichnet – wirkstoffabhängig zu quantifizieren, wurde systematisch der Einfluss von Luftporenbildenden Zusatzmitteln auf die Luftporenbildung in Leim-, Mörtel- und Betonversuchen untersucht. Dabei wurden sowohl handelsübliche LP-Bildner als auch reine Wirkstoffe verwendet.

Zunächst wurde an einem Mörtel ermittelt, inwieweit die Art und die Zugabemenge des Zusatzmittels und die Mischdauer einen Einfluss auf die Luftporenbildung haben. Zusätzlich wurde die

entraining agent has been added in the mixing plant because of an excessively short mixing time (Fig. 4 [5]). The test of the air content in the mixing plant does in fact then give the required value of 4 to 5 vol. %. However, the fresh concrete can contain a proportion of insufficiently digested air-entraining agent. After the mixing the concrete is normally transported to the point of installation in dumpers and is not mixed during transport. After the concrete has been tipped in front of the road finisher at the point of installation the air content test gives the required value of 4 to 5 vol. %. Energy is then introduced into the concrete during the placement, e.g. at the road spreading screw of the slipform paver or during compaction. The air-entraining agent stabilizes the air bubbles introduced during the mixing process and the air content rises (Fig. 4, left)

Similar effects are known with ready-mixed concrete in which the air content can rise between the mixing plant and construction site, particularly in the rotating drum (Fig. 4, right). The strength and durability properties of the hardened concrete may be compromised. The extent of the reactivation potential of the air-entraining agent may be determined by the nature of its active substance. The effectiveness of the air-entraining agent, and therefore the formation of air voids, is also affected by numerous other factors, such as the concrete composition, the concrete production, the fresh concrete temperature and the consistency of the concrete [6, 15–18]. In order to take the different parameters into account the quantity of air-entraining agent added is established during initial testing and, where necessary, is adapted to suit the actual conditions during the construction work.

3 Test procedure

3.1 Aim and extent of the tests

Mistakes in the application can occur during the production of air-entrained concrete if the action mechanisms are not understood. The aim of the investigations described below was to explain the subsequent increase in the air content of the hardened concrete observed on the construction site when compared with the fresh concrete. The investigative results already described in [4] have been supplemented and incorporated in a model. In order to quantify the extent of the subsequent increase – designated below as the reactivation potential – in relation to the active substance the influence of admixtures that form air voids on the air void formation was investigated in paste, mortar and concrete tests. Both commercially available air-entraining agents and pure active substances were used.

The extent to which the nature and addition level of the admixture and the mixing time affect the air void formation was first

Ausfällung der Wirkstoffe in Calciumhydroxidlösung untersucht. Mit Betonversuchen wurde abschließend überprüft, ob die an Leimen und Mörteln gewonnenen Erkenntnisse auch auf baupraktische Verhältnisse übertragbar sind. Aus den Versuchsergebnissen wurde ein Modell zur Erklärung des wirkstoffbedingten Nachaktivierungspotenzials abgeleitet. Darauf aufbauend konnten Empfehlungen für die Baupraxis gegeben werden, um eine gezielte Luftporenbildung möglichst unabhängig von stoff- und herstellbedingten Einflüssen sicherzustellen und das Risiko von Fehlanwendungen zu verringern.

3.2 Ausgangsstoffe

a) Luftporenbildner und Wirkstoffe

Für die Versuche wurde aus jeder der in Abschnitt 2.1 genannten vier Wirkstoffgruppen jeweils ein Wirkstoff ausgewählt. Als natürlicher Wirkstoff wurde Vinsolharz (Wurzelharz) mit einer Carboxylgruppe als polarer Gruppe eingesetzt. Als synthetische Wirkstoffe wurde jeweils ein Produkt aus den Wirkstoffgruppen Alkylpolyglycoethersulfat, Alkylsulfat und Alkylsulfonat mit einer

determined using a mortar. The precipitation of the active substances in calcium hydroxide solution was also examined. Concrete trials were then used to check whether the findings obtained with pastes and mortars can be applied to practical construction conditions. A model was compiled from the test results to explain the reactivation potential caused by the active substance. Building on this it has been possible to make recommendations for construction practice to ensure specific air void formation that is as independent as possible from the influence of materials and production conditions and to reduce the risk of mistakes in application.

3.2 Starting materials

a) Air-entraining agents and active substances

One active substance from each of the four groups of active substances listed in Section 2.1 was chosen for the trials. Vinsol resin (wood resin) with a carboxyl group as the polar group was used as the natural active substance. One product from each of the alkylpolyglycol ether sulfate, alkyl sulfate and

22

Tafel 1: Zuordnung der in den Zusatzmitteln verwendeten Wirkstoffe
Table 1: Allocation of the active substances used in the admixtures

| Reine Wirkstoffe <i>Pure active substances</i> | | Bezeichnung LP-Bildner <i>Designation air-entraining agent</i> | Wirkstoffbasis <i>Basic active substance</i> |
|---|--|--|---|
| Bezeichnung <i>Designation</i> | Agent <i>Active substance</i> | | |
| W1N | Vinsolharz/ <i>Vinsol resin</i> | LPN1 | Nat. Wirkstoff/ <i>Nat. active substance</i> |
| W3S | Alkylpolyglycoethersulfat <i>Alkyl polyglycol ether sulfate</i> | LP10S | Synthetische Tenside/ <i>Synthetic tensides</i> |
| W4S | Alkylsulfat/ <i>Alkyl sulfate</i> | LP9S | |
| W5S | Alkylsulfonat/ <i>Alkyl sulfonate</i> | LP11S | |

Tafel 2: Physikalische und chemische Kennwerte der verwendeten Zemente (Festigkeitsklasse 32,5 R)
Table 2: Characteristic physical and chemical values of the cements used (strength class 32,5 R)

| Kennwert/ <i>Characteristic value</i> | | CEM I 32,5 R | | | | | | | CEM II/B-S 32,5 R Werk/ <i>Plant C2</i> | |
|---|-----------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|------|
| | | A | B1 | B2 | C1 | C2 | C3 | D | | |
| Erstarrungsbeginn <i>Initial setting time</i> | min | 200 | 270 | 180 | 195 | 190 | 210 | 200 | 270 | |
| Wasseranspruch <i>Water demand</i> | % | 29,5 | 26,0 | 25,0 | 27,0 | 26,0 | 26,0 | 28,0 | 26,0 | |
| Spez. Oberfläche nach Blaine <i>Blaine specific surface area</i> | cm ² /g | 3 240 | 3 030 | 2 890 | 3 360 | 3 300 | 3 240 | 3 420 | 3 030 | |
| Le Chatelier | mm | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Druckfestigkeit <i>Compressive strength</i> | N/mm ² | 2 Tage/ <i>days</i> | 26,2 | 16,1 | 21,0 | 25,7 | 21,6 | 24,3 | 25,9 | 16,1 |
| | | 28 Tage/ <i>days</i> | 53,0 | 51,4 | 50,6 | 49,0 | 45,3 | 48,9 | 50,3 | 51,4 |
| Biegezugfestigkeit <i>Flexural tensile strength</i> | N/mm ² | 2 Tage/ <i>days</i> | 5,7 | 3,3 | 4,4 | 5,7 | 4,7 | 5,2 | 5,7 | 3,3 |
| | | 28 Tage/ <i>days</i> | 8,6 | 9,0 | 7,2 | 7,5 | 9,0 | 9,2 | 9,1 | 9,0 |
| K ₂ O | M.-% <i>mass %</i> | 1,07 | 0,48 | 0,62 | 0,96 | 0,94 | 0,93 | 1,19 | 0,86 | |
| Na ₂ O | M.-% <i>mass %</i> | 0,15 | 0,11 | 0,07 | 0,14 | 0,15 | 0,13 | 0,22 | 0,18 | |
| Na ₂ O-Äq./ <i>Na₂O eq.</i> | M.-% <i>mass %</i> | 0,85 | 0,43 | 0,47 | 0,78 | 0,77 | 0,74 | 1,00 | 0,75 | |
| SO ₃ | M.-% <i>mass %</i> | 2,88 | 3,25 | 3,15 | 3,18 | 2,94 | 2,83 | 3,06 | 2,13 | |

Sulfat- bzw. Sulfonatgruppe als polarer Gruppe verwendet (Tafel 1). Zusätzlich wurden vier handelsübliche, mit den Wirkstoffen hergestellte LP-Bildner ausgewählt.

b) Zement

Als Zemente wurden verschiedene Portlandzemente und ein CEM II/B-S 32,5 R verwendet. Tafel 2 zeigt die wichtigsten chemischen und physikalischen Kennwerte.

c) Gesteinskörnung

Für die Herstellung der Mörtel wurde Rheinsand 0/2 mm aus dem Bereich Düsseldorf sowie Quarzkies 2/4 mm und Quarzmehl 0/0,1 mm aus dem Bereich Köln verwendet. Für die Herstellung der Betone wurde ein feinteilarmes Sand 0/2 mm aus einer Kiesgrube in Sachsen, Rheinsand 0/2 mm und Rheinkies 2/8 mm und 8/16 mm aus dem Bereich Düsseldorf sowie Quarzmehl 0/0,1 mm aus dem Bereich Köln mit einer Sieblinie in der Mitte des Sieblinienbereichs A/B 16 nach DIN 1045-2 eingesetzt.

d) Zugabewasser

Für die Herstellung der Mörtel und Betone wurde Düsseldorfer Leitungswasser verwendet. Die Leimuntersuchungen wurden mit deionisiertem Leitungswasser durchgeführt.

3.3 Luftporenbildung in Mörtel und Beton

3.3.1 Allgemeines

Mit Mörtelversuchen sollte untersucht werden, ob die Art und die Zugabemenge des Zusatzmittels bzw. die Mischintensität (Mischdauer) einen Einfluss auf die Luftporenbildung haben und ob die an reinen Wirkstoffen gewonnenen Ergebnisse auch auf handelsübliche LP-Bildner übertragbar sind. Die Mörtelzusammensetzung wurde so gewählt, dass dieser wie Straßenbeton eine steife Konsistenz aufwies. Anschließend wurde mit baupraktischen Betonen der Einfluss der Betonzusammensetzung und der Frischbetontemperatur auf die Luftporenbildung und das Nachaktivierungspotenzial ermittelt. Die Zugabemenge des Zusatzmittels wurde in einem Vorversuch so festgelegt, dass der Luftgehalt des Mörtels bzw. Betons nach zweiminütiger Mischdauer ($5,0 \pm 0,5$) Vol.-% betrug. Mit dieser „einfachen“ Zugabemenge des Vorversuchs und einer demgegenüber verdoppelten und verdreifachten Dosierung wurde anschließend die Mischdauerabhängige Luftporenbildung der Mörtel und Betone ermittelt.

3.3.2 Vorversuch

a) Mischungszusammensetzung der Mörtel

Die Zusatzmittel (vier Wirkstoffe/drei LP-Bildner) wurden einem Mörtel mit einem Zementgehalt von 400 kg/m^3 und einem w/z-Wert von 0,45 zugegeben (Tafel 3). Das Gesteinskörnungsgemisch bestand aus 6,9 Vol.-% Quarzmehl 0/0,1 mm, 23,1 Vol.-% Rheinkies 0/2 mm und 70 Vol.-% Quarzkies 2/4 mm. Der Gehalt an Gesteinskörnungen betrug $1\,666,5 \text{ kg/m}^3$.

b) Mischungszusammensetzung der Betone

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse der Mörteluntersuchungen auf baupraktische Verhältnisse wurden die LP-Bildner: LP1N mit geringem, LP9S mit mittlerem und LP10S mit hohem Nachaktivierungspotenzial einem Beton mit einem Zementgehalt von 350 kg/m^3 und einem w/z-Wert von 0,45 zugegeben (Betone B1 bis B3 nach Tafel 3). Das Gesteinskörnungsgemisch bestand aus Rheinkies 0/16 mm und Quarzmehl 0/0,2 mm. Der Gehalt an Gesteinskörnungen betrug $1\,767 \text{ kg/m}^3$, der Sandanteil lag bei 34 Vol.-%.

Die Wirkung der LP-Bildner wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst: Wassergehalt, Gehalt an Feinstoffen, Temperatur und Konsistenz des Betons. Das Kornhaufwerk des Gesteinskörnungsgemischs selbst führt in unterschiedlichem Ausmaß Luft ein und bewirkt beim Mischen, dass sich Bläschen bilden und sich diese in kleinere aufteilen. Die genannten Faktoren erschweren die Voraussage der Wirkung der LP-Bildner und machen es eigentlich notwendig, die vorgesehene Baustellenmischung selbst zu prüfen. Daher wurden mit dem LP-Bildnern LP1N (Serie A) mit ge-

alkyl sulfonate active substance groups with a sulfate or sulfonate group as the polar group were chosen as the synthetic active substances (Table 1). Four commercially available air-entraining agents produced with the active substances were also chosen.

b) Cement

Various Portland cements and a CEM II/B-S 32,5 R cement were used. Table 2 shows the most important chemical and physical characteristic values.

c) Aggregate

0/2 mm Rhine sand from the Duesseldorf region as well as 2/4 mm quartz gravel and 0/0.1 mm quartz meal from the Cologne area were used for producing the mortars. The concretes were produced using a low-fines 0/2 mm sand from a gravel pit in Saxony, 0/2 mm Rhine sand and 2/8 and 8/16 mm Rhine gravel from the Duesseldorf area as well as 0/0.1 mm quartz meal from the Cologne area with a grading curve in the middle of the A/B 16 grading curve area specified in DIN 1045-2.

d) Mixing water

Duesseldorf tap water was used for producing the mortars and concretes. The paste investigations were carried out with de-ionized tap water.

3.3 Air void formation in mortar and concrete

3.3.1 General

The mortar trials were intended to investigate whether the nature and addition level of the admixture and the mixing intensity (mixing time) have an influence on the air void formation and whether the results obtained with pure active substances can also be applied to commercially available air-entraining agents. The mortar composition was chosen so that it had a stiff consistency like paving concrete. The influence of the concrete composition and the fresh concrete temperature on the air void formation and reactivation potential was then determined with the types of concrete used in practice. The amount of admixture to be added was established in a preliminary trial so that the air content of the mortar or concrete was 5.0 ± 0.5 vol. % after a mixing time of two minutes. The air void formation in the mortars and concretes in relation to mixing time was then determined with this "single" addition level from the preliminary trial and with double and triple addition levels.

3.3.2 Preliminary trial

a) Mix composition of the mortars

Each admixture (four active substances/three air-entraining agents) was added to a mortar with a cement content of 400 kg/m^3 and a w/c ratio of 0.45 (Table 3). The aggregate mix comprised 6.9 vol. % 0/0.1 mm quartz meal, 23.1 vol. % 0/2 mm Rhine sand and 70 vol. % 2/4 mm quartz gravel. The aggregate content was 1666.5 kg/m^3 .

b) Mix composition of the concretes

In order to check the applicability of the results of the mortar investigations to practical building conditions the following air-entraining agents – LP1N with a low reactivation potential, LP9S with a medium reactivation potential and LP10S with a high reactivation potential – were added to a concrete with a cement content of 350 kg/m^3 and a w/c ratio of 0.45 (concretes B1 to B3 in Table 3). The aggregate mix comprised 0/16 mm gravelly Rhine sand and 0/0.2 mm quartz meal. The aggregate content amounted to 1767 kg/m^3 , and the sand accounted for 34 vol. %.

The action of an air-entraining agent is affected by a large number of factors – water content, fines content, temperature and consistency of the concrete. The particulate mass of the aggregate mix itself introduces air to differing extents and has the effect during mixing that small bubbles form and then divide into smaller ones. The factors listed make it difficult to predict the effect of the air-entraining agent and actually make it necessary to test the intended site mix itself. Air-entraining agent LP1N (series A) with

Tafel 3: Mörtel- und Betonzusammensetzungen und Ergebnisse der Prüfungen am frischen und erhärteten Mörtel bzw. Beton
 Table 3: Mortar and concrete compositions and results of the tests on fresh and hardened mortar and concrete

| Mörtel bzw. Beton Mortar resp. concrete | Zement aus Werk Cement from plant | LP-Bildner/ Wirkstoff Air-entraining agent/Active substance | Zugabemenge Addition level | | Frischmörtel bzw. Frischbeton Fresh mortar or fresh concrete | | Erhärteter Mörtel bzw. Festbeton Hardened mortar or solid concrete | | | | |
|--|--------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|---|--|------------------|-----|------|
| | | | LP-Bildner Air-entraining agent | Wirkstoff Active substance | Luftporengehalt Air void content | Verdichtungsmaß Compacting factor | β_{D28} | Luftporenkennwerte Characteristic air void values | | | |
| | | | M.-% v. z mass % w.r.t. c | Vol.-% vol. % | – | N/mm ² | | Vol.-% vol. % | Vol.-% vol. % | mm | |
| Mörtel Mortar | M1 | A | W3S | 0,0140 | 0,0027 | 5,5 | 1,27 | 48,7 | 6,0 | 2,5 | 0,15 |
| | M2 | A | W4S | 0,0050 | 0,0050 | 5,0 | 1,28 | 51,1 | 5,8 | 2,5 | 0,19 |
| | M3 | A | W5S | 0,0050 | 0,0050 | 4,5 | 1,28 | 52,5 | 5,7 | 2,2 | 0,17 |
| | M4 | A | LP1N | 0,0700 | 0,0152 | 5,2 | 1,34 | 49,3 | 5,4 | 2,5 | 0,14 |
| | M5 | A | LP9S | 0,0350 | 0,0037 | 5,0 | 1,33 | 50,9 | 5,6 | 2,2 | 0,16 |
| | M6 | A | LP10S | 0,0340 | 0,0018 | 4,9 | 1,28 | 51,2 | 5,6 | 2,5 | 0,15 |
| | M7 | A | W1N | 0,0100 | 0,0100 | 4,8 | 1,34 | 51,7 | 5,7 | 2,1 | 0,20 |
| Beton Concrete | B1 | C1 | LP1N | 0,0540 | 0,0117 | 4,8 | 1,32 | 50,6 | 5,2 | 2,3 | 0,15 |
| | B2 | C1 | LP9S | 0,0360 | 0,0038 | 4,9 | 1,26 | 46,7 | 4,5 | 2,3 | 0,14 |
| | B3 | C1 | LP10S | 0,0390 | 0,0021 | 4,8 | 1,28 | 47,7 | 5,8 | 2,6 | 0,18 |

24

Tafel 4: Betonzusammensetzungen und Ergebnisse der Frisch- und Festbetonprüfungen
 (Zement CEM I 32,5 R mit Ausnahme der Betone 10a/b:CEM II/B-S 32,5 R)
 Table 4: Concrete compositions and results of the fresh and hardened concrete tests
 (CEM I 32,5 R cement with the exception of concretes 10a/b: CEM II/B-S 32,5 R cement)

| Nr./No. | Zementwerk Cement plant | w/z-Wert w/c ratio | Feinstsandgehalt kg/m ³ Ultra-fine sand content kg/m ³ | Frischbetontemp. Fresh concrete temp. °C | LP-Bildner-Zugabemenge Air-entraining agent addition level | | Luftporengehalt Air void content | | Verdichtungsmaß Compacting factor | | 28-Tage-Druckfestigkeit 28-day compressive strength | |
|--|----------------------------|-----------------------|---|--|---|-----------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------|--|-------|
| | | | | | M.-% v. z mass % w.r.t. c | Vol.-% vol % | – | N/mm ² | | | | |
| Betone/Concretes 4a bis/to 15a: LP-Bildner/Air-entraining agent LP1N | | | | | LP1N | LP10S | LP1N | LP10S | LP1N | LP10S | LP1N | LP10S |
| Betone/Concretes 4b bis/to 15b: LP-Bildner/Air-entraining agent LP10S | | | | | | | | | | | | |
| B4a/b | C2 | 0,45 | 30 | 20 | 0,035 | 0,024 | 5,4 | 5,3 | 1,20 | 1,25 | 44,3 | 46,6 |
| B5a/b | C2 | 0,45 | 53 | 20 | 0,045 | 0,032 | 4,8 | 5,0 | 1,27 | 1,29 | 49,2 | 50,0 |
| B6a/b | C2 | 0,45 | 92 | 20 | 0,061 | 0,041 | 5,0 | 4,8 | 1,31 | 1,30 | 47,9 | 47,1 |
| B7a/b | C2 | 0,45 | 133 | 20 | 0,061 | 0,035 | 4,7 | 4,9 | 1,32 | 1,38 | 46,5 | 48,9 |
| B8a/b | C2 | 0,45 | 92 | 10 | 0,035 | 0,020 | 4,8 | 4,8 | 1,19 | 1,22 | 48,9 | 50,3 |
| B9a/b | C2 | 0,45 | 92 | 30 | 0,110 | 0,060 | 5,5 | 5,5 | 1,34 | 1,30 | 44,5 | 44,5 |
| B10a/b | B2 | 0,45 | 92 | 20 | 0,046 | 0,035 | 4,7 | 5,5 | 1,28 | 1,27 | 45,3 | 44,3 |
| B11a/b | C3 | 0,40 | 92 | 20 | 0,100 | 0,050 | 5,1 | 5,0 | 1,41 | 1,38 | 53,4 | 55,1 |
| B12a/b | C3 | 0,45 | 92 | 20 | 0,051 | 0,033 | 4,8 | 5,4 | 1,29 | 1,25 | 49,1 | 44,5 |
| B13a/b | C3 | 0,50 | 92 | 20 | 0,041 | 0,024 | 5,1 | 5,4 | 1,09 | 1,08 | 36,8 | 37,3 |
| B14a/b | B2 | 0,45 | 92 | 20 | 0,042 | 0,025 | 4,9 | 5,0 | 1,24 | 1,31 | 47,9 | 49,2 |
| B15a/b | D | 0,45 | 92 | 20 | 0,061 | 0,041 | 4,8 | 4,6 | 1,22 | 1,26 | 46,2 | 49,1 |

ringem und mit dem LP-Bildner LP10S (Serie B) mit hohem Nachaktivierungspotenzial der Einfluss folgender Parameter auf die Luftporenbildung untersucht (Tafel 4):

- Zement: CEM I 32,5 R der Werke B2, C2 und D (Beton B14, B6 und B15 nach Tafel 4) sowie CEM II/B-S 32,5 R des Werks C (Beton B10)
- Frischbetontemperatur: 10 °C, 20 °C und 30 °C (Beton B8, B6 und B9)
- Sieblinie: Variation des Feinstsandgehalts durch Verwendung von Natursand (Beton B4) bzw. von drei im Labor zusammengesetztem Sanden mit kleinem, mittlerem und erhöhtem Quarzmehlanteil (Beton B5 bis B7). Die Feinstsandgehalte 0/0,25 mm der Betone lagen bei 30, 53, 92 und 133 kg/m³ (Beton B4 bis B7 nach Tafel 4).
- Wasserzementwert: 0,40; 0,45 und 0,50 (Beton B11 bis B13)

c) Herstellung, Lagerung und Prüfung der Mörtel und Betone

Herstellung

Die Zugabemenge des jeweiligen Zusatzmittels wurde so eingestellt, dass bei einer Mischdauer von zwei Minuten und der Frischmörteltemperatur von 20 °C bzw. der gewählten Frischbetontemperatur (10 °C, 20 °C, 30 °C) der Luftgehalt des Mörtels geprüft mit dem 1-l-Drucktopf bzw. der Luftgehalt des Betons geprüft mit dem 8-l-Drucktopf zehn Minuten nach der Herstellung (5,0 ± 0,5) Vol.-% betrug. Zement und Gesteinskörnungen wurden in einem 50-l-Zwangsmischer (Mörtel) bzw. 150-l-Zwangsmischer (Beton) 15 Sekunden trocken vorgemischt. Das Zusatzmittel wurde unmittelbar vor dem Mischen des Mörtels bzw. Betons dem Zugabewasser zugegeben. Die Mischdauer nach Zugabe aller Bestandteile betrug zwei Minuten. Zehn Minuten nach der Herstellung wurden für die Prüfungen am erhärteten Mörtel bzw. Beton drei Würfel mit 150 mm Kantenlänge zur Bestimmung der 28-Tage-Druckfestigkeit und ein Würfel mit 150 mm Kantenlänge zur Bestimmung der Luftporenkennwerte 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 bzw. Betons wurde das Verdichtungsmaß nach DIN EN 12350-4 sowie der Luftgehalt im Drucktopf (Mörtel: 1 Liter bzw. Beton: 8 Liter) in Anlehnung an DIN EN 12350-7 bestimmt. Die Druckfestigkeit der Mörtel und Betone wurde im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12390-4 und die LP-Kennwerte des erhärteten Mörtels bzw. Betons in Anlehnung an DIN EN 480-11 bestimmt. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tafel 3 zusammengestellt.

3.3.3 Luftporenbildung in Abhängigkeit von der Mischdauer

Die für die Mörteluntersuchungen vorgesehenen Zusatzmittel (3 LP-Bildner/4 Wirkstoffe) und die drei für die Betonuntersuche ausgewählten LP-Bildner wurden in drei Zugabemengen (Zugabemenge des Vorversuchs (Tafel 3) bzw. erhöhte – doppelte und dreifache – Zugabemenge) direkt vor dem Mischen des Mörtels bzw. Betons dem Zugabewasser zugegeben. Die Betone 4a/b bis 15a/b wurden nur mit einfacher und doppelter Zugabemenge hergestellt. Nach Zugabe aller Bestandteile wurde der Mörtel bzw. Beton 30 Sekunden gemischt, anschließend der Mischer kurz angehalten, Mörtel bzw. Beton für die Prüfung des Luftgehalts mit dem Drucktopf entnommen und unmittelbar der Luftgehalt bestimmt. Sofort nach der Entnahme des Mörtels bzw. Betons aus

a low reactivation potential and air-entraining agent LP10S (series B) with a high reactivation potential were therefore used to examine the influence of the following parameters on air void formation (Table 4):

- Cement: CEM I 32,5 from works B2, C2 and D (concretes B14, B6 and B15 in Table 4) and CEM II/B-S 32,5 R from works C (concrete B10)
- Fresh concrete temperature: 10 °C, 20 °C and 30 °C (concretes B8, B6 and B9)
- Grading curve: variation of the ultrafine sand content by using natural sand (concrete B4) and three sands made up in the laboratory containing small, medium and high levels of quartz meal (concretes B5 to B7). The quantities of 0/0.25 mm ultrafine sand in the concrete were 30, 53, 92 and 133 kg/m³ (concretes B4 to B7 in Table 4).
- Water/cement ratio: 0.40, 0.45, and 0.50 (concretes B11 to B13)

c) Production, storage and testing of the mortars and concretes

Production

The quantity of the particular admixture added was set so that with a mixing time of two minutes and a fresh mortar temperature of 20 °C or the chosen fresh concrete temperature (10 °C, 20 °C, 30 °C) the air content of the mortar tested with the 1 l pressure vessel or the air content of the concrete tested with the 8 l pressure vessel ten minutes after production was 5.0 ± 0.5 vol. %. The cement and aggregate were premixed under dry conditions for 15 seconds in a 50 l mechanical mixer (mortar) or 150 l mechanical mixer (concrete). The admixture was added to the mixing water immediately before the mortar or concrete was mixed. The mixing time after addition of all constituents was two minutes. Ten minutes after the production three cubes with edge lengths of 150 mm for determining the 28-day compressive strength and one cube with edge lengths of 150 mm for determining the air void parameters were produced for the tests on the hardened mortar or concrete. The cubes and the air void vessel were compacted on a vibrating table.

Storage

After the four cubes had been removed from the moulds they were stored under water up to the 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 the test at 28 days. The test piece designated for determination of the air void parameters was stored in the climatic chamber for about two weeks until two slices were taken from the cube for determining the air void parameters.

Testing

Ten minutes after production of the mortar or concrete the compacting factor was determined as specified in DIN EN 12350-4 and the air content was determined in the pressure vessel (mortar: 1 litre and concrete: 8 litre) using the procedure described in DIN EN 12350-7. The compressive strengths of the mortars and concretes were measured at 28 days in accordance with DIN EN 12390-4 and the air void parameters of the hardened mortar or concrete were determined using the procedure described in DIN EN 480-11. The results of these tests are summarized in Table 3.

3.3.3 Air void formation in relation to mixing time

The admixtures designated for the mortar investigations (3 air-entraining agents/4 active substances) and the three air-entraining agents chosen for the concrete investigations were added to the mixing water at three additions levels (addition level for the preliminary trial (Table 3) and increased – double and triple – addition levels) immediately before the mixing of the mortar or concrete. The concretes 4a/b to 15a/b were only produced with the single and double addition levels. After all the constituents had been added the mortar or concrete was mixed for 30 seconds; the mixer

dem Mischer wurde die Restmenge weiter gemischt. Der Luftgehalt der Mörtel wurde nach 1, 2, 4, 7, 10 und zusätzlich – wenn noch ein Anstieg des Luftgehalts mit zunehmender Mischdauer zu verzeichnen war – nach einer Mischdauer von 15 Minuten bestimmt. Der Luftgehalt der Betone wurde nach Mischdauern von 1, 2, 4, 6, 8 sowie 10 und 15 Minuten geprüft. An ausgewählten Betonen wurden zusätzlich die LP-Kennwerte am Festbeton an Probekörpern ermittelt, die nach Mischdauern von 30 Sekunden, zwei bzw. sechs Minuten hergestellt wurden. Herstellung, Lagerung und Prüfung der Mörtel und Betone entsprach Abschnitt 3.3.2.

3.4 Einfluss der Zusatzmittel auf die Wirkungsmechanismen der Luftporenbildung

Durch die unterschiedliche Molekülstruktur der Wirkstoffe kann sich der Anteil des im Frischbeton gelösten LP-Bildners ändern. Nur der gelöste Anteil steht bei einem Eintrag von Mischenergie für die Stabilisierung von Luftporen zur Verfügung. Wirkstoffart und Zugabemenge des verwendeten Zusatzmittels bestimmen somit maßgeblich die Mischdauerabhängige Luftporenbildung und das Nachaktivierungspotenzial. Für eine effektive Luftporenbildung sind die Fähigkeit zur Luftblasenstabilisierung (Schaumbildungsvermögen) und zur Anheftung der Luftblasen an Feststoffpartikel von großer Bedeutung. Die erfolgreiche Anheftung der Luftblasen setzt ein gutes Sorptionsvermögen und eine ausreichende Schaumbildung der Zusatzmittel voraus. Beide Kennwerte können durch Flotationsversuche beschrieben werden. Die Luftblasenstabilisierung wird durch die Sorption und das Schaumbildungsvermögen der Wirkstoffe und deren Ausfällung in der Porenlösung beeinflusst. Die Versuchsdurchführung zur Ermittlung des Sorptions- und Flotationsverhaltens sowie zum Schaumbildungsvermögen wurde bereits in [4] beschrieben. Daher werden in diesem Beitrag nur die Versuchsergebnisse in Abschnitt 4.5 dargestellt.

Da die Löslichkeit der Zusatzmittel wesentlich die Fähigkeit zur Stabilisierung der eingemischten Luftblasen bestimmt, wurde die Ausfällung der Wirkstoffe nach Zugabe in eine gesättigte Calciumhydroxidlösung untersucht. Um die Lösung herzustellen, wurden 10 g Calciumhydroxid-Pellets in 1 l Wasser gelöst. Die Lösung wurde abfiltriert, um eine Sorption von Zusatzmittelmolekülen an in der Lösung noch vorhandenen Feststoffen zu verhindern. Anschließend wurde die gesättigte Calciumhydroxidlösung mit dem jeweiligen Wirkstoff in Mengen zugegeben, die der in den Mörteluntersuchungen gewählten einfachen, zweifachen und dreifachen und zusätzlich einer zehnfachen Zugabemenge bezogen auf den Zementgehalt entsprachen. Dabei wurde ein w/z-Wert von 0,50 angenommen. Nach der Zugabe wurden die dotierten Lösungen nochmals abfiltriert und danach im Filtrat die TOC-Konzentration (Total Organic Carbon) bestimmt. Der Vergleich der TOC-Konzentration des aus dem Zusatzmittel stammenden TOC und der TOC-Konzentration in der Lösung ermöglicht die Angabe des löslichen bzw. ausgefallenen Wirkstoff-Anteils. Die Untersuchungen zum Sorptions- und Flotationverhalten, dem Schaumbildungsvermögen und der Löslichkeit wurden mit den Wirkstoffen W1N, W3S, W4S und W5S und dem CEM I des Werks A durchgeführt.

4 Versuchsergebnisse

4.1 Luftporenbildner und Wirkstoffe

Infolge der gezielten Auswahl der Wirkstoffe konnte die Molekülstruktur der drei synthetischen Wirkstoffe exakt angegeben werden (Bild 5). Die in industriellen Prozessen hergestellten synthetischen Tenside sind vergleichsweise reine homogene Stoffe mit einem Wirkstoffgehalt von rd. 100 M.-%. Die Kettenlänge der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette betrug zwischen 12 und 18 Kohlenstoffatomen und entsprach damit dem in der Literatur angegebenen Bereich. Beim Wirkstoff W3S (Alkylpolyglycoethersulfat) wurde die hydrophile polare Gruppe durch zwei EO-Gruppen (Ether-Einheiten) wesentlich verlängert. Das Vinsolharz W1N ist ein komplex zusammengesetztes inhomogenes Naturprodukt, das

was then stopped briefly and mortar or concrete was removed for testing the air content with the pressure vessel and the air content was determined immediately. The mixing of rest of the material was continued immediately after the mortar or concrete had been removed from the mixer. The air content of the mortar was determined after 1, 2, 4, 7 and 10 minutes and also – if the air content still continued to increase with increasing mixing time – after 15 minutes. The air content of the concretes was tested after mixing times of 1, 2, 4, 6 and 8 minutes as well as after 10 and 15 minutes. Selected concretes were also used for determining the air void parameters in the hardened concrete using test pieces that had been produced after mixing times of 30 seconds and two and six minutes. The mortars and concretes were produced, stored and tested as described in Section 3.3.2.

3.4 Influence of the admixtures on the operating mechanisms of air void formation

The amount of air-entraining agent dissolved in the fresh concrete can vary due to the different molecular structures of the active substances. Only the amount that is dissolved is available for stabilizing the air voids during the input of mixing energy. This means that the air void formation, which is dependent on the mixing time, and the reactivation potential are to a great extent determined by the nature and addition level of the admixture used. The ability to stabilize air bubbles (foam-forming ability) and to attach the air bubbles to solid particles is of major importance for effective air void formation. Successful attachment of the air bubbles requires the admixture to have a good sorption capability and adequate foam formation. Both characteristic values can be described by flotation trials. The air bubble stabilization is influenced by the sorption and foam-forming ability of the active substances and their precipitation in the pore solution. The test procedure to determine the sorption and flotation behaviour as well as the foam-forming ability have already been described in [4]. This article therefore just gives the test results in Section 4.5.

The ability to stabilize the air bubbles that have been introduced is essentially determined by the solubility of the admixture, so the precipitation of the active substances after addition of a saturated calcium hydroxide solution was examined. The solution was produced by dissolving 10 g calcium hydroxide pellets in 1 l water. The solution was filtered to prevent sorption of admixture molecules on any solids still present in the solution. The active substance in question was then added to the saturated calcium hydroxide solution in quantities that corresponded to the single, double and triple addition levels chosen in the mortar investigations and also to a ten-times addition level with respect to the cement content. A w/c ratio of 0.50 was adopted. After the addition the treated solutions were again filtered and the TOC (total organic carbon) concentration in the filtrate was measured. Comparison of the TOC concentration from the TOC coming from the admixture with the TOC concentration in the solution makes it possible to specify the percentages of the active substance that are soluble and precipitated. The investigations into the sorption and flotation behaviour, the foam-forming ability and the solubility were carried out with the active substances W1N, W3S, W4S and W5S and the CEM I cement from works A.

4 Test results

4.1 Air-entraining agents and active substances

Careful selection of the active substances meant that it was possible to specify the molecular structures of the three synthetic active substances exactly (Fig. 5). The synthetic tensides produced in industrial processes were comparatively pure homogeneous substances with an active substance content of approximately 100 mass %. The chain length of the hydrophobic hydrocarbon chain lay between 12 and 18 carbon atoms and therefore corresponded to the range given in the literature. With active substance W3S (alkylpolyglycol ether sulfate) the hydrophilic polar group was substantially extended by two EO groups (ether units).

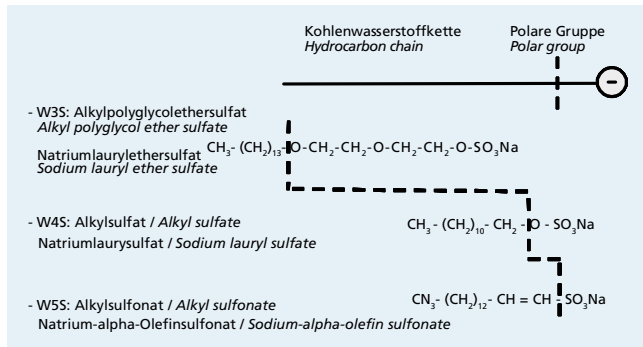


Bild 5: Chemische Formeln der verwendeten synthetischen Wirkstoffe (Gestrichelte Linie kennzeichnet die Länge der polaren Gruppe)

Figure 5: Chemical formulae of the synthetic active substances used (dotted line indicates the length of the polar group)

aus einer Vielzahl von Komponenten besteht. Die Abietinsäure gilt als eigentlicher Wirkstoff des Vinsolharzes (s. Bild 2).

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. Die verwendeten LP-Bildner konnten aufgrund der Spektrenvergleiche den ausgewählten Wirkstoffen zugeordnet werden. Die detaillierten Ergebnisse können [5] entnommen werden. Bei dem LP-Bildner LP1N mit natürlicher Wirkstoffbasis wurde danach der Wirkstoff Vinsolharz W1N als wesentlicher Bestandteil verwendet. Bei den LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis stellt der Wirkstoff W3S einen wesentlichen Bestandteil des LP-Bildners LP10S dar. Die Wirkstoffe W4S bzw. W5S wurden für die Herstellung der LP-Bildner LP9S bzw. W11S verwendet. Die Kenntnis der Molekülstruktur der Wirkstoffe ermöglicht eine Zuordnung zum Verhalten der Wirkstoffe bzw. den damit hergestellten LP-Bildnern in den Leim-, Mörtel- und Betonversuchen.

4.2 Einfluss des Zusatzmittels auf die Luftporenbildung in Mörtel und Beton

4.2.1 Konsistenz, Druckfestigkeit und Luftporenkennwerte

In den Vorversuchen zur Einstellung der Zusatzmittel-Zugabemenge wurden Konsistenz, 28-Tage-Druckfestigkeit und LP-Kennwerte bestimmt (s. Tafel 3 in Teil 1). Die sieben Mörtel und drei Betone wiesen mit Verdichtungsmaßen zwischen 1,27 und 1,34 die gewünschte steife Konsistenz auf. Systematische, durch den LP-Bildner bzw. Wirkstoff bedingte Unterschiede waren nicht erkennbar. Die 28-Tage-Druckfestigkeit der Mörtel lag zwischen 47,0 und 52,5 N/mm² und entsprach der Druckfestigkeit der drei Straßenbetone. Die geringen Unterschiede sind vorrangig auf Schwankungen des Luftporengehalts zurückzuführen. Die Bestimmung der LP-Kennwerte am erhärteten Mörtel ergab, dass die Abstandsfaktoren zwischen 0,14 und 0,20 mm (Anforderung Erstprüfung $\leq 0,20$ mm) und die Mikro-Luftporengehalte zwischen 2,1 und 2,7 Vol.-% (Anforderung Erstprüfung $\geq 1,8$ Vol.-%) lagen. Ähnliche Größenordnungen wiesen die Straßenbetone B1 bis B3 auf. Die Anforderungen des Regelwerks [5, 6] an das Luftporensystem wurden somit erfüllt. Eine systematische Abhängigkeit der LP-Kennwerte von der Wirkstoffart (synthetisch bzw. natürlich) konnte nicht festgestellt werden.

4.2.2 Erforderliche Zugabemenge

Die im Vorversuch ermittelte erforderliche Zugabemenge (Wirkstoff) zur Erzielung des Luftgehalts des Mörtels von (5,0 \pm 0,5) Vol.-% betrug in Abhängigkeit vom Zusatzmittel 0,0018 M.-% (LP10S) bis 0,0152 M.-% (LP1N) v. z. (s. Tafel 3). Bei den Zusatzmitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis waren höhere Wirkstoffkonzentrationen (0,065 bis 0,0152 M.-%) erforderlich, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen. Die synthetischen Wirkstoffe (Zugabemengen von 0,0018 bis 0,0050 M.-%) wiesen somit eine

The vinsol resin W1N is an inhomogeneous natural product with a complex composition that consists of a large number of components. Abietic acid is the actual active substance in vinsol resin (see Fig. 2).

Information about the chemical composition of the air-entraining agents was obtained from automatic computer-aided comparison of the IR spectra of the active substances and the air-entraining agents with a comprehensive file of spectra available at the FIZ. The air-entraining agents used were assigned to the selected active substances on the basis of the comparison of the spectra. The detailed results can be found in [5]. The active substance vinsol resin W1N was used as the main constituent for the air-entraining agent LP1N based on natural active substances. For the air-entraining agents based on synthetic active substances the active substance W3S forms an essential constituent of the air-entraining agent LP10S. The active substances W4S and W5S were used for producing the air-entraining agents LP9S and W11S respectively. An understanding of the molecular structures of the active substances makes it possible to correlate them with the behaviour of the active substances and the air-entraining agents produced with them in the paste, mortar and concrete trials.

4.2 Influence of the admixture on air void formation in mortar and concrete

4.2.1 Consistency, compressive strength and air void parameters

The consistency, 28-day compressive strength and air void parameters were determined in the preliminary trials to establish the addition levels for the admixtures (see Table 3). The seven mortars and three concretes with compacting factors between 1.27 and 1.34 exhibited the required stiff consistencies. There were no discernable systematic differences due to the air-entraining agents or active substances. The 28-day compressive strengths of the mortars lay between 47.0 and 52.5 N/mm² and corresponded to the compressive strengths of the three pavement concretes. The small differences can be attributed primarily to fluctuations in air void content. Determination of the air void parameters in the hardened mortar showed that the spacing factors lay between 0.14 and 0.20 mm (initial testing requirement ≤ 0.20 mm) and the micro air void contents lay between 2.1 and 2.7 vol. % (initial testing requirement ≥ 1.8 vol. %). The pavement concretes B1 to B3 exhibited values of a similar order of magnitude. The requirements of the regulations [5, 6] for the air void system were therefore fulfilled. No systematic dependence of the air void parameters on the nature of the active substance (synthetic or natural) could be detected.

4.2.2 Required addition levels

The addition levels (active substance) determined in the preliminary trial that were required to achieve an air content in the mortar of 5.0 \pm 0.5 vol. % were (depending on the admixture) 0.0018 mass % (LP10S) to 0.0152 mass % (LP1N) w.r.t. cement (see Table 3). Higher active substance concentrations (0.065 to 0.0152 mass %) were required for the admixtures based on natural active substances in order to achieve the target air content. The synthetic active substances (addition levels of 0.0018 to 0.0050 mass %) were therefore more effective. Comparable addition levels of air-entraining agent were required for the mortars and concretes (see Table 3).

4.2.3 Air void formation in relation to mixing time

The formation of air voids in relation to mixing time is shown in Figs. 6a to j for the seven mortar mixes and the three concretes. In the left-hand column are each of the four pure active substances W1N, W3S, W4S and W5S, in the middle column are the air-entraining agents produced with them – LP1N (active substance W1N), LP9S (active substance W4S) and LP10S (active substance W3S), and in the right-hand column are the three concretes made with the same air-entraining agents. The synthetic active substances W4S and W5S have the same curve shapes, so only one air-entraining agent was chosen.

größere Wirksamkeit auf. Bei Mörteln und Betonen wurden vergleichbare Zugabemengen LP-Bildner benötigt (s. Tafel 3 in Teil 1).

4.2.3 Mischdauerabhängige Luftporenbildung

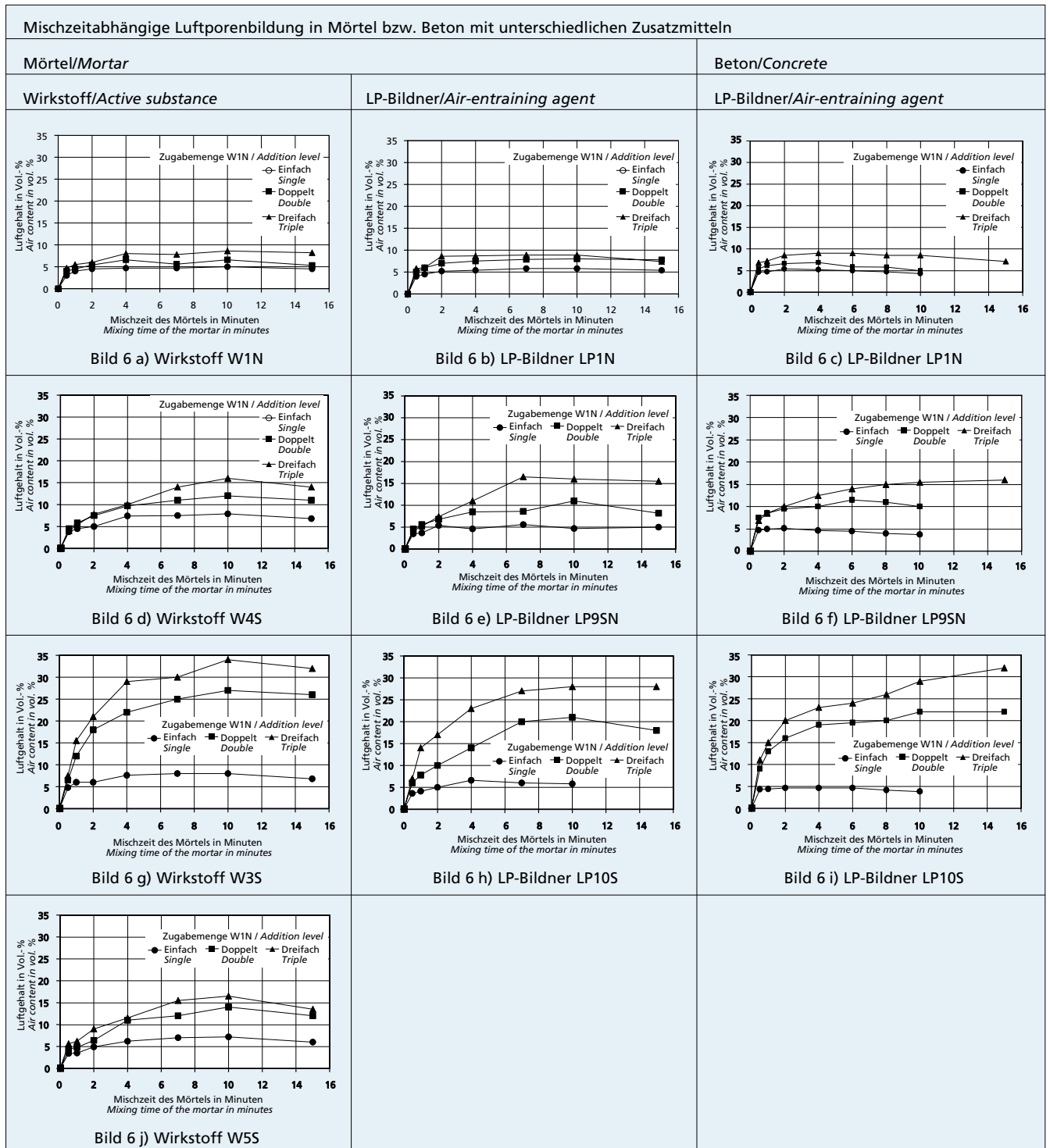
Die Mischdauerabhängige Luftporenbildung ist für die sieben Mörtelmischungen und die drei Betone in den Bildern 6 a bis j dargestellt: In der linken Spalte jeweils die reinen Wirkstoffe W1N, W3S, W4S und W5S, in der mittleren Spalte die damit hergestellten LP-Bildner LP1N (Wirkstoff W1N), LP9S (Wirkstoff W4S) und LP10S (Wirkstoff W3S) und in der rechten

a) Single addition level

Virtually the same behaviour pattern was found at the single addition level, regardless of the admixture used. The target air content of about 5 vol. % was reached after a mixing time of about 1 minute, after which there was no further substantial change. Air voids were occasionally expelled with increasing mixing time with the result that the air content fell slightly.

b) Double and triple addition levels

Different behaviour patterns, which depended on the active substance, occurred with the increased addition levels. For the agents



Bilder 6 a bis j: Luftgehalt des Mörtels bzw. Betons in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Zusatzmittels
 Figures 6 a to j: Air content of the mortar or concrete in relation to mixing time and addition level of admixture

Spalte die drei Betone mit den gleichen LP-Bildnern. Da die synthetischen Wirkstoffe W4S und W5S gleichartige Kurvenverläufe aufwiesen, wurde nur ein LP-Bildner ausgewählt.

a) einfache Zugabemenge

Bei einfacher Zugabemenge zeigte sich unabhängig vom verwendeten Zusatzmittel ein nahezu gleichartiges Verhalten. Der angestrebte Luftgehalt von rd. 5 Vol.-% wurde nach einer Mischdauer von rd. einer Minute erreicht und veränderte sich danach nicht mehr wesentlich. Mit zunehmender Mischdauer wurden vereinzelt Luftporen ausgetrieben, sodass der Luftgehalt etwas abfiel.

b) doppelte und dreifache Zugabemenge

Bei erhöhter Zugabemenge zeigte sich ein unterschiedliches wirkstoffabhängiges Verhalten. Bei den Mitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis stieg der Luftgehalt bei Verdreifachung der Zugabemenge von rd. 5 Vol.-% auf rd. 8 Vol.-% an (Wirkstoff WN1 Vinsolharz und LP-Bildner LP1N). Nach einer Mischdauer von maximal einer Minute änderte sich der Luftgehalt nicht mehr. Bei Verwendung der Wirkstoffe Alkylsulfat und Alkylsulfonat (WS4 und LP-Bildner LPS9 sowie WS5) stieg der Luftgehalt der Mörtel bei dreifacher Zugabemenge mit rd. 15 Vol.-% auf das dreifache und bei den Mörteln mit dem Wirkstoff W3S bzw. dem LP-Bildner LPS10 mit rd. 30 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. Diese Versuchsergebnisse bestätigten sich auch bei den drei Betonen.

c) Charakterisierung der Luftporenbildung

Das Verhalten der Zusatzmittel kann wirkstoffabhängig drei Gruppen zugeordnet werden. Bei der ersten Gruppe mit den Mitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis (LP-Bildner und Wirkstoffe) stieg der Luftgehalt bei Verdreifachung der Zugabemenge unterproportional von rd. 5 auf rd. 8 Vol.-% an. Bei diesen Zusatzmitteln ist nur ein geringes Nachaktivierungspotenzial zu erwarten. Bei den synthetischen Tensiden war ein anderes Verhalten zu beobachten. Die Zusatzmittel auf der Basis von Alkylsulfat bzw. Alkylsulfonate (W4S und W5S, LP9) wiesen einen Anstieg von 5 auf 15 Vol.-% auf. Sie sind der Gruppe 2 mit einem mittleren Nachaktivierungspotenzial zuzuordnen. Die Zusatzmittel auf der Basis von Alkylpolyglycolethersulfat (W3S und LP10S) erreichten die stärkste Luftporenbildung (Anstieg von 5 auf 35 Vol.-%) und weisen ein hohes Nachaktivierungspotenzial (Gruppe 3) auf.

4.3 Einfluss unterschiedlicher Randbedingungen auf die Luftporenbildung

4.3.1 Erforderliche LP-Bildner-Zugabemenge

Der Einfluss ausgewählter Parameter auf die Luftporenbildung im Beton wurde beispielhaft mit dem LP-Bildner LP1N mit geringem und dem LP-Bildner LP10S mit hohem Nachaktivierungspotenzial untersucht. Die erforderlichen Zugabemengen für einen Luftgehalt von $(5,0 \pm 0,5)$ Vol.-% sind für die Betone mit dem LP-Bildner LP1N (Serie A) bzw. dem LP-Bildner LP10S (Serie B) in Abhängigkeit der untersuchten Parameter: Zement, Sieblinie, w/z-Wert und Frischbetontemperatur in Tafel 4 (s. Teil 1 dieses Berichts) und Bild 7 zusammengestellt. Trotz unterschiedlicher LP-Bildner-Wirkstoffarten wirkten sich die Einflussfaktoren annähernd gleichartig auf die Zugabemengen aus. Mit dem synthetischen LP-Bildner LP10S wurden wesentlich geringere Mengen benötigt.

Die Zugabemenge beider LP-Bildner musste gesteigert werden bei:

- höherem Feinstsandgehalt (Betone B4, B5, B6, B7)
- höherer Frischbetontemperatur (Betone B8, B6, B9)
- geringerem Leimgehalt und gleichzeitig steiferem Leim (geringerer w/z-Wert bei gleichbleibendem Zementgehalt: Betone B11, B12, B13).

Auch bei den Betonen mit unterschiedlichem Portlandzement (Werk B2, B14), C2 bzw. C3 (B6 bzw. B12), D (B14)) bzw. unterschiedlicher Zementart (CEM II/B-S-Zement, B10) wa-

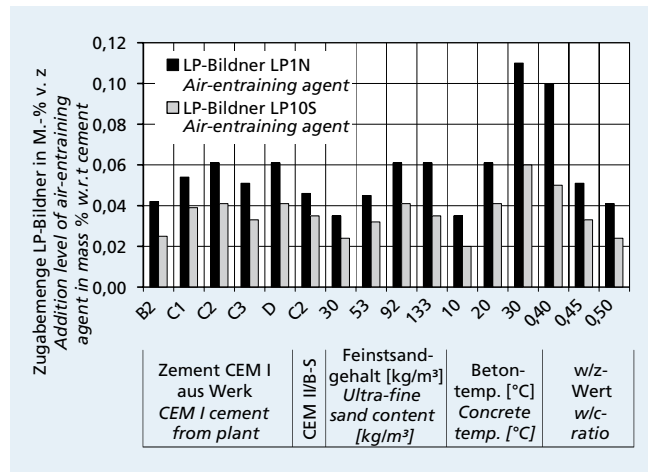


Bild 7: Zugabemenge der LP-Bildner LP1N und LP10S in Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung und der Frischbetontemperatur
Figure 7: Addition levels of air-entraining agents LP1N and LP10S in relation to the mix composition and the fresh concrete temperature

based on natural active substances the air content for the triple addition level rose from about 5 vol. % to about 8 vol. % (active substance W1N1 vinsol resin and air-entraining agent LP1N). After a mixing time of one minute at most there was no further change in air content. When the alkyl sulfate and alkyl sulfonate active substances were used (W4S and air-entraining agents LP9S and W5S) the air content of the mortars at the triple addition level rose to about 15 vol. %, i.e. about three times the air content for the single addition level, and for the mortars containing the active substance W3S or the air-entraining agent LPS10 it rose to about 30 to 35 %, i.e. by a factor of six. A significantly longer mixing time was also required before the entire air-entraining agent or active substance was fully activated and a constant air content was established. These test results were also confirmed with the three concretes.

c) Characterization of the air void formation

The behaviour patterns of the admixtures can be assigned to three groups, depending on the active substance. For the first group with agents based on natural active substances (air-entraining agents and active substances) there was a disproportionately low increase in air content from about 5 to about 8 vol. % when the addition level was tripled. Only a slight reactivation potential is to be expected with these admixtures. A different behaviour was observed with the synthetic tensides. The admixtures based on alkyl sulfate or alkyl sulfonates (W4S and W5S, LP9) exhibited an increase from 5 to 15 vol. %. They can be allocated to Group 2 with a moderate reactivation potential. The admixtures based on alkylpolyglycol ether sulfate (W3S and LP10S) achieved the highest air void formation (rise from 5 to 35 vol. %) and exhibited a high reactivation potential (Group 3).

4.3 Influence of different external conditions on air void formation

4.3.1 Requisite air-entraining agent addition level

The influence of selected parameters on air void formation in concrete was investigated using the examples of the air-entraining agents LP1N with a low reactivation potential and LP10S with a high reactivation potential. The addition levels needed to achieve an air content of $5,0 \pm 0,5$ vol. % are listed in Table 4 and Fig. 7 for concretes containing the air-entraining agents LP1N (series A) and LP10S (series B) in relation to the parameters investigated, i.e. cement, grading curve, w/c ratio and fresh concrete temperature. In spite of the different types of active substances in the air-entraining agents the influencing factors had very similar effects on the addition levels. Substantially smaller addition levels were required with the synthetic air-entraining agent LP10S.

ren unterschiedliche LP-Bildner-Zugabemengen erforderlich. Ob diese Unterschiede auf physikalische (z. B. Mahlfineinheit) oder chemische Kennwerte der Zemente (z. B. Alkaligehalt) zurückzuführen sind, kann wegen der geringen Anzahl der verwendeten industriellen Zemente nicht angegeben werden.

Den stärksten Einfluss auf die Zugabemenge hatte die Verarbeitbarkeit. Betone mit steiferer Konsistenz infolge höherer Frischbetontemperatur oder Betone mit geringerem Leimgehalt (geringerer w/z-Wert bei gleichbleibendem Zementgehalt) erforderten wesentlich höhere Zugabemengen. So bewirkte ein Anstieg der Frischbetontemperatur von 10 °C (B8, Verdichtungsmaß rd. 1,20) auf 30 °C (B9, Verdichtungsmaß rd. 1,32) ungefähr eine Verdreifachung der erforderlichen LP-Bildner-Zugabemenge. Bei der Temperatur muss ein zusätzlicher chemischer Einfluss (Zusammenwirken von LP-Bildner und temperaturabhängig entstehenden unterschiedlichen Hydratationsprodukten) berücksichtigt werden. Ein höherer Feinstsandanteil 0/0,25 mm (B7) erschwerte die Luftporenbildung, da für die Einführung der Mikro-Luftporen < 300 µm weniger Zwischenräume im Korngerüst vorhanden sind. Ein hoher Anteil der Korngruppe 0,25/1 mm (B4) erleichterte die Luftporenbildung, da sich die Mikro-Luftporen in die Zwischenräume des Korngerüsts einlagern können.

4.3.2 Mischdauerabhängige Luftporenbildung

4.3.2.1 Luftgehalt des Frischbetons

Die Abhängigkeit der Luftporenbildung von der Mischdauer des Betons wurde für alle Parameter mit der im Vorversuch ermittelten einfachen und doppelten Zugabemenge bei Verwendung der LP-Bildner LPN1 (geringes Nachaktivierungspotenzial) und LP10S (hohes Nachaktivierungspotenzial) ermittelt. Wegen des großen Einflusses der Frischbetontemperatur wurde dieser Parameter beispielhaft in Bild 8 dargestellt. Die anderen Parameter werden nur summarisch erläutert, die detaillierten Ergebnisse können [5] entnommen werden.

a) einfache Zugabemenge der LP-Bildner LPN1 und LP10S

Bei einfacher Zugabemenge zeigten sich keine Unterschiede in der Luftporenbildung. Der angestrebte Luftgehalt von rd. (5,0 ± 0,5) Vol.-% wurde unabhängig von der Frischbetontemperatur, dem verwendeten Zement, dem Feinstsandgehalt und der Wirkstoffart des LP-Bildners nach einer Mischdauer von rd. einer Minute erreicht. Danach erhöhte sich der Luftgehalt nicht mehr wesentlich und blieb konstant. Die Wirkung der LP-Bildner wurde daher bei einfacher Zugabemenge durch die unterschiedlichen Randbedingungen nicht beeinflusst.

The addition levels of the two air-entraining agents had to be increased for:

- higher levels of ultrafine sand (concretes B4, B5, B6, B7)
- higher fresh concrete temperature (concretes B8, B6, B9)
- lower paste content and stiffer paste (lower w/c ratio) for the same cement content: (concretes B11, B12, B13).

Different addition levels of air-entraining agent were also required for the concretes made with different Portland cements (works B2, B14), C2 and C3 (B6 and B12), D (B14) or different types of cement (CEM II/B-S cement, B10). Because of the small number of industrial cements used it was not possible to establish whether these differences were attributable to physical (e.g. fineness) or chemical (e.g. alkali content) parameters of the cements.

The workability had the greatest influence on the addition level. Concretes with stiffer consistency as a consequence of higher fresh concrete temperature or concretes with lower paste content (lower w/c ratio for the same cement content) required substantially higher addition levels. For example, an increase in the fresh concrete temperature from 10 °C (B8, compacting factor about 1.20) to 30 °C (B9, compacting factor about 1.32) required about three times as much air-entraining agent. Where temperature is concerned it is also necessary to take an additional chemical effect into account (interaction of air-entraining agent and the different hydration products produced depending on the temperature). A higher 0/0.25 mm ultrafine sand fraction (B7) made air void formation more difficult as fewer interstitial spaces were available in the granular skeleton for the introduction of micro air voids < 300 µm. A larger proportion of the 0.25/1 mm size group (B4) assisted air void formation as the micro air voids could embed themselves in the interstitial spaces in the granular skeleton.

4.3.2 Air void formation in relation to mixing time

4.3.2.1 Air content of the fresh concrete

The dependence of air void formation on the mixing time of the concrete was determined for all parameters with the single and double addition levels established in the preliminary trial when using the air-entraining agents LPN1 (low reactivation potential) and LP10S high reactivation potential. Because of the major influence of the fresh concrete temperature this parameter is shown by way of example in Fig. 8. The effects of the other parameters are only summarized; the detailed results can be found in [5].

a) Single addition level for air-entraining agents LPN1 and LP10S

With the single addition level there were no differences in air

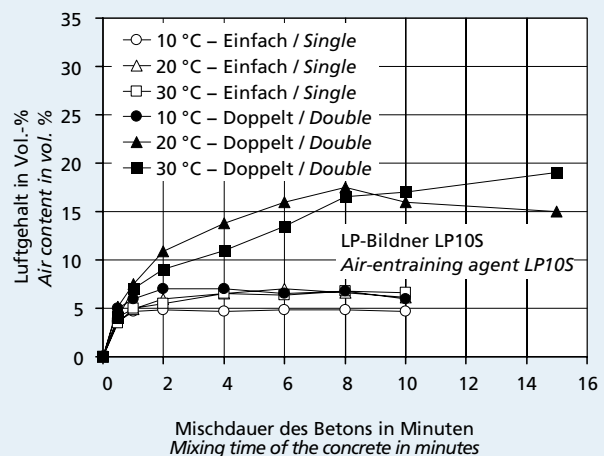
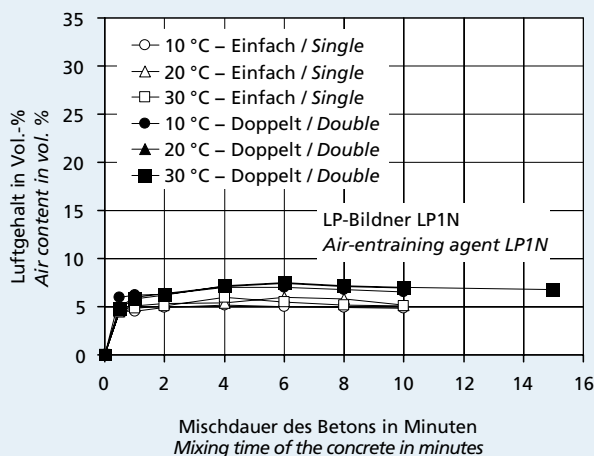


Bild 8: Luftgehalt des Frischbetons in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Frischbetontemperatur bei Verwendung des LP-Bildners LP1N (links) und des LP-Bildners LP10S (rechts)

Figure 8: Air content of the fresh concrete in relation to mixing time and fresh concrete temperature when using air-entraining agent LP1N (left) and air-entraining agent LP10S (right)

b) doppelte Zugabemenge der LP-Bildner LP1N und LP10S
Bei doppelter Zugabemenge zeigten sich Unterschiede in Abhängigkeit der Wirkstoffbasis des LP-Bildners. Beim LP-Bildner LP1N auf natürlicher Wirkstoffbasis mit geringem Nachaktivierungspotenzial erhöhten sich die Luftgehalte i. d. R. bei Verdoppelung der Zugabemenge bei allen Versuchsvarianten nur unterproportional um rd. 2 bis 3 auf rd. 7 bis 8 Vol.-%. Nach einer Mischdauer von rd. zwei Minuten war der Beharrungszustand erreicht und die Luftgehalte änderten sich nicht mehr. Die Luftporenbildung wurde nur in vergleichsweise geringem Ausmaß von den Parametern Frischbetontemperatur, Zementart, Feinstsandgehalt oder Mischdauer beeinflusst. Beim synthetischen LP-Bildner LP10S mit hohem Nachaktivierungspotenzial ergab sich bei Verdoppelung der Zugabemenge i. d. R. mindestens eine Verdoppelung des Luftgehalts. Kennzeichnend für die Luftporenentwicklung der Betone mit Frischbetontemperaturen von 20 und 30 °C war ein starker Anstieg des Luftgehalts bei doppelter Zugabemenge bis auf maximal rd. 18 Vol.-% (Bild 8 rechts). Auch nach zwei Minuten Mischdauer war die Luftporenbildung noch nicht abgeschlossen und der Luftgehalt erhöhte sich stetig. Eine Ausnahme bildete nur die Frischbetontemperatur von 10 °C, wo bei Verdoppelung der Zugabemenge nur ein geringer Anstieg des Luftgehalts zu verzeichnen und die Luftporenbildung bereits nach rd. einminütiger Mischdauer abgeschlossen war. Ursache hierfür ist die weiche Konsistenz, die die Luftporenbildung erleichtert, sodass nur eine geringe Zugabemenge des LP-Bildners LP10S erforderlich ist, um den Luftgehalt von 5 Vol.-% zu erreichen. Auch bei Verdoppelung der Zugabemenge sind die LP-Bildnermoleküle nach einer kurzen Mischdauer vollständig aktiviert.

4.3.2.2 Luftporenkennwerte des Festbetons

Die LP-Kennwerte des Festbetons wurden in Abhängigkeit von der Mischdauer (30 Sek. bzw. zwei und sechs Minuten) mit einfacher und doppelter Zugabemenge der LP-Bildner LP1N und LP10S ermittelt (Mischungen B6a und B6b, Tafel 5). Der Luftgehalt des Festbetons erreichte bei einfacher Zugabemenge nach mindestens zwei Minuten Mischdauer einen Beharrungszustand und veränderte sich durch weiteres Mischen nicht mehr wesentlich.

void formation. The target air content of about 5.0 ± 0.5 vol. % was achieved after a mixing time of about one minute regardless of the fresh concrete temperature, the cement used, the ultrafine sand content, and nature of the active substance in the air-entraining agent. After that the air content remained constant with no substantial increase. The action of the air-entraining agent at the single addition level was therefore not influenced by the different external conditions.

b) Double addition level for air-entraining agents LP1N and LP10S

Differences in the dependence on the basic active substance in the air-entraining agent became apparent at the double addition level. With air-entraining agent LP1N based on a natural active substance with low reactivation potential there was, as a rule, a disproportionately low increase in the air content in all the different trials of only about 2 to 3 vol. % to about 7 to 8 vol. %. The equilibrium condition was reached after a mixing time of about two minutes and there was no further change in air content. The air void formation was influenced to only a comparatively small extent by the fresh concrete temperature, cement type, ultrafine sand content and mixing time. With the synthetic air-entraining agent LP10S with a high reactivation potential the air content was, as a rule, at least doubled when the addition level was doubled. The air void formation of the concretes with fresh concrete temperatures of 20 and 30 °C was characterized by a sharp rise in the air content with the double addition level to a maximum of about 18 vol. % (Fig. 8, right). The air void formation was not completed after a mixing time of two minutes and the air content rose steadily. The only exception to this was the fresh concrete temperature of 10 °C where doubling the addition level caused only a slight increase in air content and the air void formation was complete after a mixing time of about one minute. The reason for this was the soft consistency that assists the air void formation, with the result that only a small quantity of the air-entraining agent LP10S is needed to achieve an air content of 5 vol. %. Even when the addition level is doubled the air-entraining agent molecules are fully activated after a short mixing time.

Tafel 5: Luftporenkennwerte am Festbeton in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge
Table 5: Characteristic air void values in the hardened concrete in relation to mixing times and addition level

| Nr./No. | LP-Bildner Air-entraining agent | Zugabemenge M.-% v. z. Addition level mass % w.r.t. c | Mischzeit in Min Mixing time in min | Luftporenkennwerte/characteristic air void values | | | |
|---------|---------------------------------------|--|--|---|----------------------------|-------------|---------------------|
| | | | | \bar{L} in mm | A ₃₀₀ in vol. % | A in vol. % | A ₃₀₀ /A |
| B6a | LP1N | 0,061 (Einfach/Single) | 0,5 | 0,21 | 1,4 | 2,8 | 0,50 |
| | | | 2 | 0,14 | 2,9 | 5,3 | 0,55 |
| | | | 6 | 0,10 | 3,4 | 5,4 | 0,63 |
| | | 0,122 (Doppelt/Double) | 0,5 | 0,17 | 2,5 | 4,5 | 0,56 |
| | | | 2 | 0,11 | 4,0 | 6,9 | 0,58 |
| | | | 6 | 0,07 | 5,3 | 7,1 | 0,75 |
| B6b | LP10S | 0,041 (Einfach/Single) | 0,5 | 0,26 | 1,5 | 4,5 | 0,33 |
| | | | 2 | 0,14 | 3,6 | 6,5 | 0,55 |
| | | | 6 | 0,11 | 4,7 | 8,5 | 0,55 |
| | | 0,082 (Doppelt/Double) | 0,5 | 0,21 | 2,6 | 5,5 | 0,48 |
| | | | 2 | 0,09 | 7,1 | 13,0 | 0,55 |
| | | | 6 | 0,07 | 9,1 | 15,8 | 0,58 |

lich. Bei doppelter Zugabemenge erhöhte sich der Luftgehalt beim LP-Bildner LP1N nach sechsminütiger Mischdauer nur unwesentlich von rd. 5 auf 7 Vol.-%, während beim LP-Bildner LP10S ein Anstieg von 8,5 auf 16 Vol.-% auftrat. Dies bestätigt die Versuchsergebnisse zur Mischdauerabhängigen Entwicklung des Frischbetonluftgehalts (Abschnitt 4.2.3).

Mit zunehmender Mischdauer verringerte sich der Abstandsfaktor, während sich Mikro-Luftporengehalt und Luftgehalt und das Verhältnis Mikro-Luftporengehalt zum Gesamtluftgehalt vergrößerten. Eine verlängerte Mischdauer bewirkt daher eine Verfeinerung des Luftporensystems. Bei einfacher Zugabemenge und kurzer Mischdauer von 30 Sekunden wurden die Anforderungen an den Abstandsfaktor mit 0,21 bzw. 0,26 mm ($\leq 0,20$ mm) und den Mikro-Luftporengehalt mit 1,4 bzw. 1,5 Vol.-% ($\geq 1,8$ Vol.-%) bei beiden LP-Bildnern nicht eingehalten. Allerdings betrug der Luftgehalt zu diesem Zeitpunkt auch nur 2,8 bzw. 4,5 Vol.-%. Spätestens nach zwei Minuten Mischdauer hatte sich bei einfacher Zugabemenge der Luftgehalt auf rd. 5 Vol.-% erhöht und die Anforderungen an die LP-Kennwerte wurden eingehalten.

Eine Verkürzung der Mischdauer und eine Überdosierung des LP-Bildners kann daher auch Auswirkungen auf das entstehende Luftporengefüge haben. Bei doppelter Zugabemenge und verkürzter Mischdauer (30 Sekunden) wurde zwar bei Verwendung des LP-Bildners LP10S der geforderte Frischbeton-Luftgehalt von rd. 5 Vol.-% erreicht, das Luftporengefüge entsprach jedoch mit einem Abstandsfaktor von 0,21 mm nicht den Anforderungen. Erst die Verlängerung der Mischdauer gewährleistete das gewünschte feine Luftporensystem. Eine Verkürzung der Mischdauer und die Überdosierung des LP-Bildners kann daher in der Praxis dazu führen, dass die geforderten LP-Kennwerte nicht erreicht werden, obwohl der am Frischbeton bestimmte Gesamtluftgehalt den Anforderungen entspricht. In diesem Fall besteht das Risiko eines verminderten Frost-Tausalz-Widerstands.

4.4 Einfluss der Wirkstoffart auf die Wirkungsmechanismen der Luftporenbildung

4.4.1 Schaumbildungsvermögen des Wirkstoffs

In einem standardisierten Versuchsablauf wurden in einem Standardzylinder Wasser, Zement und Zusatzmittel gemischt, feine Luftblasen in die Suspension eingebracht und die Höhe des in einem Zylinder entstehenden Schaums gemessen. Die Zugabemenge des Zusatzmittels wurde so lange gesteigert, bis der Schaum über den Zylinderrand hinaustrat. Dieser Zustand wird durch den in Bild 9 dargestellten Pfeil angezeigt und entspricht einer Schaumhöhe von 16 cm. Das Vinsolharz (W1N) auf natürlicher Wirkstoffbasis zeigte bei gleicher Wirkstoff-Zugabemenge die geringste Schaumbildung. Die synthetischen Wirkstoffe W4S und W5S (Alkylsulfat bzw. Alkylsulfonat) wiesen eine stärkere Schaumbildung auf. Insbesondere der Wirkstoff W3S (Alkylpolyglycoethersulfat) schäumte wesentlich stärker. Bei den synthetischen Wirkstoffen können vergleichsweise geringe Änderungen der Zugabemenge sehr große Unterschiede in der Schaumbildung bewirken. Dies entspricht den Versuchsergebnissen der Mischdauerabhängigen Luftporenbildung im Mörtel bzw. Beton.

4.4.2 Sorptionsverhalten des Wirkstoffs

4.4.2.1 Sorption an Zement

Eine erfolgreiche Zementflotation bedingt die Anheftung von Luftblasen an Zementpartikel. Voraussetzung ist die Sorption der Zusatzmittel-Moleküle an Zement. Der Vergleich der aus dem Wirkstoff in einen Zementleim ($w/z = 1$) eingebrachten mit der im Filtrat gemessenen Konzentration diente als Maß für die Sorption der Wirkstoffe. In Bild 10 wurde der sorbierte Anteil des insgesamt zugegebenen Zusatzmittels in Abhängigkeit von dessen N-facher Zugabemenge dargestellt. Unabhängig von der Zugabemenge wird zwischen 60 % bis 80 % des jeweiligen Wirkstoffs sorbiert. Das Sorptionsverhalten wird somit nicht wesentlich von der Wirkstoffart beeinflusst.

4.3.2.2 Air void parameters in hardened concrete

The air void parameters in hardened concrete were determined in relation to mixing time (30 seconds or two and six minutes) with single and double addition levels of the air-entraining agents LP1N and LP10S (mixes B6a and B6b, Table 5). With the single addition level the air content of the hardened concrete reached an equilibrium condition after a mixing time of at least two minutes and was not changed substantially by further mixing. With the double addition level the air content with air-entraining agent LP1N rose only slightly from about 5 to 7 vol. % after a mixing time of six minutes, while with air-entraining agent LP10S there was a rise from 8.5 to 16 vol. %. This confirms the test results concerning the growth of the fresh concrete air content in relation to mixing time (Section 4.2.3).

The spacing factor fell with increasing mixing time, while the micro air void content, the air content and the ratio of micro air content to total air content increased. An extended mixing time therefore refines the air void system. With the single addition level and short mixing time of 30 seconds the two air-entraining agents with spacing factors of 0.21 and 0.26 mm (≤ 0.20) and micro air contents of 1.4 and 1.5 vol. % (≥ 1.8 vol. %) did not comply with the requirements. However, at this time the air contents were also only 2.8 and 4.5 vol. % respectively. After a mixing time of two minutes at the latest the air content with the single addition level had risen to about 5 vol. % and the requirements for the air void parameters were met.

Shortening the mixing time and adding excess air-entraining agent can therefore also affect the resulting air void micro structure. With the double addition level and shortened mixing time (30 seconds) the required fresh concrete air content of about 5 vol. % was in fact met when using air-entraining agent LP10S but the air void microstructure with a spacing factor of 0.21 mm did not meet the requirements. The desired fine air void system could only be ensured by extending the mixing time. Shortening the mixing time and adding excess air-entraining agent can therefore mean that in practice the required air void parameters are not achieved although the total air content measured in the fresh concrete does comply with the requirements. In this case there is the risk of reduced resistance to freeze-thaw with de-icing salt.

4.4 Influence of the type of active substance on the operating mechanisms of air void formation

4.4.1 Foam-forming ability of the active substance

Water, cement and admixture were mixed in a cylindrical vessel in a standardized test procedure; fine air bubbles were then introduced into the suspension and the height of the foam produced in the cylinder was measured. The quantity of admixture added was increased until the foam escaped over the edge of the cylinder. This condition is indicated by the arrow in Fig. 9 and corresponds to a foam height of 16 cm. The vinsol resin (W1N) based on natural active substances exhibited the lowest foam formation for the same quantity of active substance added. The synthetic active substances W4S and W5S (alkyl sulfate and alkyl sulfonate) exhibited stronger foam formation, while the active substance W3S (alkylpolyglycol ether sulfate) foamed substantially more strongly. Comparatively small changes in the amount added can cause very large differences in the foam formation with the synthetic active substances. This corresponds to the test results for air void formation in mortar and concrete in relation to mixing time.

4.4.2 Sorption behaviour of the active substance

4.4.2.1 Sorption on cement

Successful cement flotation requires the air bubbles to adhere to cement particles. The basic requirement for this is sorption of the admixture molecules on the cement. Comparison of the concentration introduced into a cement paste ($w/c = 1$) from the active substance with the concentration measured in the filtrate serves as a measure for the sorption of the active substances. The proportion of the total amount of added admixture that has been sorbed is shown in Fig. 10 as a function of its N-times addition level. Between 60 %

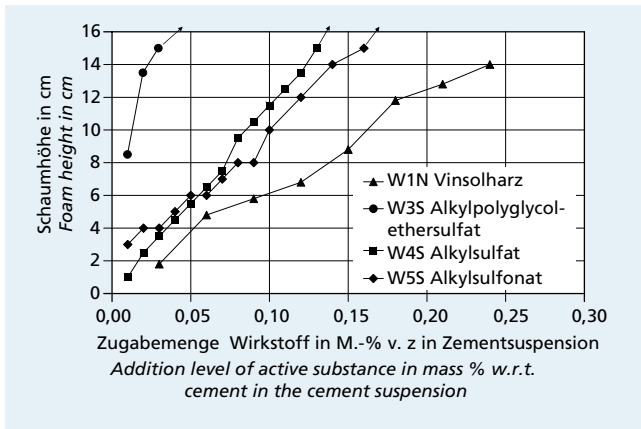


Bild 9: Schaumbildung in Zementsuspension in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs

Figure 9: Foam formation in the cement suspension in relation to the addition level of the active substance

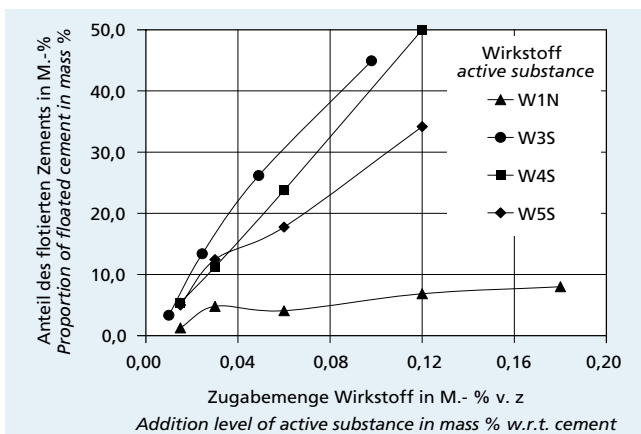


Bild 11: Anteil des flotierrten Zements in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs

Figure 11: Proportion of floated cement in relation to the addition level of active substance

4.4.2.2 Flotationsversuche

In einem standardisierten Flotationsversuch wurden in einem Behälter Wasser, Zement und Wirkstoff gemischt und feine Luftblasen in die Suspension eingebracht. Wenn Wirkstoff-Moleküle an Zementpartikel sorbiert werden, können sich Luftblasen anlagern (s. Bild 1) und mit dem Zement an die Wasseroberfläche steigen, wo der entstehende Schaum abgeschöpft und nach dessen Trocknung die Masse des flotierrten Zements bestimmt wurde. Der Prozentanteil des flotierrten Zements wurde in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs aufgetragen (Bild 11). Der Anteil stieg bei den Zusatzmitteln mit synthetischer Wirkstoffbasis mit zunehmender Zugabemenge deutlich bis auf rd. 50 M.-% an. Beim Zusatzmittel mit natürlicher Wirkstoffbasis war ein nur geringer Anstieg bis auf rd. 10 M.-% zu verzeichnen. Die Ergebnisse der Flotationsversuche und der Versuche zur Mischdauerabhängigen Luftporenbildung zeigen, dass bei den synthetischen Zusatzmitteln eine Erhöhung der Zugabemenge mit einem erhöhten Anteil an flotierrten Zement und mit einem stärkeren Anstieg des Luftgehalts bei verlängerter Mischdauer verbunden ist. Obwohl bei dem natürlichen Wirkstoff Vinsolharz eine ausreichende Schaumbildung und Sorption vorhanden ist, stieg der Anteil an flotierrtem Zement nur geringfügig an. Möglicherweise können nicht alle gebildeten Luftblasen an Zementpartikel anheften und/oder ein größerer Anteil des Vinsolharzes fällt aus.

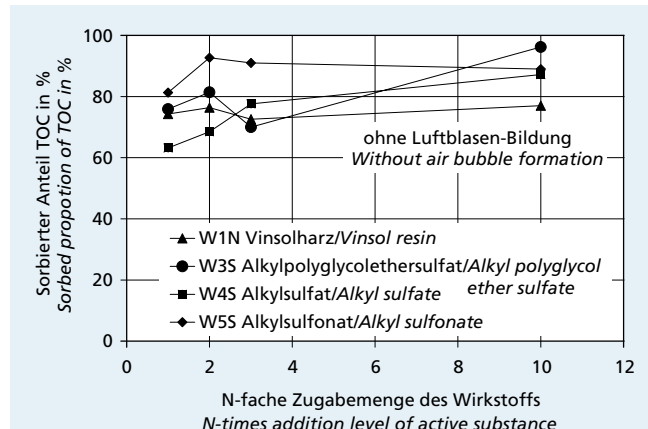


Bild 10: Sorbierter Anteil des Wirkstoffs in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs

Figure 10: Proportion of active substance that is sorbed, in relation to the addition level of the active substance

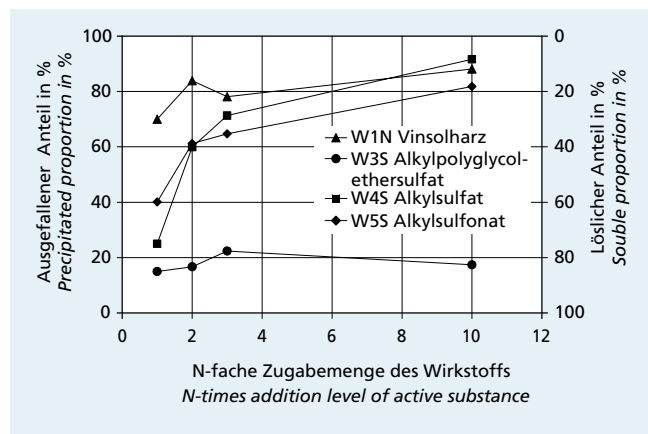


Bild 12: Ausfällen in Calciumhydroxidlösung in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs

Figure 12: Precipitation in calcium hydroxide solution in relation to the addition level of active substance

and 80 % of the particular active substance is sorbed regardless of the addition level, so the sorption behaviour is not substantially affected by the type of active substance.

4.4.2.2 Flotation trials

Water, cement and active substance were mixed in a container in a standardized flotation trial and fine air bubbles were introduced into the suspension. If molecules of the active substance are sorbed on cement particles then air bubbles can become attached (see Fig. 1) and rise with the cement to the surface of the water. The resulting foam is skimmed off and dried, and the mass of floated cement is determined. The percentage of floated cement was plotted against the quantity of active substance added (Fig. 11). With the admixtures based on synthetic active substances the percentage increased significantly to about 50 mass % with increasing addition level. Only a slight rise to about 10 mass % was recorded with the admixture based on natural active substances. The results of the flotation trials and of the trials to test the air void formation in relation to mixing time showed that for the synthetic admixtures an increase in the quantity added is associated with an increased proportion of floated cement and a greater rise in air content with extended mixing time. Although there was adequate foam formation and sorption with the vinsol resin natural active substance the proportion of floated cement increased only slightly. Possibly

4.4.3 Löslichkeit/Ausfällung des Wirkstoffs in Calciumhydroxidlösung
Der Vergleich der aus dem Zusatzmittel in die Lösung eingebrachten mit der im Filtrat gemessenen Konzentration diente als Maß für die Löslichkeit der Zusatzmittel. In Bild 12 wurde in Abhängigkeit der N-fachen Zugabemenge des Wirkstoffs der ausgefallene bzw. gelöste Anteil dargestellt. Dabei zeigte sich ein wirkstoffspezifisches Verhalten der Zusatzmittel. Der natürliche Wirkstoff W1N wies eine schlechte Löslichkeit im gesamten Konzentrationsbereich auf. Ursache ist vermutlich, dass einzelne Wirkstoffmoleküle des komplex zusammengesetzten Vinsolharzes unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen. Die Wirkstoffe W4S (Alkylsulfat) und W5S (Alkylsulfonat) wiesen eine mittlere Löslichkeit auf. Bei geringen Zugabemengen war der größte Anteil löslich, bei hohen Konzentrationen wurde anscheinend die Löslichkeitsgrenze überschritten. Der Wirkstoff W3S (Alkylpolyglycoethersulfat) wies eine sehr gute Löslichkeit auch bei überhöhten Zugabemengen auf. Ursache hierfür ist Molekülstruktur. Die zusätzliche Glycoethergruppe verlängert die hydrophile polare Gruppe (s. Bild 5 in Teil 1) und verbessert damit die Löslichkeit des Wirkstoffs in der Porenlösung. Obwohl die polaren Gruppen reagieren und sich Calciumsalze bilden, hält die Glycoethergruppe den Wirkstoff in Lösung. Die Glycoethergruppe wirkt nach wie vor wie eine polare Gruppe und das hydrophob/hydrophile Verhalten des LP-Bildners bleibt erhalten, sodass die Moleküle Luftblasen stabilisieren können. Die Versuche zeigen, dass eine bessere Löslichkeit mit einer stärkeren Luftporenbildung verbunden ist.

5 Modellbildung

5.1 Wirkstoffbedingtes Nachaktivierungspotenzial

Um den Einfluss der Zusatzmittel auf die Luftporenbildung und das Nachaktivierungspotenzial näher zu charakterisieren, wurde der Luftgehalt der Mörtel in Abhängigkeit vom Vielfachen der Wirkstoff-Zugabemenge (einfach, zweifach, dreifach) und von der Mischdauer (30 Sekunden, zwei und sieben Minuten) dargestellt. Am Beispiel der drei Wirkstoffe W1N, W3S und W4S (Bild 13) und der damit hergestellten LP-Bildner LP1N, LP9S und LP10S (Bild 14) werden die Zusammenhänge exemplarisch erläutert. Der Wirkstoff W5S wurde nicht aufgeführt, da dessen Luftporenbildung dem Wirkstoff W4S vergleichbar ist. Es wird deutlich, dass mit den synthetischen Zusatzmitteln und dabei insbesondere mit dem Wirkstoff Alkylpolyglycoethersulfat (W3S) ein bestimmter Luftgehalt mit wesentlich geringeren Zugabemengen erreicht wird als dies mit den Zusatzmitteln auf natürlicher Wirkstoffbasis möglich ist. Zur Modellbildung wurden die Zusammenhänge zusätzlich schematisch in Bild 15 dargestellt.

Bei einer kurzen Mischdauer von 30 Sekunden verhielten sich alle Zusatzmittel unabhängig von der Zugabemenge annähernd gleichartig, wirkstoffspezifische Unterschiede wurden nicht festgestellt. Der Luftgehalt erhöhte sich trotz Verdreifachung der Zugabemenge nur geringfügig von rd. 4 auf rd. 7 Vol.-%. Mit zunehmender Mischdauer werden laufend neue Luftblasen in den Frischmörtel eingeführt und der Luftgehalt erhöht sich, bis kein gelöster Wirkstoff mehr in der Porenlösung vorhanden ist. Übertragen auf Praxisverhältnisse entspricht die Verlängerung der Mischdauer dem nachträglichen Eintrag von Mischenergie in Beton, der mit verkürzter Mischdauer und überhöhter Zugabemenge hergestellt wurde. Das Ausmaß der Erhöhung des Luftgehalts gibt einen Anhalt über das Nachaktivierungspotenzial des LP-Bildners. Nach verlängerter Mischdauer von zwei bzw. sieben Minuten war in den Versuchen ein unterschiedliches wirkstoffbedingtes Verhalten der Zusatzmittel zu beobachten. Ursache der unterschiedlichen Luftporenbildung ist die Molekülstruktur der Wirkstoffe.

Bei allen im Untersuchungsprogramm einbezogenen Zusatzmitteln (sowohl handelsübliche LP-Bildner als auch reine Wirkstoffe) musste bei einer Verkürzung der Mischdauer (30 Sekunden) das Zusatzmittel überdosiert werden, um den gewünschten Luftgehalt von 5 Vol.-% zu erreichen (runder Punkt in Bild 15). Bei der kurzen Mischdauer wird eine im Vergleich zu längeren Mischdauern geringe Menge an Luftblasen in den Mörtel bzw. Beton eingeführt. Bereits mit einfacher Zugabemenge können die vorhandenen LP-Bildner-Moleküle einen großen Anteil der während

not all the air bubbles formed were able to attach themselves to cement particles and/or a larger proportion of the vinsol resin was precipitated.

4.4.3 Solubility/Precipitation of the active substance in calcium hydroxide solution

Comparison of the concentration of active substance introduced into the solution from the admixture with the concentration measured in the filtrate serves as a measure of the solubility of the admixture. The proportion of the active substance that is precipitated or dissolved is shown in Fig. 12 as a function of its N-times addition level. This shows a behaviour pattern of the admixture that is specific to the active substance. The natural active substance W1N exhibited a poor solubility over the entire concentration range. This is presumably because the individual molecules of active substance in the vinsol resin with its complex composition have different solubilities. The active substances W4S (alkyl sulfate) and W5S (alkyl sulfonate) exhibited moderate solubilities. The largest proportion was soluble at low addition levels, but the solubility limit was apparently exceeded at high concentrations. The active substance W3S (alkylpolyglycol ether sulfate) exhibited very good solubility, even at very high addition levels. The reason for this is the molecular structure. The additional glycol ether group extends the hydrophilic polar group (see Fig. 5), which improves the solubility of the active substance in the pore solution. Although the polar groups react and calcium salts are formed the glycol ether group keeps the active substance in solution. The glycol ether group continues to act as a polar group and the hydrophobic/hydrophilic behaviour of the air-entraining agent is retained, with the result that the molecules can stabilize air bubbles. The trials show that better solubility is linked to greater air void formation.

5 Modelling

5.1 Reactivation potential caused by the active substance

The air contents of the mortars in relation to the multiple of the quantity of active substance added (single, double, triple) and to the mixing time (30 seconds, two and seven minutes) are shown to provide more accurate characterization of the influence of the admixture on the air void formation and the reactivation potential. The relationships are explained using the example of the three active substances W1N, W3S and W4S (Fig. 13) and the air-entraining agents LP1N, LP9S and LP10S (Fig. 14) produced with them. The active substance W5S is not listed because its air void formation is similar to that of active substance W4S. It is clear that a specific air content can be achieved with substantially smaller addition levels of the synthetic admixtures, and particularly with the alkylpolyglycol ether sulfate active substance (W3S), than is possible with the admixtures based on natural active substances. The relationships are also shown diagrammatically in Fig. 15 for the modelling.

With a short mixing time of 30 seconds all the admixtures behaved similarly, regardless of the amount added, and no differences specific to the active substances were detected. In spite of tripling the addition level the air content increased only slightly from about 4 to about 7 vol. %. New air bubbles were introduced continuously into the fresh mortar with increasing mixing time and the air content rose until there was no more dissolved active substance present in the pore solution. When applied to practical conditions the extension of the mixing time corresponds to subsequent input of mixing energy into concrete that has been produced with shortened mixing time and increased addition level. The extent of the increase in air content provides an indication of the reactivation potential of the air-entraining agent. Differing behaviour patterns of the admixtures specific to the active substances were observed in the trials after extended mixing times of two or seven minutes. The reason for the differing air void formation lies in the molecular structures of the active substances.

For all the admixtures included in the investigative programme (both commercially available air-entraining agents and pure active substances) the amount of admix-

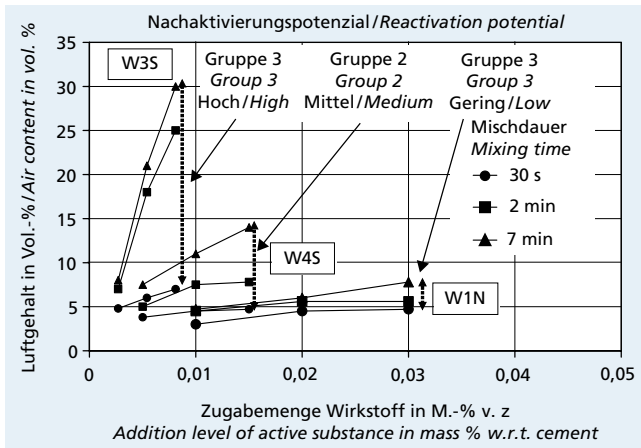


Bild 13: Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs und der Mischdauer
Figure 13: Air content in relation to the addition level of active substance and to the mixing time

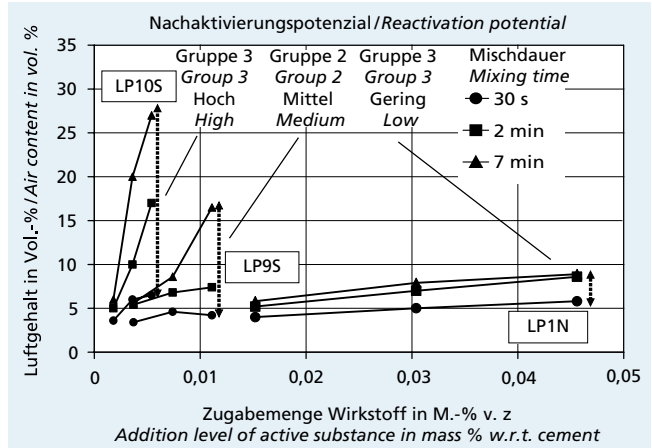


Bild 14: Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge des LP-Bildners (Wirkstoff) und der Mischdauer
Figure 14: Air content in relation to the addition level of air-entraining agent (active substance) and to the mixing time

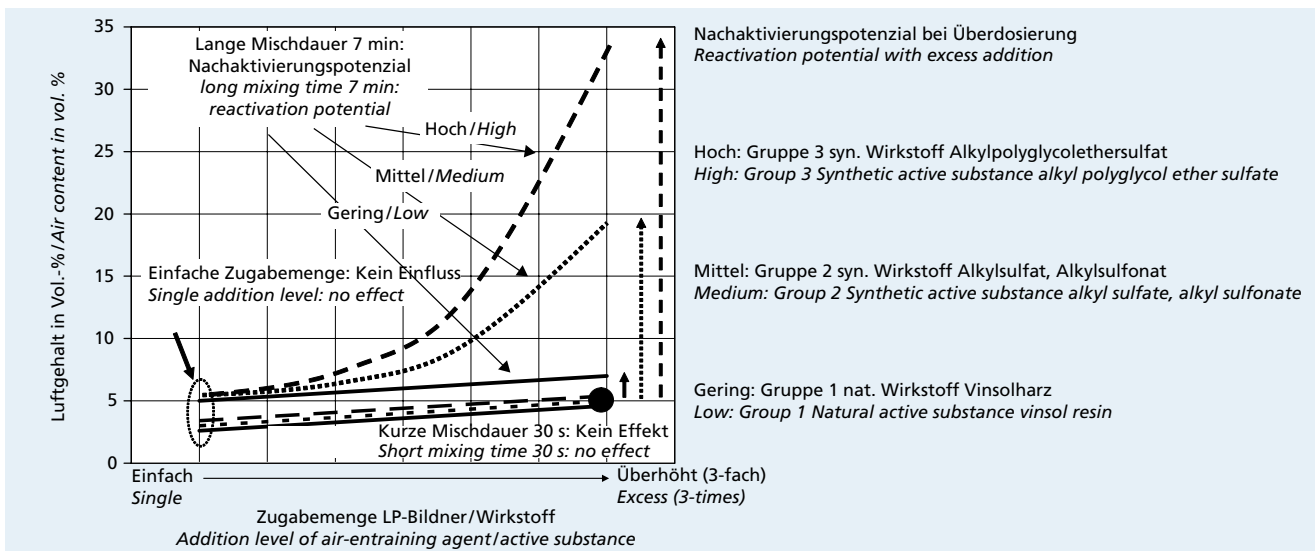


Bild 15: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Luftgehalts des Frischbetons von Wirkstoffart und Zugabemenge des Zusatzmittels und der Mischdauer sowie des wirkstoffabhängigen Nachaktivierungspotenzials
Figure 15: Diagrammatic representation of the dependence of the air content of the fresh concrete on the type of active substance and addition level of the air-entraining agent and mixing time as well as of the reactivation potential of the different active substances

der kurzen Mischdauer eingebrachten Luftblasen stabilisieren. Ein Überangebot an LP-Bildner infolge Überdosierung bewirkt bei verkürzter Mischdauer somit nur eine unterproportionale Erhöhung des Luftgehalts. Dies könnte z.B. durch eine bessere Mischwirkung des verwendeten Mixers kompensiert werden, durch die sowohl mehr Luftblasen erzeugt als auch die LP-Bildner-Moleküle schneller mit den Luftblasen in Kontakt gebracht werden. Bei verkürzter Mischdauer und Überdosierung treten somit keine nennenswerten wirkstoffbedingten Unterschiede in der Luftporenbildung auf. Ein Teil des überdosierten Zusatzmittels wird sorbiert, ein Teil fällt in der Porenlösung aus. Es verbleibt bei allen Zusatzmitteln nach einer verkürzten Mischdauer von 30 Sekunden im Vergleich zu einer langen Mischdauer (Zusatzmittel vollständig aktiviert) wirkstoffabhängig ein unterschiedlich großer Rest an nicht aktiviertem Zusatzmittel in der Porenlösung.

Der in der Porenlösung verbliebene Anteil ist bei dem Wirkstoff Alkylpolyglycoethersulfat W3S am größten. Bei den Wirkstoffen Alkylsulfat W4S und Alkylsulfonat W5S verbleibt ein mittlerer und bei den natürlichen Zusatzmitteln auf Vinsolharzbasis (W1N) nur ein geringer Anteil in Lösung. Überdosierter LP-Bildner allein

ture added had to be increased for a shortened mixing time (30 seconds) in order to achieve the required air content of 5 vol. % (round dot in Fig. 15). A smaller quantity of air bubbles is introduced into the mortar or concrete with the short mixing time than with longer mixing times. Even with the single addition level the available air-entraining agent molecules are able to stabilize a large proportion of the air bubbles introduced during the short mixing time. This means that with the shortened mixing time an oversupply of air-entraining agent resulting from an increased addition level produces only a disproportionately small increase in air content. This could be offset by, for example, an improved mixing action of the mixer used by which more air bubbles are generated and the air-entraining agent molecules are brought more rapidly into contact with the air bubbles. This means that with a shortened mixing time and increased addition level there are no appreciable differences in air void formation that are specific to the active substance. Part of the excess admixture added is sorbed and part is precipitated in the pore solution. With all the admixtures a varying quantity of residue, which depends on the active substance, remains in the pore solution in a non-activated state

beeinträchtigt zunächst nicht die Eigenschaften des erhärteten Betons. Wenn nun in den Frischbeton nachträglich Mischenergie eingebracht wird, können die während des Mischvorgangs in den Frischbeton eingeführten Luftblasen von LP-Bildnermolekülen stabilisiert werden und der Luftgehalt steigt an. Das Ausmaß dieses Anstiegs, das Nachaktivierungspotenzial, kann in Abhängigkeit der Wirkstoffbasis des LP-Bildners drei Gruppen zugeordnet werden (s. Bild 15).

Bei dem Wurzelharz fällt infolge der geringen Löslichkeit des entstehenden Calciumsalzes ein Großteil des überdosierten Zusatzmittels in der Porenlösung aus. Aufgrund der komplexen Molekülstruktur lagern sich außerdem nicht alle gebildeten Luftblasen an Feststoffpartikel an und können daher leicht aus dem Beton entweichen. Der Luftgehalt erhöht sich somit bei Überdosierung nur vergleichsweise gering von rd. 5 Vol.-% auf rd. 7 bis 8 Vol.-% und die Luftporenbildung ist nach kurzer Mischdauer abgeschlossen. LP-Betone mit LP-Bildnern auf Wurzelharzbasis weisen daher nur ein geringes Nachaktivierungspotenzial auf und sind der Gruppe 1 zuzuordnen.

Bei den besser löslichen synthetischen LP-Bildnern werden bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie fortlaufend Luftblasen stabilisiert, bis der überdosierte LP-Bildner aktiviert ist. Die Luftblasen können infolge der einfachen Molekülstruktur wirkungsvoll an Feststoffpartikel anheften, sodass ein stabiles Luftporengefüge entsteht. Eine nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts kann daher in der Baupraxis nur bei Verwendung synthetischer LP-Bildner auftreten. Das Nachaktivierungspotenzial kann in Abhängigkeit der Löslichkeit des Wirkstoffs differenziert werden. Im Fall des Alkylsulfats und des Alkylsulfonats bzw. den damit hergestellten LP-Bildnern mit einer mittleren Löslichkeit ergibt sich in den Laborversuchen bei verlängerten Mischdauern eine Erhöhung des Luftgehalts auf rd. 15 Vol.-%. Diese beiden Wirkstoffgruppen bzw. die damit hergestellten LP-Bildner weisen ein mittleres Nachaktivierungspotenzial auf und sind der Gruppe 2 zuzuordnen.

Die am besten in Porenlösung löslichen Wirkstoffe auf Alkylpolyglycolethersulfat-Basis werden nachträglich am stärksten aktiviert und erzeugen in den Laborversuchen einen hohen Luftgehalt von bis zu 35 Vol.-%. Diese Wirkstoffe weisen ein hohes Nachaktivierungspotenzial auf und sind der Gruppe 3 zuzuordnen. Die gute Löslichkeit wird durch die Verlängerung der polaren Gruppe der Moleküle durch die Ether-Einheiten verursacht.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass das Nachaktivierungspotenzial eines LP-Bildners in Mörtel oder Beton entscheidend durch die Wirkstoffbasis des verwendeten Luftporen bildenden Zusatzmittels beeinflusst wird. Betone, die mit einem LP-Bildner auf synthetischer Wirkstoffbasis der Gruppe 2 oder 3 hergestellt werden, haben ein mittleres oder sogar hohes nachträgliches Aktivierungspotenzial. Bei synthetischen Wirkstoffen besteht somit eine größere Gefahr, dass Anwendungsfehler, wie z.B. das Unterschreiten der vorgeschriebenen Mischdauer oder der Einsatz einer Mischanlage mit schlechter Mischwirkung, in Kombination mit einer Überdosierung des LP-Bildners bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie zu einem überhöhten Luftgehalt des Betons führen. Sie sind daher in dieser Hinsicht als weniger „robust“ zu bezeichnen. Bei den Zusatzmitteln der Gruppe 1 auf Vinsolharz-Basis ist infolge des geringen Nachaktivierungspotenzials keine wesentliche nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts zu befürchten. Sie reagieren daher kaum auf Anwendungsfehler und sind als wesentlich robuster anzusehen. Allerdings dürfte es mit diesen Zusatzmitteln im Allgemeinen auch schwieriger sein, den Luftgehalt anzuheben.

5.2 Einfluss von Betonzusammensetzung und Frischbetontemperatur

Das Nachaktivierungspotenzial eines Luftporenbetons ist vorrangig vom Wirkstoff des verwendeten LP-Bildners abhängig und bleibt auch i.d.R. bei veränderten Betonzusammensetzungen oder Frischbetontemperaturen erhalten. Durch geänderte Randbedingungen wird nur die für die Erreichung des angestrebten Luftgehalts erforderliche Zugabemenge des LP-Bildners beeinflusst, die

after a shortened mixing time of 30 seconds in contrast to a long mixing time when the admixture is fully activated.

The percentage remaining in the pore solution is greatest for the alkylpolyglycol ether sulfate active substance W3S. A moderate percentage remains in solution for the active substances W4S (alkyl sulfate) and W5S (alkyl sulfonate) and only a small percentage remains in solution for the natural admixture based on vinsol resin (W1N). Air-entraining agents added in increased amounts do not at first themselves have an adverse effect on the properties of the hardened concrete. However, if mixing energy is introduced subsequently into the fresh concrete the air bubbles introduced into the fresh concrete during the mixing process can be stabilized by the molecules of air-entraining agent and the air content rises. The extent of this rise – the reactivation potential – can be assigned to one of three groups depending on the active substance on which the air-entraining agent is based (see Fig. 15).

With wood resin most of the excess admixture is precipitated in the pore solution because of the low solubility of the calcium salt produced. The complex molecular structure also means that not all the air bubbles formed are attached to solid particles and they can escape easily from the concrete. This means that with increased addition levels the air content rises by a comparatively small amount from about 5 % to about 8 vol. % and the air void formation is completed after a short mixing time. The air-entrained concretes containing air-entraining agents based on wood resin therefore exhibit only a slight reactivation potential and are assigned to Group 1.

For the synthetic air-entraining agents with better solubilities the air bubbles are stabilized continuously during subsequent introduction of mixing energy until all the excess air-entraining agent is activated. Because of the simple molecular structure the air bubbles are able to attach themselves effectively to solid particles, resulting in a stable air void microstructure. In practice, a subsequent increase in air content can therefore only occur when synthetic air-entraining agents are used. The reactivation potential can differ depending on the solubility of the active substance. In the case of alkyl sulfate and alkyl sulfonate and the air-entraining agents produced with them with moderate solubilities an increase in air content to about 15 vol. % occurred in the laboratory trials with extended mixing times. These two groups of active substances and the air-entraining agents produced with them exhibit a moderate reactivation potential and are assigned to Group 2.

The active substances based on alkylpolyglycol ether sulfate that have the best solubilities in the pore solution exhibited the strongest subsequent activation and generated high air contents of up to 35 vol. % in the laboratory trials. These active substances have a high reactivation potential and are assigned to Group 3. The high solubility is caused by the extension of the polar groups of the molecules by the ether units.

The test results show that the reactivation potential of an air-entraining agent in mortar or concrete is influenced decisively by the active material on which the admixture that forms the air voids is based. Concretes that are produced with an air-entraining agent based on a synthetic active substance in Group 2 or 3 have a moderate or high reactivation potential. With synthetic active substances there is therefore a greater risk that mistakes in the application, such as a mixing time that is shorter than specified or the use of a mixing plant with poor mixing action combined with an increased addition level of the air entraining agent, will lead to an excessive air content of the concrete if there is subsequent input of mixing energy. In this respect they should therefore be designated as less “robust”. For the Group 1 admixtures based on vinsol resin the low reactivation potential means that there is no fear of any substantial subsequent increase in air content. They therefore hardly react to mistakes in the application and should be regarded as substantially more robust. However, in general it may also be more difficult to raise the air content with these admixtures.

5.2 Influence of concrete composition and fresh concrete temperature

The reactivation potential of an air-entrained concrete is primarily dependent on the active substance of the air-entraining agent used

entsprechend angepasst werden muss. Das Phänomen der nachträglichen Erhöhung des Luftgehalts tritt vorrangig im Sommer auf. Die höhere Frischbetontemperatur erfordert eine wesentliche Steigerung der LP-Bildner-Zugabemenge. Bei LP-Bildnern mit natürlicher Wirkstoffbasis fällt bei einer Überdosierung der größte Anteil des Wirkstoffs aus und der Luftgehalt erhöht sich bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie nur unwesentlich. Bei Verwendung eines synthetischen LP-Bildners verbleibt im Vergleich zum Beton mit geringer Frischbetontemperatur ein größerer Anteil an nicht aktiviertem LP-Bildner in der Porenlösung. Bei einem Nachmischvorgang kann sich der Luftgehalt stärker erhöhen, sodass Probleme mit einer nachträglichen Erhöhung des Luftgehalts bei synthetischen Tensiden häufiger an heißen Sommertagen auftreten. Die Nachaktivierung kann weiter verstärkt werden durch Randbedingungen, die ebenfalls eine Erhöhung der Zugabemenge des LP-Bildners erfordern, wie z.B. eine steifere Konsistenz, ein erhöhter Feinanteil des Gesteinskörnungsgemisches oder ein erhöhter Zementgehalt.

5.3 Einfluss auf das Luftporengefüge

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit allen geprüften Luftporen bildenden Zusatzmitteln anforderungsgerechte Luftporensysteme hergestellt werden können. Bei überhöhter Zugabemenge und verkürzter Mischdauer wird immer der Luftgehalt von 5 Vol.-% erreicht. Entfällt ein Nachmischvorgang, verbleibt überdosierter LP-Bildner im Beton, ohne dessen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Die orientierend durchgeführten Untersuchungen zeigen aber, dass die Herstellung eines anforderungsgerechten Luftporensystems charakterisiert durch die LP-Kennwerte Abstandsfaktor und Mikro-Luftporengehalt eine ausreichend lange Mischdauer erfordert. Bei verkürzter Mischdauer und Überdosierung entsprach das entstehende Luftporengefüge trotz Einhaltung des Frischbeton-Luftgehalts vereinzelt nicht den Anforderungen. In diesem Fall besteht das Risiko eines verminderten Frost-Tausalz-Widerstands. Kommt es zu einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie, kann sich auch das gewünschte feine Luftporensystem ausbilden. Andererseits droht dann ein überhöhter Luftgehalt.

6 Zusammenfassung und Empfehlungen für die Praxis

6.1 Zusammenfassung

Bei einigen Betondeckenlosen wurde insbesondere bei Verwendung von LP-Bildnern mit synthetischer Wirkstoffbasis im Sommer ein stark erhöhter Luftporengehalt im Festbeton festgestellt. Eine wesentliche Erhöhung des Luftgehalts kann auftreten, 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 in früheren Untersuchungen nicht genau ermittelt werden. Daher wurde hier die Luftporenbildung an Mörteln und Betonen, die Schaumbildung an Zementtensidensuspensionen, das Sorptionsverhalten mit Flotationsversuchen und an Zementleimen und die Ausfällung in Porenlösung untersucht.

An Mörteln und Betonen wurde die Luftporenbildung in Abhängigkeit von der Wirkstoffart und der Zugabemenge des Zusatzmittels sowie von 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 (einfache Zugabemenge). Dabei konnten mit allen Zusatzmitteln Mörtel und Betone mit anforderungsgerechten Luftporensystemen erzeugt werden. Anschließend wurde die Mischdauerabhängige Luftporenbildung mit einfacher, doppelter und dreifacher Zugabemenge ermittelt. Bei allen Mitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis stieg der Luftgehalt bei Verdreifachung der Zugabemenge von 5 Vol.-% auf maximal rd. 8 Vol.-% an. Bei den synthetischen Tensiden war ein stärkerer Anstieg bei dreifacher Zugabemenge von 5 Vol.-% auf 15 Vol.-% bis 35 Vol.-% zu verzeichnen.

and is also as a rule maintained with altered concrete compositions or fresh concrete temperatures. Only the amount of air-entraining agent that is needed to achieve the target air content is affected by changed external conditions and has to be correspondingly adjusted. The phenomenon of subsequent increase in air content occurs mainly in summer. The higher fresh concrete temperature requires a substantial increase in the amount of air-entraining agent added. If there is increased addition of air-entraining agents based on natural active substances the majority of the active substance is precipitated and the air content is only increased slightly on subsequent input of mixing energy. If a synthetic air-entraining agent is used a larger proportion of non-activated air-entraining agent remains in the pore solution when compared with concrete with a lower fresh concrete temperature. The air content can increase quite sharply during a subsequent mixing process with the result that problems with subsequent increase in air content occur more frequently with synthetic tensides on hot summer days. The reactivation potential can be further increased by external conditions that also require an increase in the amount of air-entraining agent added, such as a stiffer consistency, an increased proportion of fines in the aggregate mix or an increased cement content.

5.3 Effect on the air void microstructure

The test results show that air void systems that meet the requirements can be produced with all the air-entraining admixtures tested. An increased addition level and shortened mixing time can always achieve an air content of 5 vol. %. If there is no subsequent mixing process then the excess air-entraining agent that has been added remains in the concrete without adversely affecting its properties. However, the preliminary investigations that were carried out show that the production of an air-void system that meets the requirements, characterized by the air void parameters of spacing factor and micro air void content, require a sufficiently long mixing time. With a shortened mixing time and increased addition level the resulting air void microstructure did not meet the requirements in all cases in spite of complying with the fresh concrete air content. In this case there is a risk of reduced resistance to freeze-thaw with deicing salt. The required fine air void system can be formed if there is a subsequent input of mixing energy. On the other hand, there is then the risk of excessive air content.

6 Summary and practical recommendations

6.1 Summary

A greatly increased air void content in the hardened concrete has been found in some contract sections of concrete pavement, especially when air-entraining agents based on synthetic active substances have been used in summer. A substantial increase in air-void content can occur if, to achieve the required air content, excess air-entraining agent has been added to the fresh concrete because of an excessively short mixing time during production. The fresh concrete may then not contain sufficient air-entraining agent that has been digested and activated. The air content may then increase when mixing energy is subsequently introduced into the fresh concrete. However, in earlier investigations it was not possible to make an accurate determination of the interactions between the air-entraining active substance, the mixing time and the addition level. The air void formation in mortars and concretes, the foam formation in cement suspensions, the sorption behaviour with flotation trials and on cement pastes and precipitation in the pore solution were therefore examined.

The air void formation in mortars and concretes was determined in relation to the type of active substance and addition level of the admixture and of the mixing time. The addition level of air-entraining agent or active substance was established in a preliminary trial so that an air content of about 5 vol. % was achieved with a mixing time of two minutes (single addition level). In this way it was possible to produce mortars and concretes with air void systems that met the requirements with all the admixtures. The air void formation was then measured in relation to mixing time with single, double and triple addition levels.

Das Schaumbildungsvermögen wurde an Zementsuspensionen in Abhängigkeit von der Art und Zugabemenge des Zusatzmittels bestimmt. Bei gleicher Wirkstoffkonzentration wiesen synthetische Wirkstoffe infolge der besseren Löslichkeit eine wesentlich stärkere Schaumbildung auf als die Zusatzmittel mit natürlicher Wirkstoffbasis. Dementsprechend fiel auch der größte Anteil des natürlichen Wirkstoffs in der Porenlösung aus. In Flotationsversuchen wurde die Wirkungsweise der Wirkstoffe weiter untersucht. Bei den synthetischen Wirkstoffen stieg mit zunehmender Zugabemenge der Anteil des flotierten Zements deutlich an, während bei den natürlichen Wirkstoffen nur ein sehr geringer Anstieg zu verzeichnen war. Um das Sorptionsverhalten zu untersuchen, wurde Zementleim mit Wirkstoff in unterschiedlichen Zugabemengen dotiert, abfiltriert und die Menge des am Zement sorbierten Wirkstoffs bestimmt. Im Sorptionsverhalten wurde kein Unterschied zwischen Wirkstoffen mit natürlicher bzw. synthetischer Wirkstoffbasis festgestellt. In Calciumhydroxid-Lösung fiel der überwiegende Teil des Vinsolharzes aus. Die synthetischen Wirkstoffe Alkylsulfat und -sulfonat wiesen eine mittlere und der synthetische Wirkstoff Alkylpolyglycolethersulfat die beste Löslichkeit auf. Auch bei hohen Zugabemengen fiel nur ein geringer Anteil dieses Wirkstoffs aus.

Aus den Versuchsergebnissen kann in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und der Molekülstruktur des Wirkstoffs ein wirkstoffbedingtes, drei Gruppen zuzuordnendes Nachaktivierungspotenzial abgeleitet werden. Das Nachaktivierungspotenzial von Zusatzmitteln mit natürlicher Wirkstoffbasis ist als gering zu bewerten (Gruppe 1). Ursache hierfür ist vor allem, dass der größte Anteil des Wirkstoffs in der Porenlösung ausfällt. Eine wesentliche nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts ist nur bei synthetischen Tensiden zu erwarten. Wirkstoffe auf der Basis eines Alkylsulfats oder -sulfonats weisen infolge der besseren Löslichkeit ein mittleres Nachaktivierungspotenzial auf und sind der zweiten Gruppe zuzuordnen. Zusatzmittel auf der Basis eines Alkylpolyglycolethersulfats weisen die beste Löslichkeit auf, sodass überdosierter LP-Bildner zu einem hohen Anteil aktiv in der Porenlösung verbleibt. Das Nachaktivierungspotenzial ist hoch und der Gruppe 3 zuzuordnen. Ursache der guten Löslichkeit ist die Molekülstruktur. Die Länge der polaren Gruppe verbessert die Löslichkeit.

6.2 Empfehlungen für die Praxis

Mit synthetischen LP-Bildnern lassen sich ebenso wie mit natürlichen LP-Bildnern anforderungsgerechte Luftporensysteme erzeugen. Unter bestimmten Randbedingungen bietet die Verwendung eines synthetischen LP-Bidners Vorteile. Die synthetischen Mittel erbringen den geforderten Luftgehalt infolge der guten Löslichkeit schon bei sehr geringen Wirkstoff-Zugabemengen. Vergleichsweise geringe Dosierungsänderungen bewirken aber eine starke Veränderung des Luftporengehalts. Bei einer Überdosierung in Verbindung mit einer verkürzten Mischdauer weisen Betone mit synthetischen LP-Bildnern ein größeres Nachaktivierungspotenzial auf als Betone mit natürlichen LP-Bildnern. Daher kann bei

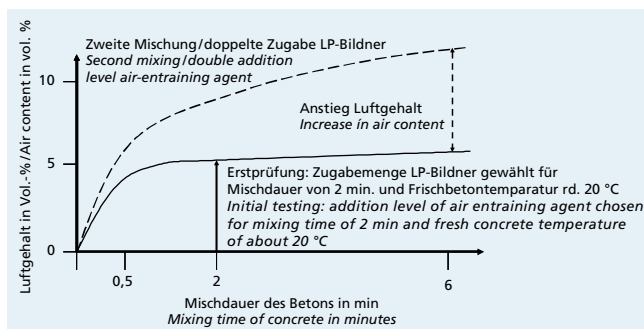


Bild 16: Prüfung des Nachaktivierungspotenzials einer Betonzusammensetzung bei der Erstprüfung im Labor

Figure 16: Checking the reactivation potential of a concrete composition during the initial testing in the laboratory

With all the admixtures based on natural substances the air content when the quantity added was tripled increased from 5 vol. % to a maximum of about 8 vol. %. With the synthetic tensides a sharper increase from 5 vol. % to 15–35 vol. % was recorded when the addition level was tripled.

The foam-forming ability was determined on cement suspensions in relation to the type and addition level of the admixture. For the same concentration of active substance the synthetic active substances, because of their better solubility, exhibited substantially greater foam formation than the admixtures based on natural active substances. Most of the natural active substance precipitated in the pore solution. The mode of operation of the active substances was investigated further in flotation trials. With the synthetic active substances the proportion of cement that floated increased significantly with increasing addition level, while only a slight increase was recorded with the natural active substances. In order to investigate the sorption behaviour different quantities of active substance were added to cement paste, which was then filtered off and the quantity of active substance sorbed on the cement was measured. No differences in sorption behaviour were found between admixtures based on natural and on synthetic active substances. Most of the vinsol resin precipitated in calcium hydroxide solution. The synthetic active substances alkyl sulfate and alkyl sulfonate exhibited moderate solubility and the synthetic active substance alkyl polyglycol ether sulfate exhibited the best solubility. Only a small proportion of this active substance was precipitated, even at high addition levels.

Reactivation potentials divided into three groups based on the active substance can be derived from the test results on the basis of the chemical composition and molecular structure of the active substance. The reactivation potential of admixtures based on natural active substances is evaluated as low (Group 1). The reason for this is mainly that most of the active substance precipitates in the pore solution. A substantial subsequent increase in the air content is only to be expected with synthetic tensides. Because of their better solubilities the active substances based on alkyl sulfates or alkyl sulfonates exhibit a moderate reactivation potential and are allocated to the second group. Admixtures based on alkyl polyglycol ether sulfate have the best solubility, with the result that a large proportion of the air-entraining agents that have been added in excess remains active in the pore solution. The reactivation potential is high and is allocated to Group 3. The reason for the good solubility is the molecular structure. The length of the polar group improves the solubility.

6.2 Practical recommendations

Air void systems that meet the requirements can be generated with synthetic air-entraining agents as well as with natural air-entraining agents. Under certain conditions the use of a synthetic air-entraining agent has some advantages. Because of its good solubility the synthetic admixture produces the required air content even at very low addition levels of the active substance. However, comparatively small changes in the addition level result in sharp changes in the air void content. With an excessive addition level combined with a shortened mixing time the concretes containing synthetic air-entraining agents have a greater reactivation potential than concretes containing natural air-entraining agents. This means that with synthetic air-entraining agents the air content can increase if there is a subsequent input of mixing energy into the fresh concrete. Concretes containing synthetic tensides therefore react more sensitively to application errors (e.g. shortening of the mixing time) than concretes containing air-entraining agents based on vinsol resin.

During the initial testing it is possible to use a supplementary test to check whether a subsequent increase in air content can occur during the construction work (Fig. 16). The addition level of air-entraining agent determined in the initial testing must be doubled and the air content in the mixes must be measured with both addition levels after a short mixing time (30 seconds) and after an extended mixing time (six minutes). If there is a substantial increase in the air content with the doubled addition level and extended mixing time then

synthetischen LP-Bildnern bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie in den Frischbeton der Luftgehalt ansteigen. Betone mit synthetischen Tensiden reagieren daher auf Anwendungsfehler (z.B. Verkürzung der Mischdauer) empfindlicher als Betone mit LP-Bildnern auf Vinsolharzbasis.

Ob möglicherweise während der Bauausführung eine nachträgliche Erhöhung des Luftgehalts auftritt, kann mit einem Zusatzversuch bereits bei der Erstprüfung überprüft werden (Bild 16). Dabei muss die in der Erstprüfung ermittelte LP-Bildner-Zugabemenge verdoppelt und der Luftgehalt der Mischungen mit beiden Zugabemengen nach einer kurzen Mischdauer (30 Sekunden) und nach einer verlängerten Mischdauer (sechs Minuten) bestimmt werden. Bei einem wesentlichen Anstieg des Luftgehalts bei doppelter Zugabemenge und verlängerter Mischdauer besteht bei der Bauausführung die Gefahr einer Erhöhung des Luftgehalts.

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

there is a danger of increased air content during the construction work.

The research project was supported by funds from the Federal Ministry for Economic Affairs and Technology through the “Otto von Guericke” Federation of Industrial Research Associations.

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] Eickschen, E.: Wirkungsmechanismen von Luftporenbildenden Zusatzmitteln. beton 57 (2007) H. 9, S. 417-422
- [5] Eickschen, E.: Wirkungsmechanismen Luftporenbildender Betonzusatzmittel und deren Nachaktivierungspotenzial. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 73, Verlag Bau und Technik, Duesseldorf 2009
- [6] Merkblatt für die Herstellung und Verarbeitung von Luftporenbeton, Arbeitsgruppe Betonstraßen, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, 2004
- [7] Bruere, G. M.: Fundamental actions of air-entrained agents. International Symposium on Admixtures for Mortar and Concrete, Topic III, S. 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), S. 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, S. 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, S. 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
- [19] Reul, H.: Handbuch Bauchemie. Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg 1991