

Betontechnische Berichte Concrete Technology Reports 2007 – 2009

Herausgeber: Dr. rer. nat. Martin Schneider



Vorwort

Sammelband Betontechnische Berichte 2007 bis 2009

Vor 50 Jahren, im Frühjahr 1960, erschien der erste "Betontechnische Bericht" in der Zeitschrift "beton". Auf Anregung des Beton-Verlags, dem heutigen Verlag Bau und Technik, wurden 1961 die bis dato erschienenen Betontechnischen Berichte erstmalig in einem Sammelband publiziert. Herausgeber war Kurt Walz, dem in dieser Funktion 1981 Gerd Wischers und 1997 Gerd Thielen folgten. Mit dem vorliegenden 31. Sammelband, der die Jahre 2007 bis 2009 umfasst, setzt das Forschungsinstitut der Zementindustrie die lange Tradition innovativer Beiträge zu betontechnischen und chemisch-mineralogischen Fragestellungen fort.

Ein Schwerpunkt in diesem Band ist die Verwendung von Zementen, die neben Portlandzementklinker weitere Hauptbestandteile enthalten. Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen vermindern nicht nur die bei der Zementherstellung entstehenden Kohlendioxidemissionen und tragen zur Schonung der Ressourcen bei. Sie können je nach Zusammensetzung und Anwendung auch besonders leistungsfähig sein. Intensiv untersucht wurde dies im Berichtszeitraum für Zemente mit Flugasche, Kalkstein und Hüttensand.

Ein weiterer Schwerpunkt sind Betonzusatzmittel. Sie sind aus vielen Betonen nicht mehr wegzudenken. Der erfolgreiche Einsatz erfordert aber ein vertieftes Verständnis ihrer Wirkungsweise. Dies gilt auch für schwindreduzierende und Luftporen bildende Zusatzmittel, über die hier berichtet wird.

Außerdem befasst sich ein Beitrag mit dem autogenen Schwinden, das auf eine innere Selbstaustrocknung des Gefüges zurückzuführen ist. Besonders bei hoch- und ultrahochfesten Betonen mit sehr niedrigen Wasserzementwerten kann es zu einer frühen Rissbildung führen. Zur Untersuchung dieser Problematik wurden geeignete Prüfverfahren entwickelt.

Bis heute sind über 300 Betontechnische Berichte erschienen. Kurz Walz hat sich im Vorwort zum ersten Sammelband gewünscht, dass dieser zur Verbreitung der Erkenntnisse über den Baustoff Beton, zu seiner sachgemäßen Anwendung und zur Weiterentwicklung der Betonbauweise beitragen möge. Ebendies wünsche ich auch diesem 31. Sammelband. Wie immer findet der Leser übrigens am Ende das Sachverzeichnis. Es enthält betontechnische Fachbegriffe, die den Einzelbeiträgen zugeordnet wurden, und ermöglicht so eine einfache, themenspezifische Recherche.

lch bedanke mich bei allen Autoren und Mitarbeitern, die zum Gelingen dieses Bandes beigetragen haben.

Düsseldorf, im März 2010

Martin Schneider

Foreword

Collected volume of concrete technology reports for 2007 to 2009

The first "Concrete Technology Report" appeared in the journal "beton" 50 years ago, early in1960. At the instigation of Beton-Verlag, which is now Verlag Bau und Technik, the concrete technology reports that had appeared so far were published for the first time in a collected volume in 1961. The publisher was Kurt Walz, who was followed in this position by Gerd Wischers in 1981 and by Gerd Thielen in 1997. With this, the 31st, collected volume, which covers the years 2007 to 2009, the Research Institute of the Cement Industry is carrying on the long tradition of innovative contributions to issues relating to concrete technology and chemical mineralogy.

One of the focal points in this volume is the use of cements that contain other main constituents in addition to Portland cement clinker. Cements with several main constituents not only reduce the carbon dioxide emissions generated during cement production and contribute to conserving resources. They can also, depending on the composition and application, be particularly efficient. During the period covered by the reports this has been intensively researched for cements containing fly ash, limestone and granulated blastfurnace slag.

Concrete admixtures form another focal point. For many concretes they are now indispensable. However, their successful use requires a deeper understanding of their mode of operation. This also applies to shrinkage-reducing and air-entraining admixtures that are covered in these reports.

One report also deals with autogenous shrinkage that is attributable to internal self-drying of the microstructure. It can lead to early cracking, especially in high and ultra high strength concretes with very low water/cement ratios. Suitable test methods have been developed for investigating this problem.

Over 300 concrete technology reports have appeared so far. In his foreword to the first collected volume Kurt Walz expressed the wish that it would contribute to spreading the understanding of concrete as a construction material, to its appropriate use and to the further development of construction with concrete. I have precisely the same hope for this 31st collected volume. As always, the reader will find the subject index at the end. It contains specialist concrete technology terms that are associated with the individual contributions and makes it simple to research specific topics.

I would like to thank all the authors and staff who have contributed to the success of this volume.

Duesseldorf, March 2010

Martin Schneider



Verein Deutscher Zementwerke e.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie P. O. Box 30 10 63, 40410 Duesseldorf, Germany Tannenstrasse 2, 40476 Duesseldorf, Germany

Phone: +49 (0) 211 45 78-1 Fax: +49 (0) 211 45 78-296

info@vdz-online.de www.vdz-online.de

VLB-Meldung

Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.)

Betontechnische Berichte Concrete Technology Reports 2007 – 2009

Band 1: 1960 (1961)

Band 31: Bibliographische Deskription nach 2007 – 2009 (2010)

Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2010

ISSN 0409-2740 ISBN 978-3-7640-0525-2

© by Verlag Bau+Technik GmbH Gesamtproduktion: Verlag Bau+Technik GmbH, Postfach 12 01 10, 40601 Düsseldorf www.verlagbt.de

Inhaltsverzeichnis / Content	
Dauerhaftigkeit von Betonen mit flugaschehaltigen Zementen	
Durability of concretes made with cements containing fly ash	
Christoph Müller, Katrin Severins, Duesseldorf	7
Einfluss von schwindreduzierenden Zusatzmitteln auf das Schwinden und weitere Eigenschaften von Zementstein	
The influence of shrinkage-reducing admixtures on the shrinkage and other properties of hardened cement paste	
Patrick Schäffel, Jörg Rickert, Duesseldorf	19
Wirkungsmechanismen von Luftporen bildenden Zusatzmitteln	
Operating mechanisms of air-entraining admixtures	
Eberhard Eickschen, Duesseldorf	39
Zur Prüfung der autogenen Schwindrissneigung mit dem Ring-Test unter besonderer Berücksichtigung von Temperatureinflüssen	
On the examination of the autogenous shrinkage cracking propensity by means of the restrained ring test with particular consideration of temperature influences	
Sören Eppers, Christoph Müller, Duesseldorf	57
Neue Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche	
New findings concerning the performance of cements containing limestone, granulated blastfurnace slag and fly ash as main constituents	
Christoph Müller, Katrin Severins, Bruno Hauer, Duesseldorf	71
Verwendung von CEM II- und CEM III/A-Zementen in zementgebundenen Estrichen	
Use of CEM II and CEM III/A cements in cement-based floor screeds	
Maria Teresa Alonso Junghanns, Christoph Müller, Duesseldorf	93

Christoph Müller und Katrin Severins, Düsseldorf

Dauerhaftigkeit von Betonen mit flugaschehaltigen Zementen

Durability of concretes made with cements containing fly ash

Übersicht

Auf der Basis der Ergebnisse einer Forschungsarbeit an den Technischen Universitäten in Aachen und München [1] wird zukünftig mit der Ergänzung A2 zur DIN 1045-2 die Anrechnung von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff in Beton bei Frost-Tausalz-Angriff (Expositionsklassen XF2 und XF4) erlaubt. Somit wird auch die Anwendung flugaschehaltiger Zemente nicht mehr ausgeschlossen. Wird Flugasche als Hauptbestandteil in Portlandkompositzementen eingesetzt, können z.T. höhere Flugaschegehalte als in der Verwendung als Betonzusatzstoff realisiert werden, da durch die Verwendung optimierter Zemente ein praxisgerechtes Leistungsniveau im Beton eingestellt wird.

Im Rahmen der AiF-Forschungsförderung wurden Untersuchungen im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt, die wegen der bis zur Veröffentlichung der A2-Änderung zu DIN 1045-2 geltenden Anwendungsbeschränkungen für flugaschehaltige Zemente schwerpunktmäßig Frost- und Frost-Tausalz-Versuche beinhalteten. Ergänzend wurden aber z.B. auch das Carbonatisierungsverhalten und der Chlorideindringwiderstand der Betone untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, eine erweiterte Datengrundlage für Betone unter Verwendung flugaschehaltiger Portlandkompositzemente zu erarbeiten.

Dieses Forschungsvorhaben [3] schließt an Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Beton mit Portlandkalksteinzementen und Portlandkompositzementen CEM II/M (S-LL) an, die in den "Betontechnischen Berichten" der Ausgaben **beton** 3/2005 bis 5/2005 [2] ausführlich dargestellt wurden. Die Herstellung und Verarbeitung der Zemente und Betone sowie die verwendeten Prüfverfahren lehnen sich an diese Untersuchungen an.

1 Einleitung

Der Einsatz von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen erhöht die Ökoeffizienz der Betonbauweise. Diese Zemente bieten durch die Verringerung des Klinkergehalts eine Möglichkeit, die auf die Tonne Zement bezogenen CO₂-Emissionen bei der Herstellung von Zement zu begrenzen. Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen haben zudem den Vorteil, dass durch die größere Bandbreite der verfügbaren Zemente die Eigenschaften des Betons besser auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden können.

Mit der Ergänzung der DIN 1045-2 ist die Anrechnung von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff in Beton bei Frost-Tausalz-Angriff (Expositionsklassen XF2 und XF4) erlaubt. Somit wird auch die Anwendung flugaschehaltiger Zemente nicht mehr ausgeschlossen. Bis vor kurzem existierten in Deutschland nur wenige systematische Untersuchungen zum Einfluss flugaschehaltiger Zemente auf den Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton – insbesondere unter Berücksichtung der im DIN-Fachbericht 100 Beton [4] festgelegten Anforderungen an die Betonzusammensetzung für frost- oder frosttausalzbeanspruchte Betone.

Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war es daher, eine umfassende Datengrundlage für Beton unter Verwendung

Abstract

On the basis of the results of research work at the technical universities in Aachen and Munich [1] Appendix A2 to DIN 1045-2 will in future allow to use the k-value concept for coal fly ash as a concrete addition in concrete exposed to freeze-thaw attack with de-icing salt (exposure classes XF2 and XF4). This also means that cements that contain fly ash are no longer excluded from use. If fly ash is used as a main constituent in Portland-composite cements then in some cases partly higher levels of fly ash can be employed than if it is used as a concrete addition because a practical performance level can be established in the concrete through the use of optimized cements.

In the context of research funded by the AiF, investigations were carried out at the Research Institute of the Cement Industry that focused on freeze-thaw tests with and without de-icing salt because of the restrictions to the use of cements containing fly ash that applied up to the publication of the A2 amendment to DIN 1045-2. The carbonation behaviour and the resistance to chloride penetration of the concretes were also examined. The aim of the investigations was to compile an extended database for concretes made using Portland-composite cements containing fly ash.

This research project [3] follows on from investigations into the durability of concrete made with Portland-limestone cements and Portland-composite cements CEM II-M (S-LL) that were discussed in detail in CEMENT INTERNATIONAL 4 (2006) No. 2, pp. 120-125. The production and processing of the cements and concretes as well as the test methods used are modelled on these investigations.

1 Introduction

The use of cements with several main constituents raises the ecoefficiency of concrete construction. Through the reduction of the clinker content these cements provide a means of limiting the CO₂ emissions per tonne of cement during the production of cements. Cements with several main constituents also have the advantage that, due to the greater range of available cements, the properties of the concrete can be better adapted to suit the particular application.

The appendix to DIN 1045-2 allows to use the k-value concept for coal fly ash as a concrete addition in concrete exposed to freeze-thaw attack with de-icing salt (exposure classes XF2 and XF4). This also means that cements that contain fly ash are no longer excluded from use. Until recently there had been few systematic investigations in Germany into the influence of cements that contained fly ash on the resistance of concrete to freeze-thaw with and without de-icing salt – taking particular account of the requirements for the concrete composition for concretes exposed to freeze-thaw or to freeze-thaw with de-icing salt laid down in the DIN Technical Report 100 "Concrete" [4].

The aim of the research project was therefore to compile a comprehensive database for concretes made with cements containing fly ash. The investigations concentrated on the durability of the concretes, especially their resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt. They also dealt with the use of the k-value

flugaschehaltiger Zemente zu erarbeiten. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Dauerhaftigkeit der Betone, insbesondere der Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand. Es wurde auch die Anrechnung von Flugasche als Betonzusatzstoff auf den Wasserzementwert und den Mindestzementgehalt bei Verwendung flugaschehaltiger Zemente behandelt. Es wurden jedoch keine Frost-Tausalz-Versuche unter Anrechnung von Flugasche durchgeführt, da Untersuchungen zu diesem Thema Inhalt eines Forschungsprogramms waren, das an der TU München und der RWTH Aachen [1] durchgeführt wurde.

2 Versuchsprogramm 2.1 Ausgangsstoffe

Die Versuchszemente bestanden aus den Hauptbestandteilen Klinker (K), Hüttensand (S), Kalkstein (LL mit TOC ≤ 0,20 M.-%) und Steinkohlenflugasche (V1, V2 und V3) sowie einem optimierten Sulfatträgergemisch.

Die Flugaschen (Tafel 1) stammten aus zwei verschiedenen Kraftwerksanlagen, wobei die Flugaschen V1 und V3 gleicher Herkunft waren. Die Flugaschen wiesen insbesondere in der Feinheit und in ihrem Glühverlust Unterschiede auf, aber auch die Gehalte an Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO und SiO₂ variierten. Alle hier untersuchten Flugaschen entsprachen der DIN EN 450-1 sowie der DIN EN

Tafel 1: Figenschaften der Flugaschen Table 1. Fly ash properties

Eigenschaft <i>Property</i>	Einheit <i>Unit</i>	V 1	V 2	V 3
massebezogene Oberfläche Specific surface area (Blaine)	cm²/g	4700	3700	3 3 5 0
Glühverlust Loss on ignition	M% mass %	6,96	2,88	3,36
freies CaO Free CaO	M% mass %	0,60	0,60	0,50
Chlorid <i>Chlorid</i> e	M% mass %	0,004	0,004	0,002
reaktionsfähige Kieselsäure Reactive silica	M% mass %	35,3	37,7	38,9
reaktionsfähiges CaO Reactive CaO	M% mass %	3,95	3,17	3,45
Rückstand 0,04 mm (Siebung/Luftstrahl) Residue on 0.04 mm (sieving/air jet)	M% mass %	13/13	25/25	29/29
Kornrohdichte Apparent particle density	g/cm ³	2,23	2,24	2,20

Tafel 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der Versuchszemente Table 2: Compositions and properties of the test cements

	Zement Cement	Klinker Clinker	Stein	kohlenflugas Coal fly ash	chen	Hüttensand Granulated blastfurnace slag	Kalkstein Feinhe		RRSB- Steigungsmaß	Wasser- anspruch Water demand	Druckfestigkeit Compressive strength		
	coment		V 1	V 2	V 3				(Blaine)		2 d	7 d	28 d
							Granulated lastfurnace slag Kalkstein Limestone Feinheit Fineness RRSB-Steigungsmaß RRSB slope (Blaine) anspile mach Blaine Blaine (Blaine) Mmass - - - 2780 0,77 25 - - - 4280 0,94 31 - - - 4530 0,76 26 - - - 4050 0,74 25 - - - 4175 0,76 25 - - - 4175 0,76 25 - - 4175 0,81 30 - - 4220 0,94 33 - - 4220 0,94 33 - - 4410 0,77 26 - - 4315 0,77 24 - - 4355 0,77 25 - - 4510 0,72 26	M% mass %	MPa				
1 1)	CEM I	100	35-	-	-	-	-	2 780	0,77	25,0	20,5	37,5	47,9
2 2)	CEM II 35-% V2	65 4 080 cm ² /g	_	35 3 700 cm ² /g	-	-		4280	0,94	31,0	23,3	32,3	45,3
3 3)	CEM II 30-% V2	70 4500 cm ² /g		30 ³⁾ 3700 cm ² /g	-	-	-	4530	0,76	26,0	18,2	27,1	39,1
4	CEM II 25-% V2	75 4 000 cm²/g	1 -	25 3700 cm ² /g	-	-	-	4 0 5 0	0,74	25,0	20,4	30,2	41,8
5	CEM II 20-% V2	80 4 000 cm ² /g		20 3700 cm ² /g	-	-	-	4175	0,76	25,0	20,8	32,6	44,4
6	CEM II 30-% V1	70 4 500 cm²/g	30 4700 cm ² /g	-	-	()	-	4715	0,81	30,0	19,1	29,6	41,3
7 2)	CEM II 30-% V3	70 4080 cm ² /g	-	-	30 3 350 cm ² /g	-	-	4220	0,94	33,0	26,2	36,7	48,2
8	CEM II 25-% V2 10 %-S	65 4700 cm ² /g		25 3700 cm ² /g	-	10 3 100 cm ² /g	29	4410	0,77	26,0	18,2	27,9	42,5
9	CEM II 15-% V2 20 %-S	65 4 500 cm ² /g	-	15 3 700 cm ² /g	-	20 3 100 cm ² /g	-	4315	0,77	24,0	17,9	28,9	44,7
10	CEM II 15-% V2 15 %-S	70 4 500 cm ² /g		15 3 700 cm ² /g	-	15 3 100 cm ² /g	-	4355	0,77	25,2	19,4	29,8	45,7
11	CEM II 15-% V2 15 %-LL	70 4300 cm ² /g	1184	15 3 700 cm ² /g	-	-		4670	0,77	26,0	22,6	33,9	44,4
12	CEM II 30-% V2-4400	70 4500 cm ² /g		30 4400 cm ² /g		-	₩.	4510	0,72	26,5	18,5	28,3	43,2
13	CEM III/A	50 4500 cm ² /g	-	-	-	50 3 300 cm ² /g	-	4200	0,75	26,0	13,2	27,3	47,6

¹⁾ Handelsüblicher Zement CEM I 32,5 R mit RRSB-Steigungsmaß n = 0,8

Commercial CEM I 32,5 R cement with RRSB slope n = 0.8

2) Für diese Zemente wurde das Klinkermehl mit einem anderen Mahlsystem erzeugt, um ein höheres RRSB-Steigungsmaß der Korngrößenverteilung (n = 1) und somit höhere Festigkeiten zu erzielen.

For these cements the clinker meal was produced with a different grinding system in order to achieve a greater RRSB slope of the particle size distribution (n = 1) and hence higher strengths.

3) Bei dieser Zurammensetzung wurde ergänzend eine Versuchsreihe mit unterschiedlich fein gemahlener Flugasche durchgeführt (siehe Zement 12).

Bei dieser Zusammensetzung wurde ergänzend eine Versuchsreihe mit unterschiedlich fein gemahlener Flugasche durchgeführt (siehe Zement 12).

An additional test series was carried out for this composition using fly ashes ground to different finenesses (see Cement 12).

197-1. Aufgrund des hohen Glühverlusts der Flugasche V1 mit 6,96 M.-% darf diese nach DIN EN 197-1 nur unter bestimmten Voraussetzungen verwendet werden. Diese Voraussetzungen umfassen Anforderungen an die Dauerhaftigkeit und die Verträglichkeit mit Zusatzmitteln nach den am Ort der Verwendung geltenden Vorschriften, aber auch die Ausweisung des Glühverlusts auf der Verpackung bzw. dem Lieferschein.

Neben der Verwendung der Flugaschen V1, V2 und V3 als Zementhauptbestandteil wurde die Flugasche V2 darüber hinaus als Zusatzstoff im Beton eingesetzt und mit einem k-Wert von 0,4

auf den äquivalenten Wasserzementwert angerechnet.

Für die Herstellung der Betone wurden Gesteinskörnungen (Rheinkiessand aus den Beständen der Forschungsstelle) mit der Kornzusammensetzung A16/B16 nach DIN 1045-2, Anhang L verwendet. Die groben Gesteinskörnungen erfüllten die Anforderungen an Gesteinskörnungen für die Expositionsklassen XF3 und XF4 nach DIN 1045-2 in Verbindung mit DIN V 20000-103.

2.2 Zementherstellung

Vergleichende Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Betonen setzen voraus, dass die untersuchten Betone ein vergleichbares Festigkeitsniveau als Kennwert für eine ähnliche Gefügeausbildung aufweisen. Daher sollten die untersuchten Zemente eine vergleichbare 28-d-Druckfestigkeit aufweisen, die im praxisrelevanten Bereich deutscher Zemente der Festigkeitsklasse 32,5 R zwischen etwa 44 MPa und 48 MPa liegt. Die Zementhauptbestandteile Portlandzementklinker, Steinkohlenflugasche, Hüttensand und Kalkstein mussten daher in ihrer Korngrößenverteilung so variiert werden, dass bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Zemente das angegebene Festigkeitsniveau in etwa erreicht wurde.

Die im Labor hergestellten flugaschehaltigen Zemente wurden granulometrisch optimiert. Klinker, Hüttensand und Kalkstein wurden auf halbtechnischen Laborkugelmühlen gemahlen und anschließend mit der Flugasche (überwiegend im Originalzustand) und einem auf die gewünschte Zementmischung abgestimmten

Sulfatträger gemischt.

Die Flugaschegehalte betrugen zwischen 20 M.-% und 35 M.-% bei den Portlandflugaschezementen, die Portlandkompositzemente bestanden aus 15 M.-% bzw. 25 M.-% Flugasche sowie aus 10 M.-%, 15 M.-% oder 20 M.-% Hüttensand bzw. 15 M.-% Kalkstein. Insgesamt wurden elf flugaschehaltige Zemente hergestellt (Tafel 2). Die Feinheit der in diesen Zementen überwiegend verwendeten Steinkohlenflugasche V2 betrug etwa 3700 cm²/g nach Blaine. Bei höherem Flugaschegehalt (35 M.-%) oder bei Verwendung der gröberen Flugasche V3 wurde eine engere Korngrößenverteilung des Klinkers gewählt, um eine praxisgerechte Zementfestigkeit zu erreichen.

Als Referenzzemente wurden ein werkseitig hergestellter CEM I 32,5 R und ein Laborzement CEM III/A 32,5 R mit

50 M.-% Hüttensand verwendet.

2.3 Betonherstellung

Es wurden Betone unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und geprüft. Einen Gesamtüberblick gibt Tafel 3. Die Mischungszusammensetzungen der Betone orientierten sich an den Grenzwerten für die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Betonen nach DIN-Fachbericht 100 "Beton" [4]. Hieraus ergaben sich fünf charakteristische Betonrezepturen für die Betonversuche ohne die Anrechnung von Flugasche als Betonzusatzstoff (B1 bis B5). Zusätzlich gab es Versuchsreihen, in denen die Auswirkungen einer Anrechnung von Flugasche auf den Mindestzementgehalt und den äquivalenten Wasserzementwert bei Verwendung flugaschehaltiger Zemente untersucht wurde. Diese Betone wurden mit B1* bis B5* bezeichnet.

Des Weiteren zeigt Tafel 3 eine Übersicht aller durchgeführten Prüfungen am Frisch- und Festbeton. Auf eine ausführliche Darstellung der Prüfverfahren wird hier verzichtet. Alle Prüfungen entsprachen denen der Forschungsarbeit zur Dauerhaftigkeit von Betonen unter Verwendung kalksteinhaltiger Zemente [2].

concept for fly ash as a concrete addition when using cements containing fly ash. However, no freeze-thaw trials with de-icing salt were carried out with fly ash as a concrete addition as investigations into this topic formed part of a research programme that was carried out at the Munich Technical University and the Aachen University of Technology [1].

2 Test programme 2.1 Constituents

The test cements were composed of the main constituents, namely clinker (K), granulated blastfurnace slag (S), limestone (LL with TOC ≤ 0.20 mass %) and coal fly ash (V1, V2 and V3), and an

optimized mixture of sulfate agents.

The fly ash (Table 1) came from two different power stations; fly ashes V1 and V3 were of the same origin. The fly ashes exhibited some differences, especially in their fineness and loss on ignition, and also varied in the levels of Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO and SiO₂. All the fly ashes investi-gated here complied with DIN EN 450-1 and DIN EN 197-1. According to DIN EN 197-1 fly ash V1 is only allowed to be used under certain preconditions because of its high loss on ignition of 6.96 mass %. These preconditions include requirements for durability and compatibility with admixtures in accordance with the instructions applying at the place of use, but also the designation of the loss on ignition on the packaging and the delivery document.

In addition to the use of fly ashes V1, V2 and V3 as main cement constituents fly ash V2 was also used as an addition in the concrete and included in the calculation of the equivalent water/ce-

ment ratio with a k value of 0.4.

Aggregates (Rhine sand and gravel, from the stock at the research establishment) with the A16/B16 particle size composition as defined in DIN 1045-2, Appendix L, were used for producing the concretes. The coarse aggregates fulfilled the requirements for aggregates for exposure classes XF3 and XF4 as specified in DIN 1045-2 in conjunction with DIN V 20000-103.

2.2 Cement production

Comparative durability investigations carried out on concretes presuppose that the concretes under investigation have a comparable strength level as a characteristic indicating a similar formation of the microstructure. It was therefore intended that the cements under investigation should have comparable 28 day strengths, which in the relevant range of German cements of the 32,5 R strength class lie between about 44 MPa and 48 MPa. The particle size distributions of the main cement constituents, namely Portland cement clinker, coal fly ash, granulated blastfurnace slag and limestone, therefore had to be varied so that the specified strength level was approximately achieved by the different cement compositions.

The granulometry of the cements containing fly ash that were produced in the laboratory was optimized. The clinker, granulated blastfurnace slag and limestone were ground in semi-industrial laboratory ball mills and then mixed with the fly ash (predominantly in its original state) and with a sulfate agent that had been

matched to the required cement mix.

The levels of fly ash lay between 20 mass % and 35 mass % in the Portland-fly ash cements, while the Portland-composite cements consisted of 15 mass % or 25 mass % fly ash and 10 mass %, 15 mass % or 20 mass % granulated blastfurnace slag and 15 mass % limestone. A total of -eleven cements containing fly ash were produced (Table 2). The coal fly ash V2 that was predominantly used in these cements had a fineness of about 3700 cm²/g Blaine. A narrower particle size distribution of the clinker was chosen for the higher fly ash content (35 mass %) or when using the coarser fly ash V3 in order to achieve a realistic cement strength.

A CEM I 32,5 R cement produced in the factory and a CEM III/A 32,5 R laboratory cement containing 50 mass % granulated blastfurnace slag were used as reference cements.

2.3 Concrete production

Concretes of varying composition were produced and tested. Table 3 provides a general summary. The mix compositions of the

3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse 3.1 Zementeigenschaften

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden zahlreiche Zemente mit 20 M.-% bis 35 M.-% Flugasche, Zemente mit gemahlener Flugasche sowie Zemente mit unterschiedlichen Flugaschen hergestellt, granulometrisch optimiert und geprüft, um den Einfluss des Gehalts, der Feinheit oder der Qualität (Glühverlust) der Flugasche auf die Zementeigenschaften zu ermitteln. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen von Flugasche in Kombination mit Hüttensand oder Kalkstein auf die Eigenschaften von Portlandkompositzementen untersucht. In einigen Fällen konnten nicht unmittelbar die notwendigen Zementeigenschaften, wie z.B. die erforderliche 28-d-Druckfestigkeit, erzielt werden. Vereinzelt zeigten die Zemente vergleichsweise geringe Festigkeitswerte, die unterhalb des gewünschten Wertebereichs von 44 MPa bis 48 MPa lagen. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden die Versuchszemente aussewählt.

Die wesentlichen Eigenschaften der in den Betonuntersuchungen verwendeten Zemente sind in Tafel 2 aufgeführt. Die 28d-Druckfestigkeit dieser Versuchszemente erreichte Werte zwischen 39 MPa und 48 MPa. In Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung und der Zusammensetzung der Zemente variierte der Wasseranspruch für Normsteife von 24 M.-% bis 33 M.-%.

3.2 Porosität und Porenradienverteilung

Porosität und Porenradienverteilung sind für die dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften zementgebundener Baustoffe von grundsätzlicher Bedeutung, da schädigende Einflüsse i.d.R. ihren Weg über das Porensystem in den Baustoff finden. Die Verwendung von Steinkohlenflugasche als Zementhauptbestandteil kann maßgeblichen Einfluss auf die Porosität und somit auf die Dauerhaftigkeit eines Betons haben. Die Porenradienverteilung wurde mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie an allen Normzementmörteln (w/z = 0,50, z = 450 g) im Alter von 28 Tagen gemessen.

Bild 1 zeigt beispielhaft die relative Porosität der Mörtel der Zemente mit 20 M.-% bis 35 M.-% Flugasche und des CEM III/A im Vergleich zum Mörtel des Referenzzements CEM I nach 28 Tagen. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die Mörtel, die aus den flugaschehaltigen Zementen bestehen, eine etwas höhere relative Gesamtporosität aufwiesen als die Mörtel der Vergleichszemente CEM I und CEM III/A. Der Anteil gröberer Poren > 0,1 μm veränderte sich im Alter von 28 Tagen bei Verwendung

concretes were directed towards the limit values for the composition and properties of concretes as described in DIN Technical Report 100 "Concrete" [4]. This resulted in five characteristic concrete mix formulations for the concrete trials without the inclusion of fly ash as a concrete addition (B1 to B5). There were also test series that investigated the effects of including fly ash in the calculation of the minimum cement content and the equivalent water/cement ratio when using cements containing fly ash. These concretes were designated B1* to B5*.

Table 3 also provides a summary of all the tests carried out on fresh and hardened concrete. The test methods are not described in detail here. All the tests corresponded to those of the research work into the durability of concretes made with cements containing limestone [2].

3 Description and discussion of the results 3.1 Cement properties

Numerous cements containing 20 mass % to 35 mass % fly ash, cements containing ground fly ash and cements containing different fly ashes were produced, granulometrically optimized and tested during the preliminary investigations in order to determine the influence of the content, fineness and quality (loss on ignition) of the fly ash on the cement properties. The effects of fly ash in combination with granulated blastfurnace slag or limestone on the properties of Portland-composite cements were also examined. In some cases the necessary cement properties, such as the required 28 day compressive strength, could not be achieved directly. In isolated cases the cements exhibited comparatively low strength values that lay below the desired value range of 44 MPa to 48 MPa. The test cements were selected on the basis of these results.

The important properties of the cements used in the concrete investigations are listed in Table 2. The 28 day compressive strengths of these test cements achieved values between 39 MPa and 48 MPa. The water demand to achieve standard stiffness varied from 24 mass % to 33 mass % depending on the particle size distribution and the composition of the cements.

3.2 Porosity and pore size distribution

The porosity and pore size distribution are of fundamental importance for the properties of cement-bound building materials that are relevant to durability because as a rule any harmful effects find their way into the building material via the pore system. The

Tafel 3: Übersicht der Betonzusammensetzungen und Prüfverfahren Table 3: Summary of the concrete compositions and test methods

Beton	Z	f	(m/z)	f\	£11 £\	LP	FDF	βD	βD		MAY CIE	CDF	LK	0
Concrete	kg/m³	kg/m³	(w/z) _{eq}	w/(z+f)	f/(z+f)	Vol%	FBE	2-d 90-d	28-d	d _c	WV _w CIF	CDF	LK	D_{Cl}
B1	320	-	0,50	0,50	0	-	X	Х	X	_	CIF	-	-	Х
B2	300	-	0,60	0,60	0	-	X	-	Х	-	WV _w	-	-	-
В3	300	=	0,55	0,55	0	4,5 5,5	X	-	Х	-	CIF	-	X	-
B4	320	-	0,50	0,50	0	4,5 5,5	Χ	-	Х	-	-	Х	X	-
B5	260	-	0,65	0,65	0	-	Χ	7-1	Х	Х	-	-	-	_
B1*	270	89,1	0,50	0,43	0,25	-	Х	X	X	-	CIF	-	-	Х
B2*	270	89,1	0,60	0,51	0,25	-	Х	-	Х	177	WV _w	-	-	-
B3*	270	89,1	0,55	0,47	0,25	4,5 5,5	Х	1-1	Х	_	CIF	-	X	-
B5*	240	79,2	0,65	0,55	0,25	-	Χ	-	Х	Х	-	-	-	-

z: Zementgehalt / Cement content
(w/z)_{eq}: Äquivalenter Wasserzementwert w/(z+0,4·f)
Equivalent water/cement ratio w/(c+0.4·f)
LP: angestrebter Luftgehalt des Frischbetons
Target air content for the fresh concrete
Fischbetoneigenschaften / Fresh concrete properties
β_{D,2-90}: Betondruckfestigkeit im Alter von 2, 7 und 90 d
Concrete compressive strength at 2, 7 and 90 d
β_{D,2-28}: Betondruckfestigkeit im Alter von 28 d
Concrete compressive strength at 28 d
d_c: Carbonatisierungstiefe / Depth of carbonation

WV_w: Frost-Tauwechsel-Prüfung mit dem Würfelverfahren mit Wasser Freeze-thaw cycle test by the cube method with water

CIF: Frost-Tauwechsel-Prüfung mit dem CIF-Verfahren (mit Wasser) Freeze-thaw cycle test by the CIF method (with water)

CDF: Frost-Tauwechsel-Prüfung mit dem CDF-Verfahren (mit Taumittel (NaCl)) Freeze-thaw cycle test by the CDF method (with de-icing agent (NaCl))

LK: Luftporenkennwerte am Festbeton / Characteristic air void values in the hardened concrete

D_{Cl}: Chlorid-Migrationskoeffizient aus Schnellversuch Chloride migration coefficient from the accelerated test

X: geprüft / tested

-: nicht geprüft / not tested

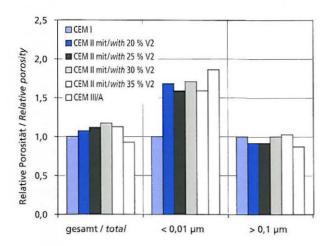


Bild 1: Relative Porosität von Zementmörteln mit Portlandflugaschezementen und Hochofenzement CEM III/A im Vergleich zur Porosität des CEM I-Mörtels mit w/z = 0,50 im Alter von 28 Tagen Figure 1: Relative porosity of cement mortars made with Portland fly ash cements and Portland slag cement compared to the porosity of CEM I mortar with w/c = 0.50 at 28 days

der flugaschehaltigen Zemente im Vergleich zum Portlandzement nur geringfügig. Dagegen zeigte sich bereits zu diesem Zeitpunkt die für flugaschehaltige Mörtel und Betone typische Zunahme des Anteils feinerer Poren < 0,01 $\mu m.$

3.3 Betondruckfestigkeit

Bild 2 zeigt beispielhaft die Druckfestigkeitsentwicklung des Betons B1 (ohne Zusatzstoff) mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ unter Verwendung der Referenzzemente CEM I und CEM III/A sowie der Portlandflugaschezemente mit Flugaschegehalten zwischen 20 M.-% und 35 M.-%. Als Folge der granulometrischen Optimierung der Zemente stellten sich analog zur Entwicklung der Zementnormdruckfestigkeit vergleichbare Festigkeitsentwicklungen der Betone ein. Erwartungsgemäß waren die Frühfestigkeiten der Betone mit Portlandflugaschezementen und dem hier verwendeten CEM III/A im Vergleich zum Portlandzementbeton geringer. Nach 28 Tagen lagen die Festigkeitswerte der Betone relativ nah beieinander.

3.4 Carbonatisierung

Die Carbonatisierung ist entscheidend für die Dauerhaftigkeit von Stahlbeton. Die Diffusion des CO₂ durch das Porensystem des Betons bestimmt dabei die Geschwindigkeit der Carbonatisierung. Die Carbonatisierungstiefe wurde mit dem in [5] angegebenen Prüfverfahren an Betonbalken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 500 mm gemessen.

Bild 3 zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen einiger untersuchter Betone, die mit den beiden Referenzzementen bzw. den Portlandflugaschezementen hergestellt wurden. Hier kamen flugaschehaltige Zemente in Kombination mit Flugasche als Zusatzstoff zum Einsatz. Die Betone wurden mit einem Zementgehalt von z = 240 kg/m³, einem äquivalenten Wasserzementwert von (w/z)_{eq} = 0,65 und einem Flugaschegehalt von f = 79,2 kg/m³ (f/z = 0,33) hergestellt. Die Carbonatisierungstiefen der Betone unter Verwendung flugaschehaltiger Zemente lagen unterhalb der Werte des CEM III/A-Betons. CEM III/A kann auch in Kombination mit Flugasche als Betonzusatzstoff für alle Anwendungsbereiche (Expositionsklassen) eingesetzt werden. Die Carbonatisierungstiefen dieser Betone lagen darüber hinaus in dem Wertebereich, der nach Literaturangaben [6, 7] für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist.

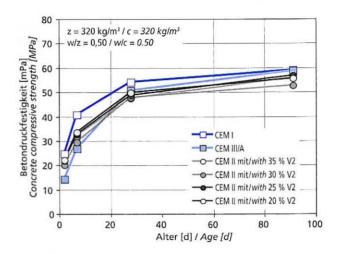


Bild 2: Druckfestigkeit von Betonen (B1) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 2: Compressive strengths of concretes (B1) made with Portland fly ash cements and reference cements as a function of test age and cement composition

use of coal fly ash as a main cement constituent can have a crucial influence on the porosity and hence on the durability of a concrete. The pore size distribution of all standard cement mortars (w/c = 0.50, c = 450 g) was measured at 28 days by mercury intrusion porosimetry.

By way of example Fig. 1 shows the relative porosity after 28 days of the mortars made with cements containing 20 mass %to 35 mass % fly ash and with CEM III/A cement compared with the mortar made with the CEM I reference cement. It can be seen from the diagram that the mortars made with cements containing fly ash have a somewhat higher total relative porosity than the mortars made with the CEM I and CEM III/A reference cements. When using cements containing fly ash the proportion of coarser pores > 0.1 µm at 28 days differed only slightly from that with the Portland cement. On the other hand, the increase in the proportion of finer pores < 0.01 µm typical of mortars and concretes containing fly ash was apparent even at this age.

3.3 Concrete compressive strength

Fig. 2 shows an example of the development of the compressive strength of concrete B1 (without addition) with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m³ made with the CEM I and CEM III/A reference cements and with the Portlandfly ash cements containing between 20 mass % and 35 mass % fly ash. As a consequence of the granulometric optimization of the cements the strength development of the concretes was analogous to the development of the cement standard compressive strength. As expected, the early strengths of the concretes made with Portlandfly ash cements and with the CEM III/A cement used here were lower than those of the Portland cement concrete. After 28 days the strength values of the concretes lay relatively close to one another.

3.4 Carbonation

Carbonation is crucial for the durability of reinforced concrete. The rate of carbonation is determined by the diffusion of CO₂ through the pore system of the concrete. The depth of carbonation was measured on 100 mm x 100 mm x 500 mm concrete beams using the test method specified in [5].

Fig. 3 shows an example of the development with time of the depths of carbonation of some of the concretes under investigation that had been produced with the two reference cements and with the Portland-fly ash cements. In this case cements containing fly ash were used in combination with fly ash as an addition. The

Die Ergebnisse bestätigen, dass diese Portlandflugaschezemente auch in Kombination mit Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff in allen Expositionsklassen für carbonatisierungsinduzierte Bewehrungskorrosion verwendet werden können. Die Norm gewährleistet bei Verwendung flugaschehaltiger Zemente gemeinsam mit Flugasche als Betonzusatzstoff eine zusätzliche Sicherheit durch die Begrenzung des anrechenbaren Flugaschegehalts auf f/z = 0,25 anstelle des sonst geltenden Höchstwerts von f/z = 0,33.

3.5 Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden

Der Widerstand des Betons gegenüber eindringenden Chloriden wurde hier mithilfe eines Schnellverfahrens (Migrationstest [8]) ermittelt. Die Prüfkörper wurden bis zum Prüfalter von 35 Tagen bzw. 98 Tagen wassergelagert.

Betone entsprechend der Expositionsklasse XD-2/XS-2 wurden mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ (ohne Zusatzstoff) hergestellt. Die ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten D_{Cl,-M} bei Verwendung von Portlandflugaschezementen mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche lagen zwischen rd. 10 und 20 · 10⁻¹² m²/s im Alter von 35 Tagen. Probekörper im Prüfalter von 98 Tagen wiesen einen deutlich verringerten Chloridmigrationskoeffizienten D_{Cl,-M} auf, der in der Größenordnung von 5 bis 6 · 10⁻¹² m²/s lag. Die hier ermittelten Messwerte befinden sich im Bereich der für Portlandzemente in der Literatur [9, 10] angegebenen Werte.

Bei Verwendung von Portlandflugaschezementen mit 20 M.-%, 25 M.-% und 35 M.-% Flugasche als Zementhauptbestandteil und gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff wiesen diese Betone nach 35 Tagen einen Chloridmigrationskoeffizienten $D_{\text{Cl,-M}}$ zwischen rd. 10 und $12 \cdot 10^{-12}$ m²/s auf (Bild 4). Nach 98 Tagen lagen die Werte auf dem Niveau des CEM III/ABetons mit Flugasche ($D_{\text{Cl,-M}}$ rd. $3 \cdot 10^{-12}$ m²/s).

Die Ergebnisse bestätigen, dass Portlandflugaschezemente in Kombination mit Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff auch in allen Expositionsklassen für chloridinduzierte Bewehrungskorrosion verwendet werden können. Auch hier begrenzt die Betonnorm den anrechenbaren Flugaschegehalt bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Zementhauptbestandteil und Betonzusatzstoff auf f/z = 0,25.

3.6 Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand

Bei Schäden infolge eines Frostangriffs wird zwischen äußerer und innerer Schädigung unterschieden. Äußere Schäden zeigen sich in concretes were produced with a cement content of $c = 240 \text{ kg/m}^3$, an equivalent water/cement ratio of $(w/c)_{eq} = 0.65$ and a fly ash content of $f = 79.2 \text{ kg/m}^3$ (f/c = 0.33). The depths of carbonation of the concretes made with cements containing fly ash were less than the values of the CEM III/A concrete. CEM III/A cement can also be used in combination with fly ash as a concrete addition for all application areas (exposure classes). The depths of carbonation of these concretes also lay in the value range that, according to the information in the literature [6, 7], can be assumed for cements CEM I to CEM III/B under the test conditions used here.

The results confirm that these Portland-fly ash cements can be used in all exposure classes for carbonation-induced re-inforcement corrosion, including in combination with coal fly ash as a concrete addition. The standard DIN 1045-2 provides additional security when cements containing fly ash are used together with fly ash as a concrete addition by limiting the allowance factor for the fly ash content to f/c = 0.25 instead of the maximum value of f/c = 0.33 that would otherwise apply.

3.5 Resistance to penetration by chlorides

The resistance of the concrete to penetrating chlorides was determined here with the aid of an accelerated test (migration test [8]). The test pieces were stored in water up to the test age of 35 days or 98 days.

Concretes conforming to the exposure class XD2/XS2 were produced with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m³ (without addition). The chloride migration coefficients $D_{Cl,M}$ determined when using Portland-fly ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash lay between about 10 and $20 \cdot 10^{-12}$ m²/s at 35 days. Test pieces that were tested at 98 days exhibited significantly reduced $D_{Cl,M}$ chloride migration coefficients that were of the order of 5 to 6 \cdot 10⁻¹² m²/s. The values measured here lie within the range of values specified in the literature [9, 10] for Portland cements.

When Portland-fly ash cements containing 20 mass %, 25 mass % and 35 mass % fly ash as a main cement constituent were used with the simultaneous use of fly ash as a concrete addition these concretes exhibited a chloride migration coefficient $D_{\text{CI,M}}$ after 35 days of between about 10 and 20 \cdot 10 $^{-12}$ m²/s (Fig. 4). After 98 days the values lay at the same level as the CEM III/A concrete made with fly ash ($D_{\text{CI,M}}$ about 3 \cdot 10 $^{-12}$ m²/s).

The results confirm that Portland-fly ash cements combined with coal fly ash as a concrete addition can also be used in all ex-

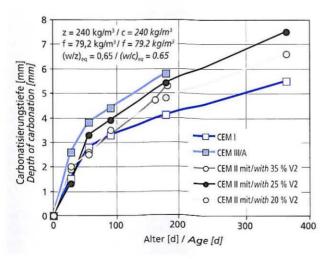


Bild 3: Carbonatisierungstiefen von Betonen (B5*) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen sowie Flugasche als Zusatzstoff in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 3: Depths of carbonation of concretes (B5*) made with Portland fly ash cements and reference cements and fly ash as an addition as a function of test age and cement composition

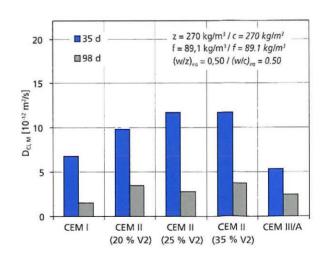
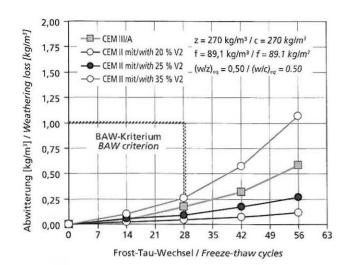


Bild 4: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (B1*) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen sowie Flugasche als Zusatzstoff in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 4: Chloride migration coefficients of concretes (B1*) made with Portland fly ash cements and reference cements and fly ash as an addition as a function of test age and cement composition



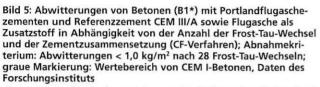


Figure 5: Weathering losses of concretes (B1*) made with Portland fly ash cements and reference cement CEM III/A and fly ash as an addition as a function of the number of freeze-thaw cycles and of the cement composition (CF method); acceptance criterion: weathering losses < 1.0 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles; grey area: value range of CEM I concretes, data from the Research Institute

Form von Oberflächenabwitterungen. Innere Gefügeschädigungen können z.B. mithilfe der Messung der Ultraschalllaufzeit und dem hieraus abgeleiteten dynamischen E-Modul festgestellt werden. Im Folgenden werden Ergebnisse der Prüfungen des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren [11, 12] sowie Ergebnisse der Prüfungen des Frost-Tausalz-Widerstands nach dem CDF-Verfahren [11] dargestellt und bewertet. In Deutschland wurden Grenzwerte für Abwitterungen (CF-/CDF-Verfahren) und Grenzwerte für innere Gefügeschädigungen (CIF-Verfahren) von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [13] festgelegt.

In den durchgeführten Versuchen zeigten die Betone B1*, in denen flugaschehaltige Zemente mit Flugaschegehalten zwischen 20 M.-% und 35 M.-% in Kombination mit Flugasche als Betonzusatzstoff eingesetzt wurden (Zementgehalt z = 270 kg/m³, äquivalenter Wasserzementwert (w/z)_{eq} = 0,50, Flugaschegehalt f = 89,1 kg/m³), keine signifikant höheren Abwitterungen als der Beton mit dem Referenzzement CEM III/A. Bild 5 zeigt, dass die ermittelten Abwitterungen nach dem CF-Verfahren bei allen Betonen deutlich unterhalb des im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [13] der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) festgelegten Abnahmekriteriums von 1,0 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln blieben. Wie in Bild 6 dargestellt, wiesen diese Betone nach 28 Frost-Tau-Wechseln einen relativen dynamischen E-Modul von mehr als 75 % (BAW-Abnahmekriterium für das CIF-Verfahren [13]) auf.

Die Betone B1 (ohne Zusatzstoff) mit einem Zementgehalt von z = 320 kg/m³ und einem Wasserzementwert w/z = 0,50 hielten bei Anwendung der Portlandflugaschezemente mit Flugaschegehalten zwischen 20 M.-% und 35 M.-% die BAW-Kriterien ebenfalls mit deutlichem Abstand ein.

Mit dem CDF-Test wird der Widerstand gegenüber einer Frost-Tauwechsel-Beanspruchung bei gleichzeitiger Taumittelbelastung geprüft. In der Regel wird eine definierte Tausalzlösung (3%ige NaCl-Lösung) verwendet. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands von Betonen mit künstlichen Luftporen ist

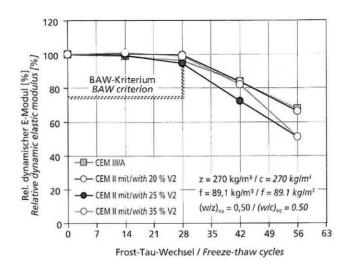


Bild 6: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen (B1*) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzement CEM III/A sowie Flugasche als Zusatzstoff in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zementzusammensetzung (CIF-Verfahren); Abnahmekriterium: relativer dynamischer E-Modul > 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln; graue Markierung: Wertebereich von CEM I-Betonen, Daten des Forschungsinstituts

Figure 6: Relative dynamic elastic moduli of concretes (B1*) made with Portland fly ash cements and reference cement CEM III/A and fly ash as an addition as a function of the number of freeze-thaw cycles and of the cement composition (CIF method); acceptance criterion: relative dynamic elastic modulus > 75 % after 28 freeze-thaw cycles; grey area: value range of CEM I concretes, data from the Research Institute

posure classes for chloride-induced reinforcement corrosion. Here again the concrete standard limits the allowance factor for the fly ash content during simultaneous use of fly ash as a cement main constituent and as a concrete addition to f/c = 0.25.

3.6 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt

With damage caused by freeze-thaw attack a distinction is made between external and internal damage. External damage is apparent in the form of surface scaling. Internal damage to the microstructure can be determined by measuring the ultrasonic transit time and using this to deduce the dynamic elastic modulus. The results of the tests of the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method [11, 12] and the results of the tests of the resistance to freeze-thaw with de-icing salt by the CDF method [11] are described and evaluated below. In Germany the limits for scaling (CF/CDF method) and limits of internal damage to the microstructure (CIF method) are laid down by the BAW -(Federal Waterways Engineering and Research Institute) in the instructions on "Freeze-thaw testing of concrete" [13].

In the tests that were carried out the B1* concretes, in which cements containing between 20 mass % and 35 mass % fly ash were used in combination with fly ash as a concrete addition (cement content c = 270 kg/m³, equivalent water/cement ratio (w/c)_{eq} = 0.50, fly ash content f = 89.1 kg/m³) did not exhibit any significantly higher scalings than the concrete made with the CEM III/A reference cement. Fig. 5 shows that for all concretes the scaling determined by the CF method remained significantly below the acceptance criterion of 1.0 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles specified in the instructions on "Freeze-thaw testing of concrete" [13] issued by the BAW. Fig. 6 shows that after 28 freeze-thaw cycles these concretes exhibited a relative dynamic elastic modulus of more than 75 % (BAW acceptance criteria for the CIF test [13]).

The B1 concretes (without addition) with a cement content of c = 320 kg/m³ and a water/cement ratio w/c = 0.50 also complied with the BAW criteria by a significant margin when Portland-fly ash cements containing between 20 mass % and 35 mass % fly ash were used.

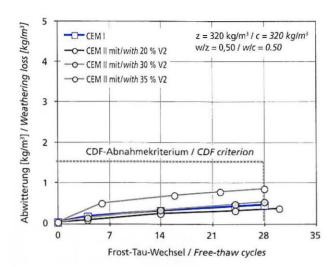


Bild 7: Abwitterungen von Luftporenbetonen (B4) mit Portlandflugaschezementen und Portlandzement in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zementzusammensetzung (CDF-Verfahren); Abnahmekriterium: Abwitterungen < 1,5 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln

Figure 7: Weathering losses of air-entrained concretes (B4) made with Portland fly ash cements and Portland cement as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (CDF method); acceptance criterion; weathering losses < 1.5 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles

die Oberflächenabwitterung dominant und für die Beurteilung vorrangig. Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde an Betonen ohne Zusatzstoff mit einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ und einem Wasserzementwert w/z = 0,50 geprüft. Die Ergebnisse sind in Bild 7 dargestellt. Die Abwitterungen der mit dem Portlandzement und den flugaschehaltigen Zementen mit Flugaschegehalten von 20 M.-% bis 35 M.-% hergestellten Betone lagen zwischen 300 g/m² und 900 g/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln und somit deutlich unterhalb des für dieses Verfahren eingesetzten Abnahmekriteriums [13] von 1500 g/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

3.7 Hüttensand und Kalkstein als weitere Hauptbestandteile in flugaschehaltigen Portlandkompositzementen

Im Rahmen des hier beschriebenen Forschungsprojekts wurden auch Betone mit Portlandkompositzementen untersucht, die neben Klinker und Steinkohlenflugasche als Hauptbestandteile auch Hüttensand bzw. Kalkstein enthalten.

Der Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden wurde beispielhaft am Beton B1 mit einem Zementgehalt von $z = 320 \text{ kg/m}^3 \text{ und einem Wasserzementwert w/z} = \bar{0},50 \text{ (ohnc)}$ Zusatzstoff) ermittelt. Bild 8 zeigt die Migrationskoeffizienten der Betone, die aus den beiden Referenzzermenten und den flugaschehaltigen Zementen mit insgesamt 30 M.-% bzw. 35 M.-% Flugasche in Kombination mit Kalkstein oder Hüttensand hergestellt wurden. Die Betone der Portlandkompositzemente wiesen im Prüfalter von 35 Tagen einen Chloridmigrationskoeffizienten von maximal 15 · 10-12 m²/s auf. Die Erhöhung des Hüttensandgehalts von 15 M.-% auf 20 M.-% im Zement führte in der Kombination mit 15 M.-% Flugasche als weiterem Hauptbestandteil neben Portlandzementklinker zu einem Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden, der im Prüfalter von 35 Tagen mit dem des CEM I-Betons vergleichbar ist. Nach 98 Tagen lag der Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden in der Größenordnung des CEM III/A-Betons (Zement mit 50 M.-% Hüttensand).

Die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Porengrößenverteilungen der Mörtel mit CEM I-Zement und dem Portlandkompositzement mit 15 M.-% Kalkstein und 15 M.-% Flugasche waren ähnlich. Entsprechend wiesen die Betone B5 (ohne Zusatzstoff) unter Verwendung dieser Zemente ein vergleichbares Carbonatisierungsverhalten in Abhängigkeit vom The resistance to freeze-thaw attack with simultaneous exposure to de-icing salt was tested by the CDF test. As a rule a specific de-icing salt solution (3 % NaCl solution) is used. In the testing of the freeze-thaw resistance with de-icing salt of concrete with artificially entrained air voids the surface scaling is dominant and is of prime importance for the assessment. The resistance to freeze-thaw with de-icing salt was tested on concretes (without additions) with a cement content of $c=320\ kg/m^3$ and a water/cement ratio = 0.50. The results are shown in Fig. 7. The scaling of the concretes produced with Portland cement and with the cements containing from 20 mass % to 35 mass % fly ash lay between 300 g/m² and 900 g/m² after 28 freeze-thaw cycles, and were therefore significantly below the acceptance criterion [13] of 1500 g/m² after 28 freeze-thaw cycles used for this method.

3.7 Granulated blastfurnace slag and limestone as further main constituents in Portland-composite cements containing fly ash

Concretes made with Portland-composite cements that contained granulated blastfurnace slag and/or limestone in addition to clinker and coal fly ash as main constituents were also investigated as part of the research project described here.

The resistance to penetration by chlorides was determined by way of example on concrete B1 with a cement content of c = 320 kg/m³ and a water/cement ratio w/c = 5.0 (without addition). Fig. 8 shows the migration coefficients of the concretes that were prepared from the two reference cements and the cements containing fly ash with a total of 30 mass % or 35 mass % fly ash combined with limestone or granulated blastfurnace slag. At a test age of 35 days the concretes made with Portland-composite cements had a maximum chloride migration coefficient of 15 · 10⁻¹² m²/s.

The increase in the granulated blastfurnace slag content from 15 mass % to 20 mass % in the cement in combination with 15 mass % fly ash as a further main constituent in addition to Portland cement clinker led to a resistance to penetration by chlorides that, at a test age of 35 days, is comparable to that of the CEM I concrete. After 98 days the resistance to penetration of chlorides was of the same order as the CEM III/A concrete (cement containing 50 mass % granulated blastfurnace slag).

The pore size distributions of the mortars made with CEM I cement and with the Portland-composite cement containing 15 mass % limestone and 15 mass % fly ash determined during these investigations were similar. Correspondingly, the B5 con-

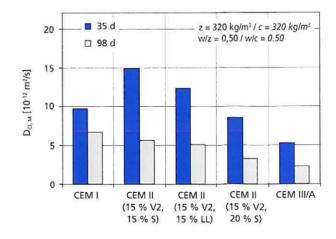


Bild 8: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (B1) mit flugaschehaltigen Portlandkompositzementen und Referenzzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung Figure 8: Chloride migration coefficients of concretes (B1) made with Portland composite cements and reference cements containing fly ash as a function of test age and cement composition

Prüfalter auf. Beim Beton B5* wurde zusätzlich Flugasche als Betonzusatzstoff (f = 79,2 kg/m³) eingesetzt. Die Verwendung der Flugasche als Zusatzstoff hatte keine Auswirkungen auf das Carbonatisierungsverhalten des CEM III/A-Betons. Bei den mit dem CEM I-Zement bzw. mit dem flugasche- und kalksteinhaltigen Portlandkompositzement hergestellten Betonen wurden etwas höhere Carbonatisierungstiefen bei vergleichbarem Prüfalter ermittelt, sobald Flugasche als Betonzusatzstoff zum Einsatz kam. Die Carbonatisierungstiefen bei Verwendung des Portlandkompositzements lagen unterhalb der Werte bei Verwendung des CEM III/A-Zements.

Bild 9 zeigt beispielhaft die im CIF-Verfahren (Frostangriff ohne Taumittel) ermittelten relativen dynamischen E-Moduln der Betone B1 mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ (ohne Zusatzstoff). Eine Differenzierung der Betone mit den verschiedenen flugasche- und hüttensandhaltigen Zementen war nicht feststellbar. Das im BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton" festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln wurde von den hier untersuchten Betonen mit deutlichem Abstand eingehalten. Die relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit Portlandkompositzementen lagen im Bereich der Werte von Betonen mit Portlandzementen. Die Abwitterungen der Betone blieben mit maximal 0,17 kg/m² nach 56 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter dem BAW-Abnahmekriterium von 1,0 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

3.8 Einfluss der Qualität und der Feinheit der Flugasche

In einigen Tastversuchen wurden Zemente mit 30 M.-% Flugasche unterschiedlicher Qualität (Glühverlust) bzw. unterschiedlicher Feinheit hergestellt. An den mit diesen Zementen hergestellten Betonen ohne Zusatzstoff wurden die Festigkeitsentwicklung, der Chlorideindringwiderstand und der Frostwiderstand geprüft.

Die Anwendung unterschiedlicher Flugaschen (mit einem Glühverlust von 2,9 M.-% bis 7,0 M.-%) als Zementhauptbestandteil brachte in den Untersuchungen der Betone keine signifikanten Unterschiede hervor. Beispielhaft sei hier der Frostwiderstand erwähnt. Die Prüfungen nach dem CF-/CIF-Verfahren zeigten an den Betonen B-1 (Zementgehalt z = 320 kg/m³, Wasserzementwert w/z = 0,50) unter Verwendung der Zemente mit den Flugaschen V1, V2 oder V3 Abwitterungen von 0,09 kg/m² bis 0,15 kg/m² bzw. einen relativen dynamischen E-Modul von 84 % bis 92 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

Die Verwendung eines Zements mit 30 M.-% gemahlener Flugasche V2 (Feinheit 4 400 cm²/g nach Blaine) führte im Vergleich

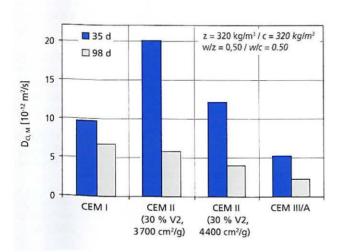


Bild 10: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (B1) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 10: Chloride migration coefficients of concretes (B1) made with Portland fly ash cements and reference cements as a function of test age and cement composition

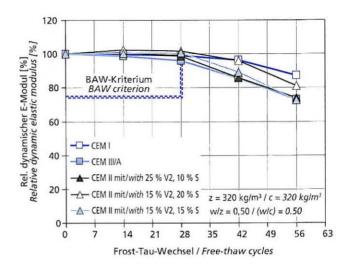


Bild 9: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen (B1) mit flugaschehaltigen Portlandkompositzementen und Referenzzementen in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zementzusammensetzung (CIF-Verfahren); Abnahmekriterium: relativer dynamischer E-Modul > 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln; graue Markierung: Wertebereich von CEM I-Betonen, Daten des Forschungsinstituts

Figure 9: Relative dynamic elastic moduli of concretes (B1) made with Portland composite cements and reference cements containing fly ash as a function of the number of freeze-thaw cycles and of the cement composition (CIF method); acceptance criterion: relative dynamic elastic modulus > 75 % after 28 freeze-thaw cycles; grey area: value range of CEM I concretes, data from the Research Institute

cretes (without additions) made using these cements exhibited comparable carbonation characteristics that depended on the age at testing. For the B5* concrete, fly ash was also used as a concrete addition (f = 79.2 kg/m³). The use of fly ash as an addition had no effect on the carbonation behaviour of the CEM III/A concrete. For the concretes produced with CEM I cement and with the Portland-composite cements containing fly ash and limestone somewhat greater depths of carbonation were determined at comparable test ages when fly ash was used as a concrete addition. The depths of carbonation when the Portland-composite cement was used lay below the values when using the CEM III/A cement.

Fig. 9 shows an example of the relative dynamic elastic moduli of the B1 concretes with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m³ (without additions) determined by the CIF method (freeze-thaw attack without de-icing agent). It was not possible to detect any difference between the concretes made with various cements containing fly ash and granulated blastfurnace slag. The acceptance criterion of 75 % after 28 freeze-thaw cycles specified in the BAW instructions on "Freeze-thaw testing of concrete" was met with a significant margin by the concretes examined here. The relative dynamic elastic moduli of the concretes made with Portland-composite cements lay in the same range as the values for concretes made with Portland cements. The scalings from the concretes, with a maximum value of 0.17 kg/m² after 56 freeze-thaw cycles, remained significantly below the BAW acceptance criterion of 1.0 kg/m³ after 28 freeze-thaw cycles.

3.8 Influence of the quality and fineness of the fly ash

Cements containing 30 mass % fly ash of differing quality (loss on ignition) and different finenesses were produced in some exploratory trials. The concretes produced with these cements (without additions) were tested for strength development, resistance to chloride penetration and freeze-thaw resistance.

The use of different fly ashes (with losses on ignition from 2.9 mass % to 7.0 mass %) as cement main constituents did not introduce any significant differences in the concrete investigations. The freeze-thaw resistance can be cited here as an example. The

zu einem Zement mit Flugasche im Originalzustand (Feinheit 3 700 cm²/g nach Blaine) bei konstanter Klinkerfeinheit zu einer um 6 MPa bis 9 MPa höheren Druckfestigkeit nach 28 Tagen bzw.

91 Tagen.

Das Porensystem des Prüfmörtels wurde weiter verfeinert. Der Widerstand des aus diesem Zement hergestellten Betons gegenüber dem Eindringen von Chloriden nahm zu. Wie aus Bild 10 hervorgeht, erreichte der Chloridmigrationskoeffizient des Betons B1 (Zementgehalt z = 320 kg/m³, Wasserzementwert w/z = 0,50) im Prüfalter von 35 Tagen einen Wert von 20 · 10⁻¹² m²/s unter Verwendung des Zements mit Flugasche im Originalzustand. Bei Verwendung des Zements mit feinerer Flugasche verringerte sich der Wert auf 12 · 10⁻¹² m²/s. In den Untersuchungen des Frostwiderstands nach den CF-/CIF-Verfahren zeigten sich ebenfalls positive Effekte an diesen Betonen: Die äußeren und inneren Schädigungen wurden weiter reduziert.

4 Zusammenfassung

Im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden Untersuchungen zu den Eigenschaften von Betonen unter Verwendung flugaschehaltiger Portlandkompositzemente ohne und mit Flugasche als Zusatzstoff durchgeführt. Die Ergebnisse können wie folgt

zusammengefasst werden:

Portlandflugaschezemente CEM II/A-V und CEM II/B-V mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche und Portland-kompositzemente CEM II/B-M mit bis zu 35 M.-% Flugasche und Kalkstein bzw. Flugasche und Hüttensand können nach den durchgeführten Untersuchungen in Beton bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff für alle Expositionsklassen bezüglich carbonatisierungs- und chloridinduzierter Bewehrungskorrosion eingesetzt werden.

Die Untersuchungen des Frostwiderstands mit dem CF-/CIF-Verfahren von Beton unter Verwendung von Portlandflugaschezementen mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche und Portlandkompositzementen CEM II/B-M mit bis zu 35 M.-%

Flugasche und Hüttensand ergaben folgendes Bild:

Betone mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ hielten auch bei hoher Wassersättigung im CIF-Test das im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" der Bundesanstalt für Wasserbau festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln für den relativen dynamischen E-Modul ein. Darüber hinaus blieben die nach dem CF-Verfahren ermittelten Abwitterungen bei allen Betonen deutlich unterhalb des BAW-Abnahmekriteriums von 1,0 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln

In Betonen mit einem äquivalenten Wasserzementwert (w/z)_{eq} = 0,50 wurde bei Verwendung von Portlandflugaschezementen mit Flugasche als Zementhauptbestandteil und gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff das im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" der Bundesanstalt für Wasserbau für den CIF-Test festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln ebenfalls eingehalten.

Betone mit Portlandflugaschezementen und künstlichen Luftporen zeigten im CDF-Test (Frostangriff mit Taumittel) kein signifikant unterschiedliches Abwitterungsverhalten im Vergleich

zum Beton mit Portlandzement.

Die Forschung wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungswereinigungen "Otto von Guericke" (AiF) gefördert (AiF-Nr. 14012 N).

tests using the CF/CIF method on B1 concretes (cement content $c=320~kg/m^3$, water/cement ratio w/c=0.50) using cements containing fly ash V1, V2 or V3 exhibited scalings of 0.09 kg/m^2 to 0.15 kg/m^2 and relative dynamic elastic moduli of 84 % to 92 % after 28 freeze-thaw cycles.

The use of a cement containing 30 mass % ground fly ash V2 (fineness 4400 cm²/g Blaine) led to a compressive strength after 28 days and 91 days that was higher by 6 to 9 MPa than with a cement with fly ash in its original state (fineness 3700 cm²/g Blaine) with

the same clinker fineness.

The pore system of the test mortar became finer. The resistance of the concrete produced from this cement to penetration by chlorides increased. As can be seen from Fig. 10, the chloride migration coefficient of the B1 concrete (cement content c = 320 kg/m³, water/cement ratio w/c = 0.50) at 35 days reached a value of 20 · 10⁻¹² m²/s when using cement with fly ash in its original state. When the cement containing finer fly ash was used the value fell to 12 · 10⁻¹² m²/s. Beneficial effects were also apparent in these concretes in the investigations of the freeze-thaw resistance using the CF/CIF methods. There were further reductions in the external and internal damage.

4 Summary

Investigations into the properties of concretes made using Portland-composite cements that contain fly ash, with and without fly ash as an addition, were carried out at the Research Institute of the Cement Industry. The results can be summarized as follows:

The investigations that were carried out show that CEM II/A-V and CEM II/B-V Portland-fly ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash and CEM II/B-M Portland-composite cements containing up to 35 mass % fly ash and limestone, or fly ash and granulated blastfurnace slag, can be used in concrete with the simultaneous use of fly ash as a concrete addition for all exposure classes with respect to reinforcement corrosion induced by carbonation and chloride.

The results of the investigations into the freeze-thaw resistance, measured by the CF/CIF method, of concrete made using Portland-fly ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash and CEM II/B-M Portland-composite cements containing up to 35 mass % fly ash and granulated blastfurnace slag were as follows:

Even with the high level of water saturation in the CIF test, concretes with a water/cement ratio w/c=0.50 and a cement content $c=320~kg/m^3$ complied with the acceptance criteria for the relative dynamic elastic modulus specified in the "Freeze-thaw testing of concrete" instructions issued by the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) of 75 % after 28 freeze-thaw cycles. Furthermore, for all concretes the scaling determined by the CF -method remained significantly below the BAW acceptance criterion of 1.0 kg/m^2 after 28 freeze-thaw cycles.

In concretes with an equivalent water/cement ratio (w/c)_{cq} = 0.50 the acceptance criterion of 75 % after 28 freeze-thaw cycles specified in the "Freeze-thaw testing of concrete" instructions issued by the BAW was also met when using Portland-fly ash cements with fly ash as a main cement constituent and simultaneous use of fly

ash as a concrete addition.

The scaling behaviour of concretes made with Portland-fly ash cements and artificially entrained air voids in the CDF test (freezethaw attack with de-icing salt) was not significantly different from that of the concrete made with Portland cement.

The research was supported by funds from the Federal Ministry for Economic Affairs and Technology through the AiF ("Otto von Guericke" Federation of Industrial Research Associations) (AiF No. 14012 N).

17

Literatur / Literature

- [1] Brameshuber, W.; Uebachs, S.; Schießl, P.; Brandes, C.: Anrechnung von Flugasche auf den Wasserzementwert bei Betonen unter Frost-Tausalz Beanspruchung Teil 1 und 2. beton 55 (2005) H. 1+2, S. 24–31 und H. 3, S. 106–110
- [2] Müller, C.; Lang, E.: Dauerhaftigkeit von Beton mit Portlandkalkstein- und Portlandkompositzementen CEM II-M (S-LL) – Teil 1 bis 3. beton 55 (2005) H. 3, S. 131–138; H. 4, S. 197–202; H. 5, S. 266–269
- H. 3, S. 131–138; H. 4, S. 197–202; H. 5, S. 266–269
 Verein Deutscher Zementwerke: AiF-Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Dauerhaftigkeit von Betonen unter Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen Teil 2: Zemente mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche" (AiF-Nr. 14012 N)
- [4] DIN-Fachbericht 100 "Beton": Zusammenstellung von DIN EN 206-1 Beton Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität und DIN 1045-2 Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton Teil 2: Beton Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1. 1. Auflage 2001
- [5] Bunke, N.: Prüfung von Beton-Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Nr. 422, Beuth Verlag, Berlin 1991
- [6] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar 1995

- [7] Manns, W.; Thielen, G.; Laskowski, C.: Bewertung der Ergebnisse von Prüfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalksteinzementen. beton 48 (1998) H. 2, S. 779–784
- [8] Tang, L.: Chloride Transport in Concrete Measurement and Prediction. Göteborg, Chalmers University of Technology, Diss., 1996
- [9] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II-M-Zementen.
 15. Internationale Baustofftagung (ibausil), Tagungsband 2, Weimar 2003, S. 2-1415
- [10] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Nr. 510 (Dissertation). Beurh Verlag Berlin 2000.
- (Dissertation), Beuth Verlag, Berlin 2000
 [11] DIN EN 12390: Entwurf, Prüfung von Festbeton, Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand, Abwitterung, Mai 2002
- [12] Setzer, M.J.; Auberg, R.: Prüfverfahren des Frostwiderstands von Beton: Bestimmung der inneren Schädigung CIF-Test (Capillary Suction, Internal Damage and Freeze-Thaw Test). Betonwerk und Fertigteil-Technik 64 (1998), H 4, S. 94–105
- [13] Bundesanstalt für Wasserbau (BAW): Merkblatt "Frostprüfung von Beton" – Ausgabe Juli 2004

Patrick Schäffel, Jörg Rickert, Düsseldorf

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

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

Übersicht

Schwindreduzierende Zusatzmittel (engl. Shrinkage Reducing Admixture - SRA) wurden Anfang der 1980er-Jahre in Japan entwickelt, um das Schwinden von Betonbauteilen abzumindern. Seit Ende der 1990er-Jahre werden sie auch in Europa eingesetzt. Wissenschaftlich begründete Kenntnisse über die Wirkungsmechanismen fehlen bislang jedoch noch weitgehend. Im Allgemeinen sind schwindreduzierende Zusatzmittel organische, wasserlösliche und hygroskopische Stoffe, die die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen. Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war die Erweiterung des Kenntnisstands über die Wirkungsmechanismen von schwindreduzierenden Zusatzmitteln. Dazu wurden die Längenänderungen von Zementsteinprismen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen (konservierend, Klima 20 °C/65 % rel. Luftfeuchte und Wasser-Luft-Wechsellagerung) bestimmt. Die Prismen wurden mit Wasserzementwerten w/z = 0.25; w/z = 0.42 und w/z = 0.50 unter Verwendung von vier verschiedenen Zementen (zwei Portlandzemente, ein Portlandkalksteinzement und ein Hochofenzement) hergestellt. Insgesamt wurden fünf auf dem Markt erhältliche Schwindreduzierer und drei Wirkstoffe untersucht. Im Handel erhältliche Schwindreduzierer verminderten das autogene Schwinden im Alter von 91 Tagen um bis zu rd. 46 % und das Trocknungsschwinden im Alter von einem Jahr um bis zu rd. 43 %. Die Wirkung einiger Schwindreduzierer nahm mit zunehmender Lagerungsdauer der Zementsteinproben ab. Im Gegensatz zu handelsüblichen Schwindreduzierern war die Wirkung reiner Wirkstoffe auf das autogene und auf das Trocknungsschwinden von Zementstein sehr unterschiedlich und teilweise vom Wasserzementwert abhängig. Einzelne Wirkstoffe erhöhten zum Teil das Schwinden von Zementstein.

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

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

Abstract

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

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

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

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

1 Einleitung

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

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

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

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

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

reducers and the active substances. Calorific investigations showed that at the addition levels normally used in practice the cement hydration was retarded to only an insignificant extent by shrinkage reducers

1 Introduction

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

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

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

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

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

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

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

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Schwindreduzierende Zusatzmittel

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

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

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

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

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

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

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

2 Current state of knowledge 2.1 Shrinkage-reducing admixtures

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

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

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

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

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

3 Aim and scope of the investigations

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

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

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

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

4 Versuchsdurchführung 4.1 Beschreibung der Ausgangsstoffe

4.1.1 Zemente

zement:

Die folgenden vier verschiedenen Zemente wurden verwendet:

Portlandzemente: Z1 bzw. Z1a CEM I 42,5 R

 $(Na_2O-\ddot{A}qu. = 0,79 \text{ bzw. } 1,20)$

Z2 CEM I 42,5 R-HS Z3 CEM III/A 42,5 R

Hochofenzement: Z3

Portlandkalkstein-

Z4 CEM II/A-LL 42,5 R

Die chemische Zusammensetzung der Zemente wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Korngrößenverteilung wurde mit einem Lasergranulometer bestimmt und die spezifische Oberfläche nach Blaine ermittelt. Der Wasseranspruch für Normsteife und der Erstarrungsbeginn der Zemente wurden nach DIN EN 196-3:2005-05 bestimmt. Die Druckfestigkeit wurde an Normmörteln nach DIN EN 196-1:2005-05 ermittelt. Die Ergebnisse der Zementanalysen sind in den Tafeln 1 und 2 zusammengestellt. Das Na₂O-Äquivalent von 1,20 von Portlandzement Z1a wurde durch Zugabe entsprechender Mengen an Kaliumhydroxid zum Zugabewasser eingestellt. Die Zemente erfüllten die Anforderungen gemäß DIN EN 197-1:2004-08.

4.1.2 Betonzusatzmittel und Wirkstoffe

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

Tafel 2: Physikalische Eigenschaften der Zemente Table 2: Physical properties of the cements

		Einheit/Unit	Z1; Z1a	Z2	Z3	Z4
Dichte/Density		g/cm ²	3,09	3,10	2,99	3,03
Spez. Oberfläche (Blain Specific surface area (B	ne) Haine)	cm²/g	3 850	4450	3790	4360
Lageparameter x' Position parameter x'		μm	17,5	16,6	19,0	18,3
Steigungsmaß n Slope n		-	0,82	0,81	0,87	0,82
Wasseranspruch Water demand		M%/mass %	29,0	28,5	28,5	28,5
Erstarrungsbeginn Initial setting time		min	160	180	200	150
rstarrungsbeginn nitial setting time Druckfestigkeit	2d	N/mm ²	32,61)	27,6	18,3	35,1
Compressive strength	28d	N/mm ²	59,91)	59,8	53,3	56,7

¹⁾ Portlandzement Z1/Portland cement Z1

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

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

Parameter	CEM 1 42,5 R Z1; Z1a ²⁾	CEM I 42,5 R-HS Z2	CEM III/A 42,5 N Z3	CEM II/A-LL 42,5 R Z4
SiO ₂	20,7	20,6	26,65	19,8
Al ₂ O ₃	5,50	3,68	8,16	3,78
TiO ₂	0,25	0,20	0,67	0,20
P ₂ O5	0,17	0,33	0,21	0,13
Fe ₂ O ₃	2,09	4,23	1,55	1,14
CaO	64,0	65,2	53,0	64,2
MgO	0,98	1,27	4,47	0,69
SO ₃	2,53	2,35	2,33	2,94
K₂Ŏ	0,94	0,83	0,80	0,67
Na ₂ O	0,17	0,22	0,27	0,26
Na ₂ O-Äqu.	0,79; 1,202)	0,77	0,80	0,70
CO ₂	1,64	0,44	0,66	5,43
H ₂ O	0,93	0,65	0,76	0,77
C ₃ S ¹⁾	61,0	75,2	-	-
C ₂ S ¹⁾	14,8	2,90	-	-
C ₂ A ¹⁾	11,3	2,62	-	
C ₄ AF ¹⁾	6,54	13,0	-	-
Hüttensand Blastfurnace slag	a.	i e	45,0	-
Kalkstein Limestone	-	·-	-	17,0

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

²⁾ Z1a nach Aufdotierung des Zugabewassers mit Kaliumhydroxid Na₂O-Äqu. = 1,20 Z1a after treating the mixing water with potassium hydroxide Na₂O-eq. = 1,20

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

4 Test procedure 4.1 Description of the starting materials

4.1.1 Cements

The following four different cements were used:

Portland cements: Z1 and Z1a CEM I 42,5 R

 $(Na_2O$ -equiv. = 0.79 and

1.20 respectively)
Z2 CEM I 42,5 R-HS

Blastfurnace cement: Z3 CEM III/A 42,5 R

Portland-limestone

cement: Z4 CEM II/A-LL 42,5 R

The chemical compositions of the cements were determined by X-ray fluorescence analysis. The particle size distributions were measured with a laser granulometer and the specific surface areas were determined by the Blaine procedure. The water demand for standard stiffness and the initial setting times of the cements were determined in accordance with DIN EN 196-3:2005-05. The compressive strengths were determined on standard mortars in accordance with DIN EN 196-1:2005-5. The results of the cement analyses are summarized in Tables 1 and 2. The Na₂O-equivalent of Portland cement Z1a of 1.20 was achieved by the addition of appropriate quantities of potassium hydroxide to the mixing water. The cements fulfilled the requirements specified in DIN EN 197-1:2004-08.

4.1.2 Concrete admixtures and active substances

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

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

Bei der Zugabe wurden die Schwindreduzierer auf den Wassergehalt angerechnet und im Zugabewasser gelöst zudosiert. Dadurch verringerte sich je nach Zugabemenge an Schwindreduzierer der Wasserzementwert bei gleich bleibender Flüssigkeitsmenge. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Zugabemengen an Schwindreduzierer stets auf die Masse des Zugabewassers (M.-% v.w). Die Schwindreduzierer bzw. Wirkstoffe verringerten die Oberflächenspannung des Zugabewassers. Die Höhe der Dosierung wurde jeweils so gewählt, dass die Oberflächenspannung des Zugabewassers um rd. 50 % reduziert wurde. Aus Bild 2 bzw. der letzten Spalte in Tafel 3 geht hervor, dass diese Reduzierung durch den Schwindreduzierer SRA2 bei einer Dosierung von 3,5 M.-% v.w und durch die Schwindreduzierer SRA3, SRA4 und SRA8 bei einer Dosierung von rd. 4,5 M.-% v.w erreicht wurde. Die Schwindreduzierer SRA1 und SRA5 sowie die Wirkstoffe SRA6 und SRA7 reduzierten die Oberflächenspannung des Zugabewassers which cover a wide range of normal commercial shrinkage reducers, were then selected for the investigations. The chemical compositions of the admixtures were determined by infrared spectroscopy and gas chromatography. Three pure active substances (SRA6: ethylene glycol, SRA7: propylene glycol and SRA8: propylene glycol ether) were also included in the investigations. The compositions and recommended addition levels as well as the densities and surface tensions of the shrinkage reducers and active substances used are given in Table 3. The commercially available shrinkage reducers SRA1, SRA2 and SRA5 each consisted mainly of one active substance, while SRA3 and SRA4 were composed predominantly of the two active substances SRA7 and SRA8.

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

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

Schwindreduzierer	Wirkstoff/active substance	Anteil/	vom Hersteller	Dichte	Oberflächenspannu	ng/Surface tension
bzw. Wirkstoff Shrinkage reducer or active substance		Proportion ⁵⁾	empfohlene Dosiermenge/ Dosage recommended by producer	Density	Zusatzmittel oder Wirkstoff Admixture or active substance	Wasser + 4,5 M% v.w SRA Water + 4.5 mass % SRA w.r.t. water
		M%/mass %	M% v.z/mass % w.r.t. cement (M% v.w/mass % w.r.t. water)	g/cm ²	mN/m	mN/m (% v.w/% of water) ⁴⁾
SRA1	2-Butylaminoethanol	~2,510 ²⁾	1,04,0	1.00	26.5	50,8
SNAT	2,2-Dimethyl-1,3-propandiol	~501002)	(2,49,5)6)	1,00	36,5	(~70)
SRA2	Polyoxyalkylene alkylether Poly(ethyleneglycol- ran-propyleneglycol) monobutylether	~100	1,02,5 (2,46,0) ⁶⁾	0,99	31,1	34,6 (-48)
	Dipropyleneglycol	~503)				
SRA3	Dipropyleneglycol- tertiary butylether	~503)	2,1 ⁶⁾ (5,0)	0,96	28,5	36,6 (~50)
	Dipropyleneglycol- ditertiary butylether	~110	(3,0)			(~50)
	Dipropyleneglycol	~2550				
SRA4	Dipropyleneglycol- tertiary butylether	~2550	2,1 ⁶⁾ (5,0)	0,94	26,8	36,2 (~50)
	Dipropyleneglycol- ditertiary butylether	~110	(3,0)			(~50)
SRA5	Cycloaliphatic etheralcohol	~90100	0,30,5 (0,71,2) ⁶⁾	1,08	37,6	51,8 (~71)
SRA6 ¹⁾	Polyethyleneglycol 400	~100	-	1,12	44,4	62,1 (~85)
SRA71)	Dipropyleneglycol	~100		1,02	35,2	59,4 (~82)
SRA8 ¹⁾	Dipropyleneglycol- tertiary butylether	~9095	-	0,91	27,3	34,5 (~47)

¹⁾ reiner Wirkstoff/pure active substance

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

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

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

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

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

Steilweise Herstellerangaben/producers' information in some cases

Dosiermenge bei SRA1, SRA2 und SRA5 umgerechnet in M.-% bezogen auf das Zugabewasser (M.-% v.w), bei SRA3 und SRA4 umgerechnet in M.-% bezogen auf den Zement Dosemental Ska1, Ska2 and Ska5 amgerechnet in Mi-% bezogen aut as Eugabewasser (Mi-% v.z) unter Annahme von w/z = 0,42

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

cement (mass % w.r.t. cement) assuming w/c = 0.42

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

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

4.1.3 Zugabewasser

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

4.2 Untersuchung wässriger Lösungen

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

4.3 Mörtel- und Leimversuche

4.3.1 Herstellung der Leime

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

4.3.2 Auspressen und Analyse von Porenlösung

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

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

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

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

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

4.1.3 Mixing water

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

4.2 Examination of aqueous solutions

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

4.3 Mortar and paste tests

4.3.1 Production of the pastes

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

4.3.2 Squeeze and analysis of the pore solution

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

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

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



Bild 1: Messung der Oberflächenspannung von Porenlösung mit geringem Probenvolumen in Anlehnung an die WILHELMY-Plattenmethode Figure 1: Measuring the surface tension of a pore solution with a small sample volume using the WILHELMY plate method

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

4.3.3 Hydratationswärmeentwicklung

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

4.3.4 Autogenes Schwinden von Zementstein

Das autogene Schwinden wurde an konserviert gelagerten Zementsteinprismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm mit Wasserzementwerten w/z = 0.42 und w/z = 0.50 bestimmt. Dazu wurden die Prismen 24 Stunden nach dem Mischbeginn in nahezu diffusionsdichte Edelstahlfolie eingeschlagen und mit Bienenwachs sowie Klebeband abgedichtet. Die Messung wurde unmittelbar im Anschluss an diese Probenpräparation begonnen. An Prismen mit einem Wasserzementwert w/z = 0,25 wurde mit der Messung des autogenen Schwindens bereits sechs Stunden nach der Herstellung der Leime begonnen. Die Zementleime wurden hierzu direkt in mit Edelstahlfolie ausgekleidete Formen mit den Abmessungen 25 mm x 25 mm x 290 mm gegossen und mit Bienenwachs sowie Klebeband abgedichtet. Die Längenänderungen der Prismen wurden über digitale Glasmesstaster erfasst, die mechanisch an die Proben angekoppelt waren. Die Messung erfolgte über einen Zeitraum von sieben Tagen kontinuierlich. Danach wurden die Prismen aus dem Versuchsstand ausgebaut. Nach dem Anbringen von Messmarken wurde die Längenänderung der Prismen weiter mit einer Messeinrichtung nach Graf-Kaufmann in Anlehnung an DIN 52450:1985-08 bestimmt.

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

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

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

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

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

4.3.3 Development of heat of hydration

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

4.3.4 Autogenous shrinkage of the hardened cement paste

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

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

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

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

4.3.6 Shrinkage of hardened cement paste at different relative humidities

Flat 10 mm x 40 mm x 160 mm prisms were stored in a relative humidity of 100 % for 91 days before the start of the shrinkage measurements. After this preliminary storage the hydration and the autogenous shrinkage were essentially complete and all the prisms wurden anschließend bis zu einem Alter von 28 Tagen im Klima 20/65 gelagert. Darauf folgten vier Zyklen, in denen die Prüfkörper jeweils abwechselnd 56 Tage in Wasser bei 20 °C und anschließend 56 Tage im Klima 20/65 gelagert wurden. Die Messungen wurden nach DIN 52450:1985-08 durchgeführt.

4.3.6 Schwinden von Zementstein bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

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

4.3.7 Bestimmung der Porosität und der kapillaren Wasseraufnahme Die Porosität und die Porenverteilung von Zementstein wurden bis zu einem Alter von 91 Tagen bzw. 182 Tagen an konservierend bzw. im Klima 20/65 gelagerten Proben mit Quecksilberintrusionsmessung nach DIN 66133:1993-06 bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten an Zementsteinen mit den Zementen Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4 mit Wasserzementwerten w/z = 0.25, 0.42 und 0,50. Als Schwindreduzierer wurden die Schwindreduzierer SRA1, SRA2, SRA3 sowie die Wirkstoffe SRA7 und SRA8 eingesetzt. Unmittelbar vor der Analyse wurden die zerkleinerten Zementsteinproben 24 Stunden lang im Vakuum getrocknet. Zur Berechnung der Porenverteilung wurde angenommen, dass Quecksilber mit Zementstein einen Randwinkel von 141,3° bildet und eine Oberflächenspannung von 0,48 N/m aufweist. Die Prüftemperatur betrug 20 °C. Der Enddruck der Messung betrug rd. 2000 bar. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des zylindrischen Porenmodells.

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

4.3.8 Bestimmung der relativen Feuchte im Zementstein

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

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

4.3.9 Druckfestigkeit von Zementstein

Der Einfluss der Schwindreduzierer SRA1, SRA2, SRA3 und der Wirkstoffe SRA7 und SRA8 auf die Druckfestigkeit von Zementsteinprismen im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen erfolgte nach had internal relative humidities of 100 %. The prisms were then each stored in desiccators for 91 days at relative humidities of 86 % to 0 % over different saturated salt solutions as defined in DIN 50014:1985-07. The investigations were carried out with Portland cement Z1 and a water/cement ratio w/c = 0.42. The shrinkage reducer SRA3 and the active ingredients SRA7 and SRA8 were used as the admixtures.

4.3.7 Determination of the porosity and capillary water absorption

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

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

esting.

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

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

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

4.3.9 Compressive strength of hardened cement paste

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

5 Test results

5.1 Properties of aqueous solutions of shrinkage reducers

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

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

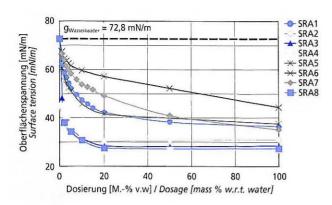


Bild 2: Oberflächenspannung wässriger Lösungen mit unterschiedlichen Gehalten an Schwindreduzierer und Wirkstoffen Figure 2: Surface tension of aqueous solutions containing different amounts of shrinkage reducers and active substances

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

5 Versuchsergebnisse 5.1 Eigenschaften wässriger Lösungen von Schwindreduzierern

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

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

5.2 Eigenschaften der Porenlösung von Zementstein

5.2.1 Oberflächenspannung der Porenlösung

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

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

5.2 Properties of the pore solution in hardened cement paste

5.2.1 Surface tension of the pore solution

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

5.2.2 Chemical composition of the pore solution

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

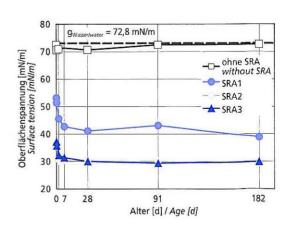


Bild 3: Oberflächenspannung von Porenlösung aus Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert w/z = 0,42; Dosierung: SRA2 = 3,5 M.-% v.w; SRA1 und SRA3 = 4,5 M.-% v.w Figure 3: Surface tension of the pore solution from hardened cement paste made with Portland cement Z1 with a water/cement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

5.2.2 Chemische Zusammensetzung der Porenlösung

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

5.3 Hydratationswärmeentwicklung

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

5.4 Schwinden von Zementstein

5.4.1 Autogenes Schwinden von Zementstein

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

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

5.3 Development of the heat of hydration

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

5.4 Shrinkage of hardened cement paste

5.4.1 Autogenous shrinkage of hardened cement paste

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

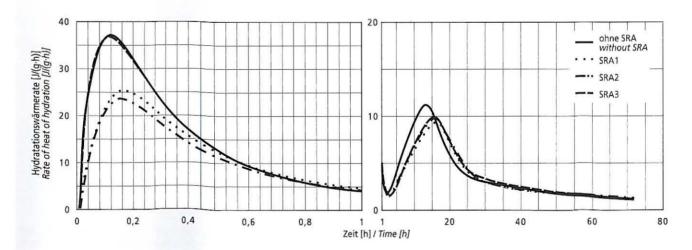


Bild 4: Hydratationswärmeraten von Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert w/z = 0,42 und 4,5 M.-% v.w Schwindreduzierer SRA1 bis SRA3 (links 0 bis 1 Stunde, rechts 1 bis 80 Stunden)

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

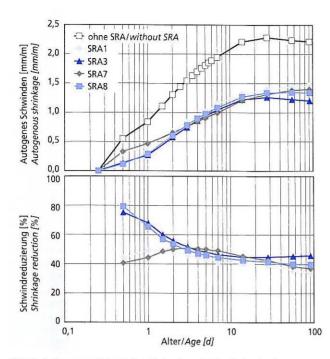


Bild 5: Autogenes Schwinden (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1; w/z = 0,25; Dosierung: 4,5 M.-% v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8

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

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

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

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

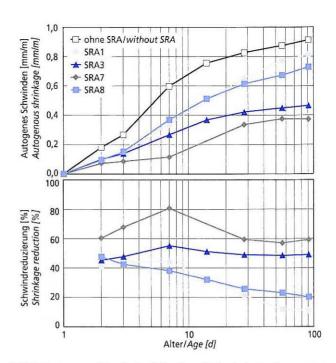


Bild 6: Autogenes Schwinden (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1; w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8

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

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

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

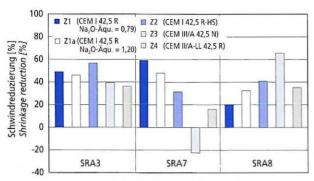
Tafel 4: Reduzierung des autogenen Schwindens von Zementstein im Alter von 91 Tagen durch Schwindreduzierer SRA1 bis SRA5 und Wirkstoffe SRA6 bis SRA8 bezogen auf Referenzproben ohne Schwindreduzierer, Portlandzement Z1, w/z = 0,25; 0,42 und 0,50; Dosierung: 4,5 M.-% v.w

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

		chwindred hrinkage						
w/z w/c	SRA1	SRA2 ¹⁾	SRA3	SRA4	SRA5	SRA6	SRA7	SRA8
0,25	34	n.b.	46	n.b.	n.b.	n.b.	37	40
0,42	11	20	50	52	25	10	59	20
0,50	20	n.b.	59	n.b.	n.b.	n.b.	54	-4

n.b. = nicht bestimmt/not determined

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



Schwindreduzierer und Wirkstoffe Shrinkage reducer and active substances

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

Figure 7: Reduction of the autogenous shrinkage of hardened cement paste at 91 days by shrinkage reducer SRA3 and active substances SRA7 and SRA8 relative to reference samples without shrinkage reducer; cements Z1, Z1a, Z2, Z3 and Z4, w/c = 0.42, dosage = 4.5 mass % w.r.t. water

geringfügig größere Schwinddehnung als bei der Referenzprobe ohne Schwindreduzierer ermittelt.

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

5,0 ohne SRA/without SRA Irocknungsschwinden [mm/m] SRA1 Drying shrinkage [mm/m] **★** SRA3 ◆ SRA7 3,0 SRA8 2,0 1,0 80 Schwindreduzierung [%] Shrinkage reduction [%] 60 40 20 0 -20 100 1000 Alter/Age [d]

Bild 8: Trocknungsschwinden im Klima 20/65 (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1, w/z = 0,25; Dosierung: 4,5 M.-% v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8 Figure 8: Drying shrinkage in a 20/65 climate (above) and shrinkage reduction of hardened cement paste relative to a reference sample without shrinkage reducer (below); Portland cement Z1, w/c = 0.25, dosage of SRA1, SRA3, SRA7 and SRA8 = 4.5 mass % w.r.t. water

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

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

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

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

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

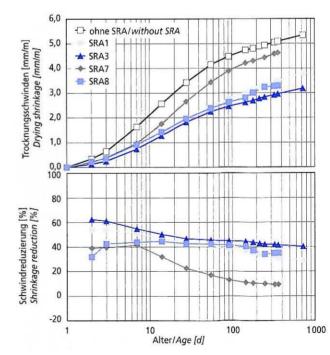


Bild 9: Trocknungsschwinden im Klima 20/65 (oben) und Schwindreduzierung von Zementstein bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten), Portlandzement Z1, w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.w SRA1, SRA3, SRA7 und SRA8 Figure 9: Drying shrinkage in a 20/65 climate (above) and shrinkage reduction of hardened cement paste relative to a reference sample

without shrinkage reducer (below); Portland cement Z1, w/c = 0.42,

dosage of SRA1, SRA3, SRA7 and SRA8 = 4.5 mass % w.r.t. water

Tafel 5: Reduzierung des Trocknungsschwindens im Klima 20/65 von Zementstein im Alter von 364 Tagen durch Schwindreduzierer SRA1 bis SRA5 und Wirkstoffe SRA6 bis SRA8 bezogen auf Referenzproben ohne Schwindreduzierer, Portlandzement Z1, w/z = 0.25; 0.42 und 0.50; Dosierung: 4,5 M.-% v.w

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

		chwindred hrinkage						
w/z w/c	SRA1	SRA2 ¹⁾	SRA3	SRA4	SRA5	SRA6	SRA7	SRA8
0,25	20	n.b.	35	n.b.	n.b.	n.b.	-15	34
0,42	31	39	42	43	16	34	9	35
0,50	22	n.b.	40	n.b.	n.b.	n.b.	17	38

n.b. = nicht bestimmt/not determined

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

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

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

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

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

In Tafel 5 ist die Reduzierung des Trocknungsschwindens von Zementstein im Klima 20/65 mit Portlandzement Z1 mit Wasserzementwerten w/z = 0,25, 0,42 und 0,50 in Abhängigkeit der Schwindreduzierer und Wirkstoffe im Alter von einem Jahr angegeben. Die jeweilige Reduzierung bezieht sich auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer. Der Einfluss des Schwindreduzierers SRA3 sowie der Wirkstoffe SRA7 und SRA8 auf das Trocknungsschwinden im Klima 20/65 von Zementstein mit den Zementen Z1, Z1a, Z2, Z3 und Z4 bei einem Wasserzementwert w/z = 0.42 im Alter von 182 Tagen ist in Bild 10 dargestellt. Aus Bild 10 und Tafel 5 geht hervor, dass der handelsübliche Schwindreduzierer SRA3 und der Wirkstoff SRA8 das Trocknungsschwinden aller Zementsteine unabhängig vom Wasserzementwert sowie unabhängig von der Zementart und -zusammensetzung relativ gleichmäßig reduzierten. Der Wirkstoff SRA7 verminderte das Trocknungsschwinden nur geringfügig und führte bei Zementsteinen mit den Portlandzementen Z1 und Z2 sowie dem Hochofenzement Z3 in Abhängigkeit vom Wasserzementwert teilweise größeren Schwinddehnungen.

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

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

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

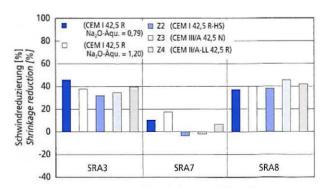
The reduction of the drying shrinkage in a 20/65 climate of hardened cement paste made with Portland cement Z1 with water/ cement ratios w/c = 0.25, 0.42 and 0.50 is shown in Table 5 at the age of one year for the different shrinkage reducers and active substances. In each case the reduction is relative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

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

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

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

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



Schwindreduzierer und Wirkstoffe Shrinkage reducer and active substances

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

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

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

5.4.3 Schwinden von Zementsteinprismen bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

In Bild 11 sind oben die Endschwindmaße von Zementstein mit Portlandzement Z1 mit einem Wasserzementwert w/z = 0,42 sowie unten die Schwindreduzierungen nach jeweils 91-tägiger Lagerung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte dargestellt. Bei Trocknung bis zu einer relativen Luftfeuchte von rd. 86 % wurden zwischen den Prismen ohne und mit Schwindreduzierern bzw. Wirkstoffen keine unterschiedlichen Schwinddehnungen und somit auch keine Schwindreduzierungen festgestellt. In diesem Feuchtebereich verdunstete hauptsächlich überschüssiges Wasser aus den Kapillarporen, welches während der Vorlagerung aufgenommen wurde. Mit weiter sinkender relativer Luftfeuchte auf rd. 66 % verringerte sich bei den Proben mit SRA3 und SRA8 das Trocknungsschwinden von rd. 3,2 mm/m (Referenz) auf rd. 2,0 mm/m. Der Wirkstoff SRA7 reduzierte das Schwinden nicht. Bei weiter sinkender relativer Luftfeuchte auf rd. 44 % nahm die schwindreduzierende Wirkung von SRA3 und SRA8 in gleichem Maße weiter zu. Durch SRA7 wurde das Schwinden im Vergleich zur Referenz geringfügig verringert. Bei einer relativen Luftfeuchte von rd. 44 % betrug die jeweilige Schwindreduzierung durch SRA3 bzw. SRA8 rd. 40 % bzw. rd. $4\overline{5}$ % und durch SRA7 rd. 10 %.

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

5.5 Quecksilberdruckporosimetrie und kapillare Wasseraufnahme

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

Die Erhöhung der Gelporenanteile führte zu einer deutlich verminderten kapillaren Wasseraufnahme der Zementsteine mit Schwindreduzierer. Bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer wurde die kapillare Wasseraufnahme bei konservierender Lagerung im Alter von sieben Tagen um rd. 30 % (SRA2) bis rd. reducers or active substances during drying down to a relative air humidity of about 86 %. In this moisture range the evaporation was mainly that of surplus water from the capillary pores that had been absorbed during the preliminary storage. With a further reduction in the relative humidity to about 66 % the drying shrinkage of samples containing SRA3 and SRA8 was reduced from about 3.2 mm/m (reference) to about 2.0 mm/m. Active substance SRA7 did not reduce the shrinkage. With a further drop in relative humidity to about 44 % the shrinkage-reducing effect of SRA3 and SRA8 increased further to the same extent. The shrinkage was reduced slightly by SRA7 compared with the reference sample. At a relative humidity of about 44 % the shrinkage reductions by SRA3 and SRA8 were about 40 % and about 45 % respectively, and by SRA7 was about 10 %.

It was found that only at relative humidities of about 86 % to about 44 %, at which the disjoining pressure and van der Waals forces affect the shrinkage deformation of hardened cement paste, do the shrinkage reducer SRA3 and the active substance SRA8 reduce the drying shrinkage. This means that shrinkage-reducing admixture SRA3 and the active substance SRA8 appear to reduce the drying shrinkage of hardened cement paste essentially by reducing the disjoining pressure. The active substance SRA7 has only a slight influence on the drying shrinkage regardless of the relative air humidity.

5.5 Mercury intrusion porosimetry and capillary water absorption

For all the water/cement ratios and cements investigated it was established that a greater gel porosity (pore radii < 0.01 µm) is

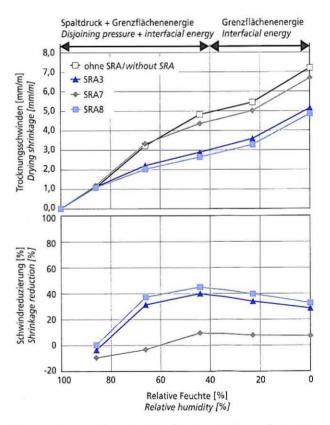


Bild 11: Trocknungsschwinden (oben) und Reduzierung des Trocknungsschwindens von Zementstein im Alter von 91 Tagen bezogen auf eine Referenzprobe ohne Schwindreduzierer (unten) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, Zement Z1; w/z = 0,42; Dosierung: 4,5 M.-% v.w

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

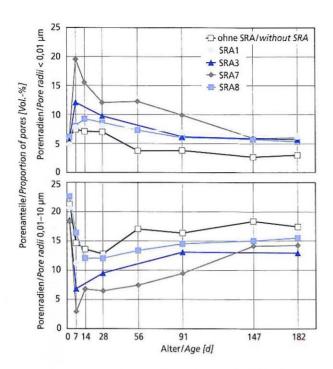


Bild 12: Gelporenanteile (Porenradien < 0,01 μ m) und Kapillar-porenanteile (Porenradien 0,01 μ m bis 10 μ m) von Zementstein mit Portlandzement 21 bei einem Wasserzementwert w/z = 0,42 im Klima 20/65 in Abhängigkeit der Lagerungsdauer Figure 12: Proportion of gel pores (pore radii < 0.01 μ m) and of capillary pores (pore radii < 0.01 μ m) of hardened cement paste made with Portland cement Z1 with a water/cement ratio of 0.42 in a 20/65 climate as a function of the length of storage

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

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

5.6 Innere relative Feuchte von Zementstein

Zementsteine mit Portlandzement Z1 mit Wasserzementwerten w/z = 0.25 bzw. w/z = 0.42 wiesen eine Ausgleichsfeuchte von rd. 80 % bzw. 92 % auf. Durch die Wirkstoffe SRA7 bzw. SRA8 wurden bei einem Wasserzementwert w/z = 0.25 Ausgleichsfeuchten von 90 % bzw. 92 % bestimmt. Bei einem Wasserzementwert w/z = 0.42 betrugen die Ausgleichsfeuchten 95 % bzw. 98 %.

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

5.7 Druckfestigkeit von Zementstein

Die Druckfestigkeit von konserviert gelagerten Zementsteinprismen mit Portlandzement Z1 im Alter von zwei Tagen wurde durch den Schwindreduzierer SRA1 um rd. 35 % und durch die Schwindreduzierer SRA2 und SRA3 sowie den Wirkstoff SRA7 formed in the hardened cement paste through the use of shrinkage reducers or active substances than in the reference samples without shrinkage reducer. At the same time the capillary porosity (pore radii 0.01 μm to 10 μm) decreased. The total porosity of the hardened cement pastes was not significantly adversely affected by the shrinkage reducers or active substances. By way of example the change in porosity during storage in a 20/65 climate over a period of 182 days is shown in Fig. 12 for hardened

cement paste made with Portland cement Z1 with a water/cement ratio w/c = 0.42. The upper part of the diagram shows the percentage of gel pores and the lower part shows the percentage of capillary pores in hardened cement pastes made with Portland cement Z1 and the shrinkage reducers SRA1 and SRA3 as well as with the active substances SRA7 and SRA8. In all cases the reference sample exhibited the lowest percentage of gel pores and the highest percentage of capillary pores. As a result of the hydration the percentage of gel pores increased in virtually all samples in the first seven days up to in some cases 14 days and the percentage of capillary pores decreased. In contrast to sealed storage, further drying then caused the percentage of gel pores to fall and that of capillary pores to rise. Hardened cement pastes made with Portland cement Z1 and the active substance SRA7 exhibited the greatest gel porosity and the lowest capillary porosity over virtually the entire period. With these samples the autogenous shrinkage at 91 days was reduced by about 59 % while the drying shrinkage after a year in a 20/65 climate was reduced by only about 10 % (see Sections 5.4.1 and 5.4.2).

The increase in the percentage of gel pores led to significantly reduced capillary water absorption by the hardened cement pastes containing shrinkage reducers. The capillary water absorption during sealed storage was reduced at seven days by about 30 % (SRA2) to 60 % (SRA7) relative to a reference sample made without shrinkage reducer. At 91 days the capillary water absorption was lowered by about 35 % (SRA8) to 50 % (SRA3 and SRA7). The lowest water absorption was found in samples made with shrinkage reducer SRA3 and active substance SRA7. This correlates with the very low capillary porosities and high gel porosities measured for the samples containing SRA3 and SRA7.

During storage in a 20/65 climate the capillary water absorption at seven days was reduced by 40 % (SRA2) to about 70 % (SRA7) compared with the reference sample. At 91 days the capillary water absorption in the 20/65 climate was lowered by about 60 % with SRA1 and SRA7, by about 40 % with SRA2 and SRA8 and by about 30 % with SRA3. The samples containing SRA7 also showed the lowest capillary water absorption in a 20/65 climate.

5.6 Internal relative humidity of hardened cement paste

Hardened cement pastes made with Portland cement paste Z1 with water/cement ratios w/c = 0.25 and w/c = 0.42 exhibited equilibrium humidities of about 80 % and 92 % respectively. Equilibrium humidities of 90 % and 92 % were measured with active substances SRA7 and SRA8 respectively at a water/cement ratio w/c = 0.25. At a water/cement ratio w/c = 0.42 the equilibrium humidities were 95 % and 98 % respectively.

Under sealed storage conditions it can be assumed that an increased internal relative humidities in the hardened cement paste caused by a shrinkage reducer will lead to less self-desiccation. The investigations with active substances SRA7 and SRA8 with water/cement ratios w/c = 0.25 and w/c = 0.42 showed that this can contribute to a reduction of the autogenous shrinkage.

5.7 Compressive strength of hardened cement paste

The compressive strengths of hardened cement paste prisms that had been made with Portland cement Z1 and stored under sealed conditions were reduced at two days by about 35 % by shrinkage reducer SRA1 and by about 10 % by shrinkage reducers SRA2 and SRA3 and active substance SRA7. At 28 days the compressive strengths of the prisms, regardless of the shrinkage reducer or active substance used, were about 20 % below the compressive strength of the reference sample made without shrinkage reducer. In prisms made with Portland cements Z1a and Z2 and with blast-

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

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

6 Zusammenfassung

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

Autogenes Schwinden

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

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

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

6 Summary

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

Autogenous shrinkage

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

Drying shrinkage

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

Trocknungsschwinden

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

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

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

Porenlösung

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

Hydratation, Porosität, Feuchte

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

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

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

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

Pore solution

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

Hydration, porosity, moisture

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

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

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

Druckfestigkeit

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

Schlussfolgerungen

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

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

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

Compressive strength

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

Conclusions

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

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

also being examined.

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

Literatur / Literature

- Grube, H.: Definition der verschiedenen Schwindarten, Ursachen, Größe der Ver-
- formungen und baupraktische Bedeutung, beton 53 (2003) H. 12, S. 598–603 Wittmann, F. H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1977) H. 290, S. 43-101
- Grube, H.: Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile. Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 52, Beton-Verlag, Düsseldorf 1991
- Norm DIN 4227-1 1988-07. Spannbeton: Teil 1: Bauteile aus Normalbeton mit
- beschränkter oder voller Vorspannung
 Thielen, G.; Alonso, M. T.: Festigkeitsentwicklung und Schwinden von hochfestem Beton. Massivbau 2002, Forschung, Entwicklung und Anwendung, Spriner-VDI-Verlag, Düsseldorf 2002, S. 159-183
- Baroghel-Bouny, V.; Mainguy, M.; Lassabatere, T.; Coussy, O.: Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. Cement and Concrete Research 29 (1999) No. 8, pp. 1225–1238
- Jensen, O. M.: Thermodynamic limitation of self-dessication. Cement and Con-
- crete Research 25 (1995) No. 1, pp. 157-164
 Powers, T. C.; Brownyard, T. L.: Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. Journal of the American Concrete Institute 18 (1946)
- No. 4, pp. 469-504 Barcelo, L.; Boivin, S.; Acker, P.; Toupin, J.; Clavoud, B.: Early age shrinkage of concrete: back to physical mechanisms. Concrete Science and Engineering (2001) No. 10, pp. 85–91
- [10] Hua, C.; Acker, P.; Ehrlacher, A.: Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste. Cement and Concrete Research 25 (1995) No. 7, p. 1457-1468
- [11] Persson, B.: On the under-pressure in the pore water of scaled high performance concrete, HPC. Concrete Science and Engineering (2000) No. 8, pp. 213-221
- [12] Tazawa, E.; Miyazawa, S.: Influence of constituents and composition on autogenous shrinkage of cementitious materials. Magazine of Concrete Research 49 (1997) No. 178, pp. 15-22
- [13] Alonso, M. T.: Hochfester Beton Teil 1 und 2. beton 52 (2002) H. 11, S. 563-567 und H. 12, S. 621-624
- [14] Baroguel-Bouny, V.; Kheirbek, A.: Effect of mix-parameters on autogenous deformation of cement pastes Microstructural interpretation. Proceedings of the international RILEM Workshop, Paris 2000, pp. 115–141
- [15] Persson, B.: Eight-year exploration of shrinkage in high-performance concrete. Cement and Concrete Research 32 (2002) No. 8, pp. 1229-1237
- [16] Airzin, P. C.: Nachbehandlung von Hochleistungsbeton zur Minimierung der frühen Rissbildung, Beton- und Stahlbetonbau 97 (2002) H. 6, S. 292–296.
 [17] Berke, N.; Dallaire, M.; Simpson, B.: Performance of shrinkage reducing admixture. Proceedings of the 12th European ready mixed concrete congress, Lisbon 1998, pp. 904-913
 [18] Shah, S. P.; Karaguler, M. E.; Sarigaphuti, M.: Effects of shrinkage-reducing
- admixtures on restrained shrinkage cracking of concrete. ACI Materials Journal 89 (1992) No. 5+6, pp. 289–295
 [19] Sato, T.; Goto, T.; Sakai, K.: Mechanism for reducing drying shrinkage of
- hardened cement by organic additives. Review of the general meeting, technical ession (1983), pp. 52-55
- [20] Bentz, D. P.; Geiker, M. R.; Hansen, K. K.: Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars. Cement and Concrete Research 31 (2001) No. 7, pp. 1075–1085 [21] Nmai, C.; Tornita, R.; Hondo, F.; Buffenbarger, J.: Shrinkage-reducing admix-
- tures. Concrete International 20 (1998) No. 4, pp. 31-37
- [22] Shoya, M.; Sugita, S.; Sugawara, T.: Improvement of drying shrinkage and shrinkage cracking of concrete by special surfactants. Admixtures for concrete. Improvements of properties. Proceedings of the international RILEM-Symposium, Barcelona 1990, pp. 484-495

- [23] Weiss, W.; Borichevsky, B.; Shah, S.: The influence of a shrinkage reducing admixture on the early-age shrinkage behaviour of high performance concrete. Sith International Symposium on Utilization of High Strength Concrete/High Performance Concrete, Sadefjord 1999, pp. 1339–1350
- [24] Weiss, W.; Schießl, A.; Yang, W.; Shah, S.: Shrinkage cracking potential, permeability and strength of HPC: Influence of w/c, silica fume, latex and shrinkage reducing admixtures. International Symposium of High Performance
- and Reactive Powder Concretes, Sherbrooke 1998, pp. 349–365
 [25] Weiss, W.: Prediction of early-age shrinkage cracking in concrete elements. Dissertation, Northwestern Univ., Evanston 1999
- [26] Balogh, A.: New Admixture combats concrete shrinkage: At last, a liquid admixture that's designed to reduce materials shrinkage due to drying. Concrete Construction (1996) No. 7, pp. 546-551
- [27] Bentur, A.; Berke, N. S.; Dallaire, M. P.; Durning, T. A.: Crack mitigation effects of shrinkage reducing admixtures. Nawy, E. G. (Ed.): Design and construction practices to mitigate cracking: National Symposium of the American Concrete Institute (ACI International SP 204), San Diego 2001, pp. 155–170
- [28] Cope, B. L.; Ramey, G. E.: Reducing Drying Shrinkage of Bridge-Deck Concrete. Concrete International 23 (2001) No. 8, pp. 76-82
- [29] Folliard, K. J.; Berke, N. S.: Properties of high-performance concrete containing shrinkage-reducing admixture. Cement and Concrete Research 27 (1997) No. 9, pp. 1357–1364
- [30] Fujiwara, H.; Tomita, R.; Shimoyama, Y.: A study of frost resistance of concrete using an organic shrinkage-reducing agent. 3rd International Conference on Durability of Concrete, Nice 1994, American Concrete Institute, ACI Publication .45, Detroit 1994, pp. 643-655
- [31] Mora, J.; Martin, M. A.; Gettu, R.; Aguado, A.: Studio della fessurazione per ritiro plastico nel calcestruzzo e influenza delle fibre e di additivi per la riduzione del ritiro Industria Italiana del cemento 75 (2001) No. 11, pp. 828–837
- [32] Folliard, K. J; Berke, N. S.: Properties of high-performance concrete containing shrinkage reducing admixture. Cement and Concrete Research 27 (1997) No. 9, pp. 1357-1364
- [33] Buffenbarger, J. K.; Nmai, C. K.; Miltenberger, M. A.: Improving Watertightness of Reinforced Concrete Structures With Shrinkage-Reducing Admixtures. Design and construction practices to mitigate cracking: National Symposium of the American Concrete Institute (ACI International SP 204), San Diego 2001, pp. 217-236
- [34] Ai, H.; Young, F.J.: Mechanism of shrinkage reduction using a chemical admixture. Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Volume 3, Göteborg 1997, 3jii018, 8 S.
- [35] Gettu, R.; Roncero, J.; Martín, M.A.: Evaluation of the long-term behavior of concretes incorporating a shrinkage reducing admixture. Report C3885/1, Barcelona 2002
- [36] Berke, N. S.; Dallaire, M. P.; Hicks, M. C.; Kerkar, A.: New developments in shrinkage-reducing admixtures. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Proceedings 5th CANMET/ACI International conference (ACI International SP 173), Rome 1997, pp. 971-997
- [37] Bigley, C.: Controlling shrinkage in concretes mixes. Concrete (1999) April, pp. 38–39
 [38] Wittmann, F. H.; Trausch, L.: Hygromechanisches Verhalten von zement-
- gebundenen Werkstoffen: Forschungsbericht des Instituts für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1999
- [39] Brooks, J. J.; Jiang, X.: The influence of chemical admixtures on re-strained drying shrinkage of concrete. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Proceedings 5th CANMET/ACI International conference (ACI International SP 173), Rome 1997, pp. 249–265
 [40] Bunke, N.: Prufung von Beton. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu
- DIN 1048. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 422, Beuth Verlag, Berlin

Eberhard Eickschen, Düsseldorf

Wirkungsmechanismen von Luftporen bildenden Zusatzmitteln

Operating mechanisms of air-entraining admixtures

Übersicht

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

1 Einleitung

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

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

Abstract

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

1 Introduction

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

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

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

2 Stand der Erkenntnisse 2.1 Anwendung von Luftporenbildnern

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

2.2 Wirkungsweise von Luftporenbildnern 2.2.1 Rohstoffe

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

2.2.2 Luftporenbildung im Beton

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

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

2 Current state of knowledge 2.1 Use of air-entraining agents

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

2.2 Mode of operation of air-entraining agents

2.2.1 Raw materials

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

2.2.2 Air void formation in concrete

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

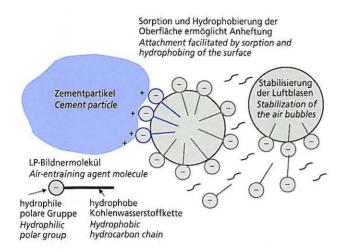


Bild 1: Luftporenbildung mit LP-Bildnern; Stabilisierung von Luftblasen sowie Sorption der LP-Bildnermoleküle und Hydrophobierung der Zementpartikel als Voraussetzung für die Anheftung von Luftblasen

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

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

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

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

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 [5, 16-18]. Um die unterschiedlichen Einflussfaktoren zu berücksichtigen, wird die Zugabemenge des LP-Bildners in der Erstprüfung festgelegt und ggf. während der Bauausführung an die baupraktischen Verhältnisse angepasst.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

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

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

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

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

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

3 Aim and extent of the investigations

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

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

4 Experimental procedure 4.1 Description of the starting materials

4.1.1 Air-entraining agents and active constituents

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

Air-entraining agents may consist of a mixture of different active constituents, so it is not possible to analyse air void formation gebundenen Baustoffen. Mit den Versuchsergebnissen sollte die auf den Baustellen beobachtete Erhöhung des Luftgehalts des Festbetons im Vergleich zum Frischbeton erklärt werden. Dabei sollten "robuste" LP-Bildner bzw. Wirkstoffe identifiziert werden, die eine gezielte LP-Bildung möglichst unabhängig von stoff- und herstellbedingten Einflüssen erlauben und das Risiko von Fehlanwendungen verringern.

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

4 Versuchsdurchführung 4. 1 Beschreibung der Ausgangsstoffe

4.1.1 Luftporenbildner und Wirkstoffe

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

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

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

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

4.1.2 Cement

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

4.1.3 Aggregate

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

4.1.4 Mixing water

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

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

Air-entrai	Bildner/Wirkstoff pH-Wert pH value Dichte pH value [g/cm³] Feststoffgehalt Solids content spannung Surface tensior [mN/m]		spannung Surface tension	Wirkstoff Active constituent	Wirkstoffgruppe Active constituent group		
ıt	LP1N LP2N LP3N LP4N LP5N	13,0 11,3 12,0 13,0 13,1	1,07 1,00 1,06 1,03 1,01	21,7 1,3 17,5 10,0 2,6	38,7 37,0 36,6 35,3 34,6	Wurzelharz/wood resin Wurzelharz/wood resin Wurzelharz/wood resin Harzseife/resin soap Wurzelharz/wood resin	Wurzelharz wood resin
ning ager	LP6MO LP7MO LP8MO	13,9 11,9 13,0	1,08 1,00 1,02	19,1 2,2 2,4	34,8 34,8 36,1	Fettsäure/Wurzelharz/fatty acid/wood resin Harzdispersion/resin dispersion Modifiziertes Harz/modified resin	Modifiziertes Wurzelharz Modified wood resin
LP-Bildner/air-entraining agent	LP95 LP105 LP115 LP125 LP135	6,5 6,9 8,9 6,1 8,8	1,03 1,00 1,01 1,00 1,01	10,4 5,3 6,6 10,0 2,2	32,4 32,7 32,5 34,3 34,8	Mischung synthetischer Tenside/ mixed synthetic surfactants Synthetisches Tensid/synthetic surfactant Synthetisches Tensid/synthetic surfactant Synthetisches Tensid/synthetic surfactant Tensidgemisch/surfactant mixture	Synthetisches Tensid synthetic surfactant
5	LP14KO	13,6	1,07	19,2	33,1	Gemisch aus modifiziertem Wurzelharz/ synthetischem Tensid Mixture of modified wood resin/ synthetic surfactant	Gemisch synthet. und nat. Wirkstoffe Mixture of synthetic and natural active constituents
Wirkstoff Active constituent	W1N W2N	10,0 13,6	1,00 1,01	1,0 1,0	41,2 ¹⁾ 35,1 ¹⁾	Vinsolharz/vinsol resin Abietinsäure/abietic acid	Natürliche Wirkstoffbasis Natural active constituent basis
Wirk Active co	W3S W4S W5S W6S	3,5 7,5 10,3 8,3	1,04 1,00 1,00 1,00	19,6 1,0 1,0 1,0	30,2 ¹⁾ 30,7 ¹⁾ 29,6 ¹⁾ 32,4 ¹⁾	Alkylpolyglycolethersulfat/alkylpolyglycol ether sulfate Alkylsulfat/alkylsulfate Alkylsulfonat/alkylsulfonate Alkyl-Arylsulfonat/alkyl-aryl sulfonate	Synthetische Wirkstoffbasis Synthetic active constituent basis

¹⁾ Einprozentige Lösung des Wirkstoffslone percent solution of the active constituent

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

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

4.1.2 Zement

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

4.1.3 Gesteinskörnung

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

4.1.4 Zugabewasser

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

4.2 Luftporenbildung im Mörtel

4.2.1 Allgemeines

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

4.2.2 Vorversuch

a) Mischungszusammensetzung

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

Tafel 2: Chemische und physikalische Eigenschaften des verwendeten Zements

Table 2: Chemical and physical properties of the cement used

Kenngröße/Parameter		CEM 1 32,5 F
SiO ₂	M%/mass %	19,66
Al ₂ O ₃	M%/mass %	4,98
TiO ₂	M%/mass %	0,22
P ₂ O ₅	M%/mass %	0,10
Fe ₂ O ₃	M%/mass %	2,75
Mn ₂ O ₃	M%/mass %	0,14
CaO	M%/mass %	62,98
MgO	M%/mass %	2,51
SO₃	M%/mass %	2,88
K ₂ O	M%/mass %	1,07
Na₂O	M%/mass %	0,15
Na₂O-Äquiv./Na₂O-equ.	M%/mass %	0,85
CO ₂	M%/mass %	0,70
Wasser/Water	M%/mass %	1,87
Erstarrungsbeginn/Initial set	Min.	200
Wasseranspruch/Water demand	%	29,5
Spez. Oberfläche nach Blaine Blaine surface area	cm²/g	3 2 4 0
Le Chatelier	mm	1
Druckfestigkeit/Compressive strength 2 d 28 d	N/mm²	26,2 53,0
Biegezugfestigkeit/Bending tensile strength 2 d 28 d		5,7 8,6

4.2 Formation of air voids in mortar

4.2.1 General

The mortar tests were intended to examine whether the nature and addition level of the admixture or the mixing intensity (mixing time) had an influence on the air void formation. The investigations were carried out on mortars with a maximum aggregate size of 4 mm so that the 11 pressure vessel could be used for measuring the air void content, thereby limiting the size of the mixes and the effort involved in preparing the starting materials. To achieve the addition levels of air-entraining agents as used under practical construction conditions and ensure comparability with road concretes with a maximum aggregate size of 16 mm and a fresh concrete air content of 5 vol.% [1, 2] the composition of the mortar was chosen so that, like road concrete, it had a stiff consistency. The addition level of the air-entraining agent or active constituent was set in the preliminary trials so that with a fresh mortar temperature of about 20 °C the air content of the mortar after a mixing time of two minutes was 5.0 ± 0.5 vol.%. The air void formation in the mortar was then determined as a function of the mixing time with selected admixtures using the "single" addition level determined in the preliminary trial and also double and triple this addition level.

4.2.2 Preliminary trial

a) Mix composition

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

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

b) Herstellung, Lagerung und Prüfung der Mörtel Herstellung

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

Lagerung

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

Prüfungen

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

4.2.3 Luftporenbildung in Abhängigkeit von der Mischdauer

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

and 70 vol. % 2/4 mm quartz gravel. The aggregate content was 1666.5 kg/m³. The eleven mortar mixes are listed in Table 3.

b) Production, storage and testing of the mortar Production

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

Storage

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

Tests

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

4.2.3 Air void formation as a function of the mixing time

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

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

		Zugabemenge/Addition level LP-Bildner Wirkstoff Air-entraining Active constituent		Frischbeton/I	Fresh concrete	Festbeton/Solid concrete			
Nr./No.	LP-Bildner/Wirkstoff Air-entraining agent/ active constituent			Luftporengehalt Air void content	Verdichtungsmaß Compacting factor	28-Tage-Druck- festigkeit 28 day compressive strength	Luftporenkennwerte Air void parameters A A ₃₀₀ L		
		M% v.z/mass	% of cement	Vol%	_	N/mm ²	Vol%	Vol%	mm
1	LP1N	0,0700	0,0152	5,2	1,34	49,3	5,4	2,5	0,14
2	LP3N	0,0600	0,0105	4,9	1,30	49,8	6,2	2,3	0,20
3	LP6MO	0,0700	0,0134	5,5	1,30	50,8	6,2	2,5	0,15
4	LP9S	0,0350	0,0037	5,0	1,33	50,9	5,6	2,2	0,16
5	LP10S	0,0340	0,0018	4,9	1,28	51,2	5,6	2,5	0,15
6	LP14KO	0,0700	0,0134	5,3	1,32	50,9	6,4	2,2	0,17
7	W1N	0,0100	0,0100	4,8	1,34	51,7	5,7	2,1	0,20
8	W2N	0,065	0,0065	5,5	1,28	48,4	6,7	2,3	0,18
9	W3S	0,0140	0,0027	5,5	1,27	48,7	6,0	2,5	0,15
10	W4S	0,0050	0,0050	5,0	1,28	51,1	5,8	2,5	0,19
11	W55	0,0050	0,0050	4,5	1,28	52,5	5,7	2,2	0,17

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

			Luftporenkennwerte/Air void parameters											
Transfer Charles	LP-Bildner Air-entraining	AAAS	Mischdauer 30 Sekunden Mixing time 30 seconds				Mischdauer 2 Minuten Mixing time 2 minutes				Mischdauer 7 Minuten Mixing time 7 minutes			
	agent	[M% v.z/mass % of cement]		A ₃₀₀ [Vol%]	A [Vol%]	A ₃₀₀ /A	[mm]	A ₃₀₀ [Vol%]	A [Vol%]	A ₃₀₀ /A	[mm]	A ₃₀₀ [Vol%]	A [Vol%]	A ₃₀₀ /A
1	LP1N	0,070	0,22	1,6	3,4	0,47	0,14	2,4	5,3	0,45	0,11	2,9	5,5	0,53
Į.	LPIN	0,140	0,18	2,4	4,4	0,55	0,11	3,9	6,9	0,57	0,07	5,0	7,2	0,69
	LP105	0,034	0,26	1,5	4,4	0,34	0,15	2,6	5,8	0,44	0,11	3,9	7,0	0,56
5	LF 105	0,068	0,21	2,6	5,4	0,48	0,09	6,9	12,5	0,55	0,07	9,9	17,0	0,58

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

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

4.3 Sorptionsverhalten

4.3.1 Flotationsversuche

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

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

Zur Durchführung der Versuche wurden in der Flotationszelle 7,5 1 Leitungswasser und 200 g Zement eine Minute vorgemischt. Anschließend wurde das jeweilige Zusatzmittel in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt. Der zementbeladene Schaum, der sich an der Oberfläche der Suspension bildete, wurde über einen

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

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

4.3 Sorption behaviour

4.3.1 Flotation tests

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

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

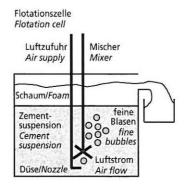


Bild 2: Schematische Darstellung der Versuchseinrichtung mit Flotationszelle, Luftzufuhr und Mischer Figure 2: Schematic representation of the test equipment with flotation cell, air supply and mixer

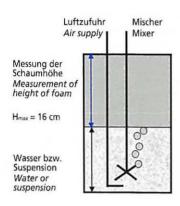


Bild 3: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Schaumbildungsvermögens Figure 3: Test set-up

for investigating the

foam-forming ability

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

4.3.2 Sorption der Zusatzmittel an Zement

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

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

a) Sorption mit Luftporen- bzw. Schaumbildung

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

b) Sorption ohne Luftporen- bzw. Schaumbildung

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

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

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

4.3.2 Sorption of the admixture on cement

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

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

ture-free filtrate.

a) Sorption with the formation of air voids and foam

The paste was produced by mixing 3 kg cement and 31 water treated with admixture for five minutes in a Rego mixer (nominal volume about 13 l). Air from above the surface of the paste is introduced into the paste during the mixing process and is stabilized by the air-entraining agent. This corresponds to the usual mixing process and is therefore designated the variant with air void formation. Air bubbles were formed in the paste and foam at the surface of the paste. Immediately after the end of the mixing process the supernatant solution was transferred to a Buchner funnel with White Ribbon filter and filtered off by suction filtration (vacuum pump). The TOC content in the filtrate was determined.

b) Sorption without the formation of air voids or foam

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

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

4.4 Schaumbildungsvermögen

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

5 Versuchsergebnisse

5.1 Luftporenbildner und Wirkstoffe

a) Chemische Zusammensetzung

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

- Wurzelharz: fünf LP-Bildner LP1N, LP2N, LP3N, LP4N, LP5N
- modifiziertes Wurzelharz (Gemisch aus natürlichen Fettsäuren und Wurzelharzen): drei LP-Bildner LP6MO, LP7MO, LP-8MO
- synthetisches Tensid: fünf LP-Bildner LP9S, LP10S, LP11S, LP12S, LP13S
- Kombinationsprodukt aus synthetischem Tensid und modifiziertem Wurzelharz: LP14KO

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

b) Weitere Kennwerte

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

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

4.4 Foam-forming ability

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

5 Test results

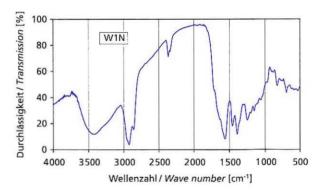
5.1 Air entraining agents and active constituents

a) Chemical composition

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

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

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



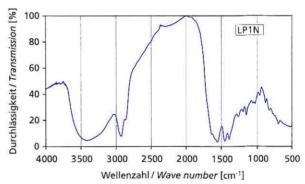


Bild 4: IR-Spektren des Wirkstoffs W1N; Vinsolharz (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP1N (unten) Figure 4: IR spectra of the active constituent W1N: Vinsol resin (above) and the air-entraining agent LP1N produced from it (below)

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

5.2 Mörtel

5.2.1 Konsistenz, Druckfestigkeit und Luftporenkennwerte

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

a) Konsistenz

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

b) Druckfestigkeit

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

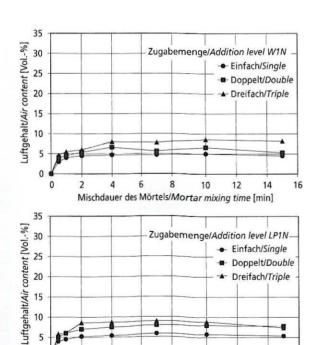
c) Luftporenkennwerte

10

5

0

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



Mischdauer des Mörtels/Mortar mixing time [min] Bild 5: Luftgehalt des Mörtels in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Wirkstoffs W1N: Vinsolharz (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP1N (unten)

8

10

12

Figure 5: Air content of the mortar as a function of the mixing time and the addition level of the active constituent W1N: Vinsol resin (above) and the air-entraining agent LP1N produced from it (below) LP6MO and in the combination product LP14KO. Comparison of the spectra shown in Fig. 4 by way of example indicates that the active constituent Vinsol resin W1N (top) was used for producing the air-entraining agent LP1N (bottom). For the air-entraining agents based on synthetic active constituents the active constituent W3S represents an important constituent of the air-entraining agent LP10S. Active constitu-ent W5S was used for producing airentraining agent LP11S, and some of the active constituent W4S is contained in air-entraining agents LP9S, LP12S and LP13S.

b) Other parameters

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

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

5.2 Mortars

5.2.1 Consistency, compressive strength and air void parameters

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

a) Consistency

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

b) Compressive strength

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

c) Air void parameters

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

5.2.2 Requisite addition level

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

5.2.2 Erforderliche Zugabemenge

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

5.2.3 Mischdauerabhängige Luftporenbildung

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

a) Einfache Zugabemenge

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

b) Doppelte und dreifache Zugabemenge

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

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

5.2.3 Air void formation as a function of mixing time

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

a) Single addition level

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

b) Double and triple addition levels

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

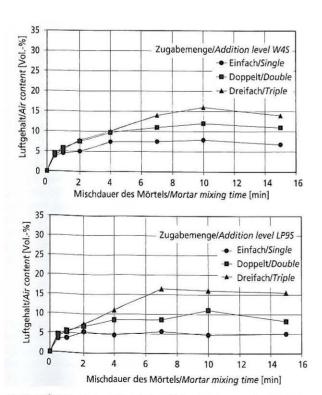


Bild 6: Luftgehalt des Mörtels in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Wirkstoffs W4S: Alkylsulfat (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP9S (unten)

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

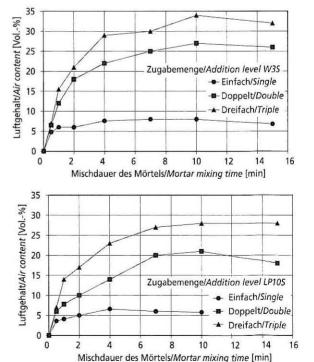


Bild 7: Luftgehalt des Mörtels in Abhängigkeit von der Mischdauer und der Zugabemenge des Wirkstoffs W3S: Alkylpolyglycolethersulfat (oben) und des damit hergestellten LP-Bildners LP10S (unten) Figure 7: Air content of the mortar as a function of the mixing time and the addition level of the active constituent W3S: alkylpolyglycolether sulfate (above) and the air-entraining agent LP10S produced from it (below)

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

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

c) Luftporenkennwerte des erhärteten Mörtels

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

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

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

5.3 Sorptionsverhalten

5.3.1 Flotationsversuche

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

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

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

c) Air void parameters of the hardened mortar

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

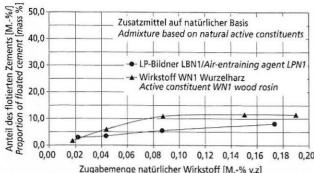
With the single addition level and shortened mixing time of 30 s the requirements for the spacing factor (≤ 0.20 mm) and the micro air void content (≥ 1.8 vol. %) were not met in any of the cases, and the total air void content was only about 4 vol. %. The requisite fine air void system had formed and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

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

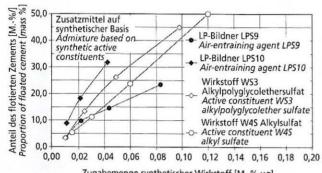
5.3 Sorption behaviour

5.3.1 Flotation trials

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



Zugabemenge natürlicher Wirkstoff [M.-% v.z]
Addition level of natural active constituent [mass % of cement]



Zugabemenge synthetischer Wirkstoff [M.-% v.z]
Addition level of synthetic active constituent [mass % of cement]

Bild 8: Anteil des flotierten Zements in Abhängigkeit von der Zugabemenge der Wirkstoffe mit natürlicher (oben) und synthetischer Wirkstoffbasis (unten)

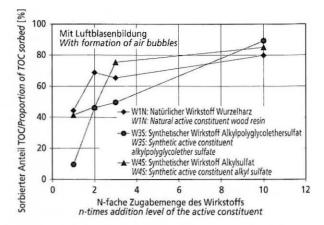
Figure 8: Proportion of floated cement as a function of the addition levels of the active constituents based on natural (above) and synthetic (below) active constituents

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

5.3.2 Sorption an Zement

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

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



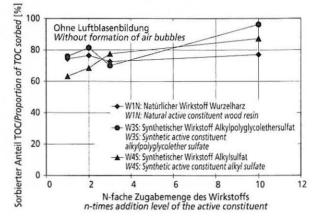


Bild 9: Sorbierter Anteil des TOC in Abhängigkeit von der Art und Zugabemenge des Wirkstoffs und der Leimherstellung mit (oben) und ohne Luftblasenbildung (unten)

Figure 9: Proportion of TOC that has been sorbed, as a function of the type and addition level of the active constituent and of the paste production with (above) and without (below) the formation of air bubbles

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

5.3.2 Sorption on cement

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

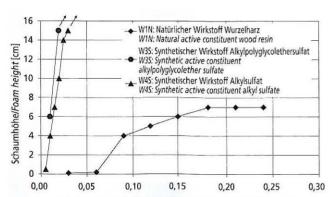
The proportion of the total added admixture that has been sorbed is shown in Fig. 9 as function of the n-times addition level in order to analyse the effect of different admixtures or the type of paste production on the sorption (top: with air void formation, bottom: without air void formation). It is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

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

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

5.4 Schaumbildungsvermögen

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



Zugabemenge Wirkstoff in Wasser [M.-% v.z in Zementsuspension] Addition level of active constituent in water [mass % of cement in cement suspension]

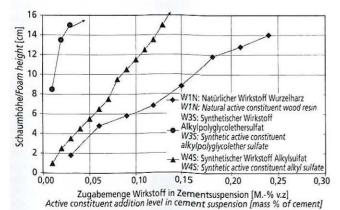


Bild 10: Schaumbildung in Abhängigkeit von der Zugabemenge der Wirkstoffe W1N, W3S und W4S in Wasser (oben) bzw. Zementsuspension (unten)

Figure 10: Foam formation as a function of the addition levels of the active constituents W1N, W3S and W4S in water (above) and cement suspension (below)

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

5.4 Foam-forming ability

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

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

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

6 Cause of the differing air void formation

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

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

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

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

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

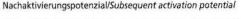
6 Ursache für die unterschiedliche Luftporenbildung

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

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

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

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



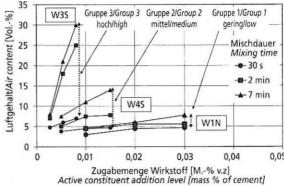


Bild 11: Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Wirkstoffs und der Mischdauer

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

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

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

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

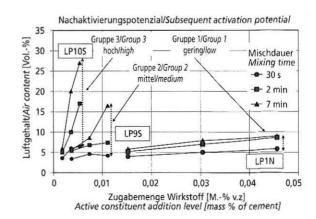


Bild 12: Luftgehalt in Abhängigkeit von der Zugabemenge des LP-Bildners und der Mischdauer

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

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

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

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

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

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

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

7 Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

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

7 Summary

A sharply increased air void content in the solid concrete has been found in some sections of concrete pavement, especially when airentraining agents based on synthetic active constituents have been erhöhter Luftporengehalt im Festbeton festgestellt. Untersuchungen des FIZ zeigten, dass eine wesentliche Erhöhung des Luftgehalts nur auftreten kann, wenn der LP-Bildner im Frischbeton infolge einer zu kurzen Mischdauer bei der Herstellung überdosiert wurde, um den angestrebten Luftgehalt zu erreichen. Der Frischbeton enthält dann nicht ausreichend aufgeschlossenen und aktivierten LP-Bildner. Bei einem nachträglichen Eintrag von Mischenergie in den Frischbeton kann sich der Luftgehalt erhöhen. Die Wechselwirkungen zwischen Luftporen bildendem Wirkstoff, Mischdauer und Zugabemenge konnten jedoch zunächst nicht genau ermittelt werden. Daher wurde die Luftporenbildung an Mörteln, die Schaumbildung an Zementsuspensionen und das Sorptionsverhalten mit Flotationsversuchen und an Zementleimen untersucht.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

The research project was supported by the AiF ("Otto von Guericke" Federation of Industrial Research Associations) from funds provided by the Federal Minister for Commerce and Technology.

Literatur / Literature

- Eickschen, E.; Siebel, E.: Einflüsse auf die Luftporenbildung im Straßenbeton. Straße und Autobahn 52 (2001) H.9, S. 517-521
- Eickschen, E.: Einflüsse auf die Luftporenbildung in Straßenbeton. beton 53 (2003) H. 5 und 6, S. 265–270 und S. 321–326
- Eickschen, E.: Working mechanisms of air-entraining agents. 10th International Symposium on Concrete Roads, Brussels, Belgium, 2006
- [4] DIN EN 480-11 Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel Prüfverfahren - Teil 11: Bestimmung von Luftporenkennwerten in Festbeton
- [5] Merkblatt für die Herstellung und Verarbeitung von Luftporenbeton, Arheitsgruppe Betonstraßen, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, 2004
- Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton. ZTV Beton-StB 2001, Bundesminister für Verkehr, Abteilung Straßenbau.
- Bruere, G. M.: Fundamental actions of air-entrained agents. International Symposium on Admixtures for Mortar and Concrete, Topic III, pp. 7–23, August 8th-September 1st 1967, Brussels 1967
- Deutsche Bauchemie e.V.: Betonzusatzmittel und Umwelt, Sachstandsbericht
- Rixom, M. R.; Mailvaganam, N. P.: Chemical Admixtures for Concrete. 2nd Edition, E. & F.N. Spon, London 1986

- [10] Bruere, G. M.: Air entrainement in Cement and Silica pastes. ACI Journal,
- 51 (1954/55), pp. 905–919
 [11] Mielenz, R. C.; Wolkodoff, V. E.; Backstrom, J. E.; Wheeler, W. II.: Origin, Evolution, and Effects of the Air Void System in Concrete. Part 1 Entrained Air in Unhardened Concrete. Journal of the American Concrete Institute, Vol. 30, No. 1, July 1958, pp. 95-121
 [12] Backstrom, J. E.; Burrows, R. W.; Mielenz, R. C.; Wolkodoff, V. E.: Origin,
- Evolution, and Effects of the Air Void System in Concrete. Part 2 Influence of Type and Amount of Air-Entraining Agent. Journal of the American Concrete
- Institute, Vol. 30, No. 2, Aug. 1958, pp. 261–272

 [13] Schwuger, M. J.: Zur Wirkungsweise von Tensiden in technischen Prozessen.

 Chemie-Ing. Technik, 44 (1972) H. 6, S. 374–378

 [14] Rixom, M. R.; Mailvaganam, N. P.: Chemical Admixtures for Concrete. 2nd
- Edition, E. & F. N. Spon, London 1986
- [15] Venuat, M.: Adjuvants et Traitements. Selbstverlag, 1984
- [16] Siebel, E.: Einflüsse auf die Luftporenkennwerte und den Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. Beton 45 (1995) H. 10, S. 724-730
- [17] Herstellen von Luftporenbeton. Betonwerk und Fertigteil-Technik 68 (2002) H. 1, S. 46-52
- [18] Kottas, R.; Hilsdorf, H.: Der Einfluss der Temperatur auf die Wirksamkeit von Luftporenbildnern, Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Bundesminister für Verkehr, H. 274, Bonn 1979

Sören Eppers, Christoph Müller, Düsseldorf

Zur Prüfung der autogenen Schwindrissneigung mit dem Ring-Test unter besonderer Berücksichtigung von Temperatureinflüssen

On the examination of the autogenous shrinkage cracking propensity by means of the restrained ring test with particular consideration of temperature influences

Übersicht

Der Ring-Test ist ein verbreitetes Verfahren zur Prüfung der Rissneigung von Beton infolge Trocknungsschwindens. Hier wird am Beispiel von Ultrahochfestem Beton gezeigt, wie der Ring-Test dazu verwendet werden kann, die Rissneigung infolge autogenen Schwindens zu untersuchen. Es werden unterschiedliche Maßnahmen zur Verringerung des autogenen Schwindens daraufhin überprüft, wie sie sich auf die Rissneigung auswirken. Das freie autogene Schwinden wird mit der Schwindkegelmethode bestimmt und zur Berechnung des Behinderungsgrads und des Kriechens verwendet. Es wird erläutert, wie der dem Ring-Test inhärente Einfluss von Temperaturänderungen auf die Zwangsspannung unter Berücksichtigung plastischer Verformungen quantifiziert werden kann. Es wird gezeigt, wie die gezielte Erwärmung der Ringe zu einer systematischen Untersuchung des Kriechverhaltens genutzt werden kann.

1 Einleitung

Das autogene Schwinden (AS) ist die überwiegende Schwindkomponente bei Betonen, die deutlich weniger Wasser enthalten, als für die vollständige Reaktion ihrer hydraulisch reaktiven Bestandteile erforderlich wäre. Dies trifft besonders auf Ultrahochfeste Betone (UHFB) zu, deren äquivalenter Wasserzementwert i.d.R. zwischen 0,15 und 0,25 liegt. Das durch äußere Nachbehandlung nur unwesentlich zu beeinflussende AS kann zu erheblichen Zwangsspannungen führen, wenn die Verformungen, wie in der Praxis häufig der Fall, behindert werden. Es ist daher sinnvoll, das AS durch betontechnologische Maßnahmen zu verringern.

In der Literatur vorgeschlagen wurden in diesem Zusammenhang u.a. die Verwendung schwindreduzierender Zusatzmittel (SRA) und hüttensandhaltiger Zemente sowie eine innere Nachbehandlung mit super-absorbierenden Polymeren (SAP). Die resultierende Verminderung der Rissneigung kann aber nicht allein anhand des AS beurteilt werden. Denn die möglichen Zwangsspannungen hängen in hohem Maß vom Kriechverhalten des Betons ab. Außerdem können die genannten Maßnahmen die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Es muss deshalb eine Dehnungsbehinderung simuliert werden. Ein geeignetes experimentelles Verfahren ist der Ring-Test, bei dem die Schwindverformung eines Betonrings durch einen Stahlring behindert wird [1–7]. Die Rissneigung ergibt sich aus dem Verhältnis der auftretenden Zwangsspannung zur Zugfestigkeit.

2 Vorüberlegungen zum Einfluss der Temperatur 2.1 Zur Bedeutung quasi-isothermer Versuche

Zwangsspannungen infolge autogenen Schwindens, das bei UHFB zum überwiegenden Teil in den ersten 24 h bis 48 h stattfindet, sind

Abstract

The restrained ring test is a common method for examining the cracking propensity of concrete due to drying shrinkage. Here, exemplified with ultra-high strength concrete, it is shown how the ring test can be employed to examine the cracking propensity due to autogenous shrinkage. Different measures to reduce the autogenous shrinkage are tested with regard to their effect on the cracking propensity. The free autogenous shrinkage is determined by the shrinkage cone method and used for the calculation of the degree of restraint and creep. It is explained how the influence of temperature changes on the restraint stress which is inherent to the ring test can be quantified with consideration of plastic deformations. It is shown how the specific warming of the rings can be used to systematically investigate creep behaviour.

1 Introduction

Autogenous shrinkage (AS) is the dominant shrinkage component in concretes that contain significantly less water than would be necessary for complete reaction of their hydraulically active constituents. This is particularly true of ultra high strength concretes (UHSC) with equivalent water/cement ratios that normally lie between 0.15 and 0.25. The AS, which cannot be significantly influenced by external curing, can lead to substantial restraint stresses if the deformation is restrained, as is often the case in practice. It is therefore appropriate to use concrete technology measures to reduce the AS.

In this situation the literature recommends the use of shrinkage-reducing admixtures (SRA) and cements containing granulated blastfurnace slag as well as internal curing with super-absorbent polymers (SAP). However, the resultant reduction in the cracking propensity cannot by assessed just by the AS. The possible restraint stresses depend to a great extent on the creep behaviour of the concrete. In addition to this, the above-mentioned measures can also affect the development of the mechanical properties. It is therefore necessary to simulate restraint of the strain involved. One suitable experimental method is the restrained ring test in which the shrinkage deformation of a concrete ring is restrained by a steel ring [1-7]. The cracking propensity is obtained from the ratio of the restraint stress to the tensile strength.

2 Preliminary considerations concerning the influence of temperature

2.1 The importance of quasi-isothermal tests

Restraint stresses resulting from autogenous shrinkage, which with UHSC occurs predominantly in the first 24 h to 48 h, are the result of complex chemical and physical processes that in practice cannot

das Ergebnis komplexer chemischer und physikalischer Vorgänge, deren unmittelbare Beobachtung praktisch nicht möglich ist. Bei makroskopischer Betrachtung lässt sich die Zwangsspannung vereinfachend als Funktion der folgenden Parameter beschreiben: AS und E-Modul des unbehinderten Betons sowie Kriechen und Behinderungsgrad im behinderten Zustand. Für die Ermittlung der Rissneigung wird darüber hinaus die Zugfestigkeit benötigt.

Allerdings ist besonders die frühe Entwicklung dieser Größen vom Temperaturverlauf abhängig. Während bei Zwangsspannungen infolge abfließender Hydratationswärme die Temperaturabhängigkeit der beteiligten Prozesse mithilfe von Reifefunktionen beschrieben werden kann, ist dies für das AS bisher nicht gelungen [8–14]. Bislang nicht systematisch untersucht wurden das sehr frühe Kriechverhalten und seine Temperaturabhängigkeit. Es ist darum derzeit kein Modell in der Lage, Zwangsspannung und Rissneigung infolge AS adäquat zu beschreiben. Das bedeutet für praktische Fragen der Rissneigung, dass im Prinzip alle relevanten Temperaturverläufe experimentell zu untersuchen wären.

Für eine schrittweise systematische Lösung ist es erforderlich, zunächst den einfachsten Fall zu betrachten: ein Temperaturverlauf, bei dem die Änderungen so gering sind, dass die Auswirkungen auf die genannten Parameter näherungsweise vernachlässigt werden können. Als maximale Temperaturerhöhung infolge Hydratation wurden 2 K empfohlen [15]. Ein solch quasi-isothermer Verlauf tritt zwar in der Praxis schon wegen der freiwerdenden Hydratationswärme nur in Ausnahmefällen auf, etwa bei filigranen Fertigteilen. Als Referenz für vergleichende nicht-isotherme Untersuchungen sind quasi-isotherme Versuche jedoch unverzichtbar. Außerdem wird die Versuchsdurchführung ganz erheblich erleichtert. Dies gilt besonders für das AS, dessen Bestimmung schwierig und ungenügend geregelt ist. Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Prüfverfahren; vergleichende Untersuchungen führten wiederholt zu inakzeptablen Streuungen [16–18].

2.2 Experimentelle Abbildung

Experimentell lässt sich ein im beschriebenen Sinn konstanter Temperaturverlauf ohne weitere Maßnahmen nur dann erzielen, wenn die Querschnittsabmessungen von Probekörpern maximal etwa 3 cm bis 5 cm betragen. Bei deutlich größeren Querschnittsabmessungen kann zwar eine externe Kühlung dazu beitragen, die zeitlichen Schwankungen zu verringern; es muss dann jedoch mit Querschnittsgradienten von deutlich mehr als 2 K gerechnet werden. Kleinere Querschnitte lassen sich zudem effizienter temperieren, um nicht-isotherme Verläufe abzubilden.

Temperaturspannungsprüfmaschinen mit Querschnittsabmessungen von 10 cm und mehr, die für die Untersuchung von Zwangsspannungen in Massenbeton entworfen wurden, sind auch deswegen für die systematische Untersuchung der autogenen Schwindrissneigung (vgl. z.B. [19, 20]) eher ungeeignet. Allerdings gibt es mittlerweile vergleichbar aufgebaute Prüfmaschinen mit deutlich kleineren Querschnitten [21]. Prinzipiell sind bei stirnseitig eingespannten Prismen mögliche Spannungskonzentrationen zu beachten.

Beim Ring-Test ist die Spannungsverteilung im Betonring nahezu homogen. Außerdem ist sein Aufbau einfach und skalierbar, d.h. die Querschnittsabmessungen der beiden Ringe können je nach Größtkorn und abzubildendem Behinderungsgrad gewählt werden. Kleine Ringquerschnitte ermöglichen nicht nur vergleichende Untersuchungen unter quasi-isothermen und nicht-isothermen Bedingungen, sie vereinfachen auch die Handhabung und reduzieren den Aufwand der Prüfung.

3 Auswertung von Ring-Tests 3.1 Allgemeines

Die einfachste Variante des Ring-Tests besteht aus einem Betonring, dessen Schwindverformung durch einen innen anliegenden Stahlring gleicher Höhe behindert wird. In der heute üblichen Ausführung wird der Stahlring an seiner Innenseite mit Dehnmessstreifen (DMS) versehen, sodass für die genaue Ermittlung des Risszeitpunkts, gekennzeichnet durch eine Unstetigkeit im Dehnungsverlauf, keine ständige Beobachtung erforderlich ist.

be directly observed. During macroscopic examination the restraint stress can, as a simplification, be described as a function of the following parameters: AS and elastic modulus of the unrestrained concrete as well as creep and degree of restraint in the restrained state. The tensile strength is also needed for determining the cracking propensity.

However, the early development of these variables is particularly dependent on the temperature behaviour pattern. The temperature dependence of the processes involved can be described with the aid of strength development functions for restraint stresses resulting from the dissipation of heat of hydration, but this has not yet been accomplished for the AS [8-14]. The very early creep behaviour and its temperature dependence have not so far been investigated systematically. As a consequence there is currently no model that is capable of giving an adequate description of restraint stress and cracking propensity resulting from AS. For practical problems of cracking propensity this means that in principle all relevant temperature behaviour patterns would have to be investigated experimentally.

For a stepwise systematic solution it is first necessary to examine the simplest case – a temperature behaviour pattern in which the changes are so slight that the effects on the above-mentioned parameters can be virtually ignored. 2 K was recommended as the maximum hydration-induced temperature rise [15]. Because of the heat of hydration that is liberated this type of quasi-isothermal behaviour does in fact only occur in practice in exceptional cases, such as with delicate precast members. However, quasi-isothermal tests are indispensable as a reference point for comparative non-isothermal investigations. They also make it very much easier to carry out the tests. This is particularly true for AS, which is difficult to determine and is inadequately regulated. There are a large number of different test methods; comparative investigations have repeatedly led to an unacceptable spread of results [16-18].

2.2 Experimental modelling

A constant temperature behaviour pattern for the above-mentioned purposes can only be achieved directly by experiment if the test pieces have maximum cross-sectional dimensions of about 3 cm to 5 cm. With significantly larger cross-sections external cooling can in fact contribute to reducing the variations with time, but cross-sectional gradients of significantly more than 2 K must then be expected. The temperatures of smaller cross-sections can also be controlled more efficiently for reproducing non-isothermal behaviour patterns.

The temperature stress testing machines with cross-sectional dimensions of 10 cm or more that have been designed for investigating the restraint stresses in mass concrete therefore tend to be unsuitable for systematic investigation of the autogenous shrinkage cracking propensity (cf. e.g. [19, 20]). However, there are now test machines of comparable design with significantly smaller cross-sections [21]. In principle, it is necessary to take possible stress concentrations into account with prisms that are restrained at the ends.

In the ring test the stress distribution in the concrete ring is virtually homogeneous. Its structure is also simple and scalable, i.e. the cross-sectional dimensions of the two rings can be selected to suit the largest particle size and the degree of restraint to be reproduced. Small ring cross-sections not only permit comparative investigations under quasi-isothermal and non-isothermal conditions but they also simplify the handling and reduce the cost of testing.

3 Evaluation of ring tests 3.1 General

The simplest variant of the ring test consists of a concrete ring, the shrinkage deformation of which is restrained by an inner steel ring of the same depth. In the design that is now normally used the inner side of the steel ring is fitted with strain gauges so that continuous observation is not necessary for exact determination of the time that cracking occurs – characterized by a discontinuity in the strain curve. The tensile stress, creep behaviour and degree of

Mithilfe der Ringdehnung, des freien Schwindens und des E-Moduls können die Zugspannung, das Kriechverhalten und der Behinderungsgrad berechnet werden (vgl. Abschnitt 3.2).

Weitgehend unberücksichtigt blieb bisher, dass Stahl- und Betonring unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) haben. In der Regel wird Edelstahl verwendet, dessen WAK etwa 16 µm/m/K beträgt, während der WAK von Beton üblicherweise zwischen 10 µm/m/K und 16 µm/m/K liegt. Bei Temperaturänderungen verformen sich die Ringe daher unterschiedlich stark, was sich unter bestimmten Bedingungen in nicht vernachlässigbarem Umfang auf die Zwangsverformung auswirkt (vgl. Abschnitt 3.3). Einmal quantifiziert lässt sich dieser Einfluss dazu nutzen, auf systematische Weise das Kriechen zu untersuchen (vgl. Abschnitt 3.4).

Bild 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Ring-Tests sowie die für die weitere Spannungsanalyse wesentlichen Größen. Während es sich beim Stahl im relevanten Temperaturbereich um Konstanten handelt, sind die Betonparameter Funktionen der Temperatur und der Zeit. Die maßgebliche Ausgangsgröße des Ring-Tests ist die Zwangsverformung des Stahlrings. Tafel 1 liefert einen Überblick über die Möglichkeiten der Spannungsanalyse, die der Ring-Test je nach Kenntnis weiterer Größen bietet.

Die Abkürzungen in Bild 1 und Tafel 1 bedeuten:

 $\begin{array}{lll} R_{B,i}: & & \text{innerer Radius des Betonrings} \\ R_{B,a}: & & \text{äußerer Radius des Betonrings} \\ R_{St,i}: & & \text{innerer Radius des Stahlrings} \\ R_{St,a}: & & \text{äußerer Radius des Stahlrings} \\ \epsilon_{AS}: & & \text{autogene Schwindverformung} \\ t: & & Zeit \end{array}$

T: Temperatur (hier: $T_{Stahl} \approx T_{Beton}$) E_B : Elastizitätsmodul des Betons f_{ct} : Zugfestigkeit des Betons

α_{T,B}: Wärmeausdehnungskoeffizient des Betons

 $\begin{array}{ll} \mu_B\colon & \text{Querdehnungszahl des Betons} \\ E_{St}\colon & \text{Elastizitätsmodul des Stahls} \\ \mu_{St}\colon & \text{Querdehnungszahl des Stahls} \end{array}$

α_{T,Sr}: Wärmeausdehnungskoeffizient des Stahls

ε_{St}: Zwangsverformung des Stahlrings

φ: Kriechfaktor ψ: Behinderungsgrad

Δα_T: Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten

 $(\alpha_{TS} - \alpha_{TR})$

 σ_{max} : maximale (tangentiale) Zwangsspannung

σ_{max}/f_{ct}: Rissneigung

σ_{ΔT=0}: temperatur-korrigierte maximale Zwangsspannung

3.2 Berechnung von Zugspannung, Behinderungsgrad und Kriechfaktor

Die Zwangsverformung des Stahlrings wird an dessen Innenseite mit mindestens zwei DMS gemessen. Aus den Widerstandsänderungen wird die Dehnung errechnet und der Mittelwert aller Messstellen gebildet. Besonders zu beachten ist, dass der unmittelbare Einfluss von Temperaturänderungen auf das gemessene Signal durch geeignete Maßnahmen unterdrückt wird, sodass nur die durch den mechanischen Zwang bedingte Verformung des Stahls gemessen wird.

Tafel 1: Möglichkeiten der Spannungsanalyse mit dem Ring-Test Table 1: Stress analysis options with the ring test

Erforderliche Messgröße	Zielgröße	
veränderlich/variable	konstant/constant	Calculated quantity
ϵ_{St}	R _{B,i} , R _{B,a} , R _{St,i} , R _{St,a} ,	σ_{max}
+ f _{ct}	E _{St} , μ _{St} , μ _B	$\sigma_{\text{max}}/f_{\text{ct}}$
ε_{St} , ε_{AS} , E_B	-Str PStr PB	χ, (ω)
+ Τ, α _{τ,Β}	+ $\alpha_{T,St}$	σ _{ΔΤ=0} , ω

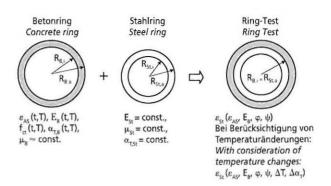


Bild 1: Prinzipieller Aufbau des Ring-Tests und maßgebliche Parameter Figure 1: Basic setup of the ring test and decisive parameters

restraint can be calculated with the aid of the ring strain, the free shrinkage and the elastic modulus (cf. Section 3.2).

The fact that steel and concrete rings have different coefficients of thermal expansion (CTE) has been largely ignored so far. As a rule special steel is used; this has a CTE of about 16 µm/m/K while the CTE of concrete normally lies between 10 µm/m/K and 16 µm/m/K. During temperature changes the rings therefore deform by differing amounts, which under certain conditions affect the restraint deformation to an extent that cannot be neglected (cf. Section 3.3). Once it has been quantified this influence can be used for systematic investigation of the creep (cf. Section 3.4).

Fig. 1 shows the basic structure of the ring test and the variables that are essential for further stress analysis. In the relevant temperature range the steel parameters are constant, but the concrete parameters are functions of temperature and time. The decisive output parameter for the ring test is the restraint deformation of the steel ring. Table 1 gives an overview of the stress analysis options that are offered by the ring test depending on the knowledge of other variables.

The abbreviations in Fig. 1 and Table 1 have the following mean-

ings:

 $\begin{array}{ll} R_{B,i} \colon & \text{inner radius of the concrete ring} \\ R_{B,a} \colon & \text{outer radius of the concrete ring} \\ R_{St,i} \colon & \text{inner radius of the steel ring} \\ R_{St,a} \colon & \text{outer radius of the steel ring} \\ \epsilon_{AS} \colon & \text{autogenous shrinkage deformation} \\ t \colon & \text{time} \\ T \colon & \text{temperature (here $T_{steel} \approx T_{concrete}$)} \end{array}$

T: temperature (here $T_{steel} \approx T_{concrete}$) E_B : elasticity modulus of the concrete t_{et} : tensile strength of the concrete

α_{T,B}: coefficient of thermal expansion of the concrete

μ_B: Poisson's ratio of the concrete
 E_{St}: elasticity modulus of the steel
 μ_{St}: Poisson's ratio of the steel

 $\alpha_{T,St}$: thermal expansion coefficient of the steel ϵ_{St} : restrained deformation of the steel

φ: creep factor ψ: degree of restraint

 $\Delta\alpha_{T}$: difference between the coefficients of thermal expansion

 $(\alpha_{T,S} - \alpha_{T,B})$

σ_{max}: maximum (tangential) restraint stress

σ_{max}/f_{ct}: cracking propensity

 $\sigma_{\Delta T=0}$: temperature-corrected maximum restraint stress

3.2 Calculation of the tensile stress, degree of restraint and creep factor

The restrained deformation of the steel ring is measured on its inner side with at least two strain gauges. The strain is calculated from the changes in resistance and the average is taken from all the measuring points. It should be noted that the direct influence of temperature changes on the measured signal is suppressed by suit-

Aus der Zwangsverformung lässt sich die im Stahlring herrschende Druckspannung in Abhängigkeit vom Radius berechnen. Sie entspricht dort, wo Stahl und Beton sich berühren, der Zugspannung im Beton. Die anzuwendenden Formeln sind aus der mathematischen Beschreibung von Druckrohrleitungen bekannt. Beim Stahlring handelt es sich um einen rotationssymmetrischen Rohrabschnitt, der unter dem äußeren Druck des Betonrings steht. Es werden nur radiale und tangenziale Spannungen berücksichtigt; der Einfluss axialer Spannungen wird vernachlässigt. Das AS kann als homogen gelten. Bei homogenem Schwinden entstehen die maximalen tangenzialen Zugspannungen an der Innenseite des Betonrings:

$$\sigma_{\text{max}}(t) = -\varepsilon_{\text{St}}(t) \cdot E_{\text{St}} \frac{R_{\text{St},a}^2 + R_{\text{B},a}^2}{R_{\text{B},a}^2 - R_{\text{St},a}^2} \cdot \frac{R_{\text{St},a}^2 - R_{\text{St},a}^2}{2 \cdot R_{\text{St},a}^2}$$
(1)

Sind das freie Schwinden und der E-Modul des Betons als Funktionen der Zeit bekannt, lassen sich der Behinderungsgrad und ein Kriechfaktor berechnen. Es wird i.d.R. vereinfachend davon ausgegangen, dass Zug- und Druckmodul gleich sind. Um den Behinderungsgrad gemäß Gl. (2) zu berechnen, wird die radiale Verschiebung des Betonrings bei freier Verformung benötigt; sie ergibt sich aus Gl. (3) [3]. Die radiale Verschiebung des Stahlrings durch den Betonring errechnet sich aus Gl. (4) unter der Annahme elastischen Verhaltens. Bei vollständiger Behinderung ist $\psi=1$; mit zunehmendem E-Modul des Betons verringert sich der Behinderungsgrad. Er lässt sich im Übrigen auch ohne Kenntnis der Stahlringdehnung näherungsweise berechnen, sodass die Ringabmessungen dem abzubildenden Behinderungsgrad entsprechend gewählt werden können [22].

$$\psi(\mathsf{t}_i) = \frac{\Delta u_{\mathrm{AS}}(\mathsf{t}_i) - \Delta u_{\mathrm{St}}(\mathsf{t}_i)}{\Delta u_{\mathrm{AS}}(\mathsf{t}_i)} \operatorname{mit} \psi \le 1 \tag{2}$$

 $\Delta u_{AS}(t_i)$: radiale Verschiebung des Betonrings bei freier (autogener) Schwindverformung im Zeitintervall i

 $\Delta u_{\mathrm{Sr}}(t_{i})$: radiale Zwangsverschiebung des Stahlrings im Zeitintervall i

$$\Delta u_{AS}(t_i) = R_{B,i} \cdot \Delta \varepsilon_{AS}(t_i) \tag{3}$$

 $\Delta_{AS}(t_i)$: freie (autogene) Schwindverformung im Zeitintervall i

$$\Delta u_{St}(t_i) = \frac{\Delta \epsilon_{AS}(t_i) \cdot E_B(t_i)}{\frac{E_B(t_i)}{E_{c_s}} \cdot C_{1R} + C_{2R}} \frac{R_{St,a} \cdot C_{1R}}{E_{St}}$$
(4)

Die Faktoren C_{1R} und C_{2R} zur Berücksichtigung der Querdehnung ergeben sich aus den Gln. (5) und (6). Die Querdehnungszahl des Betons wird vereinfachend als konstant angenommen.

$$C_{1R} = \frac{\left(1 + \mu_{St}\right) \cdot R_{St,i}^{2} + \left(1 - \mu_{St}\right) \cdot R_{St,a}^{2}}{R_{c,i}^{2} - R_{c,i}^{2}}$$
(5)

$$C_{2R} = \frac{(1-\mu_B) \cdot R_{St,a}^2 + (1+\mu_B) \cdot R_{B,a}^2}{R_{B,a}^2 - R_{St,a}^2}$$
(6)

Das Kriechen des Betons kann mit dem Ring-Test nicht auf herkömmliche Weise beschrieben werden. Konventionelle Kriechversuche werden bei konstanter Spannung durchgeführt; die Spannung liegt meist im Gebrauchslastbereich und wird im Alter von einem Tag oder später aufgebracht. Im Ring-Test hängt der Verlauf der kriechinduzierenden Spannung vom Schwindverlauf ab. Extreme Spannungs-Zugfestigkeits-Verhältnisse von über 90 % sind möglich, und zwar bereits innerhalb der ersten 24 h. Sie

able measures so that only the deformation of the steel caused by the mechanical restraint is measured.

The compressive stress in the steel ring can be calculated from the restraint deformation as a function of the radius. Where the steel and concrete are in contact with one another it corresponds to the tensile stress in the concrete. The formulae to be applied are known from the mathematical description of high-pressure pipelines. The steel ring is a rotationally symmetrical section of pipe that is under external pressure from the concrete ring. Only radial and tangential stresses are considered; the influence of axial stresses is ignored. The AS can be considered as homogeneous. During homogeneous shrinkage the maximum tangential stresses at the inner side of the concrete ring are given by:

$$\sigma_{\text{max}}(t) = -\varepsilon_{\text{St}}(t) \cdot E_{\text{St}} \frac{R_{\text{St},a}^2 + R_{\text{B},a}^2}{R_{\text{R},a}^2 - R_{\text{St},a}^2} \cdot \frac{R_{\text{St},a}^2 - R_{\text{St},a}^2}{2 \cdot R_{\text{St},a}^2}$$
(1)

If the free shrinkage and the elastic modulus of the concrete are known as functions of time then it is possible to calculate the degree of restraint and a creep factor. As a rule it is assumed for simplicity that the modulus of tension and the modulus of compression are the same. The radial displacement of the concrete ring during free deformation is needed in order to calculate the degree of restraint using Equation (2); it is obtained from Equation (3) [3]. The radial displacement of the steel ring by the concrete ring is calculated from Equation (4) on the assumption of elastic behaviour. With complete restraint $\psi = 1$; the degree of restrain falls with increasing elastic modulus of the concrete. It can in fact be calculated approximately even without knowing the strain in the steel ring, which means that the ring dimensions can be selected to suit the degree of restraint to be reproduced [22]:

$$\psi(t_i) = \frac{\Delta u_{AS}(t_i) - \Delta u_{St}(t_i)}{\Delta u_{AS}(t_i)} \text{ with } \psi \le 1$$
 (2)

 $\Delta u_{AS}(t_i)$: radial displacement of the concrete ring during free (autogenous) shrinkage in the time interval i

Δu_{Sr}(t_i): radial restraint displacement of the steel ring in the time interval i

$$\Delta u_{AS}(t_i) = R_{B,i} \cdot \Delta \varepsilon_{AS}(t_i) \tag{3}$$

Δ_{AS}(t_i): free (autogenous) shrinkage deformation in the time interval i

$$\Delta u_{S_{t}}(t_{i}) = \frac{\Delta \varepsilon_{AS}(t_{i}) \cdot E_{B}(t_{i})}{\frac{E_{B}(t_{i})}{E_{S}} \cdot C_{1R} + C_{2R}}$$
(4)

The factors C_{1R} and C_{2R} for taking care of the lateral strain are obtained from Equations (5) and (6). As a simplification, the coefficient of lateral strain (Poisson's ratio) of the concrete is assumed to be constant.

$$C_{1R} = \frac{\left(1 + \mu_{St}\right) \cdot R_{St,i}^2 + \left(1 - \mu_{St}\right) \cdot R_{St,a}^2}{R_{St,a}^2 - R_{St,i}^2}$$
 (5)

$$C_{2R} = \frac{(1-\mu_B) \cdot R_{St,a}^2 + (1+\mu_B) \cdot R_{B,a}^2}{R_{B,a}^2 - R_{St,a}^2}$$
(6)

The concrete creep cannot be described in the traditional way with the ring test. Conventional creep tests are carried out at constant stress; the stress usually lies in the working load range and is applied at an age of one day or later. In the ring test the behaviour of the stress resulting from the creep depends on the shrinkage führen zu einem stark nicht-linearen Kriechen. Um das Kriechen im Ring-Test zu beschreiben, wurde Gl. (7) vorgeschlagen [3]. Dabei wird die Spannung, die sich bei rein elastischem Verhalten aus dem freien Schwinden ergäbe, mit der tatsächlichen Spannung ins Verhältnis gesetzt.

$$\varphi(t_i) = 1 - \frac{\Delta \sigma_{\text{max}}(t_i)}{\Delta \sigma_{\text{clast}}(t_i)}$$
(7)

Das tatsächlich auftretende Spannungsinkrement $\Delta\sigma_{max}$ im Zeitintervall i lässt sich mit Gl. (1) berechnen. Die zugehörige Veränderung der elastischen Spannung ergibt sich aus Gl. (8) [3].

$$\Delta \sigma_{\text{elast}}(t_i) = \frac{\Delta \varepsilon_{\text{AS}}(t_i) \cdot E_{\text{B}}(t_i)}{E_{\text{g}}(t_i)} \cdot \frac{R_{\text{St,a}}^2 + R_{\text{B,a}}^2}{R_{\text{B,a}}^2 - R_{\text{St,a}}^2}$$
(8)

3.3 Einfluss und Berücksichtigung von Temperaturänderungen

Unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Beton und Stahl verursachen bei veränderlichen Temperaturen eine zusätzliche Spannungskomponente im Ring-Test. Ist beispielsweise der WAK des Stahls höher als der des Betons, führt eine gleichmäßige Erwärmung beider Ringe zu einer Spannungszunahme und damit zu einer zusätzlichen Zwangsverformung des Stahlrings. Bei einer Abkühlung oder einem höheren WAK des Betons ist die Wirkung umgekehrt. Weil der WAK von Beton veränderlich ist, lässt sich der beschriebene Einfluss des Temperaturverlaufs über die Wahl des Materials für den behindernden Ring zwar minimieren, aber nicht ausschließen.

Auf Grundlage der oben beschriebenen Gleichungen wurde in [7] eine Formel zur Berechnung der temperaturbedingten Spannungskomponente im Ring abgeleitet. Danach ist mithilfe der Verläufe von Temperatur, WAK, E-Modul, Behinderungsgrad und Kriechfaktor die temperaturbedingte Zwangsverformung inkrementell zu berechnen (Gl. (9)). Für Temperaturänderungen, die zu einer Entlastung im Ringsystem führen, sind Behinderungsgrad und Kriechfaktor null ($\phi = \psi = 0$). (Vgl. [7]; dort wurde nur der Kriechfaktor zu Null gesetzt, wodurch der Temperatureffekt bei Entlastung überschätzt wurde.)

$$\varepsilon_{S_{t,\Delta T,\Delta\alpha_T}}(t) = \sum_{i} \frac{\Delta T(t_i) \cdot \Delta\alpha_T(t_i) \cdot (1 - \omega(t_i)) \cdot E_B(t_i)}{\left(1 - \psi(t_i)\right) \cdot \frac{E_B(t_i)}{E_{S_t}} \cdot C_{1R} + C_{2R}} \cdot \frac{C_{1R}}{E_{S_t}}$$
(9)

Berücksichtigt man nun bei der Berechnung der maximalen Zugspannung im Beton die temperaturbedingte Zwangsverformung $\varepsilon_{\text{St.ATA}\alpha\tau}$, so ergibt sich die temperatur-korrigierte Spannung, deren Verlauf sich näherungsweise bei konstanter Temperatur eingestellt hätte (Gl. (10)).

$$\sigma_{\Delta T=0}(t) = - \left[\epsilon_{St}(t) + \epsilon_{St, \Delta T, \Delta \alpha_T}(t) \right] \cdot E_{St} \cdot \frac{R_{St,a}^2 + R_{B,a}^2}{R_{B,a}^2 - R_{St,a}^2} \cdot \frac{R_{St,a}^2 - R_{St,a}^2}{2 \cdot R_{St,a}^2} (10)$$

Je größer die Temperaturänderungen und der Unterschied zwischen den WAK der beiden Ringe sind, umso größer ist die temperaturbedingte Zwangsverformung. Der temperatur-korrigierte Verlauf ist im Übrigen nur dann aussagekräftig, wenn es im Ring-Test nicht zu Rissen infolge temperaturbedingter Spannungsanteile kommt. Sie lassen sich rechnerisch nicht kompensieren.

3.4 Gezielte Temperierung zur Untersuchung des Kriechens

Gleichung (7) beschreibt das Kriechen, indem die tatsächliche und die bei rein elastischem Verhalten des Betons zu erwartende Zwangsspannung ins Verhältnis gesetzt werden. Ein gravierender behaviour. Extreme stress/tensile strength ratios of over 90 % are possible, even within the first 24 h. They lead to severely non-linear creep. Equation (7) has been proposed for describing the creep in the ring test [3]. The stress that would be obtained from the free shrinkage with purely elastic behaviour is divided by the actual stress.

$$\varphi(t_i) = 1 - \frac{\Delta \sigma_{\text{max}}(t_i)}{\Delta \sigma_{\text{obs}}(t_i)}$$
(7)

The actual stress increment $\Delta\sigma_{max}$ that occurs in the time interval i can be calculated with Equation (1). The associated change in elastic stress is obtained from Equation (8) [3].

$$\Delta\sigma_{\text{elast}}(t_{i}) = \frac{\Delta\varepsilon_{\text{AS}}(t_{i}) \cdot E_{\text{B}}(t_{i})}{E_{\text{B}}(t_{i})} \cdot \frac{R_{\text{St,a}}^{2} + R_{\text{B,a}}^{2}}{R_{\text{B,a}}^{2} - R_{\text{St,a}}^{2}}$$
(8)

3.3 Influence of and provision for temperature changes

The different coefficients of thermal expansion (CTE) of concrete and steel cause an additional stress component in the ring test with changing temperatures. If, for example, the CTE of steel is higher than that of concrete then uniform heating of the two rings leads to an increase in stress and therefore to additional restraint deformation of the steel ring. The effect is reversed during cooling or if the concrete has the higher CTE. Because the CTE of concrete is variable this influence of the temperature behaviour can in fact be minimized by the selection of the material for the restraining ring but it cannot be eliminated.

The equations described above were used in [7] as the basis for deriving a formula for calculating the stress component in the ring caused by temperature. The restraint deformation caused by the temperature can be calculated incrementally with the aid of the behaviour patterns of the temperature, CTE, elastic modulus, degree of restraint and creep factor (Equation (9)). The degree of restraint and the creep factor are zero for temperature changes that relieve the pressure in the ring ($\phi = \psi = 0$). (Cf. [7] where only the creep factor was set to zero, resulting in overestimation of the temperature effect during pressure relief.)

$$\epsilon_{\text{St},\Delta T,\Delta\alpha_{\text{T}}}(t) = \sum_{i} \frac{\Delta T(t_{i}) \cdot \Delta\alpha_{\text{T}}(t_{i}) \cdot (1 - \omega(t_{i})) \cdot E_{\text{B}}(t_{i})}{\left(1 - \psi(t_{i})\right) \cdot \frac{E_{\text{B}}(t_{i})}{E_{\text{S}_{i}}} \cdot C_{1R} + C_{2R}} \cdot \frac{C_{1R}}{E_{\text{S}_{t}}}$$
(9)

If the temperature-induced restraint deformation $\varepsilon_{St, \Lambda T, \Lambda \epsilon \epsilon T}$ is now taken into account in the calculation of the maximum tensile stress in the concrete then the temperature-corrected stress is obtained, with a curve that approximates to what would have occurred at constant temperature (Equation (10)).

$$\sigma_{\Delta T=0}(t) = -\left[\epsilon_{St}(t) + \epsilon_{St, \Delta T, \Delta \alpha_{T}}(t)\right] \cdot E_{St} \cdot \frac{R_{St,a}^{2} + R_{B,a}^{2}}{R_{B,a}^{2} - R_{St,a}^{2}} \cdot \frac{R_{St,a}^{2} - R_{St,a}^{2}}{2 \cdot R_{St,a}^{2}} (10)$$

The greater the temperature changes and the difference between the CTEs of the two rings the greater is the temperature-induced restraint deformation. The temperature-corrected curve is in fact only informative if no cracks are formed in the ring test as a result of partial stresses induced by temperature. It is not possible to compensate for them by calculation.

3.4 Carefully controlled heating to investigate the creep

Equation (7) describes the creep by dividing the actual restraint stress in the concrete by the restraint stress that would be expected with purely elastic behaviour. One serious disadvantage is that the behaviour pattern of the stresses in relation to the shrinkage cannot

Nachteil dabei ist, dass der vom Schwinden abhängige Verlauf der Spannungen nicht von außen beeinflusst werden kann, das Kriechergebnis also immer nur aus dem jeweiligen Spannungsverlauf resultiert. Eine systematische Untersuchung des Kriechens ist dagegen möglich, wenn die Spannung im Ring durch gezielte Temperierung erhöht wird. Die damit verbundene Zunahme der theoretischen elastischen Spannung lässt sich mit Gl. (11) berechnen (vgl. [7]) und anschließend mit Gl. (7) wiederum ins Verhältnis zum Anstieg der tatsächlichen Ringspannung setzen.

$$\Delta\sigma_{elast}(t_{i}) = \frac{\frac{\Delta T(t_{i}) \cdot \Delta\alpha_{T}(t_{i})}{1 - \psi(t_{i})} \cdot E_{B}(t_{i})}{\frac{E_{B}(t_{i})}{E_{S_{t}}} \cdot C_{1R} + C_{2R}} \cdot \frac{R_{S_{t,a}}^{2} + R_{B,a}^{2}}{R_{B,a}^{2} - R_{S_{t,a}}^{2}}$$
(11)

So kann das Kriechen zu beliebigen Zeitpunkten unabhängig vom schwindinduzierten Spannungsverlauf ermittelt werden. Je kürzer die dabei betrachteten Zeitintervalle sind, umso genauer kann das Kriechverhalten beschrieben werden. Über unterschiedliche Erwärmungsraten und prinzipiell auch über den WAK des inneren Rings lässt sich die Spannung variieren. Bei entsprechend kurzer Dauer der ausgewerteten Kriechphase können die Auswirkungen der Temperaturänderung auf die Hydratation vernachlässigt werden. Alternativ können das zum Temperaturverlauf gehörige freie AS gemessen und die mechanischen Kennwerte mithilfe einer Reifefunktion angepasst werden.

4 Versuchsdurchführung 4.1 Geprüfte Größen und Betonzusammensetzungen

Neben dem freien und behinderten autogenen Schwinden (AS) wurden die Druckfestigkeit, der dynamische und der statische E-Modul (Druck), der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) und die Spaltzugfestigkeit geprüft. Es werden die Ergebnisse von vier Betonen vorgestellt, deren Zusammensetzung in Ta-fel 2 angegeben ist. In allen Betonen kam ein Portlandzement CEM I 52,5 R-HS/NA zum Einsatz. Beton 1A HSM entsprach weitestgehend einer bereits optimierten Betonzusammensetzung mit Hüttensandmehl aus einem anderen Teilprojekt des laufenden DFG-Schwerpunktprogramms "Ultrahochfester Beton". Die chemisch-mineralogischen Eigenschaften des Zements und des Hüttensandmehls sind in Tafel 3 aufgeführt. Der Beton 1A SAP enthielt so genannte super-absorbierende Polymere zur inneren Nachbehandlung. Der Beton 1A SRA enthielt ein schwindreduzierendes Zusatzmittel. Alle Betone außer 1A HSM hatten einen äquivalenten Wasserzementwert von 0,20. Das Größtkorn war jeweils 0,5 mm. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Lagerung und Prüfung der Probekörper unter quasi-isothermen Bedingungen (ca. 20,0 °C bis 22,0 °C).

4.2 Freies autogenes Schwinden (Schwindkegelmethode)

Die Schwindkegelmethode zur Bestimmung des autogenen Schwindens wurde erstmals in [23] beschrieben. Der verwendete Edelstahlbehälter bildet innen einen Kegel, in den der Beton oder Mörtel unmittelbar nach dem Mischen gefüllt wird (Bild 2). Eine entsprechend geformte Einlage aus dünnem, glattem Kunststoff reduziert die Reibung und ermöglicht den einfachen Ausbau des Probekörpers nach dem Versuch. Auf den Beton wird eine annähernd diffusionsdichte Folie gelegt und ringsherum am Behälter befestigt, sodass ein Austrocknen des Betons wirksam verhindert wird. (Der durchschnittliche Masseverlust im Prüfzeitraum von 24 h betrug bezogen auf das im Kegel enthaltene Wasser ca. 0,15 %.) Die Temperierung des Betons erfolgt mithilfe von Wasser, das den Kegel umströmt. Die Höhe des Betonkegels wird kontinuierlich von einem Laser gemessen, der auf einen Reflektor gerichtet ist. Wesentliche Vorteile der Schwindkegelmethode sind die Einfachheit und die Möglichkeit zur effizienten Beeinflussung der Betontemperatur.

Eine Verbesserung im Vergleich zu dem in [23] beschriebenen Reflektor aus Kunststoff ist die Messung auf einem vorab hergebe influenced externally, which means that the creep obtained is always just a result of the particular stress behaviour. On the other hand, systematic investigation of the creep is possible if the stress in the ring is increased by carefully controlled heating. The associated increase in the theoretical elastic stress can be calculated with Equation (11) (cf. [7]) and then compared with rise in the actual ring stress using Equation (7).

$$\Delta\sigma_{elast}(t_{i}) = \frac{\frac{\Delta T(t_{i}) \cdot \Delta\alpha_{T}(t_{i})}{1 - \psi(t_{i})} \cdot E_{B}(t_{i})}{\frac{E_{B}(t_{i})}{E_{St}} \cdot C_{1R} + C_{2R}} \cdot \frac{R_{St,a}^{2} + R_{B,a}^{2}}{R_{B,a}^{2} - R_{St,a}^{2}}$$
(11)

In this way it is possible to determine the creep at any point in time regardless of the shrinkage-induced stress behaviour. The shorter the time intervals that are examined the more accurately can the creep behaviour be described. The stress can be varied by different rates of heating and, in principle, also by the CTE of the inner ring. With an appropriately short duration of the creep phase being evaluated it is possible to ignore the effects of temperature change on the hydration. Alternatively, the free AS associated with the temperature behaviour can be measured and the mechanical parameters can be adjusted with the aid of a strength development function.

4 Test procedure

4.1 Tested variables and concrete compositions

Not only the free and restrained autogenous shrinkage (AS) but also the compressive strength, the dynamic and static elastic modulus (compression), the coefficient of thermal expansion (CTE) and the splitting tensile strength were tested. The results are presented for four concretes with the compositions shown in Table 2. A CEM I 52,5 R-HS/NA Portland cement was used in all the concretes. Concrete 1A HSM corresponded very largely to the concrete composition containing ground granulated blastfurnace slag from another project in the current DFG "Ultra high strength concrete" focus programme that had already been optimized. The chemical and mineralogical properties of the cement and the

Tafel 2: Untersuchte Betonzusammensetzungen (Angaben in kg/m³)
Table 2: Compositions of the concretes being investigated (data in kg/m³)

	1 A	1A SAP	1 A SRA	1A HSM
Zement (z)/Cement (c)1)	800	800	800	200
Zugabewasser (w) Mixing water (w)	168	168	168	176
Silicastaub/Silica fume ²⁾	130	130	130	130
Fließmittel/Plasticizer³)	24	24	24	13
Quarzsand/Quartz sand ⁴⁾	1019	1019	1000	1019
Quarzmehl/Quartz powder5)	220	220	220	220
SAP6)	=	2,4	-	= 0
SRA ⁷⁾	-	-	7,56	-0
Hüttensandmehl Ground granulated blastfurnace slag	_	-	-	600

1) CEM 1 52.5 R-HS/NA

²⁾ Anteil an amorphem SiO₂ ca. 98 % (1A, 1A SAP, 1A SRA: 16,2 M.-% v.z) Proportion of amorphous SiO₂ approx. 98 % (1A, 1A SAP, 1A SRA: 16.2 mass % w.r.t. c)

3) auf Basis von Polycarboxylatether (1A, 1A SAP, 1A SRA: 3,0 M.-% v.z) Based on polycarboxylate ether (1A, 1A SAP, 1A SRA: 3.0 mass % w.r.t. c) 4) Korngröße 0,125 mm bis 0,5 mm/Particle size 0.125 mm to 0.5 mm

5) Korngröße 0 bis 0,125 mm/Particle size 0 to 0.125 mm

6) Super-absorbierende Polymere (0,3 M.-% v.z) Super-absorbent polymers (0.3 mass % w.r.t. c)

7) Schwindreduzierendes Zusatzmittel (4,5 M.-% v.w) Shrinkage-reducing admixture (4.5 mass % w.r.t. w)

Tafel 3: Chemisch-mineralogische Eigenschaften des Zements und des Hüttensandmehls¹⁾

Table 3: Chemical and mineralogical properties of the cement and the ground granulated blastfurnace slag¹⁾

	Zement Cement	Hüttensandmehl Ground granulated blastfurnace slag
Glühverlust/Loss on ignition	0,85	0,1
Siliziumoxid/Silicon oxide	21,96	36,39
Aluminiumoxid/Aluminium oxide	3,2	10,95
Titandioxid/ <i>Titanium dioxide</i>	0,2	0,84
Phosphor(V)-oxid/ Phosphorus(V) oxide	0,23	0,01
Eisen(III)-oxid/Iron(III) oxide	5,53	0,28
Mangan(III)-oxid Manganese(III) oxide	0,07	0,18
Magnesiumoxid/Magnesium oxide	0,65	11,72
Calciumoxid/Calcium oxide	64,97	37,64
Sulfat als SO ₃ /Sulfate as SO ₃	2,25	0,03
Kaliumoxid/Potassium oxide	0,36	0,78
Natriumoxid/Sodium oxide	0,21	0,32
Natriumäquivalent/Sodium equivalent	0,44	0,84
C ₃ S	62,87	-
C ₂ S	15,78	-
C ₃ A	0	-
C ₄ AF	15,3	_

¹⁾ Angaben in Massenprozent, Ergebnisse der Röntgenfloureszenzanalyse (außer Glühverlust), Phasenberechnung nach Bogue (glühverlustfrei) Data in mass percent, results of the X-ray fluorescence analysis (apart from loss on ignition), phases calculated by Bogue (I.o.i.-free)

stellten, ca. 2 mm bis 3 mm dünnen Betonplättchen, das nach dem Einfüllen der Probe leicht in den Beton gedrückt wird und dessen glatte Oberfläche den Laserstrahl reflektiert. Das Plättchen und die Folie werden zuvor so miteinander verklebt, dass die Folie im Mittelpunkt mit einem kleinen Loch versehen werden kann, ohne die Konservierung des Betons zu beeinträchtigen. Durch das Loch trifft der Laser direkt auf das Plättchen. Durch den Verbund zwischen Reflektor und Probe wird ein Anheben des Reflektors infolge Blasenbildung verhindert. Außerdem ist ein Kunststoffreflektor für Messungen bei wechselnden Temperaturen eher ungeeignet, weil der WAK um ein Vielfaches höher als der von Beton ist. Ein möglicher Einfluss auf das Messergebnis lässt sich nur schwer quantifizieren.

Die gezeigten Ergebnisse beruhen auf der Prüfung von drei aufeinander folgenden Mischungen je Beton. Als Nullzeitpunkt (time-zero) wurde der Zeitpunkt verwendet, ab dem sich im Ring-Test erstmals eine deutliche Zunahme der Zwangsspannung zeigte.

4.3 Behindertes autogenes Schwinden (Ring-Test)

Der Aufbau des Ring-Tests (Bild 3) bestand aus einem Ring aus Stahl sowie einer Grundplatte und einer Schalung aus Kunststoff. Der Stahlring hatte einen Durchmesser von 158,6 mm (innen) bzw. 190,0 mm (außen) und eine Höhe von 25,0 mm. Vor dem Befüllen und Rütteln wurde der Stahlring auf der Grundplatte durch Schrauben fixiert. An seiner Unter- und Außenseite wurde der Ring eingefettet, um die Reibung zu minimieren. Der herzustellende Betonring hatte eine nominelle Breite von 24 mm und eine Höhe von 25 mm. Unmittelbar nach dem Verdichten wurde er mit einer ringsum befestigten Folie vor Austrocknung geschützt. (Der Masseverlust im Prüfzeitraum von 24 h bezogen auf das im Ring enthaltene Wasser betrug auch hier im Mittel ca. 0,15 %.) Die Temperatur des Stahlrings wurde an der Innenseite mit einem aufgeklebten Temperaturfühler (PT100) gemessen. Die Temperaturen von Stahl und Beton erwiesen sich in Vorversuchen als nahezu gleich.

ground granulated blastfurnace slag are given in Table 3. Concrete 1A SAP contained super-absorbent polymers for internal curing. Concrete 1A SRA contained a shrinkage-reducing admixture. All the concretes except 1A HSM had an equivalent water/cement ratio of 0.20. In each case the largest particle size was 0.5 mm. Unless stated otherwise the test pieces were stored and tested under quasi-isothermal conditions (approximately 20.0 °C to 22.0 °C).

4.2 Free autogenous shrinkage (shrinkage cone method)

The shrinkage cone method for determining autogenous shrinkage was first described in [23]. The special steel container forms an internal cone in which the concrete or mortar is placed immediately after the mixing (Fig. 2). A correspondingly shaped insert made of thin smooth plastic reduces the friction and makes it simple to remove the test piece after the test. A virtually diffusion-proof film is laid on the concrete and attached around the container so that the concrete is effectively prevented from drying out. (The average mass loss during the test period of 24 h was about 0.15 % relative to the water contained in the cone.) The concrete was heated by water that flowed around the cone. The height of the concrete cone is measured continuously with a laser aimed at a reflector. The main advantages of the shrinkage cone method are the simplicity and the ability to control the concrete temperature efficiently.

An improvement over the plastic reflector described in [23] is the measurement at a small, thin, concrete plate about 2 mm to 3 mm thick that had been produced in advance and was pressed gently into the concrete after the sample had been placed in the cone. The smooth surface of the plate reflects the laser beam. The small plate and the plastic film are attached to each other beforehand so that the film can have a small hole in the centre without adversely affecting the sealing of the concrete. The laser impinges directly on the plate through the hole. The bond between the reflector and the sample prevents any lifting of the reflector by the formation of bubbles. A plastic reflector also tends to be unsuitable for measurements during changing temperatures because the CTE is many times higher than that of the concrete. It is difficult to quantify the possible effect on the test results.

The results shown are based on testing three mixes one after the other for each concrete. The time zero was taken as the time when a significant increase in restraint stress first became apparent in the ring test.

4.3 Restrained autogenous shrinkage (ring test)

The structure of the ring test (Fig. 3) consisted of a steel ring and a base plate and mould made of plastic. The steel ring had diameters of 158.6 mm (internal) and 190.0 (external) and a depth of 25.0 mm. The steel ring was attached to the base plate with screws

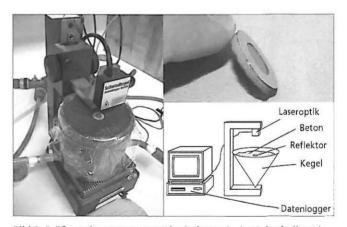


Bild 2: Prüfung des autogenen Schwindens mit der Schwindkegelmethode: laufende Messung (links), Reflektor aus Beton (oben rechts) und Messprinzip (unten rechts, Quelle: Schleibinger Geräte) Figure 2: Testing the autogenous shrinkage by the shrinkage conmethod: continuous measurement (left), reflector made of concrete (top right) and measurement principle (bottom right; source: Schleibinger Geräte)





Bild 3: Ring-Test (Links: Stahlring auf Grundplatte zentriert und fixiert, doppelseitiges Klebeband zur Befestigung der Abdeckfolie. Rechts: Ring im konservierten Zustand, Fixierung gelöst) Figure 3: Ring test (Left: Steel ring centred and fixed on base plate, double-sided adhesive tape for attaching the covering film. Right: Concrete ring sealed, fixings detached.)

Auf die Innenseite des Stahlrings waren auf Höhe der Mittellinie in gleichen Abständen drei DMS mit einem nominellen Widerstand von 120 Ω geklebt. Ihr Temperaturgang wurde kompensiert, sodass nur die mechanisch bedingten Verformungen in das Ergebnis eingingen. Es wurden drei Mischungen je Beton und zwei Ringe je Mischung hergestellt. Temperatur und Widerstand wurden in Intervallen von einer Minute mit Datenloggern aufgezeichnet. Die Temperaturen lagen bei den Versuchen ohne gezielte Erwärmung zwischen 20,5 °C und 23,5 °C; in keinem Fall war der hydratationsbedingte Temperaturanstieg größer als 2 K. Für Versuche mit gezielter Erwärmung wurde ein kleiner, annähernd luftdichter, beheiz- und ventilierbarer Schrank verwendet (Bild 4).

4.4 Ermittlung weiterer Prüfgrößen

Die Druckfestigkeit wurde an Würfeln (40 x 40 x 40 mm³) geprüft und mit einem zuvor empirisch ermittelten Faktor (0,94) auf Zylinder (150 mm/300 mm) umgerechnet.

Der relative dynamische E-Modul wurde nach ASTM C215 an je zwei Prismen (285 x 25 x 25 mm³) mit der Resonanzfrequenzmethode ermittelt. Zum Vergleich wurde für den Beton 1A der statische Druck-E-Modul im Alter von 20 h, 24 h und 48 h geprüft. Die Höhe der jeweils drei zylindrischen Probekörper betrug hier 60 mm, der Durchmesser 37 mm.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) wurde an Prismen mit Abmessungen von 10 x 40 x 160 mm³ für mehrere Zeitpunkte innerhalb der ersten 24 h ermittelt. Die Kerntemperatur der Probekörper wurde dabei kontinuierlich gemessen. Vor der nochmaligen Messung der Länge wurden die Probekörper in einem Wasserbad innerhalb von ein bis zwei Minuten um ca. 45 K erhitzt. Jeder Probekörper wurde nur einmal verwendet. Pro Prüfalter wurden drei Probekörper geprüft.

Die Spaltzugfestigkeit wurde nach DIN EN 12390-6 an je drei zylindrischen Probekörpern mit einer Höhe von 50 mm und einem Durchmesser von 37 mm für mehrere Zeitpunkte innerhalb der ersten 24 h geprüft. Die Laststeigerungsrate betrug 0,15 kN/s. Bei den Betonen 1A und 1A HSM wurde vergleichend mit einer Laststeigerungsrate von 0,01 kN/s geprüft, um die deutlich langsamere Spannungszunahme im Ring-Test zu simulieren.

5 Versuchsergebnisse 5.1 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit der Betone im Alter von 2, 7, 28 und 56 Tagen ist in Bild 5 dargestellt. Bei Beton 1A HSM ist die Festigkeit im Alter von 62 Tagen angegeben. Die Festigkeit des Betons 1A HSM entwickelte sich erheblich langsamer als die der anderen drei Betone und war besonders in jungem Alter deutlich geringer. Geringfügig verzögernd wirkte das schwindreduzierende Zusatzmittel. Im Unterschied zum Beton 1A HSM war hier die Festigkeit in höherem Alter jedoch nicht geringer als beim Referenzbeton 1A. Die Zugabe super-absorbierender Polymere (1A SAP) führte zu einer geringfügig verminderten Festigkeit im Alter von 56 Tagen.

before the filling and vibrating. The lower and outer surfaces of the ring were greased to minimize the friction. The concrete ring to be produced had a nominal width of 24 mm and a depth of 25 mm. It was protected from drying out by a film fastened all round it immediately after the compaction. (Here again the mass loss during the test period of 24 h was about 0.15 % relative to the water contained in the ring.) The temperature of the steel ring was measured with a temperature sensor (PT100) stuck to the inner surface. In the preliminary tests the temperatures of the steel and concrete proved to be virtually the same.

Three strain gauges, each with a nominal resistance of $120~\Omega$, were stuck to the inner surface of the steel ring equally spaced at the height of the mid line. Compensation was provided for their temperature response so that the result only related to the mechanically-induced deformation. Three mixes were produced for each concrete, and two rings for each mix. The temperatures and resistances were recorded at one minute intervals with data loggers. In the tests without controlled heating the temperature rise caused by hydration greater than 2 K. A small, virtually air-tight, cabinet that could be heated and ventilated was used for the tests with controlled heating (Fig. 4).

4.4 Determination of other test variables

The compressive strength was tested on cubes $(40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3)$ and converted to cylinders (150 mm/300 mm) using a factor (0.94) that had been determined empirically in advance.

The relative dynamic elastic modulus was determined as specified in ASTM C215 with the resonance frequency method using two prisms (285 x 25 x 25 mm³) for each determination. The static compressive elastic modulus of concrete 1A was tested at 20 h, 24 h and 48 h for comparison. In this case the three cylindrical test pieces had heights of 60 mm and diameters of 37 mm.

The coefficient of thermal expansion (CTE) was determined on prisms with dimensions of 10 x 40 x 160 mm³ at several different times within the first 24 h. The core temperature of each test piece

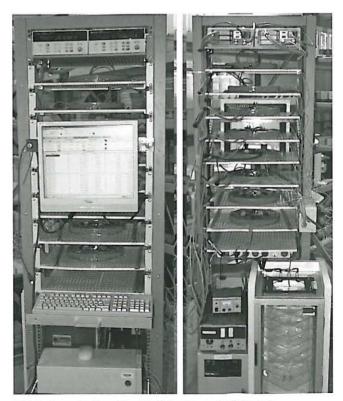


Bild 4: Gesamtaufbau Ring-Test (Vorder- und Rückseite), unten rechts: Schrank für Prüfungen außerhalb des Normklimas Figure 4: Overall structure of the ring test (front and back), bottom right: Cabinet for testing outside normal climatic conditions

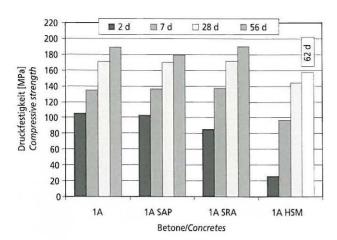


Bild 5: Druckfestigkeit der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM im Alter von 2, 7, 28 und 56 Tagen (Prüfalter 1A HSM: 62 Tage), Mittelwerte von jeweils drei Probekörpern

Figure 5: Compressive strengths of concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM at ages of 2, 7, 28 and 56 days (test age of 1A HSM: 62 days), each value is an average from three specimens

5.2 Elastizitätsmodul

Bild 6 zeigt den relativen dynamischen E-Modul. Die Betone 1A und 1A SAP erreichten im Alter von 24 h einen Wert von etwa 40 GPa. Bei Beton 1A SRA führte die verzögernde Wirkung des Zusatzmittels im sehr frühen Alter zu einem deutlich geringeren E-Modul. Der Unterschied zum Referenzbeton 1A verringerte sich jedoch mit zunehmendem Alter. Insgesamt deutlich geringer war der dynamische E-Modul des Betons 1A HSM.

Die Werte für den statischen E-Modul des Betons 1A im Alter von 20 h, 24 h und 48 h lagen erwartungsgemäß unter denen des dynamischen E-Moduls. Es ergab sich unabhängig vom Alter ein Umrechnungsfaktor von 0,83. Mit diesem Faktor wurden die dynamischen Werte für die weiteren Berechnungen abgemindert.

5.3 Wärmeausdehnungskoeffizient

Die ermittelten Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) sind in Bild 7 dargestellt. Der WAK von Beton 1A HSM lag deutlich über denen der anderen Betone. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Hydratation bei Beton 1A HSM erheblich langsamer verlief und daher der Anteil an freiem Wasser höher war als bei

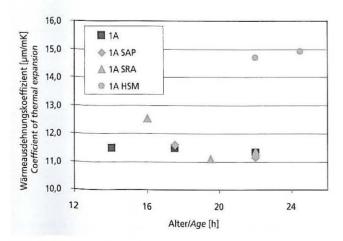


Bild 7: Wärmeausdehnungskoeffizient der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM, Mittelwerte von jeweils drei Probekörpern

Figure 7: Coefficient of thermal expansion of concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM, each value is an average from three specimens

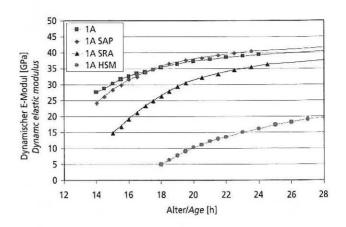


Bild 6: Dynamischer E-Modul der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM, Mittelwerte von jeweils zwei Probekörpern Figure 6 Dynamic elastic modulus of concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM, each value is an average from two specimens

was measured continuously. Before the length was re-measured the test piece was heated by about 45 K in a water bath within one to two minutes. Each test piece was used only once. Three test pieces were tested at each test age.

The splitting tensile strength was tested as specified in DIN EN 12390-6 on each of three cylindrical test pieces with heights of 50 mm and diameters of 37 at several different times within the first 24 h. The rate of load increase was 0.15 kN/s. For concretes 1A and 1A HSM the tests were also carried out at a rate of load increase of 0.01 kN/s for comparison to simulate the significantly slower increase in stress in the ring test.

5 Test results

5.1 Compressive strength

The compressive strengths of the concretes at 2, 7, 28 and 56 days are shown in Fig. 5. For concrete 1A HSM the strength is given at 62 days. The strength of concrete 1A HSM developed considerably more slowly than that of the other three concretes and was significantly lower, especially at early ages. The shrinkage-reducing admixture had a slight retarding effect. However, in this case, in contrast to concrete 1A HSM, the strength at the later ages was not lower than with the reference concrete 1A. The addition of super-absorbent polymers (1A SAP) led to a slightly reduced strength at 56 days.

5.2 Elastic modulus

Fig. 6 shows the relative dynamic elastic modulus. Concretes 1A and 1A SAP reached a value of about 40 GPa at 24 h. With concrete 1A SRA the retarding effect of the admixture led to a significantly lower elastic modulus at very young ages. However, the difference from the reference concrete 1A decreased with increasing age. The dynamic elastic modulus of concrete 1A HSM was significantly lower throughout.

As expected, the values of the static elastic modulus of concrete 1A at 20 h, 24 h and 48 h were below those of the dynamic modulus. A conversion factor of 0.83 was obtained irrespective of the age. This factor was used to reduce the dynamic values for the other calculations.

5.3 Coefficient of thermal expansion

The measured coefficients of thermal expansion (CTE) are shown in Fig. 7. The CTE of concrete 1A HSM was significantly higher than those of the other concretes. This could be attributed to the fact that the hydration took place considerably more slowly in concrete 1A HSM, so the proportion of free water was higher than in the other concretes. Otherwise there were only slight differences. The somewhat higher CTE of concrete 1A SRA at 16 h when

den anderen Betonen. Ansonsten sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Der im Vergleich zu Beton 1A etwas höhere WAK des Betons 1A SRA im Alter von 16 h könnte ebenfalls auf die durch das schwindreduzierende Zusatzmittel bedingte Verzögerung der Hydratation zurückzuführen sein.

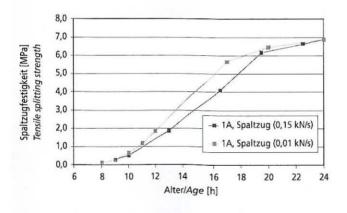
5.4 Spaltzugfestigkeit

Die Ergebnisse der Spaltzugfestigkeitsprüfung gemäß DIN EN 12390-6 sind in Bild 8 dargestellt. Der Referenzbeton 1A und der Beton 1A SAP erreichten im Alter von 24 h einen Wert von etwa 7,0 MPa. Wiederum langsamer war die Entwicklung der Spaltzugfestigkeit bei 1A SRA und deutlicher bei 1A HSM, dessen Spaltzugfestigkeit im Alter von 24 h weniger als 1,0 MPa betrug.

Der Einfluss der Laststeigerungsrate bei der Prüfung der Spaltzugfestigkeit im sehr frühen Alter geht aus Bild 9 hervor. Bei geringerer Laststeigerungsrate ergaben sich tendenziell höhere Werte. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich bei höheren Raten schneller lokale Spannungsspitzen bilden, die zum Versagen des Probekörpers führen.

5.5 Freies autogenes Schwinden

Bild 10 zeigt das freie autogene Schwinden (AS). Der Beginn der Entstehung von Zwangsspannungen im Ring-Test wurde als Nullzeitpunkt verwendet. Der Referenzbeton 1A zeigte das höchste AS. Es betrug im Alter von 24 h ca. 0,7 mm/m. Das AS der Betone 1A SAP und 1A SRA war deutlich geringer und betrug im Alter von 24 h ca. 0,25 mm/m bzw. 0,35 mm/m. Das AS von Beton 1A HSM, bei dem sich erst ab einem Alter von etwa 15 h Zwangsspannungen einstellten, stieg innerhalb von 9 h auf ca. 0,52 mm/m an.



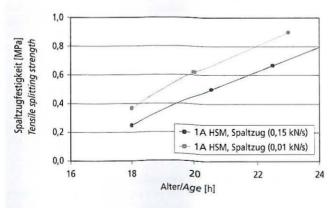


Bild 9: Spaltzugfestigkeit der Betone 1A (oben) und 1A HSM (unten) bis zum Alter von 24 h bei Verwendung unterschiedlicher Laststeigerungsraten, Mittelwerte von jeweils drei Probekörpern Figure 9: Tensile splitting strength of concretes 1A (top) and 1A HSM (bottom) up to the age of 24 h using different rates of load increase, each value is an average from three specimens

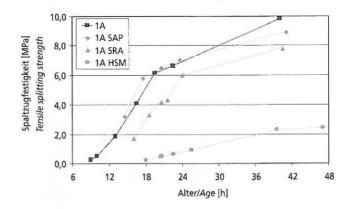


Bild 8: Spaltzugfestigkeit der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM bis zum Alter von 48 h (Laststeigerungsrate 0,15 kN/s), Mittelwerte von jeweils drei Probekörpern

Figure 8: Tensile splitting strength of concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM up to the age of 48 h (rate of load increase 0.15 kN/s), each value is an average from three specimens

compared with concrete 1A could also be attributed to the retarded hydration caused by the shrinkage-reducing admixture.

5.4 Splitting tensile strength

The results of the splitting tensile strength test as specified in DIN EN 12390-6 are shown in Fig. 8. The reference concrete 1A and concrete 1A SAP reached a value of about 7.0 MPa at 24 h. The development of the tensile splitting strength was slower with 1A SRA and significantly slower with 1A HSM where the tensile splitting strength at 24 h was less than 1.0 MPa.

The effect of the rate of load increase in the splitting tensile strength test at very early ages can be seen in Fig. 9. There was a trend towards higher values at the lower rate of load increase. This may be attributed to the fact that local stress peaks, which lead to failure of the test piece, form more rapidly at the higher rate.

5.5 Free autogenous shrinkage

Fig. 10 shows the free autogenous shrinkage (AS). The time when the restraint stresses started to develop in the ring test was taken as the time zero. The reference concrete 1A exhibited the highest AS. This was about 0.7 mm/m at 24 h. The AS of concretes 1A SAP

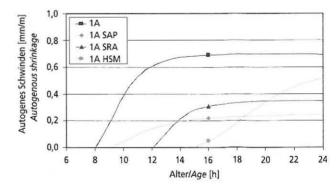


Bild 10: Autogenes Schwinden der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM bis zum Alter von 24 h, Mittelwerte von jeweils drei aufeinander folgenden Messungen, Auswertung ab dem Zeitpunkt der Entstehung von Zwangsspannungen im Ring-Test

Figure 10: Autogenous shrinkage of concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM up to the age of 24 h, each value is an average of three consecutive measurements, evaluated from the time of generation of restraint stresses in the ring test

5.6 Zwangsspannung im Ring-Test

Die bei Dehnungsbehinderung im Ring-Test entstandenen Spannungen infolge AS sind in Bild 11 dargestellt. Die höchste Spannung erreichte Beton 1A mit ca. 1,87 MPa im Alter von 14 h. Danach nahm die Spannung deutlich ab. Auch Beton 1A SRA zeigte nach dem Durchlaufen des Maximums im Alter von etwa 18 h (ca. 0,8 MPa) einen Rückgang der Spannung. Beim Beton 1A SAP stieg die Spannung bis zum Alter von 16 h auf ca. 1,0 MPa an und blieb danach annähernd konstant. Bei Beton 1A HSM stieg die Spannung bis zum Alter von 24 h auf ca. 0,67 MPa

5.7 Rissneigung

Für die weitere Spannungsanalyse wurden für die benötigten Größen auf Basis der ermittelten Werte Ausgleichskurven berechnet. Hierbei wurden Intervalle von einer Stunde verwendet. Bild 12 zeigt die Rissneigung als Verhältnis der Zwangsspannung zur Spaltzugfestigkeit. Für die Betone 1A und 1A HSM wurden die bei geringerer Laststeigerungsrate gemessenen höheren Spaltzugfestigkeiten zugrunde gelegt, die zu einer geringeren rechnerischen Rissneigung führten (vgl. Abschnitt 5.4). Die Verläufe der Rissneigung sind dort gestrichelt, wo die Berechnung auf extrapolierten Verläufen der Spaltzugfestigkeit beruht.

Bei allen Betonen entstand die maximale Rissneigung in den ersten 24 h. Die Maxima betrugen bei 1A und 1A HSM ca. 0,93 bzw. 0,82. Bei Beton 1A war die Rissneigung im Alter von etwa 10 h am größten und ging anschließend deutlich zurück. Bei Beton 1A HSM war die Rissneigung im Alter von etwa 20 h maximal und lag etwa 5 h lang über 0,75. Bei den Betonen 1A SAP und 1A SRA war nicht nur die maximale Rissneigung deutlich niedriger; die Rissneigung war über den gesamten Zeitraum

hinweg gering.

Erfahrungsgemäß können Risse schon bei Rissneigungswerten von 0,8 auftreten [3]. Hier waren lediglich bei Beton 1A HSM an der Oberfläche einiger Ringe sehr kleine Risse (< ca. 5 μm) zu erkennen, deren Entstehungszeitpunkt jedoch aus dem Verlauf der Zwangsverformung nicht zu ermitteln war. Dass trotz der hohen rechnerischen Rissneigung keiner der Ringe, weder bei 1A noch bei 1A HSM, größere Risse zeigte, könnte auf Spannungsumlagerungen zurückzuführen sein. Es ist zu erwarten, dass bei sehr hohen Lastniveaus ein Teil der an der Innenseite (Kontaktbereich Stahl/Beton) auftretenden maximalen Spannungen in weiter außen liegende Bereiche des Betonrings umgelagert wird. Die dafür erforderliche Restplastizität war bei den Betonen 1A und 1A HSM im betreffenden Zeitraum u.U. ausreichend groß, um eine Rissbildung zu verhindern. Der Prozess der rissfreien Spannungsumlagerung

and 1A SRA were significantly lower at about 0.25 mm/m and 0.35 mm/m respectively at 24 h. The AS of concrete 1A HSM, in which the constraint stresses first appeared at an age of about 15 h, rose to about 0.52 mm/m within 9 h.

5.6 Restraint stress in the ring test

The stresses arising in the ring test as a result of AS with restricted strain are shown in Fig. 11. Concrete 1A reached the highest stress of about 1.87 MPa at 14 h. After that the stress dropped significantly. Concrete 1A SAP also exhibited a drop in stress after passing through a maximum of approximately 0.8 MPa at about 18 h. With concrete 1A SPA the stress rose to about 1.0 MPa at 16 h and then remained approximately constant. With concrete 1A HSM the stress had risen to about 0.67 MPa by 24 h.

5.7 Cracking propensity

Fitted curves were calculated for the required variables on the basis of the measured values for further analysis of the stress using intervals of one hour. Fig. 12 shows the cracking propensity as a ratio of the restraint stress to the splitting tensile strength. The calculations for concretes 1A and 1A HSM were based on the higher splitting tensile strengths measured at the lower rate of load increase, which led to a lower calculated cracking propensity (cf. Section 5.4). The curves for the cracking propensity are shown as broken lines where the calculation is based on an extrapolation of the splitting tensile strength

For all the concretes the maximum cracking propensity occurred in the first 24 h. For 1A and 1A HSM the maxima were about 0.93 and 0.82 respectively. For concrete 1A the cracking propensity was greatest at about 10 h and then dropped significantly. For concrete 1A HSM the cracking propensity reached its maximum at about 20 h and remained above 0.75 for about 5 h. With concretes 1A SAP and 1A SRA not only were the maximum cracking propensity values significantly lower but the cracking propensities were low

over the entire period.

Experience shows that cracks can appear even at cracking propensity values of 0.8 [3]. In this case, only with concrete 1A HSM were very small cracks (< approx. 5 μm) detected in the surface of some rings, but it was not possible to determine the time at which they occurred from the restraint deformation curve. The fact that in spite of the high calculated cracking propensity none of the rings exhibited major cracks, either with 1A or with 1A HSM, could be attributed to stress rearrangement. It is to be expected that with very high load levels part of the maximum stresses occurring at the inner side (steel/concrete contact area) will be relocated to areas of the concrete ring that are further out. The requisite residual

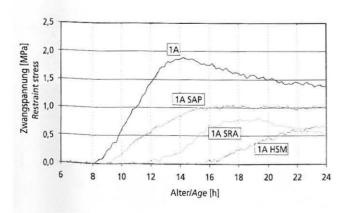


Bild 11: Zwangsspannung der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM infolge AS im Ring-Test, Mittelwerte von jeweils sechs Ringen Figure 11: Restraint stresses in concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM as a result of autogenous shrinkage in the ring test, each value is an average from six rings

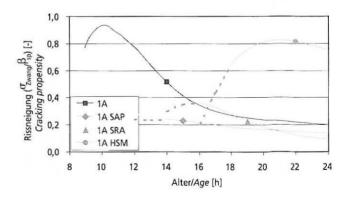
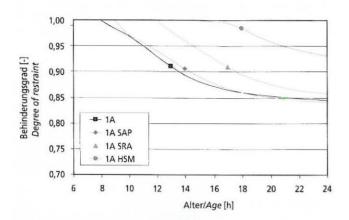
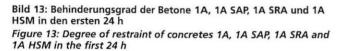


Bild 12: Rissneigung als Verhältnis der Zwangsspannung zur Spaltzugfestigkeit, gestrichelter Bereich: extrapolierter Verlauf Figure 12: Cracking propensity as the ratio of the restraint stress to the tensile splitting strength; broken lines represent extrapolated curves





könnte durch das sehr homogene, fehlstellenarme Gefüge des feinkörnigen UHFB begünstigt worden sein.

5.8 Behinderungsgrad und Kriechfaktor

Bild 13 zeigt den Verlauf des Behinderungsgrads, der sich aus dem Verhältnis von freier und behinderter Verformung bei elastischer Betrachtung ergibt. Er ist im Ring-Test annähernd 1, solange der Beton noch keinen nennenswerten E-Modul hat. Bei den Betonen 1A und 1A SAP verringerte sich der Behinderungsgrad bis zum Alter von 24 h auf etwa 0,84. Dem geringeren E-Modul entsprechend nahm der Behinderungsgrad bei den Betonen 1A SRA und 1A HSM langsamer ab und erreichte einen Wert von 0,86 bzw. 0,93 nach 24 h.

Dem in Bild 14 dargestellten Kriechfaktor gemäß Gl. (7) ist jeweils ein einziges Zeitintervall vom Zeitpunkt des ersten Auftretens einer messbaren Zwangsspannung bis zum Alter von 24 h zugrunde gelegt. Im Mittel wurden in den ersten 24 h mehr als 70 % der theoretischen elastischen Spannungen durch Kriechen kompensiert. Eine genaue Berechnung des Kriechfaktors für kleinere Zeitintervalle von z.B. einer Stunde ist nur dann möglich, wenn sich die wesentlichen Größen, v.a. das AS und die Ringspannung, im betrachteten Zeitraum deutlich verändern. Sind die Veränderungen sehr klein, wie z.B. bei Beton 1A die des AS ab 14 h, ist die Berechnung sehr fehleranfällig.

5.9 Systematische Untersuchung des Kriechverhaltens durch gezielte Temperierung

Um zu veranschaulichen, wie sich das Kriechverhalten durch gezielte Temperierung systematisch untersuchen lässt, wurden Ring-Tests durchgeführt, bei denen Ringe erwärmt und dadurch unter zusätzliche Spannung gesetzt wurden. Die Erwärmungsrate betrug 1,6 K/h. Bei der Berechnung der theoretischen elastischen Spannung nach Gl. (11) wurden Einflüsse der veränderten Temperatur auf die Entwicklung von E-Modul und AS vernachlässigt. Die Erwärmung von jeweils zwei Ringen wurde im Alter von 15 h und 16 h begonnen. In der ersten Stunde nach Beginn der Spannungssteigerung wurden bei Erwärmung ab einem Älter von 15 h etwa 86 % der theoretischen elastischen Spannungen durch Kriechen kompensiert; bei Beginn der Erwärmung nach 16 h waren es in der ersten Stunde 78 % (Bild 15). Der Beton zeigte in höherem Alter also ein verringertes Kriechvermögen, was sich auch in der zweiten und dritten Stunde nach Erwärmungsbeginn fortsetzte.

6 Zusammenfassung

Der Ring-Test hat sich in den durchgeführten Untersuchungen als leistungsfähige Methode zur Prüfung der autogenen Schwindrissneigung erwiesen. Zur Berechnung der Rissneigung wurden die

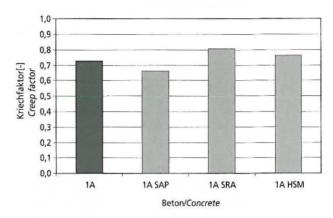


Bild 14: 24 h-Kriechfaktor der Betone 1A, 1A SAP, 1A SRA und 1A HSM Figure 14: 24 h creep factor of concretes 1A, 1A SAP, 1A SRA and 1A HSM

plasticity in concretes 1A and 1A HSM was sufficiently large in the period involved to prevent any cracking. The process of crackfree stress rearrangement could have been assisted by the very homogenous microstructure of the fine-grained ultra high strength concrete with few defects.

5.8 Degree of restraint and creep factor

Fig. 13 shows the curve for the degree of restraint obtained from the ratio of free to restrained deformation when taking the elasticity into account. In the ring test it is close to 1 for as long as the concrete still has no appreciable elastic modulus. With concretes 1A and 1A SAP the degree of restraint fell to about 0.84 by 24 h. The degrees of restraint for concretes 1A SRA and 1A HSM decreased more slowly in line with the lower elastic modulus and reached values of 0.86 and 0.93 respectively after 24 h.

The creep factor defined in Equation (7) and shown in Fig. 14 is in each case based on a single time interval from the time of the first appearance of a measurable restraint stress until the age of 24 h. On average more than 70 % of the theoretical elastic stresses were offset by creep in the first 24 h. Accurate calculation of the creep factor for smaller time intervals, e.g. an hour, is possible only if the important variables, especially the AS and the ring stress, change significantly during the period under consideration. If the changes are very small such as, for example, those of the AS after 14 h with concrete 1A, the calculation is very prone to error.

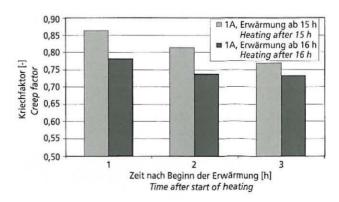


Bild 15: Kriechfaktor des Betons 1A berechnet über einstündige Intervalle bei gezielter Erwärmung der Ringe mit einer Rate von 1,6 K/h nach 15 h und nach 16 h

Figure 15: Creep factor of concrete 1A calculated over one-hour intervals with specific heating of the rings at a rate of 1.6 K/h after 15 h and 16 h

im Ring-Test gemessenen Zwangsspannungen ins Verhältnis zur Spaltzugfestigkeit gesetzt. Wie die vergleichenden Untersuchungen ergaben, sollte die Spaltzugfestigkeit bei sehr jungem Beton mit einer möglichst geringen Laststeigerungsrate geprüft werden, um die sehr langsame Spannungszunahme im Ring-Test besser abzubilden. Prüfungen bei hoher Laststeigerungsrate, die dem Beton sehr wenig Zeit zum Kriechen lassen, führen tendenziell zu geringeren Spaltzugfestigkeiten und damit zu einer möglichen Überschätzung der autogenen Schwindrissneigung.

Bei allen Betonen trat die maximale autogene Schwindrissneigung in den ersten 24 h auf. Risse von dauerhaftigkeitsrelevanter Größe oder Trennrisse entstanden nicht, obwohl sowohl der Referenzbeton als auch der Beton mit hohem Anteil an Hüttensandmehl Rissneigungswerte in einem kritischen Bereich von über 0,8 aufwiesen. Es ist zu vermuten, dass hohe Lastniveaus im Ring-Test besonders bei sehr jungem Beton mit hoher plastischer Verformbarkeit zu Spannungsumlagerungen in radialer Richtung führen. Dass es auch bei sehr hohen Rissneigungswerten nicht zur Rissbildung kommen muss, erscheint dementsprechend als spezifisches Merkmal des Ring-Tests bei der Prüfung sehr jungen Betons. Dies bedeutet nicht, dass die auf Grundlage der gemessenen Zwangsspannung durchgeführten Berechnungen die autogene Schwindrissneigung nicht auch quantitativ korrekt beschreiben. Ob in der Praxis Risse auftreten, hängt vielmehr davon ab, in welchem Maß die Möglichkeit zur Spannungsumlagerung im Bauteil

Am Ergebnis des Betons 1A HSM wird deutlich, warum dehnungsbehinderte Prüfungen zur Beurteilung der Rissneigung unerlässlich sind. Obwohl das freie autogene Schwinden im Vergleich zum Referenzbeton 1A deutlich niedriger war, ergaben sich erhebliche Zwangsspannungen und wegen der deutlich niedrigeren Festigkeiten eine ähnlich hohe maximale Rissneigung. Sie lag zudem etwa fünf Stunden lang über einem Wert von 0,75, während die Rissneigung des Referenzbetons nach Durchlaufen des Maximums rasch auf deutlich niedrigere Werte sank. Dies könnte dazu beigetragen haben, dass nur bei Beton 1A HSM sehr feine oberflächliche Risse auftraten.

Sowohl die super-absorbierenden Polymere (SAP) als auch das schwindreduzierende Zusatzmittel (SRA) verringerten das autogene Schwinden deutlich. Gleichzeitig wurde die Rissneigung auf unkritische Werte unter 0,4 gesenkt. Dieser vorteilhaften Wirkung standen allerdings bei den hier ohne zusätzliches Zugabewasser verwendeten SAP eine erhebliche Verschlechterung der Verarbeitbarkeit und beim SRA die Verzögerung der Hydratation als praktische Nachteile gegenüber.

Das freie autogene Schwinden wurde mit der Schwindkegelmethode geprüft. Wie beschrieben sollte ein speziell hergestellter Reflektor aus Beton verwendet werden. Das Verfahren ist einfach und ermöglicht auch nicht-isotherme Versuche. Auf Grundlage des autogenen Schwindens wurden der Behinderungsgrad und das Kriechen berechnet. Dabei ergaben sich Behinderungsgrade von deutlich über 0,8. Etwa 70 % der Spannungen, die bei rein elastischem Verhalten im Alter von 24 h zu erwarten gewesen wären, traten wegen des ausgeprägten Kriechens nicht auf.

Eine genauere Berechnung des Kriechverhaltens über kleinere Zeitintervalle von z.B. einer Stunde ist möglich, wenn man sich den Einfluss von Temperaturänderungen auf die Ringspannung zunutze macht. Bei den hier verwendeten Ringen aus Edelstahl mit einem im Vergleich zum Beton höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten konnte eine gezielte Erwärmung dazu genutzt werden, die Spannung zu erhöhen und das Kriechen als Verhältnis von im Ring gemessener und theoretisch-elastischer Spannung zu berechnen. Der Ring-Test könnte somit auch zur systematischen Untersuchung des Kriechverhaltens im sehr jungen Alter verwendet werden, was v.a. für eine zukünftige Modellierung der Rissneigung bedeutsam ist.

In einer weiteren, sehr wesentlichen Hinsicht erwies sich der Ring-Test als vorteilhaft. Bei den hier verwendeten feinkörnigen Betonen konnten die Querschnitte so klein gewählt werden, dass sowohl quasi-isotherme als auch nicht-isotherme Versuche möglich sind. Dies ist eine wichtige Grundlage für die Beantwortung

5.9 Systematic investigation of the creep behaviour by carefully controlled heating

Ring tests, in which the rings were heated and therefore exposed to additional stresses, were carried out to illustrate how the creep behaviour can be investigated systematically by carefully controlled heating. The rate of heating was 1.6 K/h. The effects of changing temperature on the development of the elastic modulus and the AS were ignored when calculating the theoretical elastic stress from Equation (11). The heating, in each case of two rings, was started at 15 h and 16 h. In the first hour after the start of the increase in stress the creep compensated for about 86 % of the theoretical elastic stress during the heating from 15 h; for the start of heating after 16 h this was 78 % in the first hour (Fig. 15). This means that the concrete exhibited a reduced creep capacity at the greater age, and this carried on into the second and third hours after the start of heating.

6 Summary

In the investigations that were carried out the ring test has proved to be an effective method for testing the autogenous shrinkage cracking propensity. The ratio of the restraint stresses measured in the ring test to the tensile splitting strength was used to calculate the tendency to cracking. Comparative investigations have shown that with very young concrete the tensile splitting strength should be measured with the lowest possible rate of increase of load for better replication of the very slow increase in stress in the ring test. Tests at high rates of load increase, which allow the concrete very little time to creep, tend to lead to lower tensile splitting strengths and therefore to possible overestimation of the autogenous shrinkage cracking propensity.

With all concretes the maximum autogenous shrinkage cracking propensity occured in the first 24 h. There were no cracks of sizes that are relevant to durability or separation cracks although both the reference concrete and the concrete with a high proportion of ground granulated blastfurnace slag had cracking propensity values in a critical range of greater than 0.8. It can be assumed that high load levels in the ring test lead to rearrangement of the stresses in the radial direction, especially with very young concrete with high plastic deformability. That this does not inevitably lead to cracking, even at very high cracking propensity values, therefore appears to be a specific feature of the ring test during the testing of very young concrete. This does not mean that the calculations carried out on the basis of the measured restraint stresses do not give a correct quantitative description of the autogenous shrinkage cracking propensity. Whether cracks appear in practice depends on the extent to which the stresses are able to rearrange themselves within the structural element.

From the results with concrete 1A HSM it is clear why deformation-restrained tests are essential for assessing the cracking propensity. Substantial restraint stresses occurred although the free autogenous shrinkage was significantly lower than with the reference concrete 1A and, because of the significantly lower strengths, there was a similarly high maximum cracking propensity. This also stayed higher than 0.75 for about five hours while the cracking propensity of the reference concrete sank rapidly to significantly lower values after it had passed through the maximum. This could have contributed to the fact that only with concrete 1A HSM did very fine surface cracks appear.

The super-absorbent polymers (SAP) and the shrinkage-reducing admixture (SRA) both reduced the autogenous shrinkage significantly. At the same time the cracking propensity was lowered to non-critical values below 0.4. However, there were practical disadvantages – with the SAP used here without additional mixing water this advantageous effect was gained at the expense of a considerable deterioration in the workability and, with the SRA, at the expense of retardation of the hydration.

The free autogenous shrinkage was tested by the shrinkage cone method. As described, a specially produced reflector made of concrete was used. The method is simple and also permits non-isothermal testing. The degree of restraint and the creep were calculated on the basis of the autogenous shrinkage. This resulted

offener Fragen zum Einfluss der Temperatur. Inwieweit die hier unter quasi-isothermen Bedingungen ermittelten Rissneigungen geeignet sind, das Verhalten der Betone bei praxisüblichen Temperaturverläufen zu beschreiben, ist noch zu klären. Mit dem Schwindkegelverfahren und dem Ring-Test stehen hierfür geeignete Methoden zur Verfügung.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Forschungsvorhabens im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Nachhaltiges Bauen mit Ultrahochfestem Beton", ferner bei Herrn Arne Giesbrecht für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

in degrees of restraint of considerably more than 0.8. About 70 % of the stresses that would have been expected at 24 h with purely elastic behaviour did not occur because of the marked creep.

A more accurate calculation of the creep behaviour over smaller time intervals of, for example, one hour is possible if use is made of the influence of temperature changes on the restraint stress. With the rings made of special steel used here with a higher coefficient of thermal expansion than concrete, specific heating was used to increase the stress and to calculate the creep as the ratio of the stress measured in the ring to the theoretical elastic stress. The ring test could therefore also be used for systematic investigation of the creep behaviour at very young ages, which is particularly important for any future modelling of the cracking propensity.

The ring test proved to be advantageous in another, very important, respect. With the fine-grained concretes used here the cross-sections could be chosen to be so small that both quasi-isothermal as well as non-isothermal tests are possible. This is an important basis for solving unanswered questions about the influence of temperature. The extent to which the tendencies to cracking determined here under quasi-isothermal conditions are suitable for describing the behaviour of concretes during the temperature behaviour patterns normally found in practice still has to be clarified. The shrinkage cone method and the ring test are available as suitable methods for this purpose.

Acknowledgements

The authors would like to thank the German Research Foundation for supporting the research project as part of the priority programme "Sustainable building with ultra high strength concrete" and also Herr Arne Giesbrecht for his assistance in carrying out the tests.

Literatur / Literature

[1] Swamy, R. N.; Bandyopadhyay, A. K.; Stavrides, H.: The ring method of measuring restrained shrinkage in mortar and concrete. Cement, Concrete and Ag-

gregates (1979) No. 1, pp. 13–20
[2] Radlinska, A.; Moon, J. H.; Rajabipour, F.; Weiss, J.: The ring test: a review of recent developments. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, International RILEM Conference: Proceedings, Lyngby, Dänemark,

August 2006, pp. 205–214
[3] Hossain, A. B.; Weiss, W. J.: Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens. Cement & Concrete Compo-

sites 26 (2004), pp. 531-540
[4] Hossain, A. B.; Weiss, W. J.: The role of specimen geometry and boundary conditions on stress development and cracking in the restrained ring test. Cement and Concrete Research 36 (2006), pp. 189–199
Wiegrink, K.; Marikunte, S.; Shah, S. P.: Shrinkage cracking of high-strength concrete. ACI Materials Journal 93 (1996) No. 5, pp. 409–417

[6] Kovler, K.; Sikuler, J.; Bentur, A.: Restrained shrinkage tests of fibre-reinforced concrete ring specimens: effect of core thermal expansion. Materials and Structures 26 (1993), pp. 231-237

Eppers, S.; Mueller, C.: Restrained ring tests with UHPC. 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High-Performance Concrete:

Proceedings, Tokio, Japan, Oktober 2008, pp. 744–75

[8] Bjöntegaard, Ö.; Sellevold, E. J.: Interaction between thermal dilation and autogenous deformation in high performance concrete. Shrinkage of Concrete, International RILEM Workshop: Proceedings, Paris, Frankreich, Oktober 2000,

pp. 43-55
[9] Loukili, A.; Chopin, D.; Khelidi, A.; Le Touzo. J.-Y.: A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history. Cement and Concrete Research 30 (2000), pp. 915-922
[10] Persson, B.: On the temperature effect on self-desiccation of concrete. Self-

desiccation and its importance in concrete technology, 4th International Research

Seminar: Proceedings, Gaithersburg, Maryland, USA, Juni 2005, pp. 95–120

[11] Jensen, O. M.; Hansen, P. F.: Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste. Cement and Concrete Research 29 (1999), pp. 567–575

[12] Lura, P.; van Breugel, K.: Effect of curing temperature on autogenous deformations of cement paste and high performance concrete for different cement types.

11th International Congress on the Chemistry of Cement: Proceedings, Durban,

Südafrika, Mai 2003, pp. 1616–1625
[13] Mounanga, P.; Baroghel-Bouny, V.; Loukili, A.; Khelidj, A.: Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micromacro correlations. Cement and Concrete Research 36 (2006), pp. 110–122

[14] Mounanga, P.; Loukili, A.; Bouasker, M.; Khelidj, A.; Coue, R.: Effect of setting retarder on the early age deformations of self-compacting mortars. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, International RILEM

Conference: Proceedings, Lyngby, Dänemark, August 2006, pp. 311–320
[15] Hammer, T. A.; Bjöntegaard, Ö.: Testing of autogenous deformation (AD) and thermal dilation (TD) of early age mortar and concrete - Recommended test procedure. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, International RILEM Conference: Proceedings, Lyngby, Dänemark, August 2006, pp. 341-346

[16] Eppers, S.; Mueller, C.: Autogenous shrinkage strain of UHPC. 2nd International

Symposium on UHPC: Proceedings, Kassel, März 2008, pp. 433–441
[17] Bjöntegaard, Ö.; Hammer, T. A.: RILEM Technical Committee 195 DTD: Motive and technical content. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, International RILEM Conference: Proceedings, Lyngby, Dänemark, August 2006, pp. 357–366
[18] Krauss, M.; Bjöntegaard, Ö.: Statistical evaluation of autogenous deforma

tion tests results performed in the RILEM Technical Committee 195-DTD framework. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, International RILEM Conference: Proceedings, Lyngby, Danemark, August 2006, pp. 347–356

[19] Lin, Z.; Kishi, T.: A tentative experimental evaluation on early-age creep. 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures: Proceedings, Sept./Okt. 2008, Ise-Shima, Japan, pp. 285-

[20] Hayano, H.; Maruyama, I.; Noguchi, T.: Evaluation of cracking potential of high-strength concrete due to autogenous shrinkage and verification using micropore volume. 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures: Proceedings, Sept./Okt. 2008, Ise-Shima, Japan, pp. 459-464
[21] Zhou, J.; Ye, G.; Schlangen, E.; van Breugel, K.: Autogenous deformation of

Portland cement paste blended with blast furnace slag measured by mini-TSTM. Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, International RILEM Conference: Proceedings, Lyngby, Dänemark, August 2006, pp. 367-

[22] Moon, J. H.; Rajabipour, F.; Pease, B.; Weiss, J.: Quantifying the Influence of Specimen Geometry on the Results of the Restrained Ring Test. Journal of ASTM International No. 8 (2006)

[23] Eppers, S.; Mueller, C.: Autogenous shrinkage and time-zero of UHPC determined with the shrinkage cone. 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures: Proceedings. Sept./Okt. 2008, Ise-Shima, Japan, pp. 709-714

Christoph Müller, Katrin Severins und Bruno Hauer, Düsseldorf

Neue Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche

New findings concerning the performance of cements containing limestone, granulated blastfurnace slag and fly ash as main constituents

Übersicht

Die Verwendung von Kalkstein und Hüttensand als Zementhauptbestandteile in CEM II/A-LL- bzw. CEM II-S- und CEM III-Zementen hat in Deutschland eine lange und erfolgreiche Tradition. Auch die Kombination beider Hauptbestandteile in Portlandkompositzementen hat sich bewährt. Seit Sommer 2003 wurden in Deutschland 22 allgemeine bauaufsichtliche Anwendungszulassungen für CEM II/B-M (S-LL)-Zemente bzw. CEM II/B-M (V-LL)-Zemente erteilt [1, 2]. Flugaschehaltige Zemente dürften weiter an Bedeutung gewinnen. Interessant ist heute die Frage, welche Leistungsfähigkeit Zemente bei bisher nicht üblichen Kombinationen bzw. Anteilen der Zementhauptbestandteile Portlandzementklinker, Hüttensand, Flugasche und Kalkstein aufweisen. Diese Fragestellung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den zunehmenden Anforderungen an den globalen Klimaschutz bei Berücksichtigung z.T. wechselnder Verfügbarkeiten von Zement- und Betonausgangsstoffen.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen" [3] wurden Zemente mit Normzusammensetzungen, aber auch mit Zusammensetzungen außerhalb der DIN EN 197-1 hergestellt. Die auf Basis dieser Zemente hergestellten Betone wurden labortechnisch auf ihre Leistungsmerkmale (z.B. Druckfestigkeit, Dauerhaftigkeit) untersucht. Die Arbeit wurde im Rahmen der Fördermaßnahme "klimazwei – Forschung für den Klimaschutz und Schutz vor Klimawirkungen" (www.klimazwei.de, [4]) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 01LK0502) durchgeführt. Die erzielten und im folgenden in Teilen wiedergegebenen Ergebnisse lassen sich nicht in allen Bereichen verallgemeinern. Sie können aber als Grundlage für weitere Entwicklungsarbeiten genutzt werden.

1 Einleitung

Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen bieten durch die Verringerung des Klinkergehalts und den verstärkten Einsatz anderer Hauptbestandteile eine Möglichkeit, die CO₂-Emissionen bei der Zementherstellung zu begrenzen. Darüber hinaus können die Zementeigenschaften durch den Einsatz mehrerer Hauptbestandteile besser auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden.

Das Gesamtziel des hier vorgestellten Forschungsprojekts war es, durch den Nachweis der in Deutschland üblichen Leistungsmerkmale von Betonen die Datengrundlage für die Anwendung von Zementen zu verbessern, die bisher in Deutschland nur vereinzelt oder gar nicht eingesetzt werden können. Hierdurch können CO₂-Minderungspotenziale erschlossen und die Bandbreite der für die Anwendung zur Verfügung stehenden Zemente ggf. verbreitert werden.

Abstract

The use of limestone and granulated blastfurnace slag as main constituents in CEM II/A-LL or CEM II-S and CEM III cements has had a long and successful tradition in Germany. The combination of the two main constituents in Portland-composite cements has also proved successful. 22 national technical approvals for the use of CEM II/B-M (S-LL) cements and CEM II/B-M (V-LL) cements have been issued since summer 2003 in Germany [1, 2]. Cements containing fly ash may well become increasingly important. The interesting question nowadays is the performance of cements made with previously unusual combinations or proportions of the cement main constituents, namely Portland cement clinker, granulated blastfurnace slag, fly ash and limestone. This question is directly related to the increasing demands for global climate protection, bearing in mind the sometimes fluctuating availability of the starting materials for cement and concrete.

Cements with standard compositions, but also cements with compositions not covered by DIN EN 197-1, were produced as part of the research project entitled "Ecologically and technically optimized cements with several main constituents" [3]. The performance characteristics (e.g. compressive strength, durability) of the concretes produced on the basis of these cements were examined in the laboratory. The work was carried out as part of the "klimazwei – Research for climate protection and protection from climatic effects" (www.klimazwei.de, [4]) programme supported by the Federal Ministry for Education and Research (support code 01LK0502). The results obtained, some of which are reproduced below, cannot be applied to all areas, but they can be used as the basis for further development work.

1 Introduction

Cements with several main constituents offer an opportunity to limit CO_2 emissions during cement production by reducing the clinker content and increasing the use of other main constituents. The use of several main constituents also makes it easier to adapt the cement properties to suit a particular application.

The overall objective of the research project described here was to improve the database for the use of cements that had previously been used only in isolated cases or not at all in Germany through verification of the performance characteristics of the concretes that are normally used in Germany. This could open up the potential for CO₂ abatement and possibly widen the range of cements available for use.

2 Problem definition and solution

Lack of experience, particularly with respect to the durability of concretes produced with cements that have not normally been

2 Problemstellung und Lösungsweg

Mangelnde Erfahrungen insbesondere hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der mit bisher nicht üblichen Zementen hergestellten Betone führen berechtigterweise bisher zu Einschränkungen in ihrer Anwendbarkeit.

Die durch die Untersuchung der wesentlichen Leistungsmerkmale der Zemente bzw. Betone gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, Unsicherheiten hinsichtlich der Anwendung solcher Zemente zu überwinden und darüber hinaus bestehende Anwendungsbeschränkungen in den Normen und Richtlinien des Betonbaus ggf. aufzuheben.

Im Mittelpunkt dieses Forschungsvorhabens stand die labortechnische sowie großtechnische Herstellung von Versuchszementen mit Zusammensetzungen nach bzw. in Anlehnung an DIN EN 197-1 sowie mit Zusammensetzungen außerhalb der Norm. Die Versuchszemente wurden aus den Hauptbestandteilen Klinker (K), Kalkstein (LL), Hüttensand (S), Steinkohlenflugasche (V) bzw. Braunkohlenflugasche (W) jeweils unterschiedlicher Herkunft bzw. Qualität (s. Tafel 1) zusammengesetzt.

Die mit diesen Zementen hergestellten Mörtel und Betone wurden systematisch auf verschiedene Leistungsmerkmale, wie Porosität, Druckfestigkeit, Chlorideindringwiderstand, Carbonatisierungswiderstand, Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand, untersucht. Darüber hinaus wurden Prüfkörper ausgewählter Betone unter Praxisbedingungen ausgelagert, um an ihnen die Frost- und

used in the past, has so far quite justifiably led to restrictions on their use.

The results obtained by investigating the important performance characteristics of the cements or concretes will contribute to overcoming the uncertainty associated with the use of such cements and possibly also to lifting current restrictions on their application in the standards and guidelines for concrete construction.

This research project focused on laboratory-scale and industrial production of test cements with compositions in accordance with, or based on, DIN EN 197-1 as well as with compositions outside the standard. The test cements were composed of the main constituents comprising clinker (K), limestone (LL), granulated blast-furnace slag (S), siliceous fly ash (V) and calcareous fly ash (W), in each case of differing origin and quality (see Table 1).

Various performance characteristics of the mortars and concretes made with these cements, such as porosity, compressive strength, resistance to chloride penetration, resistance to carbonation and resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt, were examined. Test pieces made with selected concretes were also exposed outdoors under realistic conditions to determine their resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt over a longer test period. The results of the durability investigations were used as the basis for carrying out probabilistic service life calculations. The consequences of using the cements produced for this project with respect to energy saving and abatement of CO₂ emis-

Tafel 1: Eigenschaften und Herkunft der in den ausgewählten Versuchszementen eingesetzten Ausgangsstoffe Table 1: Properties and origins of the constituents used in the chosen test cements

Kurzbezeichnung Abbreviations	Ausgangsstoff Constituent	Reindichte Density [g/cm³]	Spezifische Oberfläche nach Blaine Specific surface area [cm²/g]	BET-Oberfläche BET surface area [cm²/g]	Anmerkungen Comments	Werk Plant
K-1	Portlandzementklinker Sulfatträger Portland cement clinker Sulfate agent	3,19	5 600		als Klinkerkomponente für Versuchszemente Werk 1 as clinker component for test cements, plant 1	1
K-1-W	Portlandzementklinker Sulfatträger Portland cement clinker Sulfate agent	3,13	3770	-	als Klinkerkomponente für die gemeinsame Mahlung mit Flugasche W1-B as clinker component for intergrinding with fly ash W1-B	1
K-2	Portlandzementklinker Sulfatträger Portland cement clinker Sulfate agent	3,14	4920	-	als Klinkerkomponente für Versuchszemente Werk 2 as clinker component for test cements, plant 2	2
LL1-70	Kalkstein Limestone	2,68	approx. 7 000	78 450	rd. 70 M% CaCO ₃ approx. 70 mass % CaCO ₃	1
LL2-80	Kalkstein Limestone	2,70	approx. 7 000	69 000	rd. 80 M% CaCO ₃ approx. 80 mass % CaCO ₃	2
S4 (1)	Hüttensand Granulated blastfurnace slag	2,90	3 980	2. - 0.	werkseitig gemahlen ground at plant	1
S3 (2)	Hüttensand Granulated blastfurnace slag	2,87	3140	-	werkseitig gemahlen ground at plant	2
S4 (2)	Hüttensand Granulated blastfurnace slag	2,87	4350	-	Hüttensand des Werks 2 labor-/werkseitig gemahlen Granulated blastfurnace slag from Plant 2 ground in laboratorylat plant	2
V4 (1)	Steinkohlenflugasche Siliceous fly ash	2,54	4010	-	original (nicht gesichtet) original (not classified)	1
V7 (1)	Steinkohlenflugasche Siliceous fly ash	2,57	7 500	-	Flugasche V4 gesichtet fly ash V4, classified	1
W1-B	Braunkohlenflugasche Calcareous fly ash	2,95	2260		original (nicht gesichtet) für die gemeinsame Mahlung original (not classified) for intergrinding	1

Frost-Tausalz-Beständigkeit über einen längeren Versuchszeitraum zu ermitteln. Aufbauend auf die Untersuchungsergebnisse zur Dauerhaftigkeit wurden probabilistische Lebensdauerberechnungen durchgeführt. Abschließend wurden in ökobilanziellen Berechnungen die Konsequenzen eines Einsatzes der im Rahmen dieses Projektes hergestellten Zemente für die Energieeinsparung und die Minderung der CO₂-Emissionen aufgezeigt.

3 Versuchsprogramm 3.1 Ausgangsstoffe

3.1.1 Überblick

Die Versuchszemente wurden aus den Ausgangsstoffen Klinker, Sulfatträger, Kalkstein, Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Braunkohlenflugasche hergestellt. Die Zementhauptbestandteile wurden in ihren Anteilen sowie ihrer Herkunft (je nach regionaler Verfüg-

sions were then revealed in calculations by means of Life Cycle Assessment (LCA).

3 Test programme 3.1 Constituents

3.1.1 Outline

The constituents used for producing the test cements were clinker, sulfate agent, limestone, granulated blastfurnace slag, siliceous fly ash and calcareous fly ash. The proportions and origins (depending on regional availability) of the main cement constituents were varied. For example, limestones of differing provenance were used, as well as granulated blastfurnace slags and fly ashes with different chemical and mineralogical compositions.

The type and proportion of the sulfate agent and the granulometric parameters of the main cement constituents were set selectively to

Tafel 2: Chemische Zusammensetzung der in den ausgewählten Versuchszementen eingesetzten Ausgangsstoffe Table 2: Chemical composition of the constituents used in the chosen test cements

Einheit/ <i>Unit</i>		K-1*)	K-2*)	LL1-70	LL2-80	S4 (1)	S3 (2)	54 (2)	V 4 (1)	V 7 (1)	W1-B
Freikalk Free lime		-	-	-	-	-	-	-	0,07	n.d.	-
Reaktionsfähiges CaO Reactive CaO		-	-	-	-	(4)	-	-	3,85	4,03	15,42
Reaktionsfähige Kieselsäure Reactive silica		-	-	-	-	-	-	-	43,66	46,24	16,79
SiO₂ aus unlöslichem Rückstand SiO₂ from insoluble residue			_	-	_	-	_	-	51,26	23,87	88,85
CO ₂		0,37	0,36	30,95	35,85	0,19	0,24	0,45	0,06	0,04	0,09
Wasser/Water		0,32	0,76	1,76	1,31	0,31	0,48	1,26	0,38	0,60	0,31
Silizium(IV)-oxid Silicon(IV) oxide		20,57	20,31	20,93	9,82	34,34	35,65	35,68	49,82	47,13	41,29
Aluminiumoxid Aluminium oxide		4,57	5,08	3,24	3,56	11,68	11,64	11,73	26,83	27,86	10,38
Titanoxid Titanium oxide		0,23	0,27	0,18	0,15	1,57	0,52	0,53	1,14	1,38	0,80
Phosphor(V)-oxid Phosphorus(V) oxide	M% mass %	0,13	0,40	0,09	0,04	0,01	0,02	0,02	0,54	1,15	0,10
Eisen(III)-oxid Iron(III) oxide		3,31	3,08	1,13	1,04	0,25	0,32	0,47	9,56	9,07	21,10
Mangan(III)-oxid Manganese(III) oxide		0,08	0,09	0,03	0,06	0,31	0,36	0,43	0,16	0,17	0,21
CaO		64,78	62,04	40,18	44,75	42,70	39,66	38,78	3,93	4,08	16,45
MgO		0,97	2,46	0,45	1,53	7,32	9,64	9,10	2,25	2,26	5,52
Sulfat als SO ₃ Sulfate as SO ₃		3,88	3,58	0,18	0,68	0,14	0,31	0,40	0,48	0,21	2,48
Kaliumoxid Potassium oxide		0,54	1,23	0,60	1,10	0,40	0,39	0,38	3,74	3,50	1,10
Natriumoxid Sodium oxide		0,26	0,35	0,14	0,07	0,26	0,26	0,25	1,10	1,29	0,19
Natriumäquivalent Sodium equivalent		0,62	1,16	0,53	0,79	0,52	0,52	0,49	3,56	3,59	0,91
unlöslicher Rückstand in HCI/KOH Insoluble residue in HCI/KOH		-	-	_	-	-	-	-	12,02	3,72	27,58
TOC		-	-	0,15	0,09	-	-	-	1,62	1,24	0,73
Methylenblauwert Methylene blue value	g/100 g	_	_	0,26	0,43	-	-	_	-	-	-
Sulfid Sulfide	M%	_	-	_	_	1,02	1,04	1,07	_	-	-
Glasgehalt Glass content	mass %	-	-	2 0	-	97	97	97	-	- 	-

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2; n.d.: nicht nachweisbar;
*) Vorprodukt aus Klinker, Nebenbestandteilen und Sulfatträger für Optimierungsversuche an Laborzementen; -: nicht bestimmt

Abbreviations with 1: Constituents originating from Plant 1; abbreviations with 2: Constituents originating from Plant 2: n.d.: not detectable; *Intermediate product from clinker, secondary constituents and sulfate agents for optimization tests on laboratory cements; -: not determined

barkeit) variiert. Es wurden beispielsweise Kalkstein verschiedener Provenienz ebenso wie Hüttensand und Flugasche unterschiedlicher chemisch-mineralogischer Zusammensetzung eingesetzt.

Um ein normgerechtes Erstarrungsverhalten sowie eine adäquate Festigkeitsentwicklung der Zemente zu erzielen, wurden bei der Herstellung Art und Anteil der Sulfatträger sowie die granulometrischen Parameter der Zementhauptbestandteile gezielt eingestellt. Die Sulfatträgeroptimierung erfolgte i.d.R. mit werkseigenen Sulfatträgern.

Alle im Versuchsprogramm verwendeten Ausgangsstoffe wurden umfangreichen chemischen und physikalischen Untersuchungen unterzogen. Die spezifische Oberfläche (Feinheit) der Ausgangsstoffe und der Gemische wurde vorrangig nach dem Blaine-Verfahren ermittelt. Die Tafeln 1 und 2 geben eine Übersicht der wesentlichen Eigenschaften, der Herkunft sowie der chemischen Zusammensetzung der für die Versuchszemente verwendeten Ausgangsstoffe.

3.1.2 Klinker und Sulfatträger

Zur Herstellung der Versuchszemente dienten zwei Portlandzementklinker. Beide Klinker sowie die für die Erstarrungsregelung erforderlichen Sulfatträger stammten aus den am Projekt beteiligten Zementwerken 1 und 2. Die chemisch-mineralogischen und granulometrischen Eigenschaften sowie die Festigkeitsentwicklung der mit diesen Ausgangsstoffen hergestellten Portlandzemente hatten gezeigt, dass diese als Basis für die im Forschungsvorhaben zu erzeugenden Versuchszemente benutzt werden können. Die Klinkerkomponente des Werks 1 wurde ausschließlich mit den vor Ort verfügbaren Ausgangsstoffen des Werks 1 kombiniert, die Klinkerkomponente des Werks 2 entsprechend mit den Ausgangsstoffen des Werks 2.

3.1.3 Hüttensand

Zur Herstellung der hüttensandhaltigen Zemente wurden die den Werken 1 und 2 zur Verfügung stehenden Hüttensande verwendet. Diese Hüttensande wurden werkseitig getrocknet und auf eine Feinheit (nach Blaine) von rd. 4000 cm²/g (S4, Werk 1) bzw. rd. 3 100 cm²/g (S3, Werk 2) gemahlen. In weiteren Optimierungsversuchen wurde der Hüttensand des Werks 2 labortechnisch sowie werkseitig auf eine höhere Feinheit von rd. 4 350 cm²/g (S4, Werk 2) gemahlen.

3.1.4 Flugasche

Die kieselsäurereiche Steinkohlenflugasche V4 hatte werkseitig eine Feinheit von rd. 4000 cm²/g (nach Blaine). Durch einen großtechnischen Sichtprozess wurde die Feinheit dieser Flugasche für einige Versuchsvarianten auf 6250 cm²/g (V6) bzw. auf 7500 cm²/g (V7) erhöht.

Für das Projekt standen darüber hinaus zwei kalkreiche Flugaschen (Braunkohlenflugaschen) unterschiedlicher Herkunft zur Verfügung, die sich deutlich in Zusammensetzung und Feinheit unterschieden. Die Versuchszemente auf Basis der Braunkohlenflugasche W1-B wurden durch gemeinsames Mahlen der Ausgangsstoffe hergestellt.

3.1.5 Kalkstein

Für die Versuche wurden je Zementwerksstandort zwei Kalksteinqualitäten unterschiedlicher geologischer Herkunft ausgewählt, deren CaCO₃-Gehalte zwischen etwa 70 M.-% und 90 M.-% liegen. Alle Kalksteinsorten wurden laborseitig auf eine Feinheit von rd. 7000 cm²/g (nach Blaine) gemahlen. Mit abnehmendem CaCO₃-Gehalt des Kalksteins von rd. 90 M.-% auf rd. 70 M.-% erhöhte sich die BET-Oberfläche um rd. 14300 cm²/g. Kalkstein LL1-70 wird bisher nicht zur Herstellung von Zement nach DIN EN 197-1 verwendet.

3.2 Zementherstellung und Prüfung der Zementeigenschaften

3.2.1 Überblick der Versuchszemente (Labor- und Werkzemente)

Im Rahmen des hier vorgestellten Forschungsvorhabens wurden insgesamt rd. 50 Zemente mit Zusammensetzungen nach der bzw. in Anlehnung an die Zementnorm DIN EN 197-1 sowie

achieve adequate strength development of the cements and a setting behaviour that conformed to the standards. As a rule, the sulfate agent optimization was carried out with the plant's own sulfate agents.

All the constituents used in the test programme were submitted to extensive chemical and physical investigations. The specific surface areas (fineness) of the starting materials and of the mixtures were determined mainly by the Blaine method. Tables 1 and 2 provide an overview of the important properties, the origins and the compositions of the constituents used for the test cements.

3.1.2 Clinker and sulfate agent

Two Portland cement clinkers were used in the production of the test cements. The two clinkers as well as the sulfate agents needed for controlling the setting came from Cement Plants 1 and 2 that were taking part in the project. The chemical, mineralogical and granulometric properties and the strength development of the Portland cements produced with these constituents had shown that they could be used as the basis for the test cements to be produced in the research project. The clinker component from Plant 1 was combined exclusively with the constituents from Plant 1 that were available on site, and the clinker component from Plant 2 was correspondingly combined with the constituents from Plant 2.

3.1.3 Granulated blastfurnace slag

The granulated blastfurnace slags available to Plants 1 and 2 were used to produce the cements that contained granulated blastfurnace slag. These slags were dried at the plant and ground to finenesses (Blaine) of about 4000 cm²/g (S4, Plant 1) and about 3100 cm²/g (S3, Plant 2). The granulated blastfurnace slag for Plant 2 was also ground in the laboratory and in the plant to a greater fineness of about 4350 cm²/g (S4, Plant 2) in further optimization trials.

3.1.4 Fly ash

The siliceous classifying fly ash V4 had a fineness at the plant of about $4000 \, \mathrm{cm^2/g}$. The fineness of this fly ash was increased for some trial variants to $6250 \, \mathrm{cm^2/g}$ (V6) and $7500 \, \mathrm{cm^2/g}$ (V7) by an industrial-scale classifying process.

Two calcareous fly ashes (lignite fly ashes) with different origins were also available for the project. They differed significantly in composition and fineness. The test cements based on calcareous fly ash W1-B were produced by intergrinding the constituents.

3.1.5 Limestone

Two grades of limestone with different geological origins containing between 70 mass % and 90 mass % CaCO₃ were chosen for the trials for each cement plant. All the grades of limestone were ground in the laboratories to a fineness of about 7000 cm²/g Blaine. The BET surface area increased by about 14300 cm²/g as the CaCO₃ content of the limestone decreased from about 90 mass % to about 70 mass %. Limestone LL1-70 has not yet been used to produce cement conforming to DIN EN 197-1.

3.2 Cement production, and testing the cement properties

3.2.1 Overview of the test cements (laboratory and plant cements) A total of about 50 cements with compositions complying with, or based on, the DIN EN 197-1 cement standard as well as outside this standard were produced and investigated during the research project described here. The cements with compositions outside the DIN EN 197-1 cement standard are also referred to below as CEM X cements. The test cements were produced at the Research Institute of the Cement Industry (laboratory cements) and in two cement plants for the industrial plant trials (plant cements). The laboratory and plant cements selected for the concrete investigations and their proportions of the limestone, fly ash and granulated blastfurnace slag main constituents are shown in Table 3. All the data for the cement compositions in the following sections relate to the data/designations in Table 3.

3.2.2 Production of the laboratory cements

The great majority of the laboratory cements were produced by separate grinding and classifying followed by mixing of the meal-

Tafel 3: Übersicht der Labor- und Werkzemente Table 3: Summary of the laboratory and plant cements

Zement Nr.	Zusammensetzung des Zements**, Anteil der Hauptbestandteile Kalkstein, Flugasche und Hüttensand	Kurzbezeichnung der Zemente in den grafischen Darstellungen	Herkunft der Ausgangsstoffe des Zements		
Cement No.	Composition of the cement**), proportion of the main constituents – limestone, fly ash and granulated blastfurnace slag	Abbreviations for the cements in the diagrams	Origins of the constituents in the cement		
	Zemente nach bzw. in Anlehnung an DIN				
	Cements according to or based on DIN	EN 197-1 (CEM II cements)			
Z 39	30 M% Kalkstein LL1 mit 70 M% CaCo ₃ 30 mass % limestone LL1 with 70 mass % CaCO ₃	30LL1-70	Werk 1 Plant 1		
Z 39 Werk*) Z 39 Plant*)	30 M% Kalkstein LL1 mit 70 M% CaCO ₃ 30 mass % limestone LL1 with 70 mass % CaCO ₃	30LL1-70 Werk 30LL1-70 Plant	Werk 1		
Z 6	35 M% Kalkstein LL2 mit 80 M% CaCO ₃ 35 mass % limestone LL2 with 80 mass % CaCO ₃	35LL2-80	Werk 2 Plant 2		
Z 46	30 M% Braunkohlenflugasche W1-B 30 mass % calcareous fly ash W1-B	30W1-B	Werk 1 Plant 1		
Z 9	10 M% Steinkohlenflugasche V4, 25 M% Kalkstein LL1 10 mass % siliceous fly ash V4, 25 mass % limestone LL1	10V4 25LL1-70	Werk 1 Plant 1		
Z 43	10 M% Hüttensand S4, 25 M% Kalkstein LL1 10 mass % granulated blastfurnace slag S4, 25 mass % limestone LL1	10S4 25LL1-70	Werk 1 Plant 1		
Z 43 Werk*) Z 43 Plant*)	10 M% Hüttensand S4, 25 M% Kalkstein LL1 10 mass % granulated blastfurnace slag S4, 25 mass % limestone LL1	10S4 25LL1-70 Werk 10S4 25LL1-70 Plant	Werk 1 Plant 1		
Z 7	10 M% Hüttensand S3, 25 M% Kalkstein LL2 10 mass % granulated blastfurnace slag S3, 25 mass % limestone LL2	10S3 25LL2-80	Werk 2 Plant 2		
	Zemente außerhalb der DIN EN 19 Cements outside DIN EN 197-1	La La Millarda La Landia de Artiga.			
Z 17	20 M% Steinkohlenflugasche V4, 20 M% Kalkstein LL1 20 mass % siliceous fly ash V4, 20 mass % limestone LL1	20V4 20LL1-70	Werk 1 Plant 1		
Z 17 Werk*) Z 17 Plant*)	20 M% Steinkohlenflugasche V4, 20 M% Kalkstein LL1 20 mass % siliceous fly ash V4, 20 mass % limestone LL1	20V4 20LL1-70 Werk 20V4 20LL1-70 Plant	Werk 1 Plant 1		
Z 27	30 M% Steinkohlenflugasche V7, 20 M% Kalkstein LL1 30 mass % siliceous fly ash V7, 20 mass % limestone LL1	30V7 20LL1-70	Werk 1 Plant 1		
Z 13	20 M% Hüttensand S3, 20 M% Kalkstein LL2 20 mass % granulated blastfurnace slag S3, 20 mass % limestone LL2	20S3 20LL2-80	Werk 2 Plant 2		
Z 14	30 M% Hüttensand S3, 20 M% Kalkstein LL2 30 mass % granulated blastfurnace slag S3, 20 mass % limestone LL2	30S3 20LL2-80	Werk 2 Plant 2		
Z 44	40 M% Hüttensand S3, 10 M% Kalkstein LL2 40 mass % granulated blastfurnace slag S3, 10 mass % limestone LL2	40S3 10LL2-80	Werk 2 Plant 2		
Z 32	20 M% Hüttensand S4, 20 M% Kalkstein LL2 20 mass % granulated blastfurnace slag S4, 20 mass % limestone LL2	20S4 20LL2-80	Werk 2 Plant 2		
Z 32 Werk*) Z 32 Plant*)	20 M% Hüttensand S4, 20 M% Kalkstein LL2 20 mass % granulated blastfurnace slag S4, 20 mass % limestone LL2	20S4 20LL2-80 Werk 20S4 20LL2-80 Plant	Werk 2 Plant 2		
Z 47	40 M% Hüttensand S4, 10 M% Kalkstein LL2 40 mass % granulated blastfurnace slag S4, 10 mass % limestone LL2	40S4 10LL2-80	Werk 2 Plant 2		
Z 47 Werk*) Z 47 Plant*)	40 M% Hüttensand S4, 10 M% Kalkstein LL2 40 mass % granulated blastfurnace slag S4, 10 mass % limestone LL2	40S4 10LL2-80 Werk 40S4 10LL2-80 Plant	Werk 2 Plant 2		

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2; im Betriebsversuch hergestellt; **) alle Angaben bezogen auf den sulfatträgerhaltigen Zement Abbreviations with 1: Constituents originating from plant 1; Abbreviations with 2: Constituents originating from plant 2; *) produced in industrial trial; **) all data relative to the cement containing sulfate agent

außerhalb der Zementnorm DIN EN 197-1 hergestellt und untersucht. Die Zemente mit Zusammensetzungen außerhalb der Zementnorm DIN EN 197-1 werden nachfolgend auch als CEM X-Zemente bezeichnet. Die Herstellung der Versuchszemente erfolgte im Forschungsinstitut der Zementindustrie (Laborzemente) sowie in zwei Zementwerken im Rahmen von großtechnischen Betriebsversuchen (Werkzemente). In Tafel 3 sind die für die Betonuntersuchungen ausgewählten Labor- und Werkzemente sowie deren Anteile der Hauptbestandteile Kalkstein, Flugasche und Hüttensand dargestellt. In den folgenden Abschnitten beziehen sich alle Angaben der Zementzusammensetzungen auf die Daten/Bezeichnungen in Tafel 3.

3.2.2 Herstellung der Laborzemente

Der überwiegende Teil der Laborzemente wurde durch getrenntes Mahlen und Sichten sowie anschließendes Mischen der mehlfeinen Hauptbestandteile erzeugt. Für den Portlandflugaschezement CEM II/B-W mit 30 M.-% Flugasche wurde zusätzlich eine gemeinsame Mahlung von Portlandzementklinker, Braunkohlenflugasche und Sulfatträger auf eine definierte Zielfeinheit (nach Blaine) durchgeführt.

3.2.3 Herstellung der Werkzemente

Die Werkzemente wurden in zwei Zementwerken mit den an den Werkstandorten üblichen Herstellungsverfahren erzeugt. So wurde im Werk 1 der Werkzement Z 39 (30LL1-70) durch eine gemeinfine main constituents. However, the CEM II/B-W Portland-fly ash cement containing 30 mass % fly ash was produced by intergrinding Portland cement clinker, calcareous fly ash and sulfate agent to a specific fineness (Blaine).

3.2.3 Production of the plant cements

The plant cements were produced in two cement plants by the production methods normally used at the plants. In Plant 1, for example, the plant cement Z 39 (30LL1-70) was produced by intergrinding limestone, clinker and sulfate agent. The transport equipment (e.g. continuous conveyor and weigh-belt for limestone) and grinding plants (e.g. close-circuit mills) had the appropriate technical requirements needed to achieve a high level of fineness when intergrinding a cement with a high proportion of limestone.

For the plant cements Z 17 (20V4 20LL1-70) and Z 43 (10S4 25 LL1-70) – also Plant 1 – the limestone, clinker and sulfate agent were first interground to form intermediate products of specific composition and fineness. These intermediate products were then mixed with the unclassified fly ash (V4) or with granulated blastfurnace slag with a fineness of 4000 cm²/g (S4) in a multi-compartment silo specifically designed for the production of cements with several main constituents.

In Plant 2 the plant cements Z 32 (20S4 20 LL1-80) and Z 47 (40S4 10LL2-80) were produced exclusively by separate grinding and subsequent mixing of the meal-fine Plant 2 constituents (clinker, sulfate agent, granulated blastfurnace slag and limestone).

Tafel 4: Eigenschaften der Versuchszemente Table 4: Properties of the test cements

	Spezifische Oberfläche (Blaine) Specific surface area (Blaine)	gsmaß n ne n	RRSB-Lage- parameter x' RRSB position parameter x'	Erstarrungsbeginn Initial set	Wasseranspruch Water demand		Druckfe Compressiv	A CONTRACTOR		Raumbeständigkeit Soundness
Zement/Cement	Spezi Oberfläch Specific su	RRSB-Steigungsmaß n <i>RRSB slope n</i>	RRSB param RRSB p	Erstarrur Initi	Wassera Water	2 d	7 d	28 d	91 d	Raumbes
	[cm²/g]	RR	[µm]	[min]	[M%/ mass %]	[N/mm²]				[mm]
		7	Zemente nach bz Cements accord	w. in Anlehni ling to or bas	ung an DIN EN 1 ed on DIN EN 19	197-1 (CEM II-Z 97-1 (CEM II ce	(emente)**) ments)**)			
30 LL1-70	6265	0,76	9,21	140	31,5	33,8	42,1	48,0	52,9	1
30LL1-70 Werk*)/ Plant*)	6900	0,78	10,39	195	30,2	27,8	41,4	52,5	54,7	n.d.
35 LL2-80	5490	0,78	13,93	200	31,0	22,0	33,2	40,8	47,5	0
30W1-B	5290	0,79	12,11	190	28,0	30,3	42,3	53,9	66,8	1
10V4 25LL1-70	6325	0,73	11,73	150	30,0	31,0	39,0	46,5	56,9	0
10S4 25LL1-70	6195	0,82	10,11	150	30,5	31,5	41,3	52,4	61,4	1
10S4 25LL1-70 Werk*)/Plant*)	4760	0,81	15,79	205	28,0	25,2	40,8	54,3	62,0	0
10S3 25LL2-80	5115	0,78	14,86	185	31,0	21,4	35,5	47,6	56,7	1
					DIN EN 197-1 (CEN					
20V4 20LL1-70	5955	0,74	12,47	155	29,0	27,5	34,8	44,9	54,8	0
20V4 20LL1-70 Werk*)/Plant*)	4705	0,80	15,54	155	26,1	21,9	34,7	50,5	55,6	n.d.
30V7 20LL1-70	6410	0,79	6,75	235	32,3	21,0	29,3	40,4	53,1	0
20S3 20LL2-80 20S4 20LL2-80	4890 5150	0,78 0,86	16,00 12,79	210 200	31,0 30,5	19,6 20,5	34,6 37,7	52,0 54,8	60,3 60,8	1
20S4 20LL2-80 Werk*)/Plant*)	5160	0,89	12,48	250	32,5	18,5	32,6	52,1	62,5	0
30S3 20LL2-80	4790	0,79	17,18	215	31,0	14,0	30,3	49,1	60,4	0
40S3 10LL2-80 40S4 10LL2-80	4470 4940	0,84 0,86	16,91 13,47	190 205	30,5 30,0	14,1 15,5	30,8 37,0	53,9 59,5	67,8 71,0	1 0
40S4 10LL2-80 Werk*)/Plant*)	4950	0,91	12,89	240	32,0	14,3	31,7	57,3	72,8	n.d.

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2; ***] alle Angaben bezogen auf den sulfatträgerhaltigen Zement (vgl. Tafel 3); *) in Betriebsversuchen hergestellte Werkzemente; n.d.: nicht bestimmt

Abbreviations with 1: Constituents originating from plant 1; Abbreviations with 2: Constituents originating from plant 2; ***] all data relative to the cement containing sulfate agent (cf. Table 3); *) plant cements produced in industrial trials; n.d.: not determined

same Mahlung von Kalkstein, Klinker und Sulfatträger hergestellt. Die Transporteinrichtungen (z.B. Stetigförderer und Bandwaage für Kalkstein) und Mahlanlagen (z.B. die im Kreislauf betriebene Mühle) hatten die entsprechenden technischen Voraussetzungen, die für das Erzielen einer hohen Mahlfeinheit bei gemeinsamer Vermahlung eines Zements mit hohem Kalksteinanteil erforderlich waren.

Für die Werkzemente Z 17 (20V4 20LL1-70) und Z 43 (10S4 25LL1-70) – ebenfalls Werk 1 – wurden zunächst durch gemeinsames Mahlen von Kalkstein, Klinker und Sulfatträger Vorprodukte definierter Zusammensetzung und Feinheit hergestellt. Diese Vorprodukte wurden dann in einem speziell für die Herstellung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen konzipierten Mehrkammermischsilo mit der ungesichteten Flugasche (V4) bzw. mit Hüttensand der Feinheit 4000 cm²/g (S4) gemischt.

Im Werk 2 wurden die Werkzemente Z 32 (20S4 20LL1-80) und Z 47 (40S4 10LL2-80) ausschließlich durch getrenntes Mahlen und anschließendes Mischen der mehlfeinen Ausgangsstoffe des Werks 2 (Klinker, Sulfatträger, Hüttensand und Kalkstein) hergestellt. Voraussetzung für diese Art der Zementherstellung war die Verfügbarkeit der mehlfeinen Ausgangsstoffe mit definierten Eigenschaften sowie der geeigneten Transport- und Siloeinrichtungen. Das Mischen der Zemente erfolgte in einem Chargenmischer mit einer Kapazität von 4 t.

3.2.4 Prüfung der Zement- und Mörteleigenschaften

An allen Versuchszementen wurden die Druckfestigkeit nach 2, 7, 28 und 91 Tagen, der Wasseranspruch für Normsteife, die Raumbeständigkeit und der Erstarrungsbeginn gemäß DIN EN 196-1 bzw. 196-3 bestimmt. Die Bestimmung der Mahlfeinheit erfolgte nach DIN EN 196-6. Die Korngrößenverteilungen der mehlfeinen Produkte wurden anhand von Siebungen sowie durch Laserbeugungsspektroskopie gemessen. Das verwendete Laserbeugungsspektrometer vom Typ CILAS 1064 arbeitet auf Basis der Nassdispergierung. Zur Bestimmung der Feststoffdichte wurde das Flüssigkeitspyknometer-Verfahren eingesetzt. Die wesentlichen Zementeigenschaften sind in Tafel 4 zusammengefasst.

Die Feststellung der Porenradienverteilung an Zementmörteln (w/z = 0,50; z = 450 g) erfolgte mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie. Die Untersuchungen wurden mit den Hg-Porosimetern "Pascal 120" und "Pascal 240 series" der Firma Thermo Electron Corporation durchgeführt. Es wurden Intrusionskurven im Druckbereich von 0 bis 200 MPa aufgezeichnet. Dies entspricht einem Radienbereich von 50 μm bis 4 nm.

3.3 Betonherstellung und Prüfung der Betoneigenschaften 3.3.1 Herstellung

Es wurden Betone unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und geprüft. Die Mischungszusammensetzungen der Betone orientierten sich an den Grenzwerten für die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Betonen nach DIN Fachbericht 100 "Beton" [5]. Hieraus ergaben sich charakteristische Betonrezepturen für die Betonversuche, die in Tafel 5 zusammengefasst sind. Für die Herstellung der Betone wurden Gesteinskörnungen (Rheinsand und Rheinkies aus den Beständen der Forschungsstelle) mit der Kornzusammensetzung A16/B16 nach DIN 1045-2, Anhang L verwendet.

3.3.2 Frischbetoneigenschaften

Bei allen Betonen wurden die Frischbetontemperatur und die Frischbetonrohdichte nach DIN EN 12350-6 sowie der Luftgehalt mittels Druckausgleichsverfahren im Luftporentopf nach DIN EN 12350-7 gemessen. Weiterhin wurde zehn Minuten nach Mischende das Ausbreitmaß des Frischbetons mit dem Ausbreitversuch nach DIN EN 12350-5 ermittelt. In den Fällen, bei denen das Ausbreitmaß zur Bestimmung der Konsistenz nicht geeignet war, wurde zu diesem Zeitpunkt stattdessen das Verdichtungsmaß mit dem Verdichtungskasten nach DIN EN 12350-4 bestimmt.

Tafel 5: Betonrezepturen Table 5: Concrete mixtures

Beton	z/c	w/z w/c	P <u>r</u> üfverfahren
Concrete	[kg/m³]	[-]	Test method
B1 260 0,65 B2 300 0,60		0,65	Druckfestigkeitsentwicklung, Carbonatisierungs- tiefe (auch Schnellcarbonatisierung) Compressive strength development, depth of carbonation (including accelerated carbonation)
		0,60	28-d-Druckfestigkeit, Frostwiderstand nach de Würfelverfahren 28-d-compressive strength, freeze-thaw resista by the cube method
B4	320	0,50	Druckfestigkeitsentwicklung, Frostwiderstand nach dem CF-/CIF-Verfahren, Chlorideindring- widerstand Compressive strength development, freeze-thaw resistance by the CF/CIF methods, resistance to chloride penetration
B5*)	320	0,50	28-d-Druckfestigkeit, Frost-Tausalz-Widerstand nach dem CDF-Verfahren 28-d-compressive strength, freeze-thaw resistance by the CDF method with de-icing salt

^{*)} Luftporengehalt im Frischbeton 4,5 Vol.-% bis 5,5 Vol.-% Air void content in fresh concrete 4.5 vol.% to 5.5 vol.%

The preconditions for this method of cement production were the availability of the meal-fine constituents with specific properties and suitable transport and silo equipment. The cements were mixed in a batch mixer with a capacity of 4 t.

3.2.4 Testing the cement and mortar properties

The compressive strengths after 2, 7, 28 and 91 d, the water demand for standard stiffness, the soundness and the initial setting time as defined in DIN EN 196-1 or 196-3 were determined for all the test cements. The fineness was determined in accordance with DIN EN 196-6. The particle size distributions of the meal-fine products were measured by sieving and by laser diffraction spectroscopy. The CILAS 1064 laser diffraction spectrometer used worked on the basis of wet dispersion. The liquid pycnometer method was used for determining the density of the solids. The important cement properties are summarized in Table 4.

The pore radius distributions were measured on cement mortars (w/c = 0.50; c = 450 g) with the aid of mercury intrusion porosimetry. The investigations were carried out using the "Pascal 120" and "Pascal 240 series" of Hg porosimeters from the Thermo Electron Corporation. Intrusion curves were recorded in the pressure range from 0 to 200 MPa. This corresponds to a radius range from 50 μ m to 4 me

3.3 Concrete production, and testing the concrete properties

3.3.1 Production

Concretes with different compositions were produced and tested. The mix compositions of the concretes were oriented towards the limits for the compositions and properties of the concretes described in the DIN technical report 100 "Concrete" [5]. This resulted in the characteristic concrete mix formulations for the concrete trials that are summarized in Table 5. Aggregates (Rhine sand and Rhine gravel from the stocks at the research institute) with the A16/B16 particle size composition as defined in DIN 1045-2, Appendix L, were used for producing the concretes.

3.3.2 Fresh concrete properties

For all the concretes the fresh concrete temperature and the fresh concrete density were measured in accordance with DIN EN 12350-6 and the air content was measured by the pressure equalization method in the air void test vessel specified in DIN EN 12350-7. The flow table spread of the fresh concrete ten minutes after the end of mixing was also determined by the flow spread

Tafel 6: Frisch- und Festbetoneigenschaften Table 6: Properties of fresh and hardened concrete

Zement/cement		30LL1-70	35LL2-80	30W1-B	10V4 25LL1-70	1054 25LL1-70	1053 25LL2-80	20V4 20LL1-70	20S4 20LL2-80	4054 10LL2-80	30LL1-70 Werk/ Plant	Werk/	20V4 20LL1-70 Werk/ Plant	20S4 20LL2-80 Werk/ Plant	40S4 10LL2-80 Werk/ Plant
					Beto	n B 1/Cor	ncrete B 1					Plant	Plant	Plant	Pidiil
Frischbetonrohdichte Fresh concrete density	kg/m³	2,35	2,34	2,36	2,36	2,36	2,34	2,35	2,36	2,35	2,35	2,37	2,35	2,34	2,34
Frischbetonluftgehalt Fresh concrete air content	Vol%	2,0	1,3	0,8	1,1	1,2	1,4	1,2	1,0	1,2	1,5	1,2	1,1	1,2	1,2
Frischbetontemperatur Fresh concrete temperature Ausbreitmaß	°C	22,0	21,0	21,0	21,0	23,0	22,0	19,0	21,0	20,0	19,0	20,4	21,0	20,3	21,0
Flow table spread Verdichtungsmaß	mm	390	385	425	405	420	410	430	440	435	495	425	435	415	425
Degree of compactibility Festbetonrohdichte**)	-	-	1,21	-	-	-	1,16	-	-	-	-	:=	-	-	-
Density of hardened concrete**)	kg/m³	2,31	2,29	2,32	2,29	2,31	2,32	2,30	2,31	2,32	2,32	2,32	2,31	2,30	2,32
28-d-Druckfestigkeit**) 28-d-compressive strength**)	N/mm ²	41,1	32,1	43,6	37,7	40,2	37,5	31,8	34,5	36,3	46,3	39,8	32,6	38,1	40,5
					Beto	n B 2/Co	ncrete B 2								
Frischbetonrohdichte Fresh concrete density	kg/m³	2,34	2,35	2,36	2,33	2,35	2,36	2,34	2,34	2,35	2,35	2,36	2,35	2,36	2,35
Frischbetonluftgehalt Fresh concrete air content Frischbetontemperatur	Vol%	1,0	1,2	0,9	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1
Fresh concrete temperature Ausbreitmaß	°C	21,0	19,0	21,0	19,0	19,0	21,0	20,0	20,0	19,0	18,4	17,6	19,1	19,2	18,9
Flow table spread Verdichtungsmaß	mm	425	395	425	425	395	405	440	400	425	380	455	460	385	395
Degree of compactibility Festbetonrohdichte**)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5			
Density of hardened concrete**)	kg/m³	2,27	2,28	2,32	2,28	2,30	2,29	2,29	2,31	2,32	2,30	2,30	2,30	2,31	2,31
28-d-Druckfestigkeit**) 28-d-compressive strength**)	N/mm ²	41,9	37,9	50,8	41,6	46,8	41,4	38,0	43,8	42,9	51,6	40,9	39,6	42,7	45,3
Frischbetonrohdichte	VO 10 100				Beto	on B 4/Co.	ncrete B 4	1							100 202947
Fresh concrete density Frischbetonluftgehalt	kg/m³	2,38	2,36	2,38	2,37	2,37	2,38	2,36	2,37	2,36	2,38	2,38	2,35	2,37	2,37
Fresh concrete air content Frischbetontemperatur	Vol%	1,4	1,7	1,5	1,5	1,6	1,4	1,7	1,4	1,5	1,9	1,9	1,6	1,8	1,7
Fresh concrete temperature Ausbreitmaß	°C	24,0	19,0	20,0	20,0	19,0	25,0	21,0	23,0	20,0	20,0	20,3	19,2	22,3	21,0
Flow table spread Verdichtungsmaß	mm	-	-	380	395	365	370	-	380	365	375	380	405	380	370
Degree of compactibility	-	1,38	1,41	1,24	1,28	1,34	1,35	1,22	1,32	1,27	1,32	-	-	1,32	1,33
Festbetonrohdichte**) Density of hardened concrete**)	kg/m³	2,33	2,32	2,35	2,32	2,34	2,33	2,31	2,33	2,35	2,35	2,35	2,32	2,34	2,36
28-d-Druckfestigkeit**) 28-d-compressive strength**)	N/mm ²	58,8	53,6	67,5	56,2	64,1	55,2	51,0	64,5	56,9	67,9	56,2	52,3	58,9	59,7
					Beto	on B 5/Co	ncrete B	5							
Luftporenbildner Air-entraining agent	M% v.z./ mass % w.r.t.c.	0,150	0,161	0,333	0,090	0,100	0,100	0,082	0,120	0,085	0,097	0,074	0,068	0,147	0,141
Frischbetonrohdichte Fresh concrete bulk density	kg/m³	2,26	2,26	2,27	2,29	2,3	2,28	2,34	2,25	2,25	2,29	2,28	2,23	2,29	2,29
Frischbetonluftgehalt*) Fresh concrete air content*)	Vol%	5,0/4,8	4,9/5,0	5,1/5,5	4,6/5,1	5,2	4,5	5,1/4,9	4,8/5,6	5,4/5,5	4,9/5,2	5,4	5,4/5,3	4,8/4,7	5,0/5,2
Frischbetontemperatur Fresh concrete temperature	°C	20,0	20,0	22,0	21,0	21,0	22,0	20,0	20,0	20,7	18,7	18,0	19,5	19,8	18,9
Ausbreitmaß Flow table spread	mm	340	335	370	360	335	355	375	340	360	345	375	410	325	340
Verdichtungsmaß Degree of compactibility Festbatensahdishtett	-	-	F	-	-	-	-	-	1,21	1,15	1,24	-	-	1,30	1,21
Festbetonrohdichte**) Density of hardened concrete**)	kg/m³	2,27	2,23	2,25	2,25	2,26	2,26	2,23	2,24	2,22	2,27	2,21	2,19	2,25	2,26
28-d-Druckfestigkeit**) 28-d-compressive strength**)	N/mm²	47,9	38,5	54,1	46,3	49,3	44,8	42,3	41,6	40,5	51,3	41,2	39,0	44,4	46,9

^{**)} Mittelwerte aus drei Einzelwerten/Average of three individual values

Mittelwerte aus drei Einzelwerten/Average of three individual values

In Abhängigkeit von der Anzahl der Betonmischungen wurde der Luftgehalt des Frischbetons einmal bzw. zweimal ermittelt.

The air content of the fresh concrete was determined once or twice depending on the number of concrete mixes.

nicht bestimmt/not determined

3.3.3 Festbetoneigenschaften

An allen Betonen wurden die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12390-3 und die Rohdichte im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12390-7 an Würfeln mit der Kantenlänge 150 mm bestimmt. An den Betonen B1 und B4 wurde außerdem die Festigkeitsentwicklung bis zum Alter von 91 Tagen ermittelt. Tafel 6 enthält die Frisch- und Festbetoneigenschaften der in den folgenden Abschnitten verwendeten Betone.

3.3.4 Dauerhaftigkeit

3.3.4.1 Carbonatisierungswiderstand

Die Bestimmung der Carbonatisierungstiefe [6] erfolgte an Betonbalken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 500 mm. Die Probekörper wurden 1 d in der Feuchtkammer, 6 d unter Wasser bei (20 ± 2) °C (Vorlagerung) und anschließend bei einer Temperatur von (20 ± 2) °C und einer relativen Feuchte von (65 ± 5) % (Hauptlagerung) gelagert. Die Carbonatisierungstiefen wurden im Alter von 14, 28, 56, 91 und 180 Tagen sowie einem Jahr ermittelt. Darüber hinaus wurde an Betonbalken, die unter Verwendung der Werkzemente hergestellt wurden, ab dem Alter von 28 Tagen eine Schnellcarbonatisierung bei einer CO₂-Konzentration von 2 Vol.-% (Vorlagerung siehe oben) durchgeführt. Die Ergebnisse der Schnellcarbonatisierung lieferten die Grundlage für Rechnungen der probabilistischen Lebensdauerbetrachtung an den in diesem Projekt hergestellten Betonen.

3.3.4.2 Chlorideindringwiderstand

Der Widerstand des Betons gegenüber eindringenden Chloriden wurde hier mithilfe eines Schnellverfahrens (Migrationstest [7]) ermittelt. Das Grundprinzip des Migrationstests basiert auf der Beschleunigung des Ionentransports durch das Anlegen einer elektrischen Spannung. Bei dieser Versuchsanordnung ist der Ionentransport über das elektrische Feld maßgebend und es ergibt sich ein scharfes Chloridprofil, aus dem ein sog. Migrationskoeffizient D_{CL,M} abgeleitet wird. Die Prüfkörper wurden bis zum Prüfalter von 35 Tagen bzw. 98 Tagen wassergelagert. Diese und weitergehende Untersuchungen im Prüfalter von 28 und 365 Tagen lieferten die Grundlage für Rechnungen der probabilistischen Lebensdauerbetrachtung an den in diesem Projekt hergestellten Betonen.

3.3.4.3 Frostwiderstand

Bei Schäden infolge eines Frostangriffs wird zwischen äußerer und innerer Schädigung unterschieden. Äußere Schäden zeigen sich in Form von Oberflächenabwitterungen. Innere Gefügeschädigungen können z.B. mithilfe der Messung der Ultraschalllaufzeit und dem hieraus abgeleiteten dynamischen E-Modul festgestellt werden.

Würfelverfahren

Die Prüfung des Frostwiderstands nach dem Würfelverfahren entspricht den Maßstäben, die bisher bei der Zulassung von Zementen durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) angelegt werden. Im Würfelverfahren wurden jeweils zwei Würfel mit einer Kantenlänge von 100 mm geprüft. Die Probekörper wurden 1 d abgedeckt in der Schalung, 6 d unter Wasser bei (20 ± 2) °C (Vorlagerung) und anschließend 20 d bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Feuchte von 65 % gelagert. Im Alter von 27 d wurden die Probekörper für 24 h unter Wasser gelagert. Die Prüfung mit dem Würfelverfahren erfolgte bis 100 Frosttauwechsel. Die Herstellung der Probekörper und der weitere Ablauf der Prüfung erfolgten in Anlehnung an [6, 8].

CF-/CIF-Verfahren

In der Untersuchung des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren wurden pro Mischung jeweils fünf Probekörper mit den Abmessungen 150 mm x 110 mm x 70 mm geprüft. Die Probekörper wurden 1 d in der Schalung in der Feuchtkammer, 6 d unter Wasser bei (20 ± 2) °C (Vorlagerung) und anschließend 21 d bei einer Temperatur von (20 ± 2) °C und einer relativen Feuchte von (65 ± 5) % gelagert. Wenige Tage vor Beendigung dieser Trockenlagerung wurden die Seitenflächen der Probekörper mit Aluminiumfolie mit Butylklebung abgedichtet.

method specified in DIN EN 12350-5. In those cases where the flow table spread was not suitable for determining the consistency the degree of compactibility was determined instead at same time with the compaction box specified in DIN EN 12350-4.

3.3.3 Hardened concrete properties

The compressive strengths of all the concretes at 28 d as specified in DIN EN 12390-3 and the bulk densities at 28 d as specified in DIN EN 12390-7 were measured on cubes with edge lengths of 150 mm. The strength development up to 91 d was also determined on concretes B1 and B4. Table 6 shows the fresh and hardened concrete properties of the concretes used in the following sections

3.3.4 Durability

3.3.4.1 Resistance to carbonation

The depth of carbonation [6] was determined on 100 mm x 100 mm x 500 mm concrete beams. The test pieces were stored for 1 d in the moisture chamber, 6 d under water at (20 ± 2) °C (preliminary storage) and then at a temperature of (20 ± 2) °C and a relative humidity of (65 ± 5) % (main storage). The depths of carbonation were determined at 14, 28, 56, 91 and 180 d as well as one year. Accelerated carbonation at a CO_2 concentration of 2 vol. % (preliminary storage as above) was also carried out from 28 d on concrete beams that had been produced using plant cements. The results of the accelerated carbonation provided the basis for the calculations for assessing the probabilistic service life of the concretes produced in this project.

3.3.4.2 Resistance to chloride penetration

The resistance of the concretes to penetrating chlorides was determined with the aid of an accelerated procedure (migration test [7]). The basic principle of the migration test is based on acceleration of the ion transport by application of an electric voltage. With this test arrangement the ion transport by the electric field is dominant and a sharp chloride profile is obtained from which a migration coefficient $D_{\text{Cl,M}}$ can be derived. The test pieces were stored in water up to test ages of 35 or 98 d. These and more extensive tests at 28 and 365 d provided the basis for the calculations for assessing the probabilistic service life of the concretes produced in this project.

3.3.4.3 Freeze-thaw resistance

In the case of damage caused by freeze-thaw attack a distinction is made between external damage and internal damage. External damage is apparent in the form of surface scaling. Internal damage to the microstructure can, for example, be established from the ultrasonic transit time and the dynamic elastic modulus derived from it.

Cube method

The test of the freeze-thaw resistance by the cube method conforms to the standards that were previously applied for the approval of cements by the DIBt (Germany Institute for Construction Engineering). The cube method used two cubes with edge lengths of 100 mm for each test. The test pieces were covered in the mould for 1 d, stored for 6 d under water at (20 ± 2) °C (preliminary storage) and then for 20 d at a temperature of 20 °C and a relative humidity of 65 %. At 27 d the test pieces were stored for 24 h under water. The test by the cube method took place for up to 100 freeze-thaw cycles. The production of the test pieces and the subsequent sequence of the test took place as described in [6, 8].

CF/CIF method

In the investigation of the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method five 150 mm x 110 mm x 70 mm test pieces were tested for each mix. The test pieces were stored for 1 d in the mould in the humidity chamber, 6 d under water at (20 ± 2) °C (preliminary storage) and then 21 d at a temperature of (20 ± 2) °C and a relative humidity of (65 ± 5) %. A few days before the end of this dry storage the side faces of the test pieces were sealed with aluminium foil using butyl adhesive. The 7-day capillary absorption of the test pieces in the particular test liquids began at 28 d. The test by the CF/CIF method took place over 56 freeze-thaw cycles. The pro-

Im Alter von 28 d begann das 7-tägige kapillare Saugen der Probekörper in der jeweiligen Prüfflüssigkeit. Die Prüfung mit dem CF-/CIF-Verfahren erfolgte über 56 Frosttauwechsel. Die Herstellung der Probekörper und der weitere Ablauf der Prüfung erfolgten gemäß [8, 9]. In Deutschland wurden Kriterien für Abwitterungen (CF-/CDF-Verfahren) und Kriterien für innere Gefügeschädigungen (CIF-Verfahren) von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [11] festgelegt.

3.3.4.4 Frost-Tausalz-Widerstand

Mit dem CDF-Test [8-10] wurde der Widerstand gegenüber einer Frost-Tauwechsel-Beanspruchung bei gleichzeitiger Taumittelbelastung geprüft. Es wurde eine definierte Tausalzlösung (3 %ige NaCl-Lösung) verwendet. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands von Betonen mit künstlichen Luftporen ist die Oberflächenabwitterung dominant und für die Beurteilung vorrangig [11]. Zur Überprüfung der Luftporenbildung bei Zugabe eines Luftporenbildners wurden an einigen Betonen die Luftporenkennwerte am Festbeton nach Heft 422 DAfStb, Abschnitt 2.2 bzw. nach DIN EN 480-11 ermittelt.

4 Untersuchungen an Mörteln und Betonen mit CEM II-Zementen

4.1 Allgemeines

Im Folgenden werden ausgewählte Untersuchungsergebnisse der Mörtel und Betone vorgestellt, die unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit 30 M.-% bzw. 35 M.-% Kalkstein, Portlandkompositzementen mit 25 M.-% Kalkstein (LL) in Kombination mit 10 M.-% Hüttensand (S) bzw. Flugasche (V) sowie eines Portlandflugaschezements mit 30 M.-% Braunkohlenflugasche hergestellt wurden.

4.2 Eigenschaften von CEM II-Zementen

Die Festigkeitsentwicklung der Labor- und Werkzemente ist in Tafel 4 dargestellt. Die Zemente erreichten eine 28-Tage-Druckfestigkeit im Bereich zwischen etwa 41 N/mm² und 54 N/mm². In Abhängigkeit von der Art und dem Anteil der Hauptbestandteile wurden im Prüfalter von 2 Tagen Festigkeitswerte zwischen etwa 21 N/mm² und 34 N/mm² erzielt.

4.3 Mörtel und Betone mit CEM II-Zementen

4.3.1 Porosität und Porenradienverteilung

Porosität und Porenradienverteilung sind für die dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften zementgebundener Baustoffe von grundsätzlicher Bedeutung, da schädigende Einflüsse i.d.R. ihren Weg über das Porensystem in den Baustoff finden. Die Verwendung von Kalkstein, Hüttensand bzw. Flugasche als Zementhauptbestandteile kann Einfluss auf die Porosität und somit auf die Dauerhaftigkeit eines Betons haben. Die Porenradienverteilung wurde mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie an allen Normzementmörteln (w/z = 0,50; z = 450 g) im Alter von 28 und 91 Tagen gemessen.

Im Bild 1 ist beispielhaft die relative Porosität der CEM II-Zementmörtel im Vergleich zum Mörtel des Referenzzements CEM I im Alter von 91 Tagen dargestellt.

Dem Bild ist zu entnehmen, dass bei der Verwendung der CEM II-Zemente der Anteil gröberer Poren > 0,1 µm (Kapillarporen) im Vergleich zum Portlandzementmörtel geringer ist. Dagegen zeigte sich im Bereich feinerer Poren < 0,01 µm (Gelporen) der für hüttensand- und flugaschehaltige Mörtel und Betone typische höhere Anteil dieser Poren. Aber auch die Mörtel der Portlandkalksteinzemente wiesen diese Merkmale in ihrer Porengrößenverteilung auf. Die Gesamtporosität blieb bei den hier untersuchten Mörteln im Vergleich zum Referenzmörtel mit Portlandzement weitgehend unverändert.

4.3.2 Betondruckfestigkeit

Bild 2 zeigt die Entwicklung der relativen Betondruckfestigkeit unter Verwendung der Versuchszemente sowie handelsüblicher CEM I- und CEM III/A-Zemente [2]. Die hier dargestellten CEM II-Betone wurden mit einem Wasserzementwert von duction of the test pieces and the subsequence test sequence took place as described in [8, 9]. In Germany the criteria for scaling (CF method) and the criteria for internal damage to the microstructure (CIF method) are laid down by the BAW (Federal Waterways Engineering and Researd Institute) in the code of practice entitled "Freeze-thaw testing of concrete" [11].

3.3.4.4 Resistance to freeze-thaw with de-icing salt

The resistance to freeze-thaw cycles with simultaneous exposure to de-icing agents was checked by the CDF test [8-10]. A defined deicing salt solution (3 % NaCl solution) was used. Surface scaling is dominant in the test of the resistance of concretes with artificial air voids to freeze-thaw with de-icing salt and is the overriding factor in the assessment [11]. For some concretes the air void parameters of the hardened concrete were measured in accordance with Pamphlet 422 DAfStb, Section 2.2, and DIN EN 480-11 to check the air void formation when an air-entraining agent is added.

4 Investigations carried out on mortars and concretes made with CEM II cements 4.1 General

Selected test results are shown below for the mortars and concretes that had been produced using Portland-limestone cements containing 30 mass % or 35 mass % limestone, Portland-composite cements containing 25 mass % limestone (LL) combined with 10 mass % granulated blastfurnace slag (S) or fly ash (V), and a Portland-fly ash cement containing 30 mass % calcareous fly ash.

4.2 Properties of CEM II cements

The strength development of the laboratory and plant cements is shown in Table 4. The cements reached 28-day compressive strengths in the range between about 41 N/mm² and 54 N/mm². Strength values between about 21 N/mm² and 34 N/mm², depending on the type and proportion of the main constituents, were reached at 2 days.

4.3 Mortars and concretes produced with CEM II cements 4.3.1 Porosity and pore radius distribution

The porosity and pore radius distribution are of fundamental importance for the durability properties of cement-based building materials because as a rule the harmful effects find their way into the building material via the pore system. The use of limestone, granulated blastfurnace slag or fly ash as cement main constituents can affect the porosity, and hence the durability, of a concrete. The pore radius distribution was measured by mercury intrusion porosimetry on all the standard cement mortars (w/c = 0.50, c = 450 g) at 28 and 91 days.

As an example, the relative porosities of the CEM II cement mortars at 91 days are compared in Fig. 1 with mortar made with the CEM I reference cement.

It can be seen from the diagram that when CEM II cements are use the proportion of coarser pores > 0.1 μm (capillary pores) is lower than with Portland cement mortar. On the other hand, there is a higher proportion of finer pores < 0.01 μm (gel pores) that are typical of mortars and cements that contain granulated blastfurnace slag and fly ash. The mortars made with Portland-limestone cements also exhibit these features in their particle size distributions. For the mortars investigated here the total porosity remained substantially unchanged when compared with the reference mortar made with Portland cement.

4.3.2 Concrete compressive strength

Fig. 2 shows the development of the relative concrete compressive strengths when using the test cements as well as the commercially available CEM I and CEM III/A cements [2]. The CEM II concretes shown here were produced with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m³. The relative values were obtained by comparing the concrete compressive strengths at 2, 7 and 28 days with the 28-day compressive strength of the concrete. The diagram shows that under practical construction conditions the strength development of the concretes made with CEM II ce-

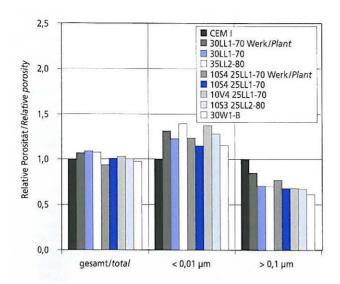


Bild 1: Relative Porosität von Zementmörteln der CEM II-Zemente im Vergleich zur Porosität eines CEM I-Mörtels im Prüfalter von 91 Tagen

Figure 1: Relative porosities of cement mortars of the CEM II cements compared with the porosity of a CEM I mortar tested at 91 days

w/z = 0.50 und einem Zementgehalt von $z = 320 \text{ kg/m}^2$ hergestellt. Die Relativwerte ergeben sich aus dem Bezug der Betondruckfestigkeit im Alter von 2, 7 bzw. 28 Tagen auf die 28-Tage-Druckfestigkeit des Betons. Aus dem Bild geht hervor, dass die Festigkeitsentwicklung von Betonen mit CEM II-Zementen unter baupraktischen Bedingungen mit der von CEM I-Betonen vergleichbar ist bzw. dass im Einzelfall auch eine höhere Frühfestigkeit erreicht werden kann. Zum Vergleich sind ergänzend die Prüfwerte für einen Beton mit CEM III/A 32,5 N enthalten. Die ausgewiesenen Ergebnisse ermöglichen die Einstufung der untersuchten Betone in die schnelle, mittlere bzw. langsame Festigkeitsentwicklung. Dementsprechend ist hier der Beton mit dem Zement CEM III/A 32,5 N als langsam einzustufen. Demgegenüber weisen die Betone mit den hier untersuchten Zementen eine mittlere bis schnelle Festigkeitsentwicklung auf. Diese Einstufung ist maßgebend für die Dauer der Nachbehandlung.

4.3.3 Carbonatisierungswiderstand

In Bild 3 ist die zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen ausgewählter Betone mit CEM II-Zementen dargestellt. Die Betone wurden mit einem Zementgehalt von z = 260 kg/m³ und einem Wasserzementwert von w/z = 0,65 hergestellt. Die Carbonatisierungstiefen der hier betrachteten CEM II-Betone lagen fast ausschließlich unterhalb der Werte des als Referenz angegebenen CEM III/A-Betons mit einem Hüttensandgehalt von 50 M.-% im Zement [vgl. 12, 13]. Hochofenzement CEM III/A kann für alle Anwendungsbereiche (Expositionsklassen) eingesetzt werden.

Ein CEM I-Referenzbeton und die Betone unter Verwendung der werkseitig hergestellten Zemente wurden ergänzend einer Schnellcarbonatisierung unterzogen. Dabei lagen die Carbonatisierungstiefen des Betons mit Portlandkalksteinzement (30LL1-70 Werk) im Prüfalter von 56 Tagen nach einer Lagerung von 28 Tagen in einer Atmosphäre mit 2 Vol.-% CO₂ bei x_c = 7,1 mm, für den Beton mit dem Zement 10S4 25LL1-70 Werk bei x_c = 7,8 mm.

4.3.4 Chlorideindringwiderstand

Betone entsprechend der Expositionsklasse XD2/XS2 wurden mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ hergestellt. Die ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten $D_{\rm Cl,M}$ (Bild 4) lagen bei Verwendung der Laborzemente

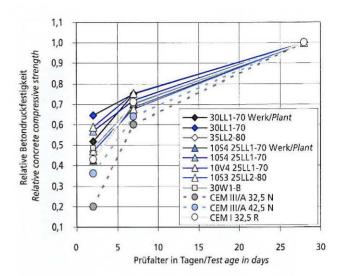


Bild 2: Relative Druckfestigkeit von Betonen (w/z = 0.50 bis 0.60 und z = 300 kg/m³ bis 320 kg/m³) mit CEM II- und CEM III/A-Zementen im Vergleich zum CEM I-Beton [2] Figure 2: Relative compressive strength of concretes (w/c = 0.50 to 0.60 and c = 300 kg/m³ to 320 kg/m³) made with CEM II and CEM III/A cements compared with CEM I concrete [2]

ments is comparable with that of the CEM I concretes, and that in individual cases it is even possible to achieve a higher early strength. The test values for a concrete made with CEM III/A 32,5 N cement have also been included for comparison. These results make it possible to classify the concretes under investigation into rapid, medium and slow strength development. The concrete made with CEM III/A 32,5 N cement is accordingly classified here as slow. In contrast, the concretes made with the cements under investigation here exhibited medium to rapid strength development. This classification is crucial for the duration of the curing.

4.3.3 Resistance to carbonation

Fig. 3 shows the change in depth of carbonation with time for selected concretes made with CEM II cements. The concretes were produced with a cement content $c = 260 \text{ kg/m}^3$ and a water/ce-

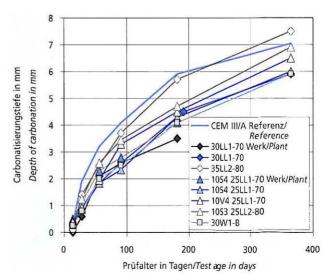


Bild 3: Carbonatisierungstiefe des Betons in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0,65 und z = 260 kg/m³)

Figure 3: Depth of carbonation of the concrete, as a function of test age and cement composition (w/c = 0.65 and $c = 260 \text{ kg/m}^3$)

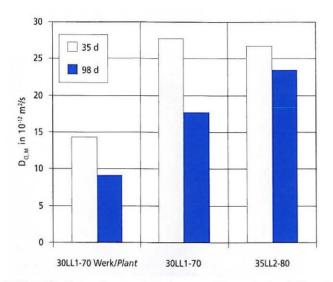


Bild 4: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (w/z = 0,50 und $z = 320 \text{ kg/m}^3$) mit Portlandkalksteinzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 4: Chloride migration coefficients of concretes (w/c = 0.50 and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) made with Portland limestone cements, as a function of test age and cement composition

mit 30 M.-% bzw. 35 M.-% Kalkstein bei 28 bzw. $27\cdot10^{-12}$ m²/s im Alter von 35 Tagen bzw. bei 18 bzw. $23\cdot10^{-12}$ m²/s nach 98 Tagen, und damit im oberen Wertebereich von Betonen mit Portlandzement [vgl. 14, 15]. Mit dem Werkzement mit 30 M.-% Kalkstein ergaben sich günstigere Werte von $9\cdot10^{-12}$ m²/s nach 98 Tagen. Die unter Verwendung flugasche- bzw. hüttensandhaltiger Zemente hergestellten Betone wiesen ebenfalls geringere Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl.M}$ auf: 10 bis $24\cdot10^{-12}$ m²/s im Alter von 35 Tagen sowie von 6 bis $10\cdot10^{-12}$ m²/s im Alter von 98 Tagen (Bild 5).

4.3.5 Frostwiderstand und Frost-Tausalz-Widerstand Würfelverfahren

Für das Würfelverfahren wurde Beton mit einem Wasserzementwert w/z = 0,60 und einem Zementgehalt z = 300 kg/m³ verwendet.

ment ratio w/c = 0.65. The depths of carbonation of the CEM II concretes being considered here virtually all lay below the values of the CEM III/A concrete specified as the reference concrete with a granulated blastfurnace slag content in the cement of 50 mass % [cf. 12, 13]. CEM III/A blastfurnace cement can be used for all application ranges (exposure classes).

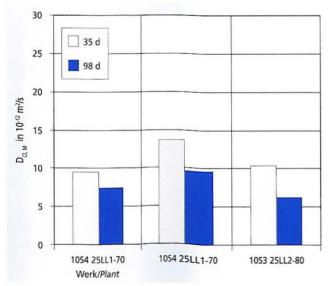
A CEM I reference concrete and the concretes made with the cements produced in the plants were submitted to accelerated carbonation in a supplementary test. The depth of carbonation of the concrete made with Portland-limestone cement (30LL1-70 plant cement) at 56 days after storage for 28 days in an atmosphere containing 2 vol. % $\rm CO_2$ was $\rm x_c$ = 7.1 mm and for the concrete made with 10S4 25LL1-70 plant cement was $\rm x_c$ = 7.8 mm.

4.3.4 Resistance to chloride penetration

Concretes corresponding to the XD2/XS2 exposure class were produced with a water/cement ratio w/c=0.5 and a cement content $c=320~{\rm kg/m^3}$. When the laboratory cements containing 30 mass % or 35 mass % limestone were used the measured chloride migration coefficients $D_{\rm Cl,M}$ (Fig. 4) were 28 and $27\cdot10^{-12}~{\rm m^2/s}$ respectively after 35 days and 18 and $23\cdot10^{-12}~{\rm m^2/s}$ respectively after 98 days, and therefore lay in the upper range of values for concretes made with Portland cement [cf. 14, 15]. More favourable values of $9\cdot10^{-12}~{\rm m^2/s}$ after 98 days were obtained with the plant cement containing 30 mass % limestone. The concretes produced using cements containing fly ash or granulated blastfurnace cement also exhibited lower $D_{\rm Cl,M}$ chloride migration coefficients: 10 to $24\cdot10^{-12}~{\rm m^2/s}$ after 35 days and 6 to $10\cdot10^{-12}~{\rm m^2/s}$ after 98 days (Fig. 5).

4.3.5 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt Cube method

Concrete with a water/cement ratio w/c = 0.60 and a cement content c = 300 kg/m³ was used for the cube method. The results of the freeze-thaw tests carried out by the cube method are shown in Fig. 6 in relation to the number of freeze-thaw cycles. If the limit for scaling of 10 mass % after 100 freeze-thaw cycles used in the DIBt approval procedure is taken as the basis then the cements containing limestone produced with the constituents from Plant 1 (Portland-limestone and Portland-composite cements) could be used for producing concrete for the XF3 exposure class. The concretes that were produced with cement containing 30 mass % calcareous fly ash or 35 mass % limestone, as well as the concrete



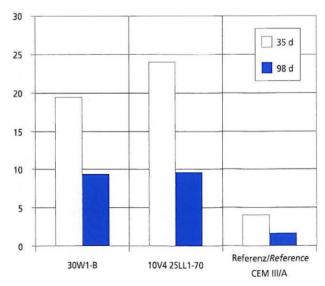


Bild 5: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (w/z = 0,50 und z = 320 kg/m³) mit hüttensand- und flugaschehaltigen CEM II-Zementen sowie mit einem Referenzzement in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung
Figure 5: Chloride migration coefficients of concretes (w/c = 0.50 and c = 320 kg/m³) made with CEM II cements containing granulated

blastfurnace slag or fly ash as well as with a reference cement, as a function of test age and cement composition

Im Bild 6 sind die Ergebnisse der durchgeführten Frostprüfungen nach dem Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt. Legt man den in den Zulassungsverfahren des DIBt verwendeten Grenzwert für die Abwitterung von 10 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln zugrunde, so könnten hier die mit Ausgangsstoffen des Werks 1 erzeugten kalksteinhaltigen Zemente (Portlandkalkstein- und Portlandkompositzemente) zur Herstellung von Beton für die Expositionsklasse XF3 verwendet werden. Die Betone, die mit dem Zement mit 30 M.-% kalkreicher Flugasche bzw. mit 35 M.-% Kalkstein hergestellt wurden, sowie der Beton mit dem Zement mit 10 M.-% Hüttensand (S3, Feinheit 3 140 cm²/g) in Kombination mit 25 M.-% Kalkstein witterten in dieser Frostprüfung stärker ab und lagen über dem o.g. Grenzwert.

CF-/CIF-Verfahren

Im Folgenden werden Ergebnisse der Prüfungen des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren sowie Ergebnisse der Prüfungen des Frost-Tausalz-Widerstands nach dem CDF-Verfahren dargestellt und bewertet. In Deutschland wurden Grenzwerte für Abwitterungen (CF-/CDF-Verfahren) und Grenzwerte für innere Gefügeschädigungen (CIF-Verfahren) für den Bereich des Wasserbaus von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [11] festgelegt.

In den durchgeführten Versuchen zeigten die Betone (Zementgehalt z = 320 kg/m³, Wasserzementwert w/z = 0,50) im CF-Verfahren Abwitterungen deutlich unterhalb des im BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton" festgelegten Bewertungskriteriums von

1,0 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln (Bild 7).

Das BAW-Bewertungskriterium für das CIF-Verfahren liegt bei einem relativen dynamischen E-Modul von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Wie in Bild 8 dargestellt, wiesen nur die Betone, die unter Verwendung der Zemente mit 30 M.-% Kalkstein bzw. mit 10 M.-% Hüttensand und 25 M.-% Kalkstein des Werks 1 hergestellt wurden, nach 28 Frost-Tau-Wechseln einen relativen dynamischen E-Modul von mehr als 75 % auf. Bei Verwendung der anderen CEM II-Zemente wurde das Kriterium im Rahmen der im Forschungsinstitut durchgeführten Untersuchungen nicht

erfüllt. CDF-Verfahren

Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde an Luftporenbetonen mit einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ und einem Wasserzementwert w/z = 0,50 geprüft. Die Betone wurden mit einem Luftgehalt von ca. 4,5 Vol.-% bis 5,5 Vol.-% im Frischbeton hergestellt. In Bild 9 wurden die ermittelten Ergebnisse der Abwitterungen aus dem

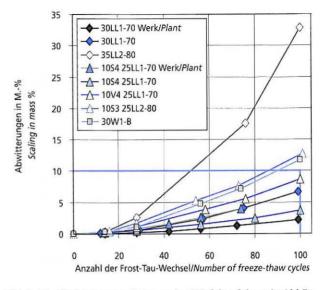


Bild 6: Abwitterungen von Betonen im Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0.60 und z = 300 kg/m³)

Figure 6: Scaling of concretes using the cube method, as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c = 0.60 and c = 300 kg/m³)

made with cement containing 10 mass % granulated blastfurnace slag (S3, fineness 3140 cm²/g) combined with 25 mass % limestone, had a greater amount of scaling in this freeze-thaw test and had values higher than the above-mentioned limit.

CF/CIF method

Results from the tests of the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method as well as results of the test of freeze-thaw resistance with de-icing salt by the CDF method are described and evaluated below. Limits for scaling (CF/CDF method) and limits for internal damage to the microstructure (CIF method) for the field of civil engineering hydraulics are laid down in Germany by the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) in the code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" [11].

In the tests that were carried out, the concretes (cement content c = 320 kg/m³, water/cement ratio w/c = 0.50) exhibited scaling values by the CF method that were significantly below the evalua-

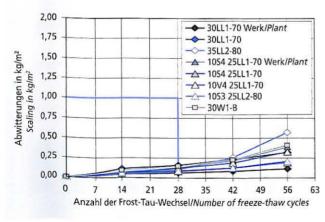


Bild 7: Abwitterungen von Betonen im CF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z=0,50 und z=320 kg/m³) Figure 7: Scaling of concretes using the CF method, as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c=0.50 and c=320 kg/m³)

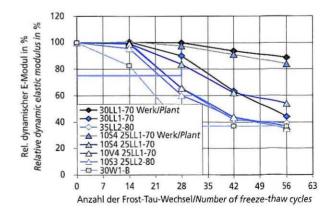


Bild 8: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen im CIF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0,50 und z = 320 kg/m³) Figure 8: Relative dynamic elastic modulus of concretes using the CIF method, as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c = 0.50 and c = 320 kg/m³)

CDF-Verfahren eingetragen. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands nach dem CDF-Verfahren ist die Oberflächenabwitterung dominant und für die Beurteilung vorrangig. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die im Beton geprüften CEM II-Zemente das gängige Kriterium [11] von maximal 1,5 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln eingehalten haben. Die Abwitterungen der Betone lagen zwischen 0,15 kg/m² und 0,80 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

5 Untersuchungen an Mörteln und Betonen mit CEM X-Zementen 5.1 Allgemeines

Im Folgenden werden ausgewählte Untersuchungsergebnisse der Mörtel und Betone vorgestellt, die unter Verwendung von Zementen mit Zusammensetzungen außerhalb der Zementnorm DIN EN 197-1 – hier kurz CEM X-Zemente genannt – hergestellt wurden. So kamen beispielsweise Zemente mit 10 M.-% Kalkstein (LL) in Kombination mit 40 M.-% Hüttensand (S) oder 20 M.-% Kalkstein (LL) in Kombination mit 20 M.-% Hüttensand (S) bzw. Flugasche (V) zur Anwendung.

5.2 Eigenschaften von CEM X-Zementen

Die Festigkeitsentwicklung der CEM X-Zemente ist in Tafel 4 angegeben. Die Zemente erreichten eine 28-Tage-Druckfestigkeit im Bereich zwischen etwa 40 N/mm² und 60 N/mm². In Abhängigkeit von der Art und dem Anteil der Hauptbestandteile wurden im Prüfalter von zwei Tagen Festigkeitswerte zwischen 14 N/mm² und 28 N/mm² erzielt.

5.3 Mörtel und Betone mit CEM X-Zementen

5.3.1 Porosität und Porenradienverteilung

Die Porenradienverteilung wurde an Zementmörteln (w/z = 0,50; z = 450 g) im Alter von 28 Tagen und 91 Tagen gemessen. Bild 10 stellt beispielhaft die relative Porosität der CEM X-Zementmörtel im Vergleich zum Mörtel des Referenzzements CEM I im Prüfalter von 91 Tagen dar. Wie aus dem Bild hervorgeht, erreichen die Mörtel der flugasche- und hüttensandhaltigen CEM X-Zemente einen deutlich höheren Anteil an feinen Poren (< 0,01 μm) als bei der Verwendung des CEM I-Referenzzements. Darüber hinaus ist der Anteil gröberer Poren > 0,1 μm im Vergleich zum Portlandzementmörtel gering. Bei den Mörteln unter Verwendung der Zemente mit 20 M.-% Flugasche bzw. Hüttensand hatte sich die Gesamtporosität im Vergleich zum Referenzmörtel nicht signifikant verändert.

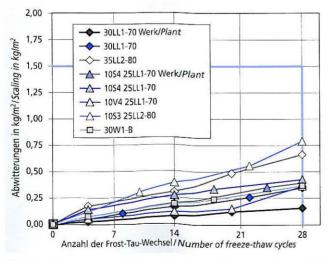


Bild 9: Abwitterungen von Betonen im CDF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0.50; $z = 320 \text{ kg/m}^3$; LP = 4.5 Vol.-% bis 5.5 Vol.-%) Figure 9: Scaling of concretes using the CDF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c = 0.50; $c = 320 \text{ kg/m}^3$; air voids 4.5 vol. % to 5.5 vol. %)

tion criterion of 1.0 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles laid down in BAW code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" (Fig. 7).

The BAW evaluation criterion for the CIF method lies at a relative dynamic elastic modulus of 75 % after 28 freeze-thaw cycles. As is shown in Fig. 8, only the concretes that had been produced using cements containing 30 mass % limestone or 10 mass % granulated blastfurnace slag and 25 mass % limestone from Plant 1 exhibited a relative dynamic elastic modulus of more than 75 % after 28 freeze-thaw cycles. During the investigations carried out at the Research Institute this criterion was not fulfilled when the other CEM II cements were used.

CDF method

The resistance to freeze-thaw with de-icing salt was tested on air-entrained concretes with a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ and a water/cement ratio w/c = 0.50. The concretes were produced with an air content of about 4.5 vol. % to 5.5 vol. % in the fresh concrete. The results of the scaling measured by the CDF method have been plotted in Fig. 9. Surface scaling is dominant in the test of the resistance to freeze-thaw with de-icing salt by the CDF method and is the overriding factor in the assessment. It can be seen from the diagram that the CEM II cements tested in the concrete have met the current criteria [11] of a maximum of 1.5 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles. The scaling values for the concretes lay between 0.15 kg/m² and 0.8 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles.

5 Investigations carried out on mortars and concretes made with CEM X cements

5.1 General

Selected results from the investigations carried out on mortars and concretes that had been produced using cements with compositions outside the DIN EN 197-1 cement standard – abbreviated here to CEM X cements – are described below. Cements containing 10 mass % limestone (LL) combined with 40 mass % granulated blastfurnace slag (S) or 20 mass % limestone (LL) combined with 20 mass % granulated blastfurnace slag (S) or fly ash (V) were used.

5.2 Properties of CEM X cements

The strength development of CEM X cements is shown in Table 4. The cements reached 28-day compressive strengths in the range between about 40 N/mm² and 60 N/mm². Strength values between 14 N/mm² and 28 N/mm², depending on the type and proportions of the main constituents, were achieved at two days.

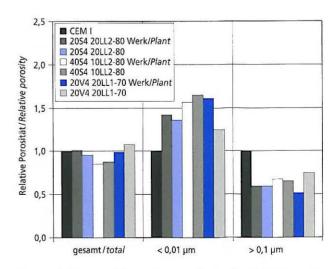


Bild 10: Relative Porosität von Zementmörteln der CEM X-Zemente im Vergleich zur Porosität eines CEM I-Mörtels im Prüfalter von 91 Tagen

Figure 10: Relative porosity of cement mortars of the CEM X cements compared with the porosity of a CEM I mortar tested at 91 days

5.3.2 Betondruckfestigkeit

In Bild 11 ist die Entwicklung der relativen Betondruckfestigkeit unter Verwendung der CEM X-Zemente sowie handelsüblicher CEM I- und CEM III/A-Zemente dargestellt [2]. Die Betone auf Basis der CEM X-Zemente wurden mit einem Wasserzementwert von w/z = 0,50 und einem Zementgehalt von z = 320 kg/m³ hergestellt. Die Relativwerte ergeben sich aus dem Bezug der Betondruckfestigkeit im Alter von 2, 7 bzw. 28 Tagen auf die 28-Tage-Druckfestigkeit des Betons.

Wie aus dem Bild hervorgeht, ist die Festigkeitsentwicklung einiger Betone, die CEM X-Zemente enthalten, mit der von Betonen mit CEM I bzw. CEM III/A vergleichbar. Ergänzend wurden auch hier Prüfwerte für einen Beton mit CEM III/A 32,5 N aufgetragen, welche die Einstufung der untersuchten Betone in die mittlere bzw. langsame Festigkeitsentwicklung ermöglichen. Dementsprechend sind z.B. die Betone mit den Zementen 40S4 10LL2-80 (Labor- und Werkzement) sowie CEM III/A 32,5 N hinsichtlich der Dauer ihrer Nachbehandlung als langsam einzustufen.

5.3.3 Carbonatisierungswiderstand

Bild 12 zeigt die Carbonatisierungstiefen ausgewählter Betone mit CEM X-Zementen in Abhängigkeit vom Prüfalter. Die Betone wurden mit einem Zementgehalt von z = 260 kg/m³ und einem Wasserzementwert von w/z = 0,65 hergestellt. Die Carbonatisierungstiefen dieser CEM X-Betone lagen fast ausschließlich in dem Wertebereich, der nach Literaturangaben [12, 13] für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist.

Die Carbonatisierungstiefen des Betons mit dem Zement 20V4 20LL1-70 Werk lagen im Prüfalter von 56 Tagen nach einer Lagerung von 28 Tagen in einer Atmosphäre mit 2 Vol.-% CO₂ (Schnellcarbonatisierung) bei x_c = 8,7 mm, für den Beton mit dem Zement 20S4 20LL2-80 Werk bei x_c = 9,5 mm und für den Beton mit dem Zement 40S4 10LL2-80 Werk bei x_c = 7,5 mm. Verglichen mit einem CEM I-Referenzbeton wiesen die Betone auf Basis der werkseitig hergestellten CEM X-Zemente in der Schnellcarbonatisierung durchweg erhöhte Carbonatisierungstiefen auf. Die Werte der Schnellcarbonatisierung dienten als Eingangsgröße für die vergleichende Lebensdauerberechnung (Abschnitt 6).

5.3.4 Chlorideindringwiderstand

In Bild 13 sind die Chloridmigrationskoeffizienten $D_{\text{CI},M}$ der Betone mit CEM X-Zementen dargestellt. Die Betone wurden mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementge-

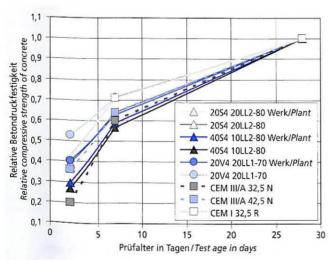


Bild 11: Relative Druckfestigkeit von Betonen (w/z = 0,50 – 0,60 und z = 300 kg/m³ bis 320 kg/m³) mit CEM X- und CEM III/A-Zementen im Vergleich zum CEM I-Beton [2]

Figure 11: Relative compressive strength of concretes (w/c = 0.50 - 0.60 and c = 300 kg/m³ to 320 kg/m³) made with CEM X and CEM III/A cements compared with CEM I concrete [2]

5.3 Mortars and concretes made with CEM X cements

5.3.1 Porosity and pore radius distribution

The pore radius distribution was measured on standard cement mortars (w/c = 0.50; c = 450 g) at 28 and 91 days. Fig. 10 shows examples of the relative porosities of the CEM X cement mortars compared with the CEM I reference cement mortar at 91 days. As can be seen from the diagram, the CEM X cement mortars that contained fly ash or granulated blastfurnace slag reached a significantly higher proportion of fine pores (< 0.01 μm) than when the CEM I reference cement was used. The proportion of coarser pores > 0.1 μm was also lower than in the Portland cement mortar. With the mortars made using cements containing 20 mass % fly ash or granulated blastfurnace slag the total porosity had not changed significantly compared with the reference mortar.

5.3.2 Concrete compressive strength

The development of the relative concrete compressive strengths when using CEM X cements as well as commercially available CEM I and CEM III/A cements are shown in Fig. 11 [2]. The concretes based on the CEM X cements were produced with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m³. The relative values were obtained by comparing the concrete compressive strengths at 2, 7 and 28 days with the 28-day compressive strength of the concrete.

As can be seen from the diagram, the strength development of some concretes that contain CEM X cements is comparable with that of concretes made with CEM I or CEM III/A cements. Test values for a concrete made with CEM III/A 32,5 N cement have also been plotted here as this allows the concretes under investigation to be classified into medium or slow strength development. For example, the concretes made with the 40S4 10LL2-80 cements (laboratory and plant cements) and with CEM III/A 32,5 N cement are classified as slow in respect of the duration of their curing.

5.3.3 Resistance to carbonation

Fig. 12 shows the depths of carbonation of selected concretes made with CEM X cements in relation to the age at testing. The concretes were produced with a cement content c = 260 kg/m³ and a water/cement ratio w/c = 0.65. Virtually all the depths of carbonation of these CEM X concretes lay within the range of values that, according to the literature [12, 13], can be assumed for CEM I to CEM III/B cements under the present test conditions.

For the concrete made with the 20V4 20LL1-70 plant cement the depth of carbonation at 56 days after storage for 28 days in an

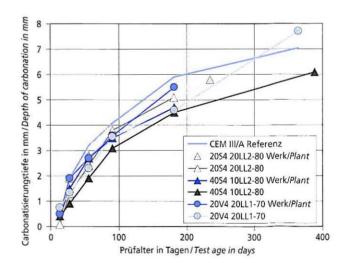


Bild 12: Carbonatisierungstiefe des Betons in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0,65 und $z = 260 \text{ kg/m}^3$)

Figure 12: Carbonation depth of the concrete in relation to the test age and the cement composition (w/c = 0.65 and $c = 260 \text{ kg/m}^3$)

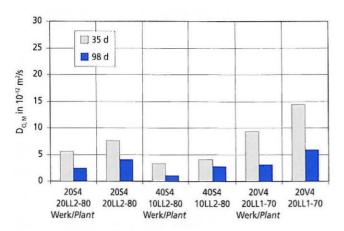


Bild 13: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (w/z = 0.50 und z = 320 kg/m³) mit CEM X-Zementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 13: Chloride migration coefficient of concretes (w/c = 0.50 and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) made with CEM X cements, in relation to test age and cement composition

halt z = 320 kg/m³ hergestellt. Insbesondere die Betone mit den hüttensandhaltigen Labor- und Werkzementen wiesen in jedem Prüfalter geringe Migrationskoeffizienten auf, die beispielsweise im Alter von 98 Tagen mit 1 bis $4\cdot10^{-12}$ m²/s das Niveau eines Hochofenzementbetons [15] erreichten. Die unter Verwendung der flugaschehaltigen Zemente hergestellten Betone wiesen Chloridmigrationskoeffizienten $D_{\rm Cl,M}$ von 9 bis $14\cdot10^{-12}$ m²/s im Alter von 35 Tagen sowie von 3 bis $6\cdot10^{-12}$ m²/s im Alter von 98 Tagen auf.

5.3.5 Frostwiderstand und Frost-Tausalz-Widerstand Würfelverfahren

Der Frostwiderstand nach dem Würfelverfahren wurde an Betonen mit einem Wasserzementwert w/z = 0,60 und einem Zementgehalt z = 300 kg/m³ ermittelt. In Bild 14 sind die Ergebnisse der Frostprüfungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt. Ausgehend von dem im Zulassungsverfahren des DIBt verwendeten Grenzwert für die Abwitterung von 10 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln könnten die hier verwendeten CEM X-Zemente zum Teil für die Herstellung von Beton für die Expositionsklasse XF3 verwendet werden.

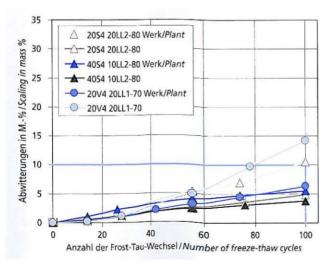


Bild 14: Abwitterungen von Betonen im Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0.60 und z = 300 kg/m³)

Figure 14: Scaling of concretes using the cube method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition $(w/c = 0.60 \text{ and } c = 300 \text{ kg/m}^3)$

atmosphere containing 2 vol. % CO_2 (accelerated carbonation) was $x_c = 8.7$ mm, for the concrete made with 20S4 20LL2-80 plant cement was $x_c = 9.5$ mm and for the concrete made with 40S4 10LL2-80 plant cement was $x_c = 7.5$ mm. When compared with a CEM I reference concrete the concretes based on the CEM X cements produced in the plants all exhibited higher depths of carbonation in the accelerated carbonation test. The values from the accelerated carbonation were used as input variables for the comparative service life calculation (Section 6).

5.3.4 Resistance to chloride penetration

The chloride migration coefficients $D_{Cl,M}$ of the concretes made with CEM X cements are shown in Fig. 13. The concretes were produced with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content $c = 320 \, \mathrm{kg/m^3}$. The concretes made with the laboratory and plant cements containing granulated blastfurnace slag exhibited low migration coefficients at each test age; at 98 days, for example, with values of 1 to $4 \cdot 10^{-12} \, \mathrm{m^2/s}$ they reached the same level as a blastfurnace slag cement concrete [15]. The concretes produced using cements containing fly ash exhibited chloride migration coefficients $D_{Cl,M}$ of 9 to $14 \cdot 10^{-12} \, \mathrm{m^2/s}$ at 35 days and 3 to $6 \cdot 10^{-12} \, \mathrm{m^2/s}$ at 98 days.

5.3.5 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt Cube method

The freeze-thaw resistance test by the cube method was measured on concretes with a water/cement ratio w/c = 0.60 and a cement content c = 300 kg/m³. The results of the freeze-thaw tests are shown in Fig. 14 in relation to the number of freeze-thaw cycles. Based on the limit for scaling of 10 mass % after 100 freeze-thaw cycles used in the DIBt's approval procedure, some of the CEM X cements used here could be employed for producing concrete for exposure class XF3.

CF/CIF method

Concretes with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m³ were used for testing the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method. The scaling values for the concretes produced with CEM X cements are shown in Fig. 15 in relation to the number of freeze-thaw cycles. In the freeze-thaw tests by the CF method the concretes exhibited scaling values of 0.06 to 0.60 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles. These concretes met the additional criteria of a maximum of 1.0 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles laid down in the BAW code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" [11] for typical concretes used in civil engineering hydraulics.

The behaviour pattern of the relative dynamic elastic modulus in relation to the number of freeze-thaw cycles can be seen in Fig. 16. In these investigations the great majority of the concretes made with CEM X cements were not able to meet the evaluation criterion of > 75 % after 28 freeze-thaw cycles that is laid down in the BAW code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" [11].

CDF method

The resistance to freeze-thaw with de-icing salt was tested by the CDF method on concretes with a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$, a water/cement ratio w/c = 0.50 and an air content of 4.5 vol. % to 5.5 vol. %. The results are shown in Fig. 17. The scaling values for the concretes lay between 0.4 kg/m² and 1.7 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles. As can be seen from the diagram, the great majority of concretes made with CEM X cements lay below the assessment criterion of 1.5 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles used for this method [11].

6 Outdoor exposure, service life calculation and analysis of the CO₂ abatement potential 6.1 Outdoor exposure

At the same time as the laboratory investigation of the concretes produced with the plant cements, concrete test pieces were also produced with the plant cements and exposed outdoors under realistic conditions (Table 7). The concrete test pieces were produced

CF-/CIF-Verfahren

Für die Prüfung des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren wurden Betone mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ verwendet. Die Abwitterungen der mit CEM X-Zementen hergestellten Betone sind in Bild 15 in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt. In den Frostversuchen nach dem CF-Verfahren zeigten die Betone nach 28 Frost-Tau-Wechseln Abwitterungen von 0,06 bis 0,60 kg/m². Das im BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [11] festgelegte zusätzliche Kriterium für wasserbautypische Betone von maximal 1,0 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln wurde von diesen Betonen eingehalten.

Der Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel ist dem Bild 16 zu entnehmen. In diesen Untersuchungen konnte der überwiegende Teil der Betone mit CEM X-Zementen das im BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [11] festgelegte Bewertungskriterium von > 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln nicht einhalten.

CDF-Verfahren

Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde an Betonen mit einem Zementgehalt z = 320 kg/m³, einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Luftgehalt von 4,5 Vol.-% bis 5,5 Vol.-% nach dem CDF-Verfahren geprüft. Die Ergebnisse sind in Bild 17 dargestellt. Die Abwitterungen der Betone lagen zwischen 0,4 kg/m² und 1,7 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Wie aus dem Bild hervorgeht, lag der überwiegende Teil der mit CEM X-Zementen hergestellten Betone unterhalb des für dieses Verfahren eingesetzten Bewertungskriteriums von 1,5 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln [11].

6 Auslagerungen, Lebensdauerberechnung und Analyse der CO₂-Minderungspotenziale 6.1 Auslagerungen

Zeitlich begleitend zu den Laboruntersuchungen an den mit den Werkzementen hergestellten Betonen wurden kleinformatige Betonprobekörper mit den Werkzementen hergestellt und unter praxisnahen Bedingungen ausgelagert (Tafel 7). Die Betonprobekörper wurden im Labor der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) hergestellt und anschließend den Bedingungen der Expositionsklassen XF1, XF3 und XF4 ausgesetzt. Bild 18 zeigt beispielhaft die Auslagerungsstelle an der Schleuse Hilpoltstein. Diese Auslagerungsversuche werden zeigen, wie sich die Betone in der Praxis über einen langen Prüfzeitraum verhalten. Bei den Auslagerungsversuchen wird insbesondere die Veränderung dau-

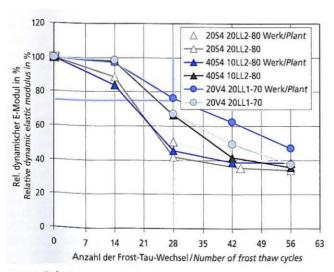


Bild 16: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen im CIF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0,50 und z = 320 kg/m³) Figure 16: Relative dynamic elastic modulus of concretes using the CIF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c = 0.50 and c = 320 kg/m³)

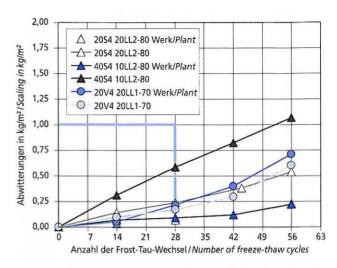


Bild 15: Abwitterungen von Betonen im CF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z=0,50 und z=320 kg/m³) Figure 15: Scaling of concretes using the CF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition

in the laboratory of the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) and then exposed to the conditions of exposure classes XF1, XF3 and XF4. Fig. 18 shows the outdoor exposure site at the Hilpoltstein lock. These outdoor exposure tests will show how the concretes behave in practice over a long test period. During the outdoor exposure trials particular attention will be paid to the changes in properties that are relevant to the durability over the period of the exposure. The test pieces submitted to outdoor exposure are examined at regular intervals by the Research Institute of the Cement Industry, the BAW and the IBSGS (Schießl-Gehlen-Sodeikat Engineering Office). After the first winter these test pieces did not exhibit any damage. It is intended to continue the investigations until the spring of 2013.

6.2 Calculation of service life

 $(w/c = 0.50 \text{ and } c = 320 \text{ kg/m}^3)$

The descriptive requirements specified in the DIN 1045 and DIN EN 206-1 series of standards with respect to minimum con-

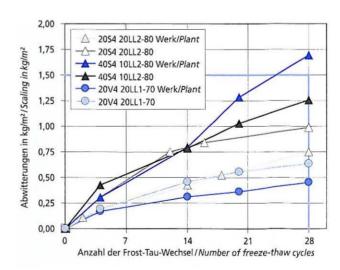


Bild 17: Abwitterungen von Betonen im CDF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0.50; $z = 320 \text{ kg/m}^3$; LP = 4.5 Vol.-% to 5.5 Vol.-%) Figure 17: Scaling of concretes using the CDF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c = 0.50; $c = 320 \text{ kg/m}^3$; air voids 4.5 vol. % to 5.5 vol. %)

Tafel 7: Übersicht der ausgelagerten Betone [16]
Table 7: List of the concretes placed in outside storage [16]

Beton/Concrete	w/z-Wert w/c ratio	z in kg/m³ c in kg/m³	Expositionsklasse Exposure class	Bedingungen Conditions	Auslagerungsort Location of outdoor exposure site
B2	0,60	300	XF1	mäßige Wassersättigung, ohne Taumittel moderate water saturation, without de-icing agent	Forschungsinstitut der Zementindustrie, Außenlager Dachfläche, Düsseldorf Research Institute of the Cement Industry, outside storage on roof, Düsseldorf
В4	0,50	320	XF3	hohe Wassersättigung, ohne Taumittel high water saturation, without de-icing agent	Sparbeckenwand der Schleuse Hilpoltstein, Wasserwechselbereich Side pond wall of the Hilpoltstein lock, "tidal" zone
B5 mit LP = 4,5 bis 5,5 Vol% B5 with 4.5 to 5.5 vol. % air voids	0,50	320	XF4	hohe Wassersättigung, mit Taumittel high water saturation, with de-icing agent	A 95 München, Tunnelausgang bei Farchant A 95 Munich, tunnel exit at Farchant

erhaftigkeitsrelevanter Eigenschaften über die Auslagerungsdauer erfasst. Die Beobachtung der ausgelagerten Probekörper erfolgt in regelmäßigen Zeitabständen durch das Forschungsinstitut der Zementindustrie, die BAW und das Ingenieurbüro Schießl-Gehlen-Sodeikat (IBSGS). Nach dem ersten Winter zeigten die ausgelagerten Probekörper keine Schäden. Die Untersuchungen werden voraussichtlich bis zum Frühjahr 2013 fortgeführt.

6.2 Lebensdauerberechnung

Die in den Normen der Reihe DIN 1045 und DIN EN 206-1 deskriptiv festgelegten Anforderungen hinsichtlich Mindestbetondeckung, maximal zulässiger Wasserzementwert, Mindestzementgehalt und Anforderungen an die Betonausgangsstoffe stellen für die jeweilige Expositionsklasse eine Mindestnutzungsdauer von 50 Jahren sicher. Diese Anforderungen basieren auf den Erfahrungen, die in der Praxis über Jahrzehnte hinweg gesammelt wurden. Dabei können differenzierte Einwirkungen oder spezielle Randbedingungen der Widerstandsseite nur pauschal berücksichtigt werden, sodass die deskriptiven Anforderungsprofile auf der sicheren Seite liegend weite Bereiche des Spektrums sowohl auf der Einwirkungsseite als auch auf der Materialseite abdecken sollen [17].

Der fib-Model Code "Service Life Design" (fib-Bulletin 34) [19] enthält Nachweisprinzipien, Modelle und auch Hinweise auf



Bild 18: Auslagerungsstelle für die Betone B4 (w/z = 0,50 und z = 320 kg/m³) an der Schleuse Hilpoltstein [16] bei hoher Wassersättigung ohne Taumittel

Figure 18: Outdoor exposure site for the B4 concretes (w/c = 0.50 and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) at the Hilpoltstein lock [16] with high water saturation without de-icing agent

crete cover, maximum permissible water/cement ratio, minimum cement content and requirements for the concrete constituents ensure a minimum working life of 50 years for the particular exposure class. These requirements are based on decades of practical experience. Distinctive effects or special conditions on the resistance side can only be taken into account on an all-inclusive basis with the result that the descriptive requirement profiles should cover wide ranges of the spectrum lying on the safe side both on the exposure side and on the resistance side [17].

The fib Model Code "Service Life Design" (fib Bulletin 34) [19] contains verification principles, models and also advice on the input parameters for a fully probabilistic service life design. Applicable fully probabilistic prediction models are currently available in [19] for depassivation of the reinforcement induced by carbonation and chloride. This prediction model can be used for estimating the consequences of differing material resistances to external ambient effects on the long-term behaviour of the concrete (durability of the concrete structural building components) with specific assumptions. This takes account of the introductory phases of the harmful mechanisms that lead to reinforcement corrosion; these introductory phases are not inevitably associated with the actual occurrence of corrosion. According to [17], for example, the slight consequences with respect to the corrosive erosion of the reinforcement after depassivation that occur in exposure XC3 are similar to those for exposure XC1, dry. The moisture taken over the entire service life is too low to be able to cause significant corrosion after depassivation. Further background information can be found in [18].

The risks of exceeding the boundary condition "depassivation of the reinforcement" associated with these harmful mechanisms can therefore be determined by fully probabilistic reliability analysis. The reliability is described by the reliability index β , which is linked with certain occurrence probabilities. The calculations were carried out here on the basis of the experimentally determined carbonation resistance (see Sections 4.3.3 and 5.3.3) and chloride migration coefficients (see Sections 4.3.4 and 5.3.4).

In order to be able to classify the results of the reliability analyses for concretes made with the new cements being examined here they were compared with the calculated reliabilities of concretes that had been produced with CEM I, CEM II/B-S or CEM III/A and CEM III/B cements. Concrete compositions specified in DIN EN 206-1/DIN 1045-1 that had proved suitable under practical conditions were used the basis for the evaluation. The calculations were carried out for the exposure classes XC3 (carbonation, moderate moisture) and XS2/XD2 (chloride, wet, occasionally dry or under water) by the IBSGS [20]. The results agree with the results of the calculations by the Research Institute.

Fig. 19 shows the reliability index β in relation to the age of the concrete as a result of the service life calculation for exposure

Eingangsparameter für eine vollprobabilistische Lebensdauerbemessung. Anwendbare vollprobabilistische Vorhersagemodelle sind in [19] derzeit für die carbonatisierungs- und chloridinduzierte Depassivierung der Bewehrung vorhanden. Mit diesen Vorhersagemodellen können die Konsequenzen veränderlicher Materialwiderstände gegen äußere Umwelteinflüsse auf das Langzeitverhalten des Betons (Dauerhaftigkeit der Betonbauteile) unter bestimmten Annahmen abgeschätzt werden. Dabei werden die Einleitungsphasen dieser zu einer Bewehrungskorrosion führenden Schädigungsmechanismen betrachtet, ein tatsächlicher Eintritt der Korrosion ist mit diesen Einleitungsphasen noch nicht zwangsläufig verbunden. So sind nach [17] z.B. in der Exposition XC3 nach Depassivierung ähnlich geringe Konsequenzen hinsichtlich des Korrosionsabtrags der Bewehrung gegeben wie in der Exposition XC1, trocken. Die Feuchtigkeit über die gesamte Lebensdauer betrachtet ist zu gering, um nach einer Depassivierung signifikante Korrosion verursachen zu können. Weitere Hintergrundinformationen enthält z.B. [18].

Die mit den genannten Schädigungsmechanismen verbundenen Risiken zur Überschreitung des Grenzzustands "Depassivierung der Bewehrung" können entsprechend durch vollprobabilistische Zuverlässigkeitsanalysen ermittelt werden. Die Zuverlässigkeit wird über den so genannten Zuverlässigkeitsindex β beschrieben, der mit bestimmten Eintrittswahrscheinlichkeiten verknüpft ist. Die Berechnungen wurden hier, aufbauend auf die experimentelle Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands (siehe Abschnitte 4.3.3 und 5.3.3) sowie des Chloridmigrationskoeffizienten (siehe Abschnitte 4.3.4 und 5.3.4) durchgeführt.

Um die Ergebnisse der Zuverlässigkeitsanalysen für Betone mit den hier im Fokus stehenden neuen Zementen einordnen zu können, wurden sie mit den berechneten Zuverlässigkeiten von Betonen verglichen, die mit CEM I, CEM II/B-S bzw. CEM III/A und CEM III/B hergestellt wurden. Als Bewertungshintergrund wurden damit Betonzusammensetzungen nach DIN EN 206-1/DIN 1045-1 mit Praxisbewährung herangezogen. Die Berechnungen wurden für die Expositionsklassen XC3 (Carbonatisierung, mäßige Feuchte) und XS2/XD2 (Chloride, nass, selten trocken bzw. unter Wasser) vom IBSGS durchgeführt [20]. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Berechnungsergebnissen des Forschungsinstituts.

Bild 19 zeigt den Zuverlässigkeitsindex β in Abhängigkeit vom Betonalter als Ergebnis der Lebensdauerberechnung für die Expositionsklasse XC3. Die der Berechnung zugrunde liegenden Carbonatisierungswiderstände wurden für die Grenzzusammensetzung für diese Expositionsklasse nach DIN 1045-2, d.h. w/z = 0,65 bei einem Mindestzementgehalt von 260 kg/m³ auf Grundlage der Ergebnisse der Schnellcarbonatisierung (Abschnitte 4.3.3 und 5.3.3) nach [15] ermittelt. Die weiteren der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen entsprechen den Eingangsparametern der Dauerhaftigkeitsberechnung für die Expositionsklasse XC4 in [18], Tabelle 1, mit folgenden Ausnahmen: Betondeckung dc = 35 cm, Schlagregenwahrscheinlichkeit psR = 0.

Das Ergebnis zeigt, dass sich die Betone mit den hier untersuchten Zementen alle im Bereich zwischen dem Zuverlässigkeitsindex für Betone mit CEM I und Betonen mit CEM III/A einordnen. Von daher muss keine Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeit von Betonen beim Einsatz der hier untersuchten Zemente im Vergleich zu den Zementen befürchtet werden, die aufgrund der mit ihnen bestehenden positiven Praxiserfahrungen in der Norm für diese Expositionsklasse zugelassen sind.

Weitere Zuverlässigkeitsanalysen wurden für den Fall der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion durchgeführt. Auch hier wurde der Zuverlässigkeitsindex β in Abhängigkeit vom Betonalter berechnet, wobei wiederum lediglich die Einleitungsphase der Schädigung, aber nicht eine tatsächliche einsetzende Bewehrungskorrosion betrachtet wurde. Die Eingangsparameter wurden u.a. aufgrund der experimentellen Bestimmung des Chloridmigrationskoeffizienten sowie der Abschätzungen für den Alterungsexponent und der Chloridabsorption auf der Basis vorliegender Erfahrungswerte festgelegt. Dabei wird die Abschätzung des Alterungsexponenten durch die experimentelle Bestimmung der Abhängigkeit des Chloridmigrationskoeffizienten vom Betonalter unterstützt.

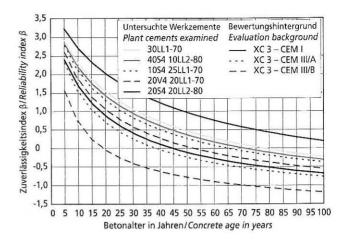


Bild 19: Zuverlässigkeit gegenüber Depassivierung der Bewehrung bezüglich der Exposition XC3 für die untersuchten Betone mit Werkzementen vor dem Bewertungshintergrund (Betone mit Zementen CEM II, CEM III/A bzw. CEM III/B) [20] Figure 19: Reliability with respect to depassivation of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during XC2 exposure of the constitution of the reinforgement during the c

Figure 19: Reliability with respect to depassivation of the reinforcement during XC3 exposure of the concretes under investigation made with plant cements as part of the evaluation (concretes made with CEM II, CEM III/A and CEM III/B cements) [20]

class XC3. The carbonation resistances on which the calculation is based were determined in accordance with [15] for the limiting composition for this exposure class as defined in DIN 1045-2, i.e. w/c = 0.65 with a minimum cement content of 260 kg/m³, based on the results of the accelerated carbonation (Sections 4.3.3 and 5.3.3). The other assumptions on which the calculation is based correspond to the input parameters for the durability calculation for exposure class XC4 in [18], Table 1, with the following exceptions: concrete cover $d_c = 35$ mm, probability of driving rain $p_{SR} = 0$.

The result shows that the concretes made with the cements being investigated here all fall in the range between the reliability index for concretes made with CEM I and concretes made with CEM III/A. This means that there is no need to fear any adverse effect on the durability of the concretes when using the cements being investigated here compared with the cements that are approved in the standard for this exposure class because of the good results obtained with them in practice.

Other reliability analyses were carried out for chloride-induced reinforcement corrosion. Here again the reliability index β was calculated in relation to the concrete age and once more only the introductory phase of the damage was considered and not the actual occurrence of reinforcement corrosion. The input parameters were set on the basis of existing empirical values based on, among other things, the experimental determination of the chloride migration coefficients and the estimates of the ageing exponent and the chloride absorption. The estimate of the ageing exponents was supported by the experimental determination of the dependence of the chloride migration coefficient on the concrete age.

The other assumptions on which the calculation is based correspond to the input parameters for the durability calculation for exposure class XS3/XD3 in [18], Table 2, with the following exception: depth of the alternative surface concentration Dx = 0 mm.

Fig. 20 shows the results of the analyses compared with the analyses for concretes made with CEM I, CEM II/B-S and CEM III/B cements. The examination covered the case of exposure class XD2/XS2 with the limiting situation of the maximum permissible water/cement ratio w/c = 0.50 and the minimum cement content of 320 kg/m³. The diagram makes it clear that the reliabilities of the concretes that were produced using the plant cements being investigated here lie within the range of the cements that were approved in the standard for exposure class XD2/XS2 on the basis of existing experience. This means that again in this case there is no assumption of increased risk of damage due to the use of the cements being investigated here.

Die weiteren der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen entsprechen den Eingangsparametern der Dauerhaftigkeitsberechnung für die Expositionsklasse XS3/XD3 in [18], Tabelle 2, mit folgender Ausnahme: Tiefenlage der Ersatzoberflächenkonzentration Dx = 0 mm.

Bild 20 zeigt das Ergebnis der Analysen im Vergleich zu den Analysen für Betone mit CEM I, CEM II/B-S und CEM III/B. Betrachtet wurde der Fall der Expositionsklasse XD2/XS2 mit dem Grenzfall des höchstzulässigen Wasserzementwerts w/z = 0,50 und dem Mindestzementgehalt von 320 kg/m³. Das Bild verdeutlicht, dass sich die Betone, die unter Verwendung der hier untersuchten Werkzemente hergestellt wurden, in ihrer Zuverlässigkeit in der Bandbreite der Zemente einordnen, die aufgrund der bestehenden Erfahrungen in der Norm für die Expositionsklasse XD2/XS2 zugelassen wurden. Von daher kann auch in diesem Fall nicht von einem erhöhten Schadensrisiko aufgrund des Einsatzes der hier untersuchten Zemente ausgegangen werden.

Bei den in den Bildern 19 und 20 dargestellten Bewertungshintergründen (Betonzusammensetzungen nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2) fällt auf, dass die für ein Betonalter von 50 Jahren ermittelten Zuverlässigkeitsindices zum Teil unterhalb der in [17], Tabelle 1 angegebenen Werte für die betrachteten Expositionsklassen XC3 bzw. XS2/XD2 liegen. Um diesen Sachverhalt einordnen zu können, sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

Die durchgeführten Berechnungen berücksichtigen die Einleitungsphase bis zur Depassivierung der Bewehrung und sagen nichts aus über die Wahrscheinlichkeit einer tatsächlich einsetzenden Bewehrungskorrosion.

Die Nachbehandlungsdauer wurde in Anlehnung an [18] durchgängig für alle Betone mit drei Tagen angesetzt. Der sich aus ggf. unterschiedlichen Festigkeitsentwicklungen der Betone nach DIN 1045-3 ergebende variierende Nachbehandlungsbedarf wurde in diesen Berechnungen für die Expositionsklasse XC3 nicht berücksichtigt.

Die angesetzte relative Luftfeuchte von 76,3 % (Mittelwert) stellt für die Einleitungsphase in der Expositionsklasse XC3 ggf. relativ ungünstige Verhältnisse dar. Für höhere relative Feuchten von über 85 % würden beispielsweise die Zuverlässigkeitsindices für die hier untersuchten Werkzemente oberhalb der in [17], Tabelle 1 angegebenen Werte liegen.

Die in den Normen der Reihe DIN 1045 und DIN EN 206-1 deskriptiv festgelegten Anforderungen hinsichtlich Mindestbetondeckung, maximal zulässiger Wasserzementwert, Mindestzementgehalt und Anforderungen an die Betonausgangsstoffe basieren für die jeweilige Expositionsklasse bei einer Mindestnutzungsdauer von 50 Jahren auf den Erfahrungen, die in der Praxis über Jahrzehnte hinweg gesammelt wurden. Das Instrument der (vollprobabilistischen) Dauerhaftigkeitsberechnungen ist bzgl. seiner Verankerung in der Baupraxis noch als relativ jung anzusehen. Derzeit in Teilbereichen bestehende Diskrepanzen zwischen Berechnungsergebnissen und langjährigen Praxiserfahrungen werden ggf. zumindest punktuell eine weitere Zuschärfung der Berechnungsgrundlagen notwendig machen.

6.3 Analyse der CO₂-Minderungspotenziale

Für Zemente, die wegen ihrer technischen Eigenschaften für eine Produktion und eine nachfolgende Markteinführung geeignet erscheinen, wurden beispielhaft die CO₂-Minderungspotenziale analysiert. Dabei wurden aufbauend auf eine Ökobilanz der Zementherstellung nicht nur die im Werk erzielbaren CO₂-Minderungspotenziale einbezogen, sondern auch die in den Vorketten, wie beispielsweise der Stromherstellung, erzielbaren Minderungen von treibhausrelevanten Gasen betrachtet. In die Betrachtung gehen damit die mit der Änderung des Klinkergehalts einhergehenden Veränderungen in den Emissionen beim Klinkerbrennen, bei der Bereitstellung der Roh- und Brennstoffe sowie des Stroms für Rohmühle und Klinkerbrand ein. Darüber hinaus werden die bei der Zementherstellung bestehenden Änderungen z.B. bei der Strombereitstellung für die Zementmahlung, aber auch bei Bereitstellung anderer Zementbestandteile berücksichtigt.

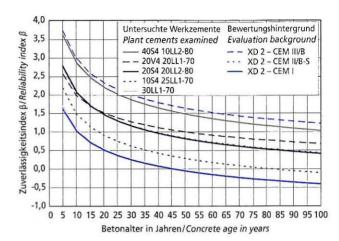


Bild 20: Zuverlässigkeit gegenüber Depassivierung der Bewehrung bezüglich der Exposition XD2/XS2 für die untersuchten Betone mit Werkzementen vor dem Bewertungshintergrund (Betone mit Zementen CEM I, CEM II/B-S bzw. CEM III/B) [20]

Figure 20: Reliability with respect to depassivation of the reinforcement during XD2/XS2 exposure of the concretes under investigation made with plant cements as part of the evaluation (concretes made with CEM I, CEM II/B-S and CEM III/B cements) [20]

In the evaluation backgrounds shown in Figs. 19 and 20 (concrete compositions as specified in DIN EN 206-1/DIN 1045-2) it is clear that in some cases the reliability indices determined for a concrete age of 50 years lie below the values given in [17], Table 1, for the exposure classes XC3 or XS2/XD2. In order to be able to classify this situation it is necessary to take the following aspects into account:

- The calculations that were carried out considered the introductory phase up to depassivation of the reinforcement and said nothing about the probability of the actual occurrence of reinforcement corrosion.
- The curing time was set universally at three days for all concretes on the basis of [18]. The varying curing requirement arising from the sometimes differing strength developments of the concretes as specified in DIN 1045-3 was not taken into account in these calculations for exposure class XC3.
- The relative air humidity applied of 76.3 % (average value) represents relatively unfavourable conditions for the introductory phase in exposure class XC3. For higher relative humidities of over 85 %, for example, the reliability indices for the plant cements being investigated here would lie above the values given in [17], Table 1.
- The requirements with respect to minimum concrete cover, maximum permissible water/cement ratio and minimum cement content that are stipulated descriptively in the DIN 1045 and DIN EN 206-1 series of standards and the requirements for the concrete constituents for a minimum service life of 50 years for the particular exposure class are based on the practical experience accumulated over decades. The instrument of (fully probabilistic) durability calculations is still to be regarded as relatively young with respect to its integration into building practice. The discrepancies that currently exist in certain areas between the results of the calculations and many years of practical experience will possibly, at least in certain points, make it necessary to further tighten the basis of the calculations.

6.3 Analysis of the CO₂ abatement potential

By way of example the CO₂ abatement potential has been analyzed for cements that, because of their engineering properties, appear suitable for production and subsequent marketing. Based on an calculations by means of Live Cycle Assessment for cement production this incorporates not only the CO₂ abatement profile that can be achieved in the plant but also the abatement of greenhouse gases that can be achieved in the upstream processes, such as power generation. This means that the examination includes the changes in the emissions

So wurden im Vergleich zwischen einem Portlandzement CEM I 42,5 N und einem Versuchszement, hier einem CEM II/B-LL 42,5 R entsprechenden Portlandkalksteinzement mit 30 M.-% Kalkstein, der jeweils mit der Herstellung verbundene Beitrag zum Treibhauseffekt in CO₂-Äquivalenten pro Tonne Zement berechnet. Dabei wurden ausgehend von einer typischen Bereitstellung der Zementbestandteile die Zusammensetzung und die Herstellung der Zemente am jeweiligen konkreten Werkstandort betrachtet. Im Vergleich zum Portlandzement weist der o.g. Versuchszement eine Minderung von Treibhausgasemissionen von rund 0,22 t CO₂-Äquivalent pro Tonne Zement aus, was im Vergleich einer Reduzierung von 27% entspricht. Dieses Ergebnis wird im Wesentlichen durch die Verminderung von CO₂-Emissionen bei der Entsäuerung (62 %) sowie bei der Verbrennung der beim Klinkerbrand benötigten Energieträger (32 %) bewirkt. Geringe zusätzliche Minderungsbeiträge entstehen durch die Verminderung der Transporte, durch einen etwas geringeren Stromverbrauch sowie bei den Brennstoffvorketten.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei einem Vergleich zwischen einem CEM II/B-S 42,5 N und dem als möglichen Ersatz betrachteten Versuchszement mit 40 M.-% Hüttensand und 10 M.-% Kalkstein, der zu den CEM X-Zementen zählt. Auch hier kann mit ebenfalls rund 0,22 t CO₂-Äquivalent eine entsprechend große Minderung erzielt werden, wobei diese wiederum fast ausschließlich auf der verringerten CO₂-Emission in der Entsäuerung des Kalksteins sowie bei der Einsparung der im Klinkerbrand benötigten Brannstoffe hersibt.

ten Brennstoffe beruht.

Insgesamt könnten so durch eine erfolgreiche Markteinführung der entsprechenden Zemente signifikante CO_2 -Minderungspotenziale realisiert werden. Inwieweit dies im Einzelfall möglich ist, hängt von der Akzeptanz im Markt und von der Verfügbarkeit der eingesetzten Stoffe ab. Zudem ist zu berücksichtigen, dass diese Beispiele nicht ohne Weiteres verallgemeinert werden können. Vielmehr sind bei der Entwicklung und Einführung solcher Zemente die Gegebenheiten am jeweiligen Standort zu berücksichtigen.

7 Zusammenfassung

Zu allen Zeiten wurden auf der Basis der regional verfügbaren Rohstoffe leistungsfähige Zemente für eine sichere Betonbauweise hergestellt. Insofern hat die Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen eine lange und erfolgreiche Tradition. Aufgrund der stetig steigenden Anforderungen an den Umweltschutz kommt heute der Herstellung und Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen wegen ihrer ökologischen Vorteile eine immer größere Bedeutung zu. Die Zementhersteller haben ihre Herstellprozesse im Hinblick auf Rohstoff- und Energieeinsatz in den vergangenen Jahren fortlaufend optimiert.

Aus dem Ziel, diesen Weg konsequent weiter zu beschreiten, erwächst auch die Frage nach Zementarten, die bisher nur vereinzelt hergestellt und angewendet werden. Dies betrifft auch Zementarten, die in der europäischen Zementnorm DIN EN 197-1 bisher gar nicht enthalten sind, auch wenn ihre Zusammensetzung sich nicht zwangsläufig deutlich von den Zementen der DIN EN 197-1 unterscheidet. Mit Untersuchungen zu solchen Zementzusammensetzungen befasste sich die Forschungsarbeit mit dem Titel "Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen". Die Arbeit wurde im Rahmen der Fördermaßnahme "klimazwei - Forschung für den Klimaschutz und Schutz vor Klimawirkungen" (www.klimazwei.de) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) durchgeführt. Im Fokus der Untersuchungen standen neben Portlandkalksteinzementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein Zemente mit 10 M.-% bis 25 M.-% Kalkstein in Kombination mit Hüttensand bzw. Steinkohlenflugasche. Die mit diesen Zementen hergestellten Betone wurden auf ihre Leistungsmerkmale (z.B. Druckfestigkeit, Dauerhaftigkeit) labortechnisch untersucht.

Aufbauend auf einer großen Anzahl von Untersuchungen an labortechnisch hergestellten Zementen wurden auch großtechnisch hergestellte Zemente in das Forschungsprogramm einbezogen. Diese in der großtechnischen Herstellung produzierten Werkzemente liegen sowohl bzgl. Carbonatisierungswiderstand als auch im Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden der mit

during clinker burning, during the preparation of the raw materials and fuels and in the electricity used for the raw mill and for clinker burning that are associated with the change in clinker content. The changes that occur during cement production, e.g. in the provision of electric power for cement grinding but also in the provision of other cement constituents, are also taken into account.

In the comparison between a CEM I 42,5 N Portland cement and a test cement, in this case a Portland-limestone cement containing 30 mass % limestone corresponding to a CEM II/B-LL 42,5 R cement, for example, the contribution to the greenhouse effect that is always associated with the production was calculated in ${\rm CO_2}$ equivalents per tonne of cement. The composition and production of the cements at each specific plant location were considered on the basis of a typical supply of the cement constituents. In the comparison with Portland cement the above-mentioned test cement exhibited an abatement of the greenhouse gas emissions of about 0.22 t CO₂ equivalent per tonne of cement, which corresponds to a reduction of 27 %. This result is obtained essentially by the abatement of the CO2 emissions during the calcination (62%) and during the combustion of the fuels needed for burning the clinker (32 %). Small additional contributions to the abatement arise through the reduction in transport, through a somewhat lower power consumption and in the upstream processes involving the fuels.

A similar picture also emerges in a comparison between a CEM II/B-S 42,5 N cement and the test cement containing 40 mass % granulated blastfurnace slag and 10 mass % limestone, which was considered as a possible replacement and counts as a CEM X cement. Here again, a correspondingly large abatement of about 0.22 t CO₂ equivalent can be achieved, and this in turn is again based almost entirely on the reduced CO₂ emissions during the calcination of the limestone and on the saving in fuels needed for burning the clinker.

In general, a significant CO₂ abatement potential could be achieved in this way by successful marketing of the corresponding cements. The extent to which this is possible in individual cases depends on the acceptance by the market and on the availability of the materials used. It has to be borne in mind that these examples are not directly applicable in all areas. It is also necessary to take the factors at the particular location into account during the development and introduction of such cements.

7 Summary

Regionally available raw materials have always been used to produce effective cements for safe concrete construction. Hence, the use of cements with several main constituents has a long and successful tradition. The constantly rising demands for environmental protection mean that the production and use of cements with several main constituents is now becoming increasingly important because of their ecological advantages. Over the past years the cement producers have progressively optimized their production processes with respect to the use of raw materials and energy.

Systematic progression along this path has also raised the question of types of cement that so far have only been produced and used in isolated cases. This also applies to types of cement that are not contained in the European cement standard DIN EN 197-1 even though their compositions do not necessarily differ significantly from the cements in DIN EN 197-1. These cement compositions were examined in the research work entitled "Ecologically and technically optimized cements with several main constituents". The work was carried out as part of the programme entitled "klimazwei - Research for climate protection and protection from climatic effects" (www. klimazwei.de) supported by the Federal Ministry for Education and Research. The investigations focused not only on Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone but also on cements containing 10 mass % to 25 mass % limestone combined with granulated blastfurnace slag or siliceous fly ash. The performance characteristics (e.g. compressive strength, durability) of the concretes produced with these cements were examined in the laboratory.

After a large number of investigations had been carried out on cements produced in the laboratory the research programme was extended to include cements produced on an industrial scale. These ihnen hergestellten Betone im Bereich der für die entsprechenden Expositionsklassen durch die Norm zugelassenen Zemente. Die nach der bzw. in Anlehnung an die Zementnorm DIN EN 197-1 als CEM II einzustufenden Werkzemente sind auch in ihrem Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand nach allen angewandten Prüfverfahren als geeignet einzustufen. Die CEM X-Werkzemente weisen hinsichtlich des Frostwiderstands im Wesentlichen im CIF-Test noch ungenügende Ergebnisse auf, denen auch im Hinblick auf das Prüfverfahren noch weiter nachgegangen wird. Bisher ist unklar, in welchem Umfang die Verringerung des im Labor während des CIF-Tests ermittelten relativen E-Moduls als Maß für den zu erwartenden Schaden unter Praxisbedingungen in der Expositionsklasse XF3 verwendet werden kann [21].

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse zur Dauerhaftigkeit der Betone bilden eine wesentliche Basis für die Anwendung bzw. Weiterentwicklung dieser Zemente. Die Erfolgsaussichten, diese technisch-wissenschaftlichen Ergebnisse großtechnisch nutzen und praxisnah anwenden zu können, erscheinen im Hinblick auf die hüttensand- und steinkohlenflugaschehaltigen CEM II-Zemente, insbesondere aber auch für die kalksteinhaltigen Zemente (z.B. CEM II/B-LL) sehr gut. Einige der hier untersuchten Zemente stellten sich bereits als prinzipiell technisch geeignet heraus. Im Falle der CEM X-Zemente mit Zusammensetzungen außerhalb der DIN EN 197-1 konnten die erforderlichen Nachweise der Eignung bereits in Teilen erbracht werden. Zum Teil besteht weiterer Optimierungs- bzw. Entwicklungsbedarf. Die hier dargestellten Ergebnisse können daher nicht verallgemeinert werden. Sie können aber als Grundlage für weitere Entwicklungsarbeiten genutzt werden, durch die standortbezogen ggf. signifikante CO2-Minderungspotenziale erschlossen werden können.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Fördermaßnahme "klimazwei Forschung für den Klimaschutz und Schutz vor Klimawirkungen" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung durchgeführt (Förderkennzeichen 01LK0502). Die Autoren bedanken sich für die Förderung des Forschungsvorhabens. Ferner wird der Spenner Zement GmbH & Co. KG, der HeidelbergCement AG, der Bundesanstalt für Wasserbau sowie dem Ingenieurbüro Schießl-Gehlen-Sodeikat für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der in diesem Projekt durchgeführten Labor- und Betriebsversuche sowie bei der Auswertung der zahlreichen Untersuchungen an Zementen und Betonen gedankt.

Literatur / Literature

VDZ Activity Report 2007-2009, Düsseldorf 2009 CEM II- und CEM III/A-Zemente im Betonbau – Nachhaltige Lösungen für das Bauen mit Beton, Herausgeber: Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Düs-

- Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben "Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen", Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf 2009
- Mahammadzadeh, M.; Biebeler, H.; Bardt, H.: Klimaschutz und Anpassung an die
- Klimafolgen Strategien, Maßnahmen und Anwendungsbeispiele, Köln 2009

 [5] DIN-Fachbericht 100 "Beton": Zusammenstellung von DIN EN 206-1 Beton Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität und DIN 1045-2 Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Sparnnbeton Teil 2: Beton Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN
- 206-1, 1, Auflage 2001

 [6] Bunke, N.: Prüfung von Beton Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Nr. 422, Beuth Verlag, Berlin 1991
- Tang, L.: Chloride Transport in Concrete Measurement and Prediction.

 Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg 1996

 DIN CEN/TS 12390-9:2006-08, Prüfung von Festbeton, Teil 9: Frost- und
- Frost-Tausalz-Widerstand, Abwitterung
- Setzer, M. J.; Auberg, R.: Prüfverfahren des Frostwiderstands von Beton:
 Bestimmung der inneren Schädigung CIF-Test (Capillary Suction, Internal
 Damage and Freeze-Thaw Test). Betonwerk und Fertigteil-Technik 64 (1998)
 H. 4, S. 94–100, 102–105
- [10] Setzer, M. J.; Fagerlund, G.; Janssen, D. J.: CDF-Test Pr
 üfverfahren des Frost-Tau-Widerstands von Beton Pr
 üfung mit Taumittel-L
 ösung (CDF) RILEM Recommendation. Betonwerk und Fertigteil-Technik 63 (1997) H. 4, S. 100-106
- [11] Bundesanstalt für Wasserbau (BAW): Merkblatt "Frostprüfung von Beton" -Ausgabe Juli 2004

industrially produced plant cements lie within the range of the cements authorized by the standard for the corresponding exposure classes with respect to the resistance of the concretes produced from them to both carbonation and penetration by chlorides. The plant cements classified as CEM II cements in accordance with, or based on, the cement standard DIN EN 197-1 can also be classified as suitable in accordance with all the test methods used with respect to resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt. There are still insufficient results for the freeze-thaw resistance of CEM X plant cements by the CIF test. This will be investigated further, including with respect to the test method. For the time being, it remains unclear to which extend the reduction in the relative modulus of elasticity measured in the laboratory in the CIF test can be used as a measure for the damage to be expected under real-life conditions in exposure class XF 3 [21].

The results determined during the project that relate to the durability of the concretes form an important basis for the application and further development of these cements. The prospects for utilizing these technical and scientific results on an industrial scale and including them in current practice appear to be very good not only with respect to the CEM II cements containing granulated blastfurnace slag and siliceous fly ash but also, and in particular, for the cements containing limestone (e.g. CEM II/B-LL cements). Some of the cements investigated here have already turned out to be suitable in principle for industrial use. The necessary proof of suitability has already been produced in some cases for CEM X cements with compositions outside DIN EN 197-1 but in other cases there is a need for further optimization and development work. This means that the results shown here cannot be applied to all areas. However, they can be used as the basis for further development work through which, depending on the location, it could be possible to exploit significant potential for CO2 abatement.

Acknowledgement

This work was carried out as part of the programme entitled "klimazwei - Research for climate protection and protection from climatic effects" supported by the Federal Ministry for Education and Research (support code 01LK0502). The authors are grateful for the sponsorship of the research project. They would also like to thank Spenner Zement GmbH & Co. KG, HeidelbergCement AG, the Federal Waterways Engineering and Research Institute and the Schießl-Gehlen-Sodeikat Engineering Office for their support in the planning and implementation of the laboratory and plant tests carried out in this project and in the evaluation of the numerous investigations on cements and concretes.

- [12] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Schriften 100, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Weimar 1995
 [13] Manns, W.; Thielen, G.; Laskowski, C.: Bewertung der Ergebnisse von Prüfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalksteinzementen. beton 48 (1998) H. 2, S. 779-784
- [14] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II-M-Zementen. Tagungsband der 15. Internationalen Baustofftagung (ibausil), Band 2, S. 2-1415
- [15] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungs-korrosion. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Nr. 510 (Dissertation), Beuth Verlag, Berlin 2000
- [16] Bundesanstalt für Wasserbau: ÖkotopZement Auslagerungsversuche, Anlage 1 zum Zwischenbericht 2008
- [17] Positionspapier des DAfStb zur Umsetzung von EN 206-1, Anhang J. Beton-und Stahlbetonbau 103 (2008), H. 12, S. 840-851
 [18] Gehlen, C.; Schießl, P.; Schießl-Pecka, A.: Hintergrundinformationen zum
- Positionspapier des DAfstb zur Umsetzung des Konzeptes von leistungsbezoge-nen Entwurfsverfahren unter Berücksichtigung von DIN EN 206-1, Anhang J. für dauerhaftigkeitsrelevante Problemstellungen. Beton- und Stahlbetonbau 103 (2008) H. 12, S. 840-851
- [19] fib Bulletin 34: Model Code for Service Life Design. Model Code prepared by
- fib Task Group 5.6, February 2006, 110 Seiten

 [20] Ingenieurbüro Schießl-Gehlen-Sodeikat GmbH: Zwischenbericht 05/016/1.2.1
 "Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen: Eingangsvariablen in die Lebensdauerbemessung für Betone mit optimierten Zementen", Juli 2009, 16 Seiten
- [21] Müller, H.S.; Guse, U.: Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhåltnisse – Zusammenfassung des DAFSTb-Verbundforschungsvorhabens [Transferability of laboratory freeze-thaw tests to practical conditions – Summary of the DAfStb collaborative research project]. beton 59 (2009) No. 12, pp. 564–569.

Maria Teresa Alonso Junghanns, Christoph Müller, Düsseldorf

Verwendung von CEM II- und CEM III/A-Zementen in zementgebundenen Estrichen

Use of CEM II and CEM III/A cements in cement-based floor screeds

Übersicht

Zu allen Zeiten wurden in Deutschland auf der Basis der regional verfügbaren Rohstoffe leistungsfähige Zemente für sichere und zugleich wirtschaftliche Bauweisen mit zementgebundenen Baustoffen hergestellt. Die Herstellung von zementgebundenen Estrichen ist eine dieser Bauweisen. Aufgrund der stetig steigenden Anforderungen an den Umweltschutz kommt heute der Herstellung und Verwendung von Portlandkompositzementen (CEM II) und Hochofenzementen (CEM III) eine besondere Bedeutung zu. Laboruntersuchungen und praktische Erfahrungen bestätigen die grundsätzliche Eignung von Portlandzement sowie hüttensand-, kalkstein- und ölschieferhaltigen Zementen mit zwei bzw. drei Hauptbestandteilen für zementgebundene Estriche. Der Beitrag gibt einen Überblick über bautechnisch relevante Eigenschaften von Zementestrichen mit CEM I-, CEM II- und CEM III/A-Zementen. Basis der Auswertung sind Untersuchungen, die in den Jahren zwischen 1998 und 2008 von VDZ-Mitgliedsunternehmen durchgeführt bzw. beauftragt wurden.

1 Einleitung

Zementestriche werden seit Jahrzehnten im Wohnungs-, Gewerbe- und Industriebau mit Erfolg eingesetzt. Sie zeichnen sich gegenüber anderen mineralisch gebundenen Estrichen vor allem durch ihre Beständigkeit bei Feuchtebeanspruchung aus und können daher sowohl im Innen- als auch im Außenbereich verwendet werden. Die Estrichherstellung ist ein komplexer Prozess, auf den die Auswahl geeigneter Ausgangsstoffe und die Rahmenbedingungen auf der Baustelle, wie Transport, Lagerung, Mischen, Fördern und Verlegen am Einbauort, einen wesentlichen Einfluss haben.

Für die Herstellung von Zementestrichmörtel können alle Normzemente bei nachgewiesener Eignung eingesetzt werden. In bestimmten Anwendungsfällen kann der Einsatz so genannter Estrichschnellzemente sinnvoll sein. Zemente ohne Angabe der Zementhauptbestandteile oder ohne die notwendigen Konformitätsbescheinigungen bzw. Übereinstimmungszeichen sollten nicht eingesetzt werden [1, 2].

Vereinzelte Probleme in der Estrichherstellung (z.B. zu geringe Oberflächenfestigkeit, Hohlstellenbildung, langsame Austrocknung) wurden seitens der ausführenden Industrie gelegentlich pauschal mit der Umstellung von CEM I auf Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen in Verbindung gebracht. Obwohl keine dokumentierten Fälle vorliegen, die einen Rückschluss auf den Einfluss des Zements erlauben, gibt es teilweise Vorbehalte gegenüber der Verwendung von CEM II- bzw. CEM III-Zementen zur Herstellung von Estrichen. Das Forschungsinstitut der Zementindustrie ist daher der Frage des Zementarteinflusses auf die bautechnisch relevanten Eigenschaften von Estrichen nachgegangen.

2 Ziel und Umfang des Untersuchungsprogramms

Ziel der im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführten Auswertung war es, eine Datengrundlage für Zementestriche unter Verwendung von Portlandkomposit- und Hochofenzementen zu erarbeiten und dabei insbesondere bautechnisch relevante Eigenschaften von Zementestrichen zu betrachten. Dafür wurden Ver-

Abstract

Efficient cements have always been produced in Germany from the regionally available raw materials to ensure reliable and cost-effective methods of construction with cement-based building materials. One of these methods of construction involves the production of cement-based floor screeds. The constantly rising demands for environmental protection mean that particular importance is now placed on the production and use of Portland composite cements (CEM II) and blastfurnace cements (CEM III). Laboratory investigations and practical experience confirm that Portland cement and cements with two or three main constituents that contain granulated blastfurnace slag, limestone or oil shale are basically suitable for producing cement-based floor screeds. The article provides an overview of the constructionally relevant properties of cement floor screeds made with CEM I, CEM II and CEM III/A cements. The evaluation is based on investigations that were carried out or commissioned by member companies of the VDZ (German Cement Works Association) from 1998 to 2008.

1 Introduction

Cement-based floor screeds have been used successfully in residential, commercial and industrial construction for decades. In comparison with other mineral-based floor screeds, cement-based floor screeds are characterized in particular by their stability in moist conditions, so they are suitable for internal and external use. The production of floor screeds is a complex process that is influenced considerably by the selection of suitable starting materials and by building site conditions such as transport, storage, mixing, conveying and laying on site.

All standard types of cement may be used in the production of cement-based floor screed mortar, provided that their suitability has been verified. In particular applications it may be appropriate to use quick-setting floor screed cements. Cements without any information about the main constituents or without the required certificates of conformity or conformity marks should not be used [1, 2].

Individual problems encountered in floor screed production (for example insufficient surface strength, formation of voids, slow drying) have in some cases been sweepingly linked by the industry that lays the screeds to the changeover from CEM I cement to cements with several main constituents. Although there are no documented cases that would allow any conclusions to be drawn on the influence of the cement there are still some reservations about the use of CEM II or CEM III cements for producing floor screeds. The Research Institute of the Cement Industry has therefore investigated the influence of cement type on the constructionally relevant properties of floor screeds.

2 Objective and scope of the investigative programme

The objective of the evaluation programme carried out by the Research Institute of the Cement Industry was to compile a database for cement-based floor screeds made with Portland composite cement and blastfurnace cement and, in particular, to observe the constructionally relevant properties of cement-based floor screeds.

gleichsuntersuchungen an zementgebundenen Estrichen mit variierenden Zementzusammensetzungen, jedoch ansonsten jeweils gleicher Zusammensetzung der Estrichen und identischen Herstellungs- und Prüfbedingungen ausgewertet. Diese Untersuchungen wurden von VDZ-Mitgliedsunternehmen in eigenen Laboren bzw. durch unabhängige Prüflabore im Auftrag der Unternehmen in den Jahren zwischen 1998 und 2008 durchgeführt. Als Ausgangsstoffe wurden 26 verschiedene Zemente unterschiedlicher Herkunft herangezogen.

Bei den Untersuchungen wurden 40 Estrichmörtel verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Aus einer Datenbank mit mehr als 1000 Einzelergebnissen wurden im Wesentlichen folgende Eigenschaften analysiert: die Verarbeitbarkeit und der Luftgehalt, die Festigkeitsentwicklung, die Endfestigkeit und die Oberflächenfestigkeit, die Restfeuchte sowie das Schwinden und das Aufschüsseln.

3 Zusammensetzung der Estrichmörtel 3.1 Ausgangsstoffe

3.1.1 Zement

Die verwendeten Zemente erfüllten die Anforderungen nach DIN EN 197-1:2004-08. Die Druckfestigkeit der Zemente wurde im Alter von 2 d und 28 d nach DIN EN 196-1:2005-05 bestimmt. Erstarrungsbeginn und der Wasseranspruch wurden nach DIN EN 196-3: 2005-05 ermittelt. Die Bestimmung der Mahlfeinheit bzw. der spezifischen Oberfläche (Blainewert) erfolgte nach DIN EN 196-6:2008-05. Tafel 1 gibt einen Überblick über die Zemente und ihre maßgebenden Eigenschaften.

Comparative investigations into cement-based floor screeds made with varying cement compositions but otherwise having the same floor screed composition were carried out under identical production and testing conditions and the results were evaluated. These investigations were carried out between 1998 and 2008 by member companies of the VDZ (German Cement Works Association) in their own laboratories or by independent testing laboratories on behalf of the companies. 26 different cements of varying origin were used as starting materials.

40 floor screed mortars with different compositions were produced for the investigations. The following properties taken from the database of more than 1000 individual results were compiled and was analysed: workability and air content, strength development, final strength and surface strength, residual moisture content, shrinkage and dishing.

3 Floor screed mortar composition 3.1 Starting materials

3.1.1 Cement

The cements used met the requirements specified in DIN EN 197-1: 2004-08. The compressive strengths of the cements were measured at two days and 28 days in accordance with DIN EN 196-1:2005-05. The initial setting time and water demand were established as per DIN EN 196-3:2005-05. The fineness or Blaine specific surface area was measured as specified in DIN EN 196-6:2008-05. Table 1 provides an overview of the cements investigated and their main properties.

Tafel 1: Eigenschaften der Zemente: Wasseranspruch (WA), Mahlfeinheit (Blaine), Erstarrungsanfang (EA), Zementnormdruckfestigkeit im Alter von 2 d und 28 d

Table 1: Properties of the cements: water demand (WD), fineness (Blaine), initial setting time (IS), cement standard compressive strength at the age of 2 d and 28 d

	te für die chsuntersuchungen	WA WD	Blaine Blaine	EA <i>IS</i>	Druckfe Compressi	stigkeit ive strength
Cemen	ts for the comparative	M%	g/cm²	min	2 d	28 d
investig	gations	mass %	grein		MPa	
V1	CEM I 32,5 R	26,5	2-870	150	25,4	46,2
VI	CEM II/B-S 32,5 R	27,0	2-900	180	20,2	45,3
V2	CEM I 32,5 R	26,0	3-180	155	28,2	47,2
VZ	CEM II/B-S 32,5 R	27,0	3-460	185	19,6	48,2
V3	CEM I 32,5 R	26,5	3-200	175	27,2	54,7
۷3	CEM II/A-M (S-LL) 32,5 R	27,5	3-900	215	24,9	49,7
V4	CEM II/B-S 32,5 R	28,8	3-535	226	16,8	50,6
V-7	CEM III/A 42,5 N	29,5	3-940	230	20,2	58,1
V5	CEM I 32,5 R	28,0	3-340	195	28,6	48,7
v 3	CEM II/B-S 32,5 R	27,8	3-450	253	20,9	49,8
	CEM I 32,5 R	27,7	2-940	177	24,0	51,0
V6	CEM II/B-S 32,5 R	28,6	3-170	168	25,0	51,0
	CEM II/A-LL 32,5 R	28,4	3-690	166	26,0	49,0
	CEM I 32,5 R	26,9	2-500	187	17,2	49,9
	CEM II/A-LL 32,5 R	27,9	4-480	141	25,1	49,4
V7	CEM II/B-M (S-LL) 32,5 R	27,6	3-450	162	23,0	51,1
	CEM II/B-M (V-LL) 32,5 R	29,0	4-740	165	24,3	48,3
E.	CEM III/A 32,5 N	26,7	2-900	193	12,0	47,5
V8	CEM 1 32,5 R	27,3	3-298	171	22,9	49,4
• •	CEM II/B-S 42,5 N	29,5	4-683	183	22,8	59,5
V9	CEM I 32,5 R	25,2	2-900	190	21,0	47,0
	CEM II/B-S 42,5 N	29,0	3-900	180	23,0	55,0
V10	CEM I 32,5 R	27,6	3-150	185	27,7	49,7
V 10	CEM II/B-S 32,5 R	27,5	3-290	210	19,9	49,2
V11	CEM I 32,5 R	24,6	2-866	228	17,9	21,0
	CEM II/B-S 42,5 N	28,5	4-229	204	49,9	56,0

3.1.2 Gesteinskörnung

Zur Herstellung der Zementestrichmörtel wurde in allen Vergleichsuntersuchungen Rheinkiessand verwendet. Bei allen Untersuchungen wurde eine Siebanalyse der Gesteinskörnung durchgeführt. Die Sieblinien lagen in neun Vergleichsuntersuchungen im Bereich B8 und in jeweils einem Fall lag die Kornzusammensetzung der Gesteinskörnung im Bereich der Sieblinie A8 bzw. C8 der "Regelsieblinien" nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2.

3.1.3 Andere Ausgangsstoffe

Einige Estrichmörtel wurden mit Zusatzmitteln oder Zusatzstoffen (Kunstharzdispersionen) hergestellt. Es handelte sich um sieben verschiedene kommerzielle zementestrichspezifische Produkte von drei verschiedenen Zusatzmittelherstellern. Die Produktangaben der Hersteller sind in Tafel 2 zusammengestellt.

3.2 Mischungszusammensetzung

Die Eigenschaften des Estrichmörtels wurden an Zementestrichmörtel unterschiedlicher Zusammensetzung ermittelt, die in Tafel 3 zusammengefasst sind. Bei den Vergleichsuntersuchungen blieb die Zusammensetzung jeweils unverändert, um den Einfluss der Zementart feststellen zu können. Lediglich in der Untersuchungsreihe V8 wurde die Dosierung der Zusatzmittel leicht variiert, um die Zielkonsistenz zu erreichen. Die Dosierungen lagen im Bereich der Dosierungsempfehlungen der Hersteller mit Ausnahme von V10-C. Hier wurde die Dosierung für Forschungszwecke erhöht.

4 Herstellung und Prüfung der Estrichmörtel 4.1 Herstellung der Estrichmörtel

Die Estrichmörtelherstellung erfolgte einheitlich im Zwangsmischer und für jede Vergleichsuntersuchung wurden die Bedingungen konstant gehalten. Es wurden 50-l- bzw. 30-l Mischungen (V1 bis V4 bzw. V5 bis V11) hergestellt. In einem Fall wurde eine baustellengerechte Estrichpumpe eingesetzt (V6).

In der Regel wurde die Mischung nach Zugabe der Hälfte der auf einen Feuchtegehalt von ca. 3 M.-% eingestellten Gesteinskörnung und des Zements vorgemischt. Im Anschluss daran wurden die

3.1.2 Aggregate

Coarse Rhine sand was used to produce the cement-based floor screed mortar in all the comparative investigations. A sieve analysis of the aggregate was carried out for all the tests. Based on the "standard grading curves" specified in DIN EN 206-1/DIN 1045-2, the grading curves were located in region B8 for nine of the comparative investigations and in the vicinity of grading curves A8 and C8 for one test each.

3.1.3 Other starting materials

Some of the floor screed mortars were produced using admixtures or additions (synthetic resin dispersions). This involved seven different commercial products designed specifically for cement-based floor screeds and produced by three different admixture manufacturers. The manufacturers' product data are summarized in Table 2.

3.2 Mix composition

The floor screed mortar properties were determined on cement-based floor screed mortars of different compositions, which are summarized in Table 3. In each case the composition was held constant for the comparative investigations in order to identify the influence of the cement type used. The admixture addition level was modified slightly in test series V8 to obtain the target consistency. The addition levels used lay in the ranges recommended by the manufacturers, with the exception of V10-C. In this case the addition level was raised for research purposes.

4 Production and investigation of the floor screed mortar

4.1 Production of the floor screed mortar

All the floor screed mortars were produced in the same way in a mechanical mixer and the conditions were held constant for each comparative investigation. 50-litre and 30-litre (V1 to V4 and V5 to V11 respectively) mixes were produced. In one case, a floor screed pump suitable for use on a building site was used (V6).

The mix was generally pre-mixed after half of the aggregate, with a moisture content set to approximately 3 mass %, and the

Tafel 2: Herstellerangaben zu verwendeten Zusatzmitteln und Zusatzstoffen für die Herstellung der Zementestrichmörtel Table 2: Manufacturers' data for the admixtures and additions used for producing the cement-based floor screed mortar

Kürzel Acronym	Verwendete Zusatzmittel und Zusatzstoffe (Herstellerangaben) Admixtures and additions used (manufacturers' information)
V6-A, V7-A	Produkt: Estrichzusatzmittel aus synthetischen Fettalkoholsulfat-Salzen; Wirkung: dispergierend, plastifizierend und stabilisierend; Dosierung: 0,1 bis 0,12 M% vom Zementgehalt Product: floor screed admixture consisting of synthetic aliphatic alcohol sulfate salts; Action: dispersive, plasticizing and stabilizing; Addition level: 0.1 to 0.12 mass % wrt to cement content
V6-B	<u>Produkt:</u> Estrichzusatzmittel; <u>Wirkung:</u> plastifizierend; <u>Dosierung:</u> keine Angaben <u>Product:</u> floor screed admixture; <u>Action:</u> plasticizing; <u>Addition level:</u> no information
V8-A	Produkt: Estrichzusatzmittel aus synthetischen Fettalkoholsulfat-Salzen; Wirkung: plastifizierend, stabilisierend und homogenisierend; Dosierung: 0,03 bis 0,05 M% vom Zementgehalt Product: floor screed admixture consisting of synthetic aliphatic sulfate salts; Action: plasticizing, stabilizing and homogenizing; Addition level: 0.03 to 0.05 mass % wrt cement content
V8-B, V11-A	<u>Produkt:</u> Synthetische Kunstharzdispersion mit oberflächenaktiven Zusätzen; <u>Wirkung:</u> stabilisierend; <u>Dosierung:</u> 0,5 bis 2,0 M% vom Zementgehalt <u>Product:</u> synthetic resin dispersion with surface-active additives; <u>Action:</u> stabilizing; <u>Addition level:</u> 0.5 to 2.0 mass % wrt to cement content
V10-A	Produkt: Flüssiges Konzentrat zur Herstellung von schwimmenden Estrichen der Güte CT-F4; Wirkung: plastifizierend; Dosierung: 0,2 bis 0,3 M% vom Zementgehalt Product: liquid concentrate for producing floating floor screeds of CT-F4 quality; Action: plasticizing; Addition level: 0.2 to 0.3 mass % wrt to cement content
V10-B	<u>Produkt:</u> Flüssiges Zementestrichzusatzmittel zur Herstellung von Zementestrichen der Güte CT/CA F4 / F5 auf Dämmung und Trennlage; <u>Wirkung:</u> plastifizierend und Beschleunigung der Austrocknung; <u>Dosierung:</u> 3 M% vom Zementgehalt <u>Product:</u> liquid cement-based floor screed admixture for producing cement-based floor screeds of the CT/CA F4 / F5 quality on insulation and parting layer; <u>Action:</u> plasticizing and acceleration of the drying; <u>Addition level:</u> 3 mass % wrt to cement content
V10-C	<u>Produkt:</u> Kunstoffdispersion zur Herstellung von Zementestrichen ab Güte CT-C35-F5; <u>Wirkung:</u> Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Vergütung des Estrichs; <u>Dosierung:</u> 5 bis 7 M% vom Zementgehalt <u>Product:</u> synthetic dispersion for producing cement-based floor screeds from CT-C35-F5 quality: <u>Action:</u> improvement of the workability and quality of the floor screed; <u>Addition level:</u> 5 to 7 mass % wrt cement content

Tafel 3: Mischungszusammensetzung der Zementestrichmörtel Table 3: Mix composition of the cement-based floor screed mortar

	z/c		Sand/Sand	Kies/Gravel	Zusätze/Ac	lditives	
Bezeichnung Designation	kg/m²	kg/m² w/z w/c	kg/m²	kg/m²	Dosierung M% v.z. Addition level, mass % wrt cement	Kürzel/Acronym	
V1	300	0,58	1008	792	ohne/n	one	
V2	300	0,58	1080	720	ohne/n	one	
V3	300	0,58	1075	725	ohne/n	one	
V4	300	0,57	1080	720	ohne/n	one	
V5	280	0,79	1015	798	ohne/n	one	
	289	0,78	936	798	ohne/none		
/ 6	277	0,55	896	764	0,10	V6-A	
	272	0,63	881	751	0,15	V6-B	
V7	300	0,52	1005	670	0,05	V7-A	
\ /O	205	0.65	1246	400	0,05 bzw./or 0,04	V8-A	
V8	295	0,65	1346	498	0,70 bzw./or 0,65	V8-B	
V9	295	0,75	1175	598	ohne/n	one	
	310	0,47	711	1159	ohne/n	one	
V/10	310	0,42	694	1132	0,30	V10-A	
V10	320	0,42	718	1172	3	V10-B	
	450	0,30	682	1113	10	V10-C	
					0,55	1/44.4	
V11	295	0,65	1346	498	0,47	V11-A	

restliche Gesteinskörnung und das restliche Wasser zugegeben und zwei Minuten gemischt (V1 bis V7, V9). In einigen Fällen wurden die Feststoffe in den Mischer gegeben und anschließend wurde das Wasser bei laufendem Mischer hinzugefügt (V8, V10, V11). Die Mischdauer lag bei zwei bis drei Minuten bis zum Erreichen eines gleichmäßigen Erscheinungsbilds nach DIN EN 13892-1:2003-02. Bei Verwendung von Zusatzmitteln wurden die Angaben der Zusatzmittelhersteller befolgt und das Produkt entweder mit dem Anmachwasser oder in den laufenden Mischer zu dem erdfeuchten Mörtel zugegeben. Die Prüfkörper wurden unmittelbar im Anschluss an den Mischvorgang für die verschiedenen Prüfungen hergestellt.

4.2 Untersuchte Materialeigenschaften

4.2.1 Frischmörteleigenschaften

Die Frischmörteleigenschaften der Estrichmörtel wurden wie in Tafel 4 angegeben bestimmt. Die Prüfung erfolgte unmittelbar nach der Mörtelherstellung bzw. nach 10 und 30 Minuten nach der Herstellung. Die zeitliche Veränderung der Konsistenz wurde bei der Untersuchung V6 durch Messungen 5, 10, 20, 30 und 50 Minuten nach der Herstellung ermittelt.

4.2.2 Rohdichte, Biegezug- und Druckfestigkeit an Normprismen

Die Festigkeitsprüfungen und die Bestimmung der Rohdichte an Normprismen wurden entsprechend Tafel 4 durchgeführt. Biegezug- bzw. Druckfestigkeit wurden in allen Fällen im Alter von 3 d, 7 d und 28 d bestimmt. In einigen Untersuchungen wurden die Werte auch im Alter von 1 d, 2 d und 56 d ermittelt.

4.2.3 Weitere Festigkeitsprüfungen

Weitere Festigkeitsprüfungen wurden an gesondert hergestellten Prüfkörpern unterschiedlicher Abmessungen durchgeführt. Hierzu wurden Platten als schwimmender Estrich auf Dämmschicht für die Eignungsprüfung und für die Bestätigungsprüfung hergestellt. Es wurden die Biegezugfestigkeit bzw. die Oberflächenzugfestigkeit als Haftzugfestigkeit und die Durchbiegung ermittelt. In einigen Fällen wurde auch die Ritzfestigkeit bestimmt. Tafel 5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Prüfungen.

cement had been added. The rest of the aggregate and water were then added and mixed for two minutes (V1 to V7, V9). In some cases, the solids were introduced into the mixer first and water was added while the mixer was running (V8, V10, V11). The mixing lasted for 2 to 3 minutes until the mix appeared uniform, as specified in DIN EN 13892-1:2003-02. When admixtures were used, the manufacturers' information was followed and the product was either added with the mixing water or to the slightly moist mortar while the mixer was running. The test pieces for the various investigations were produced directly after the mixing process.

4.2 Material properties investigated

4.2.1 Fresh mortar properties

The fresh mortar properties of the floor screed mortar were determined as specified in Table 4. The tests were carried out directly after mortar production or 10 and 30 minutes after production. The change in consistency over time was established in investigation V6 by taking measurements 5, 10, 20, 30 and 50 minutes after production.

4.2.2 Bulk density, flexural tensile and compressive strengths of standard prisms

The strength tests and bulk density measurements were carried out as shown in Table 4 on standard prisms. In all the investigations, the flexural tensile and compressive strengths were measured at 3 days, 7 days and 28 days. In some of the investigations the values for these properties were also determined at 1 day, 2 days and 56 days.

4.2.3 Further strength tests

Further strength tests were also performed on specially produced test pieces with different dimensions. Slabs were produced as floating floor screed on insulating layers for the suitability and confirmatory tests. The flexural tensile strength or the surface tensile strength as well as the adhesive tensile strength and deflection were measured. In some cases, the scratch strength was also measured. Table 5 provides an overview of the tests performed.

Tafel 4: Frischmörteleigenschaften und Festmörteleigenschaften (Normprismen) der Zementestrichmörtel Table 4: Fresh mortar properties and hardened mortar properties (standard prisms) of the cement-based floor screed mortar

		Eigenschaften Properties	Lagerung Storage	Untersuchung Investigation
		Verdichtungsmaß Compaction factor DIN 18555-2:1982		V1, V2*, V3*, V4
	Konsistenz Consistency	Ausbreitmaß (Hagermann-Gerät) Flow table spread (Hagermann unit) DIN 18555-2:1982 DIN EN 1015-3:1998		V5, V6, V8, V9, V10, V1
Frischmörtel Fresh mortar		Ausbreitmaß (Betonausbreittisch) Flow table spread (concrete flow table) DIN EN 12350-5:1999	DIN 13892-1:2003 (in einigen Fällen* auch bei 10°C) (in some cases* also at 10°C)	V7
		Rohdichte <i>Bulk density</i> DIN 18555-2:1982 DIN EN 1015-6:2007		V1, V2*, V3*, V4, V5, V6 V7, V8, V9, V10, V11
		LP-Gehalt <i>Air void content</i> DIN 18555-2:1982 DIN EN 1015-7:1998		V1, V2*, V3*, V5, V6, V7 V8, V9, V10, V11
eu			DIN 18555-3:1982 DIN EN 13892-1:2003	V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, V8, V9, V10, V11
Festmörteleigenschaften Normprismen Hardened mortar properties Standard prisms (40 mm x 40 mm x 160 mm)	Biegezug- und Druckfestigkeit Flexural-tensile and compressive strengths DIN 18555-3:1982 DIN EN 13892-2:2003		Klimakammer 10 °C (in einigen Fällen* nach 14 d, Klimakammer bei 20 °C) Climatic chamber 10 °C (in some cases* after 14 d, climatic chamber at 20 °C)	V2*, V3*, V7
eigenschaf ened morte Standard, m x 40 mn		E-Modul <i>Elastic modulus</i> DIN 1048-5:1991	DIN 18555-3:1982 DIN EN 13892-1:2003	V5, V9, V10
Festmörtelk Harde (40 m		Schwinden <i>Shrinkage</i> DIN 52450:1985 DIN EN 13454-2:2004	1 d bzw. 7 d 20 °C, 95 % r.F. anschließend 20 °C 65 % r.F. 1 d or 7 d 20 °C, 95 % r.h. then 20 °C, 65 % r.h.	V5, V6 bzw./or V10

4.2.4 Verformungsverhalten bei Kurzzeitbelastung

Das Verformungsverhalten unter kurzeitiger einachsiger Druckbeanspruchung (E-Modul) wurde im Alter von 28 d bestimmt (s. Tafel 4).

4.2.5 Verformungsverhalten bei Feuchtegehaltsänderungen

Formänderungen, die durch Änderungen des Feuchtehaushalts im Estrichmörtel ausgelöst wurden, d.h. das Trocknungsschwinden, wurden an Normprismen im Alter von 1 d bis 56 d untersucht (s. Tafel 4). In Schwindrinnen verschiedener Abmessungen wurden zusätzlich Schwindmessungen durchgeführt (Tafel 6). In den Untersuchungen V1 bis V4 und V6 wurden ebenfalls die horizontalen und vertikalen Verformungen an Rändern der horizontalen Flächen (Aufschüsseln) mit den Abmessungen 6 m x 3 m bei einer Dicke von 50 mm sowie in den Schüsselrinnen ermittelt.

4.2.6 Feuchtegehalt

Der Feuchtegehalt wurde durch Ofentrocknung bei 105 °C (Darr-Methode) bzw. mithilfe der Calciumcarbid-Methode (CM-Methode) nach [4] bestimmt. Bei der Ofentrocknung wurden die Proben in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Gewichtsdifferenz zwischen feuchter und trockener Probe und aus dem Trockengewicht wurde der Feuchtegehalt berechnet. Bei der CM-Methode wird die Probe in einer Stahlflasche mit Manometer mit Calciumcarbid vermischt und dadurch Acetylen-

4.2.4 Deformation behaviour under short-term load

The deformation behaviour under short-term uniaxial pressure loading (elastic modulus) was measured at 28 days (see Table 4).

4.2.5 Deformation behaviour with varying moisture content

Changes in shape caused by variation in the moisture content in floor screed mortar, i.e. drying shrinkage, were investigated using standard prisms at ages of 1 day to 56 days (see Table 4). Shrinkage measurements were also carried out in shrinkage test channels of different dimensions (Table 6). The horizontal and vertical deformation (dishing) at the edges of the horizontal surfaces with dimensions of 6 m x 3 m and a thickness of 50 mm were measured in investigations V1 to V4 and V6 as well as in the shrinkage test channels.

4.2.6 Moisture content

The moisture content was measured by kiln drying at 105 °C (Darr method) or by using the calcium carbide method (CM method) in accordance with [4]. In the kiln drying process the samples were dried to constant weight in a drying chamber. The moisture content was calculated from the difference in weight between the wet and dry samples and from the dry weight of the samples. In the CM method, samples are mixed with calcium carbide in a steel cylinder with a manometer, thus forming acetylene gas. The moisture content was measured on the basis of the pressure increase indicated by the manometer and a calibration table.

Tafel 5: Festigkeitsprüfungen an Platten verschiedener Abmessungen und Lagerungen Table 5: Strength tests on slabs with various dimensions and storage conditions

				Festigkeitsprüfungen/Strength	tests			
de	bmessungen er Prüfkörper oiece dimensions	Lagerung/Storage	Biegezugfestigkeit Flexural tensile strength DIN 18560- 2:2004	Haftzugfestigkeit [3] Adhesive tensile strength DIN 1048-2:1991 DIN EN 13892-8:2003	Ritzfestigkeit Scratch strength (nicht normierte Ritzprüfung (non-standard scratch test)			
	1 m x 1 m		V5 (Prüfalter 28 d/Test age 28 d) Durchbiegung wurde bestimmt/Deflection was measured					
45 mm	1 m x 0,5 m	Ohne Abdeckung 16 °C bis 20 °C;	V6 (Prüfalter 28 d/Test age 28 d)					
ım bis/to		40 bis 60 % r.F. Without cover 16 °C to 20 °C,		6 d)				
Dicke/Thickness 40 mm bis/to 45 mm	0,4 m x 0,4 m	40 to 60 % r.h.	n.b.	V8, V11 (Prüfalter 56 d/ <i>Test age 56 d</i>)	n.b.			
Dicke/Thi	0,6 m x 0,5 m	Mit Abdeckung (PE-Folie) With cover (PE film) DIN EN 13892-1: 2003	V10 (Pr Durchbiegun V10 (Te Deflection	n.b.				
ss 80 mm		Ohne Abdeckung 16 °C bis 20 °C; 40 bis 65 % r.F. Without cover 16 °C to 20 °C, 40 to 60 % r.h.	V1, V2, V3, V4 (Prŭ	n.b.				
Dicke/ <i>Thickness</i> 80 mm	1 m x 0,7 m			V2, V3 (Prüfalter 28 d/Test age 28 d)				

n.b.: nicht bestimmt/not determined

Tafel 6: Untersuchungen zum Verformungsverhalten in Schwindrinnen Table 6: Investigation of the deformation behaviour in shrinkage-test channels

Abmessungen der Schwindrinnen Dimensions of the shrinkage-test channel	Lagerung/Storage	Untersuchung: Prüfungsdauer Investigation: Test duration
0,5 m x 40 mm x 40 mm	20 °C, 65 % r.F./r.h.	V5, V9: Prüfung bis 10 d V6: Prüfung bis 33 d V10: Prüfung bis 7 d V5, V9: Testing up to 10 d V6: Testing up to 33 d V10: Testing up to 7 d
		V1, V3, V4: Prüfung bis 28 d V1, V3, V4: Testing up to 28 d
1 m x 80 mm x 40 mm	Klimakammer 10 °C, nach 14 d, Klimakammer 20 °C Climatic chamber 10 °C, after 14 d, climatic chamber 20 °C	V2, V3: Prüfung bis 28 d V2, V3: Testing up to 28 d

gas erzeugt. Aus dem Druckanstieg an dem Manometer und einer Eichtabelle wurde der Feuchtegehalt ermittelt.

Tafel 7 gibt einen Überblick über die durchgeführten Prüfungen. Die Feuchte der Proben wurde im Alter von 3 d, 7 d, 14 d, 28 d und 56 d (V6, V8 bis V11) bzw. im Alter von 28 d (V1 bis V4, V7) bestimmt.

5 Diskussion der Ergebnisse 5.1 Allgemeines

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zusammenfassend dargestellt. Dabei erfolgt in der Regel ein direkter Vergleich der Ergebnisse der Zementestriche mit CEM II-Zementen auf der Ordinate (Y-Achse) mit dem Ergebnis für Zementestrich mit Portlandzement CEM I auf der Abszisse (X-Achse) innerhalb der entsprechenden Versuchsreihe, d.h. unter ansonsten vergleichbaren Verhältnissen in der Estrichzusammensetzung und bei identischen Herstellungs-, Lagerungs- und Prüfbedingungen.

5.2 Verarbeitbarkeit

Die Verarbeitungseigenschaften eines Estrichs werden von der Estrichzusammensetzung, den Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der Temperatur bestimmt. Der Wasserbedarf von Estrich wird überwiegend durch Art, Zusammensetzung und Menge der Gesteinskörnung beeinflusst. Aufgrund der optimierten Korngrößenverteilung von CEM II- und CEM III/A-Zementen ist in der Regel von einer guten Verarbeitbarkeit der damit hergestellten Mörtel und Betone auszugehen [5-7].

CEM II- und CEM III/A-Zemente sind in der Regel feiner gemahlen als vergleichbare CEM I-Zemente (s. Tafel 1). Die hö-

Table 7 provides an overview of the tests carried out. The moisture contents of the samples were measured at 3 days, 7 days, 14 days, 28 days and 56 days (V6, V8 to V11) or at 28 days (V1 to V4, V7).

5 Discussion of results 5.1 General

The results of the comparative investigations are summarized below. As a rule, within the corresponding test series, i.e. with otherwise comparable ratios in terms of floor screed composition and under identical production, storage and test conditions, there is a direct comparison of the results for cement-based floor screed containing CEM II cements, shown on the ordinate (y-axis), with the results for cement-based floor screed containing CEM I Portland cement, shown on the abscissa (x-axis).

5.2 Workability

The workability properties of a floor screed are determined by its composition, the properties of the starting materials and the temperature. The water demand of a floor screed is primarily influenced by the type, composition and amount of aggregate used. Due to the optimized particle size distributions of CEM II and CEM III/A cements, it should generally be assumed that mortars and concrete produced with these cements will exhibit good workability [5-7].

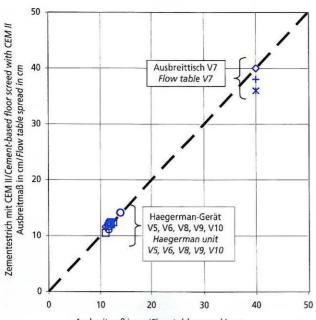
CEM II and CEM III/A cements are generally ground to a finer particle size than comparable CEM I cements (see Table 1). This greater fineness may lead to an increase in the water demand of cement in the standard test. However, this effect generally does

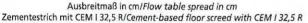
Tafel 7: Untersuchungen zum Feuchtegehalt Table 7: Investigation of the moisture content

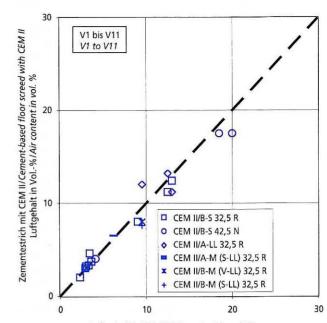
		n der Prüfkörper	Lagarung/Storage	Untersuchungen zum Fei Investigation of the mo		
Dim	nensions (of the test piece	Lagerung/Storage	Offentrocknung bei 105 °C Kiln drying at 105 °C	CM-Methode CM method	
		0,15 m x 0,15 m	20 °C, 95 % r.F. (7 d) anschließend 20 °C 65 % r.F. 20 °C, 95 % r.h. (7 d) then 20 °C 65 % r.h.	V10*		
Dicke kness	40 mm bis/to 50 mm	0,2 m x 0,2 m	28 d bei 10 °C, 80 % r.F. anschließend 20 °C, 65 %r.F. 28 d at 10 °C, 80 % r.h. then 20 °C, 65 % r.h.	V6	n.b.	
Flächen der Dicke Area of thickness	40 mr	0,3 m x 0,3 m	20 °C, 65 % r.F. 20 °C, 65 % r.h.	V5, V8, V9, V11		
Fläche Area		0,4 m x 0,4 m	20 °C, 65 % r.F. 20 °C, 65 % r.h.			
		6 m x 3 m	16 °C bis 22 °C 35 % r.F. bis 65 % r.F. 16 °C to 22 °C 35 % r.h. to 65 % r.h.	V6	n.b.	
		1 m x 0,7 m	DIN EN 18560-1:2004	V1, V3, V4	V1, V4	
	80 mm		Klimakammer 10 °C (14 d) anschließend 20 °C Climatic chamber 10 °C (14 d) then 20 °C	V3	n.b.	
			DIN EN 18560-1:2004			
Prismen	40 m	m x 40 mm x 160 mm	Klimakammer 10 °C (14 d) anschließend 20 °C Climatic chamber 10 °C (14 d) then 20 °C	V1, V2, V3, V4	n.b.	

n.b.: nicht bestimmt/not determined

^{*:} Bei V10-B nur 24 h bei 95 % r.F./For V10-B only 24 h at 95 % r.h.







Luftgehalt in Vol.-%/Air content in vol. % Zementestrich mit CEM I 32,5 R/Cement-based floor screed with CEM I 32,5 R

Bild 1: Ausbreitmaß und Luftgehalt zementgebundener Estriche Figure 1: Flow table spread and air content of cement-based floor screeds

here Mahlfeinheit kann zu einem Anstieg des Wasseranspruchs der Zemente in der Normprüfung führen. Auf den Wasserbedarf des Mörtels hat dieser Effekt meist keinen Einfluss, da die Verarbeitungseigenschaften eines Mörtels maßgeblich von seiner Zusammensetzung und den Eigenschaften aller Bestandteile bestimmt werden. Dies wird hier bestätigt. Bild 1 zeigt die Ergebnisse

not influence the water demand of the mortar, as the workability properties of a mortar are basically determined by its composition and the properties of all the constituents. This has been confirmed by these investigations. Fig. 1 shows the results of consistency measurements and air content obtained in the comparative investigations.

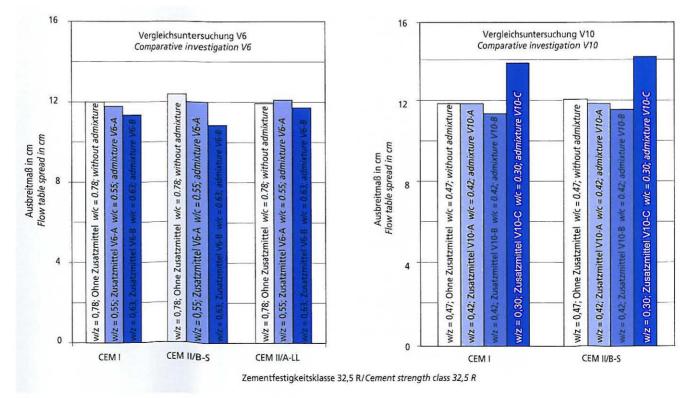


Bild 2: Verarbeitbarkeit (Ausbreitmaß) zementgebundener Estriche Figure 2: Workability (flow table spread) of cement-based floor screeds

der Konsistenzmessung und des Luftgehalts der Vergleichsuntersuchungen.

Die Bilder 2 und 3 zeigen, dass der Zementeinfluss auf die Konsistenz (Ausbreitmaß) und auf den Luftgehalt deutlich geringer ausfällt als z.B. der Einfluss des Wasserzementwerts oder die Verwendung von Zusatzmitteln.

5.3 Ansteifen, Erstarren, Erhärten

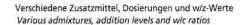
Durch eine niedrige bzw. hohe Frischmörteltemperatur werden das Ansteifen sowie das Erstarren und Erhärten verzögert bzw. beschleunigt. Bei niedrigen Temperaturen ist mit einer Abnahme der Verarbeitbarkeit und der Festigkeit unabhängig von der Zementart bei gleicher Zusammensetzung zu rechnen. Die Bilder 4 und 5 zeigen, dass sich die bekannten Zusammenhänge auch bei Zementestrich unabhängig von der Zementart einstellen.

5.4 Festigkeit

Die Festigkeitsentwicklung von Betonen mit CEM II- und CEM III/A-Zementen ist unter baupraktischen Bedingungen vergleichbar mit der von CEM I-Betonen. Bild 6 zeigt den Vergleich der altersabhängigen Druck- und Biegezugfestigkeit verschiedener Zementestriche mit Portlandkompositzementen und Portlandzement, die vergleichbare Zusammensetzungen und Lagerungsbedingungen aufweisen. Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen bei der Eignungs- und Bestätigungsprüfung an Estrichflächen sind exemplarisch in Bild 7 dargestellt. Bei gleicher Estrichzusammensetzung und vergleichbaren Lagerungsbedingungen ist der Einfluss der Zementart auf die Festigkeitsergebnisse nicht systematisch.

Bild 8 zeigt, dass die Biegezugfestigkeit von Normprismen bzw. von Prismen aus der Herstellung von Versuchsflächen höher ist als die Biegezugfestigkeit bei der Bestätigungsprüfung. Während in der Normprüfung der Estriche aus Portlandkompositzementen zum Teil höhere Biegezugfestigkeiten im Vergleich zum Portlandzement ermittelt wurden, konnte bei der Bestätigungsprüfung praktisch kein Zementeinfluss festgestellt werden.

5.5 VerformungsverhaltenBild 9 zeigt die Ergebnisse des Verformungsverhaltens unter kurzeitiger einachsiger Druckbeanspruchung gemessen als Elastizitätsmodul (s. Abs. 4.2.4). Bild 10 zeigt die Ergebnisse der Messungen der Untersuchungen zum Schwinden (s. Abs. 4.2.5). Die



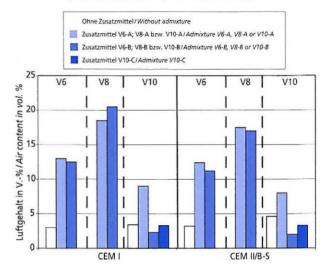


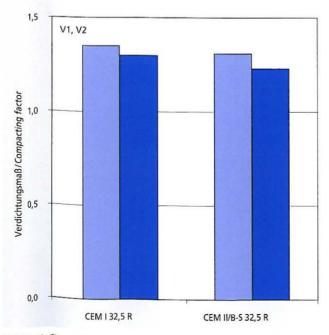
Bild 3: Luftgehalt zementgebundener Estriche in Abhängigkeit des

Figure 3: Air content of cement-based floor screeds in relation to the admixture

Figs. 2 and 3 show that the influence of cement on consistency (flow table spread) and on air content is much lower, for example, than the influence of the water/cement ratio or the use of admix-

5.3 Early stiffening, setting, hardening

The early stiffening, setting and hardening of mortars are retarded or accelerated respectively by low or high fresh mortar temperatures. For the same composition, a decrease in workability and strength is to be expected at low temperatures, irrespective of the type of cement used. Figs. 4 and 5 show that the same familiar correlations also occur with cement-based floor screeds, irrespective of the cement type used.



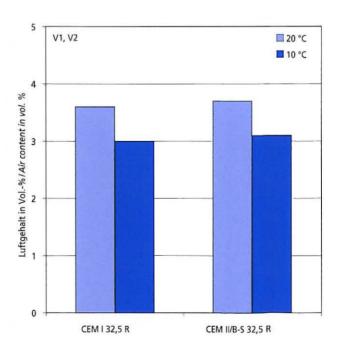
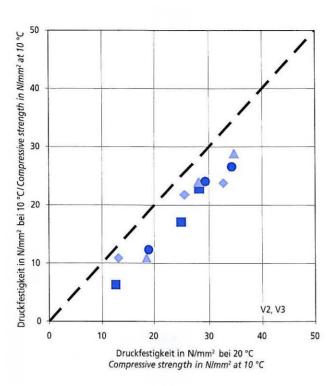


Bild 4: Einfluss der Temperatur auf die Verarbeitbarkeit (Verdichtungsmaß) und den Luftgehalt Figure 4: Influence of temperature on the workability (compacting factor) and air content



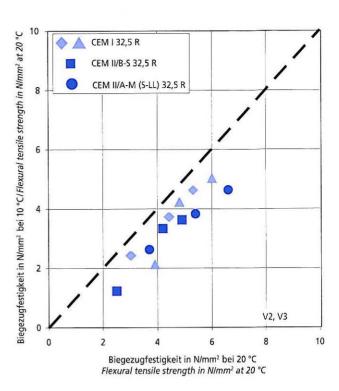
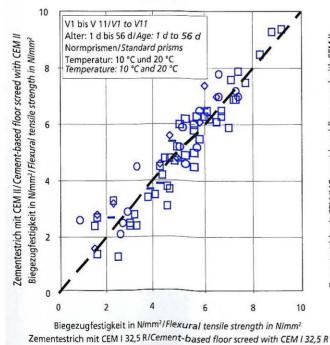


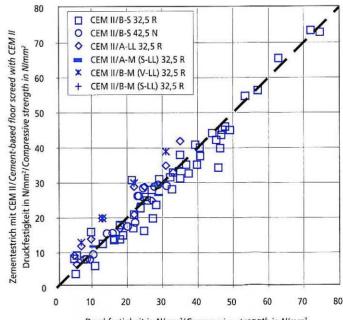
Bild 5: Einfluss der Temperatur auf die Druck- und die Biegezugfestigkeit Figure 5: Influence of temperature on the compressive and flexural tensile strengths

Bilder 11 und 12 zeigen die Ergebnisse der Bestimmung der Durchbiegung der Estriche und der horizontalen und vertikalen Messungen an Versuchsflächen. In keinem der gezeigten Vergleiche konnte ein systematischer Einfluss der Zementart festgestellt werden.

5.4 Strength

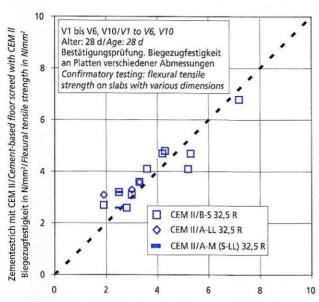
The strength development of concretes made with CEM II and CEM III/A cements is, under conditions encountered in practice in construction, comparable with that of CEM I concrete. Fig. 6 compares the compressive and flexural tensile strengths in relation



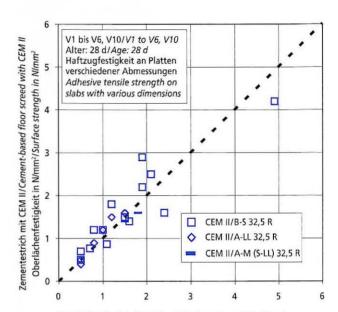


Druckfestigkeit in N/mm²/Compressive strength in N/mm²
Zementestrich mit CEM I 32,5 R/Cement-based floor screed with CEM I 32,5 R

Bild 6: Biegezug- und Druckfestigkeit zementgebundener Estriche
Figure 6: Flexural tensile and compressive strengths of cement-based floor screeds



Biegezugfestigkeit in N/mm²/Flexural tensile strength in N/mm²
Zementestrich mit CEM I 32,5 R/Cement-based floor screed with CEM I 32,5 R



Oberflächenfestigkeit in N/mm²/Surface strength in N/mm²
Zementestrich mit CEM I 32,5 R/Cement-based floor screed with CEM I 32,5 R

Bild 7: Bestätigungsprüfung als Biegezugfestigkeit und Oberflächenfestigkeit als Haftzugfestigkeit zementgebundener Estriche Figure 7: Verification testing as flexural tensile strength, and surface strength as adhesive tensile strength of cement-based floor screeds

5.6 Feuchtegehalt

Abhängig von den Austrocknungsbedingungen stellt sich ein Feuchtegehalt ein, der vom Wassergehalt, der Estrichdicke und den Umweltbedingungen abhängig ist. In der Praxis wird der Feuchtegehalt als Restfeuchte betrachtet.

Bei der Trocknung bei 105 °C wird sowohl das gesamte Kapillarwasser als auch das physikalisch gebundene, d.h. unter normalen Umweltbedingungen nicht verdampfbare Wasser erfasst. Die

Normprüfung; 28 d/Standard test: 28 d Bestätigungsprüfung; 28 d/Confirmatory test: 28 d Normprüfung an Prismen aus der Herstellung der Versuchsfläche; 28 d Standard test on prisms from the production of the test surface; 28 d Prüfung aus den Estrichflächen im Alter von 97 d Test on floor screed surfaces at an age of 97 d 10 Flexural tensile strength in NImm² 8 Biegezugfestigkeit in N/mm² 6 2 **CEM 132.5 R** CEM II/B-S 32.5 R CEM IIIA-LL 32.5 R Vergleichsuntersuchung: V6/Comparative investigation: V6 Versuchsfläche 3 m x 6 m mit einer Dicke von ca. 53 mm Test surface 3 m x 6 m with thickness of approx. 53 mm

Bild 8: Eigenschaften von Estrichflächen: Biegezugfestigkeit Figure 8: Properties of floor screed surfaces: flexural tensile strength

to age of different cement-based floor screeds made with Portland composite cements and Portland cement that have comparable compositions and storage conditions. The results of the strength tests performed as part of the suitability and confirmatory testing on floor screed slabs are shown by way of example in Fig. 7. With the same floor screed composition and comparable storage conditions, the influence of the type of cement used on the strength results was not consistent.

Fig. 8 shows that the flexural tensile strength of standard prisms or of prisms obtained from the production of test slabs is higher than the flexural tensile strength measured in confirmatory testing. The flexural tensile strengths established for the floor screeds produced from Portland composite cements were in some cases higher than those established for Portland cement during standard testing but during the confirmatory testing it was found that the cement had almost no influence.

5.5 Deformation behaviour

Fig. 9 shows the results of the deformation behaviour test carried out under short-term, uniaxial pressure loading, measured as the modulus of elasticity (see Section 4.2.4). Fig. 10 shows the results of measurements performed in the shrinkage investigations (see Section 4.2.5). Figs. 11 and 12 show the measurements of the deflection of the floor screeds and the horizontal and vertical measurements of test slabs. The cement type was not found to have a consistent influence in any of the comparisons.

5.6 Moisture content

Depending on the drying conditions, a moisture content was established that was dependent on the water content, floor screed thickness and environmental conditions. In practice, the moisture content is viewed as residual moisture.

When the floor screeds were dried at 105 °C, all the capillary water and also the physically bound water, i.e. water that cannot evaporate under normal environmental conditions, was recorded. Figs. 13 and 14 show that the influence of cement on the residual moisture measured by kiln drying at 105 °C is not significant, irrespective of age, testing geometry and storage conditions.

Bilder 13 und 14 zeigen, dass der Zementeinfluss auf die durch Ofentrocknung bei 105 °C ermittelte Restfeuchte unabhängig von Alter, Prüfgeometrie und Lagerungsbedingungen nicht signifikant ist.

Die Bilder 14 und 15 zeigen, dass der w/z-Wert einen maßgeblichen Einfluss auf das Austrocknen des Estrichs bei gleich bleibenden Umweltbedingungen hat. Bei vergleichbaren w/z-Werten (0,78 bei V5 und 0,79 bei V6) ist die hohe relative Luftfeuchte bei V6 entscheidend (s. Tafel 7). Es konnte kein signifikanter Einfluss

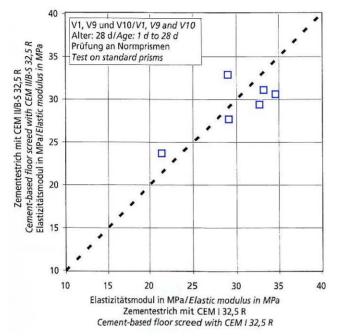


Bild 9: Elastizitätsmodul zementgebundener Estriche Figure 9: Elastic modulus of cement-based floor screeds

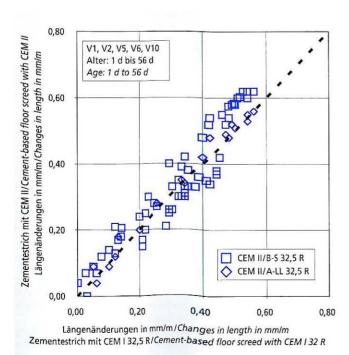


Bild 10: Längenänderungen (Schwinden) zementgebundener Estriche Figure 10: Changes in length (shrinkage) of cement-based floor screeds

Figs. 14 and 15 show that the w/c ratio has a major effect on the drying of floor screeds under constant environmental conditions. At comparable w/c ratios, (0.78 in V5 and 0.79 in V6), the high relative atmospheric humidity for V6 is a crucial factor (see Table 7). No significant influence of the cement could be detected under identical production and test conditions. The moisture content was clearly affected to a greater extent by the admixture. The influence of the different test piece geometries, storage conditions and compositions cannot be identified clearly from the test results.

Fig. 16 shows that the residual moisture measured using the CM method at the same testing age and under identical test conditions was lower than the residual moisture measured by drying at 105 °C. It is not possible to derive a clearly quantifiable correlation between the moisture content measured using the CM method and that measured by kiln drying on the basis of this figure, which shows the results obtained with different test pieces, under different storage and test conditions, and at different ages. The correlations found in the literature are based on test pieces that had been specifically prepared for drying by comminution of the upper and lower layers of the samples to specific particle sizes, or occasionally also by interrupting the hydration process before drying in order to avoid the results being distorted by the progress of the hydration reaction at an early age [8-10]. Fig. 16 shows that the cement type used does not exert a consistent influence.

Corresponding investigations were also carried out for CEM III/A cements in comparison to CEM II/B-S cements. Table 8 shows the results for residual moisture, compressive and flexural tensile strength of these floor screed mortars. The floor screed mortar made with CEM III/A cement did not exhibit significantly different behaviour from that made with CEM II/B-S cement.

6 Summary

Investigations carried out on cement-based floor screeds were evaluated at the Research Institute of the Cement Industry. The investigations were carried out in the laboratory, sometimes under conditions resembling those on a building site. The evaluation was based on investigations that were carried out or commissioned by member companies of the VDZ (German Cement Works Association) from 1998 to 2008. The fresh mortar properties of bulk

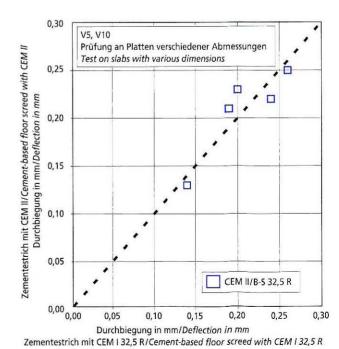
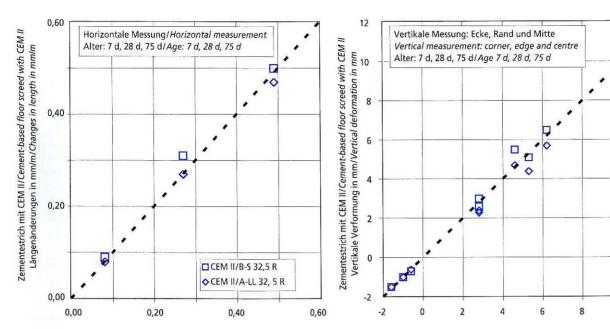


Bild 11: Durchbiegung zementgebundener Estriche Figure 11: Deflection of cement-based floor screeds

des Zements bei gleichen Herstellungs- und Prüfbedingungen festgestellt werden. Der Feuchtegehalt wurde offenbar mehr vom Zusatzmittel beeinflusst. Der Einfluss der unterschiedlichen Prüfkörpergeometrien, Lagerungen und Zusammensetzungen kann aus den Ergebnissen nicht eindeutig getrennt werden.

density, consistency and air content were evaluated. Moreover, the flexural-tensile and compressive strengths, surface strength, modulus of elasticity, shrinkage and residual moisture content in relation to the age were determined. The results can be summarized as follows:



Längenänderungen in mm/m/Changes in length in mm/m Zementestrich mit CEM I 32,5 R/Cement-based floor screed with CEM I 32,5 R Vertikale Verformung in mm / Vertical deformation in mm Zementestrich mit CEM I 32,5 R / Cement-based floor screed with CEM I 32,5 R

10

12

Vergleichsuntersuchung: V 6/Comparative investigation: V6 Versuchsfläche 3 m x 6 m mit einer Dicke von ca. 53 mm/Test surface 3 m x 6 m with a thickness of approx. 53 mm

Bild 12: Horizontale und vertikale Verformungen zementgebundener Estriche Figure 12: Horizontal and vertical deformation of cement-based floor screeds

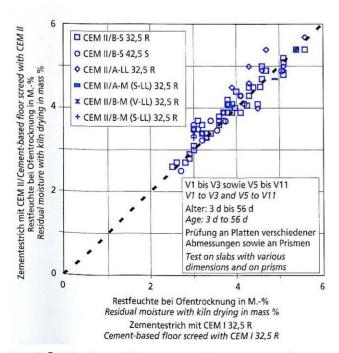


Bild 13: Restfeuchte bei Ofentrocknung (105 °C) zementgebundener Estriche

Figure 13: Residual moisture content with kiln drying (105 °C) of cement-based floor screeds

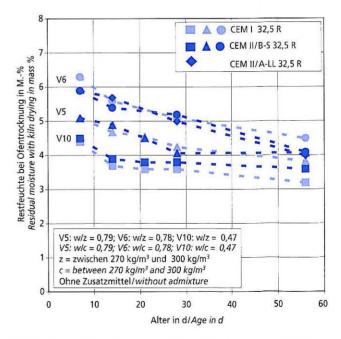


Bild 14: Altersabhängige Restfeuchte bei Ofentrocknung (105°C) (Mischungen ohne Zusatzmittel)

Figure 14: Residual moisture content with kiln drying (105 °C) in relation to the age (mixes without admixtures)

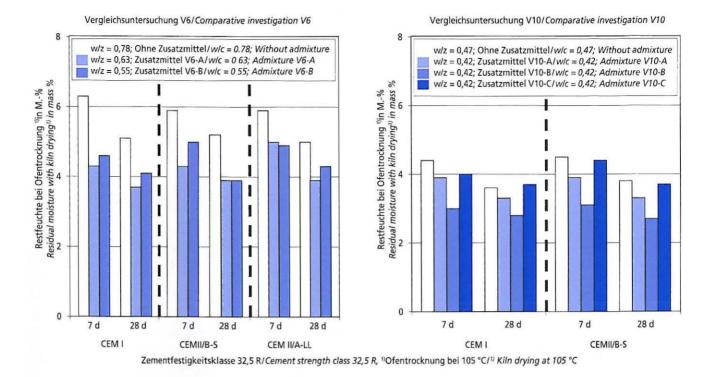


Bild 15: Restfeuchte bei Ofentrocknung bei den Untersuchungen mit und ohne Zusatzmittel Figure 15: Residual moisture content with kiln drying in the investigations with and without admixtures

Bild 16 zeigt, dass die mit der CM-Methode ermittelte Restfeuchte zum gleichen Prüfalter bei jeweils identischen Prüfbedingungen niedriger als die durch Trocknung bei 105 °C ermittelte Restfeuchte ist. Eine eindeutig quantifizierbare Korrelation zwischen der Feuchte nach der CM-Methode und der Ofentrocknung kann anhand dieses Bilds, das Ergebnisse bei unterschiedlichen Prüfkörpern, Lagerungs- und Prüfbedingungen sowie Prüfaltern zeigt, nicht abgeleitet werden. Die in der Literatur angegebenen Korrelationen basieren auf einer bestimmten Vorbereitung der Prüfkörper für die Trocknung durch Zerkleinerung der oberen und unteren Schichten der Proben auf bestimmte Korngrößen oder manchmal auch durch Abbruch der Hydratation vor der Trocknung, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch den Hydratationsfortschritt im früheren Alter zu vermeiden [8-10]. Bild 16 zeigt, dass ein systematischer Einfluss der Zementart nicht gegeben ist.

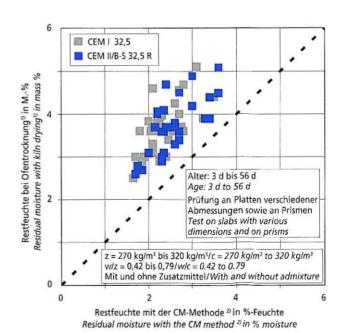
Entsprechende Untersuchungen wurden auch für CEM III/A-Zemente im Vergleich zum CEM II/B-S durchgeführt. Tafel 8 zeigt die Ergebnisse der Restfeuchte, der Druck- und Biegezugfestigkeit solcher Estrichmörtel. Im Vergleich zu dem Estrichmörtel mit CEM II/B-S zeigte sich kein signifikant anders Verhalten bei Verwendung von CEM III/A.

6 Zusammenfassung

Im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden Untersuchungen an zementgebundenen Estrichen ausgewertet. Basis der Auswertung waren Untersuchungen, die in den Jahren 1998 bis 2008 von VDZ-Mitgliedsunternehmen durchgeführt bzw. beauftragt wurden. Die Untersuchungen wurden im Labor z.T. unter baustellenähnlichen Bedingungen durchgeführt. Ausgewertet wurden die Frischmörteleigenschaften Rohdichte, Konsistenz und Luftgehalt. Weiterhin wurden die altersabhängige Biegezug- und Druckfestigkeit, die Oberflächenfestigkeit, der Elastizitätsmodul, das Schwinden und die Restfeuchte bestimmt. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Die im Untersuchungsprogramm ermittelten bautechnischen Eigenschaften bilden eine wesentliche Datenbasis für zementgebundene Estrichmörtel. Es wurden die bautechnisch

The structural engineering properties measured in the investigative programme form an important database for cement-based floor screed mortars. The constructionally relevant properties of cement floor screeds made with CEM I, CEM II and CEM III/A cements were evaluated. Comparative investigations on cementbased floor screeds made with varying cement compositions, but



¹⁾ Ofentrocknung bei 105 °C/1) Kiln drying at 105 °C 2) CM-Methode: Calciumcarbid-Methode/2) CM method: calcium carbide method

Bild 16: Restfeuchte in Abhängigkeit der verwendeten Prüfmethode Figure 16: Residual moisture content in relation to the test method used

Tafel 8: Ergebnisse von Estrichmörtel mit CEM II/B-S und CEM III/A im Vergleich Table 8: Comparision of the results obtained with floor screed mortars using CEM II/B-S and CEM III/A cements

		CEM I	II/B-S 32,5 R	CEM III	/A 42,5 N
Eigenschaft Property	Alter Age	Erst- prüfung Initial test	Erhärtungs- prüfung Hardening test	Erst- prüfung Initial test	Erhärtungs- prüfung Hardening test
Druckfestigkeit	3 d	13,4	16,7	14,4	15,4
in N/mm ² Compressive strength	7 d	20,5	22,8	25,7	24,7
in N/mm ²	28 d	21,7	24,4	30,6	26,4
Biegezugfestigkeit	3 d	2,9	3,3	2,9	3,4
in N/mm ² Flexural tensile strength	7 d	3,9	4,3	4,4	4,2
in N/mm ²	28 d	4,4	4,3	5,1	4,5
Restfeuchte ¹⁾	3 d	4,7	4,2	4,8	4,3
in M% Residual moisture ¹⁾	7 d	4,5	3,3	4,5	3,2
in mass %	28 d	3,9	1,8	4,1	1,8

relevanten Eigenschaften von Zementestrichen mit CEM I-, CEM II- und CEM III/A-Zementen ausgewertet. Es wurden Vergleichsuntersuchungen an zementgebundenen Estrichen mit variierenden Zementzusammensetzungen, jedoch ansonsten jeweils gleicher Zusammensetzung der Estriche und identischen Herstellungs- und Prüfbedingungen analysiert. Dabei konnte ein signifikanter Zementarteinfluss nicht abgeleitet werden. Die Ergebnisse bestätigen die grundsätzliche Eignung von Portlandzement, Portlandkomposit- und Hochofenzementen für die Herstellung von Estrichmörtel, wie auch in anderen Gebieten der Betonbautechnik [5].

Die Eignung eines Estrichmörtels sollte in einer Erstprüfung bestätigt werden [2]. Rahmenbedingungen wie Einbau- bzw. Baustellenbedingungen, die einen wesentlichen Einfluss haben, sollten in die Überlegungen einbezogen werden.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei den VDZ-Mitgliedsunternehmen für die zur Verfügung gestellten Daten und die Kooperation bei der Erstellung dieses Berichts.

otherwise with the same composition of the floor screed and identical production and testing conditions, were analyzed. No significant influence of the type of cement could be detected. The results confirm the basic suitability of Portland cement, Portland composite cements and blastfurnace cements for the production of floor screed mortar as well as for other areas of concrete construction [5].

The suitability of a floor screed mortar should be confirmed in an initial test [2]. General conditions that have an important influence, such as placement conditions and building site conditions, should also be taken into consideration.

Acknowledgement

The authors would like to thank the member companies of the VDZ for the data that were made available and for their cooperation in the preparation of this report.

Literatur / Literature

- BEB-Merkblatt "Hinweise zur Auswahl von Zementen für die Estrichherstellung im Wohnungs- und Verwaltungsbau" 09/2002, Troisdorf 2002
- [2] Bundesverband Estrich und Belag und Verein Deutscher Zementwerke Leitfaden zur Herstellung von Zementestrichmörteln im Innenbereich, Stand Mai 2009. Bundesverband Estrich und Belag e.V., Verein Deutscher Zementwerke e.V
- [3] BEB-Merkblatt "Oberflächenzug- und Haftzugfestigkeit von Fußböden. Allgemeines, Prüfung, Einflüsse, Beurteilung, "Troisdorf, November 2004
 [4] BEB-Arbeitsanweisung: CM-Messung. BEB, Troisdorf, Februar 2005
 [5] Verein Deutscher Zementwerke: CEM II- und CEM III/A-Zemente im Beton-
- bau. Düsseldorf, Verlag Bau+Technik 2008
- Concrete industrial ground floors. A guide to design and construction. Concrete Society Technical Report No. 34. Surrey, The Concrete Society 2003.
- Bilgeri, P; Eickschen, E. et al.: Verwendung von CEM II- und CEM III/A-Zementen in Fahrbetondecken. Beton-Informationen 47 (2007) H. 2, S. 15–31
- Schneider, H.; Schnell, W.; Diem, P.: Untersuchungen über den Austrocknungsverlauf von Estrichen bei den Versuchs und Vergleichsbauten Schwäbisch Gmünd. Otto-Graf-Institut an der Universität Stuttgart. Schriftenreihe des Bundesministerium für Raumordnung, Bauwesen und Städtebau "Berichte aus der Bauforschung". Heft 81, Verlag Ernst & Sohn. Berlin, München, Düsseldorf 1972 Schnell, W.: Zur Ermittlung von Belegreife und Ausgleichsfeuchte von mineralisch gebundenen Estrichen, Institut für Baustoffprüfung und Fußboden-
- forschung, Troisdorf 1984 [10] Nischer, P.: Ermittlung des Wassergehalts von erhärtetem Beton mit dem
- Karbidverfahren. Austrocknung von Beton. Beton und Stahlbetonbau 83 (1988) H. 12, S. 331-333

V4: $z = 300 \text{ kg/m}^3$, w/z = 0.571) Ofentrocknung bei 105 °C/1) Kiln drying at 105 °C

Betontechnische Berichte - Sachverzeichnis 1960 bis 2009

Die Beiträge in Mehrjahresbänden sind jeweils unter dem letzten Jahr aufgeführt.

AASHO Road Test	1961 / 226 1962 / 128	amerikanische Zeme	nte 1962 / 131 1964 / 31	Ausbreitmaß	1985 / 18 ff. 57 ff. 120 ff.
abgelagerte Zemente	siehe Zementalter		1966 / 21 ff.		134 ff. 1997 / 64 ff.
Abgleichen	1970 / 96 f. 1975 / 67 ff.	angreifende Wässer siehe chemisch	und Böden e Widerstandsfähigkeit		72 ff. 2009 / 71 ff. 93 ff.
Abmessen	1976 / 146 f.	Anmachwasser (auch Zugabewasser)	1963 / 153 ff. 1965 / 136 2000 / 49 ff.	– bei Estrich	1991 / 25 f. 2009 / 93 ff.
Abnutzwiderstand	1961 / 138 1963 / 102 ff. 1968 / 98		2000 / 49 ff. 2003 / 59 ff.	– Prüftechnik	1985 / 57 ff.
	1969 / 115 ff. 1972 / 192	– magnet. Behandlu	ng 1969 / 136 ff.		1991 / 43 ff. siehe auch Konsistenz)
	1976 / 168 1979 / 77 ff.	Annahmekennlinie	1969 / 98 ff.	Ausfallkörnung	1968 / 92 f.
Abschirmbeton siehe	Strahlenschutzbeton	Ansteifen	1981 / 145 ff. 1983 / 169 ff. 1985 / 117 ff.	A. cofollous brooks in link	1974 / 163 ff.
Absetzen (Sedimentat	17 - 17 C 15		131 ff. 1991 / 200	Ausfallwahrscheinlich Ausgangskonsistenz	1985 / 120
	1960 / 117 1961 / 187 ff.	– Einflussgrößen	1985 / 121 ff.	Ausgangskonsistenz	140 ff. 2009 / 93 ff.
	1964 / 110 1979 / 18 ff. 1997 / 56 f.	.	142 f. 2009 / 93 ff.	Ausgasung	2000 / 123 ff.
	2006 / 7 ff.	– Prüfverfahren	1985 / 57 ff.	Ausgleichsfeuchte	1971 / 24
Abstandsfaktor siehe	Luftporen-Kennwerte		125 f. 139 ff.		1975 / 107 ff.
Abwasserbeseitigung	1997 / 99	Anstriche	(siehe auch Konsistenz)	Ausgussbeton	1961 / 112 ff. 305 1962 / 145
Algenbewuchs	1972 / 117 ff.	Allothono	57 f. 1963 / 94 f.		1902 / 145 1971 / 27 99
Alkalireaktion	1963 / 111 ff. 1964 / 116 f.		104 1967 / 106	Auslaugung	1988 / 149 ff.
	1973 / 101 ff. 153 ff. 1974 / 71 ff.		1970 / 51 f. 1974 / 157 ff.		172 1994 / 93 f.
	1979 / 96 ff. 1988 / 57 ff.	Arbeitsfugen	1981 / 51 ff. 1961 / 118 f.		1997 / 39 f. 2003 / 195
	1997 / 109 117	, a solitora gon	1964 / 33 f.	Auspressen	1961 / 114 177 ff.
133 145		Arbeitslinien siehe Spannungs-Dehnungs-Linie			305 1962 / 77
	2003 / 136 f. 145 ff. 191 ff.		siehe Energieaufnahme		141 143
	2006 / 69 ff.	Asbestzement Atomreaktor	1976 / 157		1964 / 36 104 1970 / 21 ff.
– Prüfverfahren (Labor) 1997 / 112 ff.		Auflast beim Rütteln			1970 / 21 ff. 1972 / 51 ff. 1997 / 39 f.
	177 2006 / 69 ff.	Ausbesserungen	1961 / 267	Ausschalfristen	1968 / 99
 Schadenanalyse (Bauwerk) 	1997 / 110 ff. 133	(auch Instandsetzung)	1962 / 76 1963 / 115 ff.	Autolilau Vannuk	1972 / 195
Altheton	1983 / 17 ff.		1969 / 129 ff. 1970 / 52 f. 1979 / 104 ff.	Autoklav-Versuch Baryt	1971 / 79 f. 1961 / 101 ff.
amerikanische	1962 / 127	Ausblühungen	1979 / 104 ff. 1960 / 89 f.	Barytbeton	1961 / 101 II. 1961 / 110 ff.
Betongüter	1964 / 141 ff.		1962 / 37 ff.	20.7.201011	125

Baugrund	1962 / 141 ff.	Beständigkeit (Forts.)	186 ff. 1991 / 139 f.	Betongüte	1960 / 91 ff. 1961 / 139
Baunormen			162 f.		273 f.
– DIN 1045	1968 / 83 ff.		171 ff. 1997 / 79		1962 / 127 1964 / 188 ff.
	127 ff. 1969 / 106 ff.		2000 / 111 ff.		1967 / 71 f. 1968 / 85 ff.
	1972 / 173 ff.		145 2003 / 19 ff.		1969 / 85 ff.
	2003 / 19 ff. 2009 / 7 ff.		55 2006 / 17 ff.		1970 / 165 ff. 1972 / 182 ff.
	71 ff.		29 ff.		1979 / 52
– DIN EN 197	2003 / 10		69 ff. 2009 / 7 ff.		1983 / 109 f.
– DIN 1164			71 ff.	Betonierabschnitte	1961 / 115 ff.
- DIN 1104	1968 / 21 ff. 1969 / 53	(siehe auch Abnutzwiders chemische Widerstandsfä	higkeit, Dauerfestig-		1964 / 33 ff.
	1971 / 55 ff. 1997 / 7 ff.	keit, Erosionswiderstand, Frost-Tausalz-Widerstand, Kavitationswiderstand, Ko	Frostwiderstand,	Betonpfähle	1962 / 143 f. 1966 / 41 ff.
	2003 / 133 ff.				1968 / 49 ff.
	2009 / 7 ff. 71 ff.	Beständigkeitsfaktor	1962 / 95 ff.	betonschädliche Wäs	ser
– DIN 4030		Beton B I	1972 / 185 ff.		e Widerstandsfähigkeit
- DIN 4030	1968 / 96 ff. 127 ff.	Beton B II	1972 / 187 f.	Betonschutz	1967 / 85 ff.
	1985 / 49				1968 / 139 1970 / 51 f.
- DIN 4102	1978 / 71 ff.	Betonanwendung			1973 / 125 ff.
– DIN 4108	1976 / 42 ff.	 Expositionsklassen 	2003 / 21 f. 2009 / 7 ff.	(siehe auch Anstriche, Besch	hichten, Imprägnieren)
- DIN 4226			71 ff.	Betonsplittbeton	1983 / 21 ff.
	1968 / 91	- Gesundheit	2000 / 123 ff.	Betonsteine	1962 / 69 ff.
– DIN 18551	1973 / 139 ff.	desariancie	135		1967 / 143 ff.
 internationale 	1979 / 43 ff.	- Umwelt	2000 / 111	Betonstraßen	1961 / 221 ff.
(siehe auch Richtlin	nien und Merkblätter)		135		1962 / 81 1965 / 21 ff.
Behälter	1970 / 58 f. 1971 / 21 f.	Betondeckung sie	ehe Korrosionsschutz		31 ff.
	1976 / 31 f.	Prüfverfahren	1988 / 101 ff.		2000 / 111 2009 / 39 ff.
	1981 / 18 f. 1991 / 107			(sieł	ne auch Straßenbeton)
D-I		Betoneigenschaften	1960 / 108 ff. 1967 / 63 ff.	Betontemperatur	1960 / 35 ff.
Belastungsgeschwin- digkeit	1961 / 57 f. 1963 / 74		1968 / 85 ff.		1961 / 9 ff. 120 ff.
	1964 / 83		1976 / 150 ff. 1997 / 102		129 ff.
	1971 / 47 2009 / 57 ff.		2003 / 33 f.		282 ff. 1962 / 105 ff.
Bergbau siehe Grubenausbau	und Schachtauah		53 f. 2009 / 7 ff.		1963 / 37 ff. 153 ff.
			71 ff.		170
Bergsenkung	1962 / 142 f.	– bei Erschütterungen	1981 / 66 ff.		1964 / 22 ff. 38 ff.
Beschichten	1962 / 76	– bei hohen	1961 / 132 ff.		163 f.
	1963 / 118 ff. 1967 / 88 ff.	Temperaturen	1901 / 132 11.		1967 / 41 ff. 68 f.
	1969 / 41 ff. 130 ff.	– bei tiefen Temperatu	ıren		1968 / 146 ff. 1969 / 74 ff.
	1973 / 125 ff.	Sol tiolon Tomporate	1970 / 60 ff.		1970 / 57 ff.
	1979 / 108 ff.		1981 / 17 ff.		1973 / 85 f. 1974 / 151 ff.
Beschleuniger	siehe Zusatzmittel	Betonfestigkeitsklasse	n siehe Betongüte		1975 / 17 ff.
Beständigkeit	1962 / 191 f.	Betonförderung	1962 / 177 ff.		1976 / 168 1981 / 17 ff.
	1963 / 85 ff. 1964 / 175 f.		1965 / 144 ff.		141 ff. 159 f.
	1966 / 21 ff.	Betonformsteine	siehe Formsteine		1983 / 135 f.
	1972 / 33 ff. 1976 / 164 ff.	Betongefüge	2000 / 25 ff.		187 ff. 1985 / 125
	1979 / 61 ff. 1981 / 141 ff.	0	2003 / 121		145 f.
	1988 / 79 ff.	– Prüfung	1994 / 39 f.		1994 / 135 187 ff.

Betontemperatur (Forts.		Biegezugfestigkeit (F		Carbonatisierung (Forts.	
71 ff. (siehe auch Feuerbeständigkeit und Wärmedehnung)			1962 / 124 f. 1963 / 59 ff.		1963 / 107 1969 / 58
- Messverfahren	1968 / 154 ff. 1970 / 185 ff.		1964 / 165 f. 1970 / 101 ff. 1985 / 106 ff.		1972 / 47 125 ff. 1976 / 167
Betonwaren	1994 / 128 f. 1964 / 107	– bei Erschütterunge	en 1981 / 76 ff.		1988 / 21 ff. 87 ff. 186 f.
	111 1965 / 206 ff.	 bei hohen Temperaturen 	1962 / 106 f. 1969 / 31		1991 / 144 f. 181
- Rohre	1994 / 53 ff. 1997 / 99	- Prüfverfahren	1963 / 72 ff.		209 f. 1994 / 173 ff. 1997 / 145
Betonzusammensetzu	ng	Bindemittel	1960 / 102 1962 / 105		2000 / 21 2006 / 29 ff.
	1960 / 107 ff.	D' 1 1 FI" '			2009 / 7 ff.
	1961 / 137 ff. 1962 / 24 ff.	Binghamsche Flüssi	gkeit 1972 / 53		71 ff.
	128 ff.		1973 / 24 f.	 Prüfverfahren 	1988 / 28 f.
	167 ff. 1963 / 64 ff.		1976 / 126 ff.		1997 / 148 f. 2009 / 7 ff.
	89 ff.	Bioklimatik	1975 / 143 ff.		71 ff.
	143 ff. 1963 / 165 ff.		1978 / 157 ff.	CEB-Regelwerk	1979 / 50 ff.
	1964 / 27 ff.	Blähton	1964 / 143 ff.		
	73 ff. 1965 / 137 ff.		1965 / 40 ff.	chemische Widerstandsfähigkei	1962 / 25 f. t 147 ff.
	199 f.	Bodenverfestigung	1961 / 141 ff.	vilaerotarraerarrigitet	1963 / 96 ff.
	1966 / 63 ff. 120 ff.		223 ff. 1962 / 63 ff.		1966 / 33 ff. 1967 / 19 ff.
	157 ff.		1962 / 65 ff. 1963 / 175 ff.		85 ff.
	1967 / 26 f.		1973 / 41 ff.		1968 / 41 ff.
	74 ff. 1968 / 88 ff.		1978 / 17 ff.		127 ff. 1970 / 33 ff.
	1970 / 121 ff.	Böschungsschutz	siehe Uferbefestigung		1971 / 83 ff.
	1973 / 144 ff.	Bar Book Continues	1001 / 010 6		1975 / 57 ff.
	1976 / 136 ff. 1983 / 122 ff.	Bohrkerne	1961 / 219 f. 1970 / 95 ff.		91 ff. 1976 / 166 f.
	1985 / 123 f.		10707 00 11.		1978 / 93 ff.
	1988 / 87 ff. 1994 / 158	Brandgase	1970 / 33 ff.		1979 / 71 ff.
	190 f. 218 ff.	Brandschutz	1978 / 71 ff.		1985 / 41 ff. 1994 / 76 f.
	1997 / 64 69	Brandversuche	1962 / 80	 angreifende Wässer und Böden 	1960 / 120 f. 1961 / 267 f.
	2000 / 43	Bruchsteinbeton	1960 / 114		1962 / 147 ff. 1967 / 24 ff.
	114 f. 2003 / 21 f.	Bruchverhalten	1970 / 83 ff. 1971 / 33 ff.		1968 / 127 ff. 1975 / 57 ff.
	93		164 ff.		91 ff.
	157		1972 / 152 ff.		1976 / 167
	185 2009 / 7 ff.		1974 / 47 ff. 1976 / 153 f.		1979 / 72 ff. 1988 / 117 ff.
	57 ff.		1977 / 39 ff.		1994 / 75
	71 ff.		1978 / 31 ff.		139 ff.
– Zementleimgehalt	1997 / 64 f.		1979 / 38 f. 1981 / 24 1991 / 57 ff.	– Ammonium	1994 / 71 ff.
 nachträgliche 	1968 / 35 ff.			 Angriffsgrad 	1967 / 23 ff.
Bestimmung	1972 / 21 ff.	Brückenwiderlager	1964 / 53		1968 / 131 ff.
	1981 / 37 ff.		1968 / 145 ff.		1972 / 191 f. 1988 / 117 f.
Betriebsfestigkeit	1981 / 133 ff.	C ₃ A-Gehalt	1960 / 104		1994 / 83
Bettungsbeton	1960 / 112 ff.		1966 / 34 ff. 1971 / 84 ff.	- Betonzusammen-	1960 / 120 f.
Bewuchsbeseitigung	1972 / 117 ff.	200	1981 / 152 ff.	setzung	1961 / 267 f. 1962 / 25 f.
Biegezugfestigkeit	1960 / 44 ff.	Calciumsilicat	1983 / 63		147 f.
- J - Grigkeit	1960 / 44 II. 1961 / 42 f.	Carbonatisierung	1960 / 83 ff.		1967 / 19 ff. 80 f.
	205	3	115		1968 / 41 f.

chemische Widerstandsfähigkeit (Forts.)		chemische Widerstandsfähigkeit (Forts.)		Dauerfestigkeit (Forts.)	155 f. 1981 / 129 ff. 1988 / 215 ff.
 Betonzusammen- setzung (Forts.) 	135 ff. 1972 / 192 f. 1976 / 166 f. 1978 / 97 ff. 1979 / 73 ff. 1994 / 74	– Säureangriff (Forts.)	1979 / 75 ff. 1985 / 41 ff. 1988 / 117 ff. 1997 / 103 ff. 2003 / 181 ff.	Dauerhaftigkeit Deckwerk	siehe Beständigkeit 1962 / 67 ff. 1967 / 143 ff.
- Brandgase	1970 / 33 ff.	- Schutz von Beton	1967 / 85 ff. 1968 / 139 1973 / 125 ff.	Dehnung	1977 / 143 II. 1978 / 22 ff.
 Chlorid-Diffusion 	1970 / 37 ff. 1978 / 100 ff.		1988 / 123 1997 / 106	dichter Beton	1960 / 116 ff.
 Einwirkung chemischer Stoffe (Übersicht) 	1963 / 96 ff. 1967 / 108 ff.	- Sulfatangriff	1966 / 33 ff. 1967 / 22 ff. 1968 / 137 1971 / 83 ff.		1961 / 107 138 f. 207 ff. 268 1962 / 24 f.
– Gase	1967 / 22 f. 86 1968 / 129 1970 / 33 f. 1978 / 100 ff. 1988 / 185 f.		1975 / 57 ff. 1976 / 166 f. 1976 / 72 ff. 1991 / 83 ff. 2003 / 169 ff.		1964 / 118 175 1966 / 145 ff. 1967 / 26 f. 76 ff. 1968 / 95
 Kalkgehalt des Zements und Zusch 	1962 / 147 ff.	– Tausalzeinwirkung siehe Frost-Tausalz-Widerstand			1971 / 157 ff. 1972 / 191 f. 1975 / 112 ff.
 kalklösende Kohlensäure 	1962 / 148 ff. 1967 / 27 ff. 1975 / 60 ff.	– weiches Wasser	1967 / 22 1968 / 130 1978 / 99 f.		1976 / 163 1983 / 148 f. 1988 / 41 ff. 81 ff.
	91 ff. 1976 / 167 1985 / 41 ff. 1988 / 124 ff. 1994 / 72	 Zemente mit hohem Sulfatwiderstand 	1960 / 104 1962 / 148 ff. 1963 / 102 1964 / 115 f. 1966 / 33 ff. 1967 / 30 f.		1994 / 63 f. 1997 / 102 f. 2003 / 185 199 2006 / 17 ff. 2009 / 57 ff.
– Meerwasser	1963 / 102 1966 / 39 ff. 1967 / 31 f. 1968 / 42 ff. 1976 / 167 1978 / 95 ff.		1968 / 31 137 1971 / 83 ff. 1979 / 73 1981 / 91 ff. 2003 / 173	organische FlüssigkeitenPrüfverfahren	1991 / 114 1994 / 151 ff. 213 ff.
– Öleinwirkung	1979 / 73 1963 / 98 f. 1966 / 172 f. 1967 / 22	Chlorid-Diffusion	1960 / 37 ff. 1978 / 100 ff. 1991 / 142 f. 165 f.	Diffusion	1994 / 57 f. 160 1988 / 43 ff. 127 ff.
- Prüfung	1968 / 130 1994 / 142 ff. 2003 / 172		2000 / 145 ff. 2009 / 7 ff. 71 ff.		1991 / 110 130 f. 164 f.
– Puzzolanzusatz	183 f.	Chloridgehalt	1967 / 37 1970 / 37 ff. 1991 / 166	Dispergierung	1994 / 56 ff. 155
	1964 / 115 f. 1979 / 74	Dachausbildung	1963 / 53 ff.	- Silicastaub	2003 / 127 ff.
 Salzlösungen 	1963 / 97 f. 1976 / 21 f.	Dampfhärtung	1961 / 274	Dolomit	1962 / 155 f.
	1978 / 97 ff. 1979 / 72 ff.	Dampfmischen	1974 / 151 ff.	Dreistoffbindemittel	1960 / 102
Säureangriff	1962 / 25 ff.	Darrversuch	1981 / 36	Druckfestigkeit	1960 / 44 ff. 110 ff.
	147 ff. 1963 / 97 ff. 1967 / 21 ff.	Daubensilos	1961 / 215 ff.		130 ff. 1961 / 27 ff. 205
	1968 / 136 1970 / 33 ff. 1975 / 57 ff. 91 ff.	Dauerfestigkeit	1971 / 28 40 1974 / 175 1976 / 57 ff.		219 f. 253 ff. 285 ff. 1962 / 83 ff.

Druckfestigkeit (Forts.)	123 ff. 170	dynamische Bean- spruchungen	1981 / 62 ff. 130 ff.	Elastizitätsmodul (Forts.)	1970 / 65 ff.
	1963 / 41 ff. 141 ff.	Durchlässigkeit			126 f. 139 ff.
	162 1964 / 155 ff. 188 ff.	 Prüfverfahren 	1988 / 149 ff. 1994 / 219 f.		1971 / 39 ff. 119 ff. 157
	1965 / 36 f. 106	Eigenfeuchte			162 ff. 1972 / 156
	1966 / 115 ff. 139 ff.	- Beton	1968 / 113 ff.		1974 / 47 f. 1976 / 74 f.
	1967 / 55 ff. 65 ff.		1970 / 99 ff. 1981 / 27		159 f. 1977 / 39 ff.
	1968 / 85 ff. 113 ff.	- Zuschlag	2009 / 93 ff.		1978 / 37 ff. 1981 / 22 ff.
	1969 / 51 ff. 85 ff.	- Zuscillag	1966 / 89 ff. 1974 / 91 ff. 137		120 1983 / 23 ff.
	1970 / 100 ff. 165 ff.		1976 / 146		139 f. 1985 / 89 ff.
	1971 / 139 ff. 151 ff.	Eigenspannungen	1960 / 73 ff.		1988 / 225 1994 / 45
	1972 / 135 ff. 182 ff.	spannungen)	und remperatur-		2000 / 21 2009 / 7 ff.
	1976 / 62 ff. 137	Eignungsprüfung	1961 / 290 1962 / 83		57 ff. 71 ff.
	153 ff. 1981 / 112 f.		1964 / 158 1968 / 100		93 ff.
	1983 / 21 ff. 109 f.		1970 / 175 f. 1972 / 196	 Bestimmungs- verfahren 	1970 / 146 ff. 1971 / 119 ff.
	137 ff. 157 ff.		1973 / 149 1981 / 163	 Modellvorstellungen 	1970 / 152 ff.
	1985 / 103 ff. 1988 / 89 ff. 224	Einbringen des Betons	1961 / 114 ff. 1962 / 35	elasto-plastischer Stoff	f 1978 / 34 ff.
	1991 / 140 178 f.		1963 / 115 ff. 1964 / 33 ff.	elektrostatische und -magnetische Felder	1975 / 144 ff. 1978 / 157 ff.
	1994 / 43		1965 / 147 1966 / 188 f.	Energieaufnahme	1974 / 48 ff.
	61 82		1973 / 145 f. 1974 / 139 ff.		1978 / 32 ff. 1979 / 35 ff.
	123 171 f.	Eindringen/Flüssigkeit			1981 / 143 1983 / 157 ff.
	187 ff. 225 f.		1994 / 162 ff. 213 ff.		1985 / 108 ff. 1991 / 57 ff.
	1997 / 72 ff. 2000 / 18 f.	Einheiten-Systeme	1978 / 105 ff.	Enteisungsmittel	1979 / 65 f.
	2009 / 7 ff. 19 ff. 57 ff.	Einpressmörtel	1961 / 177 ff. 1977 / 165 ff.	Entmischen	1961 / 114 1962 / 180 f.
	71 ff. 93 ff.	– Prüfverfahren	1961 / 187		1974 / 139
– bei Erschütterungen			1965 / 210 1977 / 172 ff.	Entsalzungsanlagen	1978 / 93 ff.
- bei hohen	Distriction to House St.	Calife C	1981 / 150 f.	Epoxidharz	1962 / 73 ff. 1963 / 119 f.
Temperaturen	1962 / 106 f. 1969 / 24 ff.	Einpressungen	siehe Auspressen		1967 / 97 ff.
	36 1971 / 27 1976 / 34 f.	Eis (Eigenschaften)	1970 / 60 f.	Erddämme	1962 / 64 ff. 1973 / 41 ff.
– bei tiefen	1970 / 61 ff.	Eisenerze	1961 / 101 f.		1978 / 20 ff.
Temperaturen	1981 / 21 f.	Eisenportlandzement	1971 / 60 f. 1983 / 88	Erhärtungsprüfung	1962 / 83 1968 / 99 f. 1971 / 65 ff.
- mehrachsige	1976 / 35 ff. 154	Elastizitätsmodul	1960 / 76 ff. 1961 / 175 f. 212	Erosionswiderstand	1969 / 115 ff.
– Mikrohärte	1983 / 41 ff.		1964 / 167 ff. 1965 / 54 ff.	Erschütterungen	1981 / 61 ff. uch Schlagfestigkeit)
- Schnellprüfung	1961 / 273 ff.		107 f. 1967 / 55 ff.	Erstarren	1961 / 132
Druckkraftaufnahme	siehe Kraftableitung		76		193

Erstarren (Forts.)	1964 / 99 ff. 1968 / 28 f.	Festigkeitsklassen des	Betons siehe Betongüte	Flugaschezement	1983 / 79 ff. 2009 / 7 ff.
	1971 / 62 ff. 1981 / 145 ff. 1983 / 169 ff.	Festigkeitsvergleich	1962 / 123 ff.	Flüssiggasbehälter	1970 / 57 ff. 1981 / 18 f.
	1985 / 119 ff. 131 ff.	Festigkeitsverhältnis	1963 / 78 ff. 1964 / 87 ff.	Fördern des Betons	1962 / 177 ff. 1965 / 144 ff.
 Prüfverfahren 	1981 / 147 ff.		166 1965 / 55		1966 / 188 f. 1972 / 109
 Sulfatträger 	1981 / 154 ff.		1968 / 71 f. 1970 / 124 ff.		194
	1983 / 173 ff. 1985 / 132 f. 1988 / 200		1981 / 114 f. 1991 / 68	Formänderungen	1970 / 65 ff. 1971 / 33 ff.
Estrich	2009 / 93 ff.	Feuchtigkeitseinfluss	1981 / 25 ff. 141 ff.		123 ff. 1974 / 47 ff.
Fallrohrleitungen	1962 / 177 ff.		1988 / 199 f. 220 f.		1976 / 158 ff. 1977 / 17 ff.
Faserbeton	1969 / 78 ff.		1994 / 216		29 ff. 1978 / 34 ff.
rasorsoton	1974 / 45 ff.	Feuchtigkeitsgehalt			1979 / 38 f.
	1976 / 37 f. 157		thte und Eigenfeuchte		1981 / 22 ff. 111 ff.
	1978 / 50 ff.	Feuerbeständigkeit	1962 / 79 ff.		1983 / 158 f. 1985 / 89 ff.
	1979 / 29 ff. 1981 / 27 f.		1964 / 176		1991 / 57 ff.
	101 ff.		1965 / 111 1969 / 21 ff.		1994 / 181 ff.
	1983 / 155 ff.		35 f.		1997 / 122 ff. 140
	1985 / 73 ff.		1976 / 168		2003 / 36
Faserverteilung und	1985 / 94 ff.		1978 / 71 ff.		139
-orientierung		Feuerbeton	1969 / 27 ff.		174 f. 2009 / 57 ff.
Fehlerverteilungskurv	/e siehe Statistik	Feuerungsbau	1969 / 21 ff.	(siehe auch Alkalireaktion Frostdehnung, Kriechen, Qu	n, Elastizitätsmodul,
Festigkeitsentwicklun	g 1960 / 29 ff.	and a comment of the contract	35 f.	Schwinden, Wärmedehnung)	action, Quaractinang,
	1961 / 9 ff.	Feuerwiderstandsklas	se	Formsteine	1960 / 25 f.
	201 ff. 241 ff.		1978 / 74 ff.		1961 / 49 ff. 1963 / 173 ff.
	273 ff. 1963 / 45 f.	FIP-Kongress 1970	1970 / 133 ff.	Formsteinringe	1961 / 72 ff.
	69 f. 137 ff.	Flachdach	1963 / 53 ff.	Formstein-Silo	1962 / 31 ff.
	169 ff.	Flechtenbewuchs	1972 / 117 ff.		and the second second
	1964 / 77 ff. 162 ff.			Fraktile	siehe Statistik
	1965 / 132 150	Fließbeton	1974 / 21 ff. 143 ff.	Fremdüberwachung	1972 / 197
	1966 / 115 ff.		1977 / 87 f.	Frischbeton	2003 / 159
	1967 / 35 f.		149 ff. 1983 / 113 ff.		2009 / 71 ff.
	1969 / 67 ff. 1971 / 73 ff.			 Analyse 	1977 / 105 ff.
	1973 / 147 f.	Fließestrich	1991 / 21 ff.		1981 / 33 ff.
	1975 / 130 1976 / 57 ff.	Fließmittel	siehe Zusatzmittel	- Recycling	2003 / 59 ff.
	107 ff. 155	Fließverhalten von	1973 / 26 ff.	 Temperatur 	2003 / 95 f.
	1977 / 149 ff. 1978 / 43 ff.	Zementleim	1976 / 123 ff.	Frostbeständigkeit	siehe Frostwiderstand
	1988 / 183 f.	Flotationsverfahren	1981 / 40 ff.	Frostdehnung	1960 / 119
	222 f. 1994 / 188 f.	Flugasche	1981 / 47		1961 / 191 1962 / 164
	1997 / 151		1983 / 64 ff.		1976 / 166
	2000 / 25 ff. 68 f.		1988 / 176 ff. 1991 / 83 ff.	Frostschutzschicht	1961 / 223 f.
	2003 / 68		157 ff.		
	159 162		1997 / 58 f. 2003 / 150 f.	Frost-Tausalz-	1962 / 150 ff.
	2009 / 7 ff.		2003 / 150 I. 171	Widerstand	1963 / 95 f. 1965 / 73 ff.
	57 ff.		185		161 ff.
	71 ff. 93 ff.		2009 / 7 ff.		185 ff.
	93 II.		71 ff.		1966 / 26 ff.

Frost-Tausalz-	75 ff.	Frostwiderstand (Forts.)		Gefügespannungen	1972 / 135 ff.
Widerstand (Forts.)	1967 / 81			(Forts.)	2009 / 57 ff.
	1968 / 95 f.	 Prüfverfahren 	2000 / 85 ff.	(siehe auch Schwindspannur	ngen und Temperatur-
	1971 / 115 f.		2009 / 7 ff.	spannungen)	
	1972 / 191 f.		71 ff.	Cohwagalattan	1065 / 161 ff
	1976 / 165			Gehwegplatten	1965 / 161 ff. 208 f.
	1977 / 55 ff. 157 ff.	Frühfestigkeit siehe Fe	estigkeitsentwicklung		1966 / 49
	1983 / 101 ff.	forth book for the Dates	1077 / 140 55		10007 40
	1991 / 189	frühhochfester Beton	1977 / 149 ff.	Gelporen	siehe Porenraum
	208 f.	mit Fließmittel	1983 / 113 ff.	Corporon	Sione i Sioni dani
	1994 / 33 ff.	Fugen (Massenbeton)	1069 / 170 ff	Gestaltseinfluss	1961 / 53 ff.
	174	rugen (Massembeton)	1300 / 170 11.		219 f.
	1997 / 97 ff.	Fugenabstand	1963 / 56 f.		294 f.
	2000 / 22	i ugenabstanu	1964 / 26 f.		1962 / 124 ff.
	2003 / 68		37		1963 / 75 ff.
	2009 / 7 ff.		1968 / 173		1964 / 85 ff.
	39 ff.				1971 / 129 ff.
	71 ff.	Fugenausbildung	1973 / 132 ff.		156
(siehe	auch Frostwiderstand)	3	1981 / 56 ff.		1972 / 44 f.
- Prüfverfahren	1077 / 60 44		PERMITTER DE L'ESPANS STATES		1976 / 62
- i luiveriamen	1977 / 60 ff. 1994 / 37 f.	Füller	1983 / 64 ff.		1991 / 68 f.
	2000 / 85 ff.		1988 / 175 ff.		
	2009 / 7 ff.		Artistation of the second of the second	Gesteinskörnung	1962 / 155 f.
	71 ff.	Füllungsgrad	1978 / 60 ff.	(bisher "Zuschlag")	1963 / 66
	7 1 11.	-			88
Frost-Tau-Wechsel-Pr	üfuna	Gärfuttersilos	1961 / 215 ff.		92 f.
	1962 / 93 ff.		1962 / 23 ff.		111 ff.
	1963 / 92 f.				1964 / 75 f. 1965 / 133 ff.
	1965 / 171 ff.	Gasbeton (Porenbetor	1)1964 / 111		143
	209 ff.				199
	1976 / 80 ff.	Gasemission von	2000 / 123 ff.		1966 / 89 ff.
	1977 / 60 ff.	Ausgangsstoffen			140
	1994 / 37 f.				1967 / 29 f.
	2006 / 17 ff.	gasdichter Beton	1961 / 107		1968 / 69
	2009 / 7 ff.		1962 / 24 f.		91
	71 ff.		1976 / 163 f.		1972 / 175 ff.
Frostwiderstand	1000 / 0.44				1975 / 92 ff.
rrostwiderstand	1960 / 9 ff. 118 ff.	 Permeabilität 	1988 / 37 ff.		1976 / 141 ff.
	1961 / 268 f.		81 ff.		1978 / 138 ff.
	1962 / 97 ff.		185 f.		1979 / 68 ff.
	1963 / 87 ff.		1991 / 127 ff.		1983 / 17 ff.
	127		1994 / 62		84 ff.
	1964 / 175 f.		96 1997 / 103		95 ff.
	1965 / 185 ff.		2003 / 199		1985 / 42 ff.
	1966 / 26 ff.		2003 / 133		122
	1967 / 81	- Diffusion	1988 / 43 ff.	- Alkali-Carbonat-	1062 / 111
	1968 / 95 f.	Billidololl	1994 / 63	- Alkali-Carbonat-	1963 / 111 1979 / 100 ff.
	1970 / 89 ff.			HEARTON	1979 / 100 ff. 1997 / 145 ff.
	1971 / 115 f.	- Prüfverfahren	1988 / 38 f.		1007 / 140 11.
	1972 / 38 ff.		82	- Alkali-Silicat-Reaktion	on
	191 f. 1976 / 79 ff.		1991 / 130 ff.		1963 / 111
	1976 / 79 ff.	(sieh	e auch dichter Beton)		1964 / 116 f.
	1977 / 56 ff.				1973 / 101 ff.
	1979 / 62 ff.	Gefrierpunkt	1962 / 161		153 ff.
	1983 / 30		1970 / 60 f.		1974 / 71 ff.
	1988 / 184 f.		1981 / 21 f.		1976 / 142
	1991 / 146 f.	0.11			1979 / 96 ff.
	165	Gefrierverfahren (Tiefl			1988 / 58 ff.
	172 f.		1962 / 142		1997 / 109 ff.
	206 f.	Cofüggaabädi	1007 / 100 (117 ff.
	1994 / 33 ff.	Gefügeschädigung	1997 / 109 ff.		133 ff. 2006 / 69 ff.
	174		121 f. 136 f.		2000/ 09 11.
	2000 / 21 2003 / 55		2000 / 116 f.	- aus Altbeton	1983 / 17 ff.
	2003 / 55 2006 / 17 ff.		2006 / 17 ff.	- aus Aitheitil	2003 / 47 ff.
	2006 / 17 ff. 2009 / 7 ff.		2000/ 1/11.		2003/ 4/11.
	71 ff.	Gefügespannungen	1960 / 75 ff.	- aus Reststoffen	1994 / 102
(siehe auch Fro	st-Tausalz-Widerstand)		1967 / 53 ff.	243 .100.01011011	2003 / 29 ff.

Gesteinskörnung (bisher "Zuschlag") (Fo	rts.)	Grubenausbau (Forts.)	1965 / 129 ff. 1970 / 23 ff.	Hydratation (Forts.)	1961 / 44 201 ff.
 Ausnutzbarkeit 	1983 / 95 ff.	– Richtlinien	1965 / 155 ff.		1962 / 24 1963 / 47
- Betonsplitt	1983 / 17 ff.	Gründungen	1962 / 142 f.		1966 / 148 1967 / 37 f. 1969 / 67 ff.
- Eigenfeuchte	1966 / 89 ff. 1974 / 91 ff.	grüner Beton	1971 / 151 ff. 1973 / 67 ff.		1976 / 107 ff. 150 ff.
	137 1976 / 146	Güteklassen			1981 / 152 ff. 1983 / 63 ff. 173 ff.
- Einfluss des	1971 / 139 ff.	siehe Betongüte bzw. Zer	-		173 ff. 1988 / 200 ff. 1994 / 116 f.
Größtkorns	1978 / 134 ff.	Güteprüfung	1961 / 273 ff. 1962 / 83 113		2003 / 71 ff. 2006 / 55 ff.
– elastische Eigenschaften	1970 / 151 1983 / 23 ff. 1994 / 207		1968 / 100 1969 / 93 ff. 1971 / 65 ff.	Hydratationswärme	1961 / 99 f. 131
– für Feuerbeton	1969 / 27 35 f.		1972 / 111 f. 195 ff.		1964 / 30 ff. 1968 / 30
- Frostwiderstand	1963 / 88 1976 / 79 ff.		1973 / 150 f. 1997 / 21 2003 / 7		1970 / 179 ff. 1971 / 85 ff. 1988 / 221 f. 1994 / 115 ff.
	142 1979 / 63 ff. 1983 / 30	Haftfestigkeit	1962 / 76 1964 / 118 176 f.		187 ff. 2000 / 61 ff. 73
 kristallwasserhaltige 			1967 / 66 2000 / 120 f.		2003 / 79 160
– Lagerstätten	1975 / 21 1983 / 95 ff.	Haftmittel	1979 / 106		2009 / 19 ff.
Lagerstatten	1997 / 117 ff. 133 ff.	Haufwerksporigkeit	2000 / 112 ff.	– Messverfahren	1970 / 185 ff. 1971 / 86 1994 / 125 ff.
- leichte	1960 / 59	Härte	1983 / 41 ff.	hydraulische Erhärtun	g
	127 1964 / 140 f.	Häufigkeitsverteilung	siehe Statistik		1983 / 63
	150 ff.				
	1965 / 38 ff.	heißer Zement	1961 / 132 f.	hydraulischer Radius	1961 / 208
	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57	heißer Zement heißes Anmachwasse		hydraulischer Radius Hydrophobierung	1961 / 208 1975 / 118 ff.
	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff.				1975 / 118 ff.
	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff.	Hydrophobierung	1975 / 118 ff.
	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff.
– schwere	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181
	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff.
schwereWassergehalt	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64
	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff. 2003 / 185 2009 / 7 ff.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124
WassergehaltZement-Zuschlag-	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff. 2003 / 50	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff. 2003 / 185	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen Innenrüttler innere Oberfläche	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124 1962 / 87 ff.
WassergehaltZement-Zuschlag- Reaktion	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff. 2003 / 50 1979 / 99 f.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff. 2003 / 185 2009 / 7 ff. 19 ff. 71 ff. 1960 / 127	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen Innenrüttler innere Oberfläche	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124 1962 / 87 ff. 1961 / 208
WassergehaltZement-Zuschlag- ReaktionGipsgehalt	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff. 2003 / 50 1979 / 99 f. 1961 / 265 1967 / 122 ff. 1967 / 121 ff.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand Hochofenzement	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff. 2003 / 185 2009 / 7 ff. 19 ff. 71 ff.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen Innenrüttler innere Oberfläche Instandsetzung	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124 1962 / 87 ff. 1961 / 208 ehe Ausbesserungen 1979 / 44 ff. 1971 / 151 ff.
 Wassergehalt Zement-Zuschlag- Reaktion Gipsgehalt Gleitbeiwert Griffigkeit 	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff. 2003 / 50 1979 / 99 f. 1961 / 265 1967 / 122 ff. 1967 / 121 ff. 1979 / 80 ff.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand Hochofenzement Hüttenbims	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff. 2003 / 185 2009 / 7 ff. 19 ff. 71 ff. 1960 / 127 1965 / 38 ff.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen Innenrüttler innere Oberfläche Instandsetzung si	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124 1962 / 87 ff. 1961 / 208 ehe Ausbesserungen 1979 / 44 ff.
 Wassergehalt Zement-Zuschlag- Reaktion Gipsgehalt Gleitbeiwert Griffigkeit Größtkorn siehe Konnel 	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff. 2003 / 50 1979 / 99 f. 1961 / 265 1967 / 122 ff. 1967 / 121 ff. 1979 / 80 ff.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand Hochofenzement Hüttenbims	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. Iltrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1983 / 75 ff. 2003 / 185 2009 / 7 ff. 19 ff. 71 ff. 1960 / 127 1965 / 38 ff. 1971 / 60 1983 / 64 ff.	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen Innenrüttler innere Oberfläche Instandsetzung ISO-Normung junger Beton Kälteschock	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124 1962 / 87 ff. 1961 / 208 ehe Ausbesserungen 1979 / 44 ff. 1971 / 151 ff. 1973 / 67 ff.
 Wassergehalt Zement-Zuschlag- Reaktion Gipsgehalt Gleitbeiwert Griffigkeit 	1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1961 / 101 f. 125 1976 / 142 1975 / 21 ff. 2003 / 50 1979 / 99 f. 1961 / 265 1967 / 122 ff. 1967 / 121 ff. 1979 / 80 ff.	heißes Anmachwasse Hitzewiderstand hochfester Beton (siehe auch U Hochleistungsbeton – Säurewiderstand Hochofenzement Hüttenbims	r 1963 / 153 ff. 1972 / 192 2003 / 157 ff. (Itrahochfester Beton) 2003 / 185 f. 1971 / 60 f. 1983 / 75 ff. 2003 / 185 2009 / 7 ff. 19 ff. 71 ff. 1960 / 127 1965 / 38 ff. 1971 / 60 1983 / 64 ff. 2003 / 133 ff. 150	Hydrophobierung ideal-elastischer Stoff Imprägnieren Inhibitor Injektionen Innenrüttler innere Oberfläche Instandsetzung ISO-Normung junger Beton Kälteschock	1975 / 118 ff. 1978 / 34 ff. 1965 / 73 ff. 181 204 ff. 1969 / 64 siehe Auspressen 1960 / 124 1962 / 87 ff. 1961 / 208 ehe Ausbesserungen 1979 / 44 ff. 1971 / 151 ff. 1973 / 67 ff.

Table Tabl						
1983 64 ff. 1974 21 ff. 1971 139 ft. 1972 175 ft. 1976 148 1974 163 ft. 1976 148 1976 142 1976 142 1976 142 1976 142 1976 142 1976 142 1978 134 ft. 1983 82 ff. 1981 171 ff. 1985 17 ff. 1991 178 114 ff. 1994 125 ff. 1991 178 114 ff. 1997 17 ff. 1961 138 1997 18 ff. 1962 108 1962 108 1962 108 1962 108 1963 106 ff. 1963 106 ff. 1964 119 ff. 1964 119 ff. 1965 110 ff. 1966 1967 36 ff. 1967 36 ff. 1968 46 ff. 196	Kalkgehalt (Forts.)		Konsistenz (Forts.)			
Kalkhydrat 1962 / 105 1976 / 148 1976 / 148 1974 / 163 f Kalkstein 1962 / 155 f. 1981 / 112 1983 / 82 ff. 1983 / 82 ff. 1981 / 17 1985 / 43 f. 1983 / 113 ff. 1983 / 113 ff. 1983 / 62 1991 / 171 ff. 195 f. 17 ff. 195 f. 17 ff. 195 f. 17 ff. 195 f. 17 ff. 197 ff. 188 / 175 ff. 1994 / 125 ff. 1994 / 125 ff. 1994 / 125 ff. 1997 / 57 f. 1962 / 108 Kaltwasser-Versuch 1968 / 30 1971 / 80 19		ACCESSOR		1974 / 21 ff.	(POI(S.)	1971 / 139 ff.
Kalkstein 1962 / 155 f. 1978 / 122 ff. 1976 / 142 ff. 1983 / 82 ff. 1983 / 134 ff. 1985 / 43 f. 1983 / 131 ff. 1985 / 17 ff. 195 f. 2006 / 29 ff. 2009 / 71 ff. 195 ff. 106 ff. 144 kalorimetrie 1970 / 181 ff. 1994 / 125 ff. 2000 / 61 ff. 1997 / 57 f. 1963 / 106 ft. 1971 / 80 ft. 197	Kalkhydrat	1962 / 105				1972 / 175 ff.
1983 82 ff. 1985 43 f. 1983 113 ff. 1983 62 1991 171 ff. 1985 17 ff. 97 ff. 1985 17 ff. 97 ff. 17 ff. 17 ff. 17 ff. 17 ff. 18 ff.	No. of the last of	1302 / 103				
1985 43 f. 1983 113 ff. 1985 17 ff. 97 ff. 195 f. 97 ff. 116 ff. 117 ff. 12006 29 ff. 117 ff. 131 ff. 144 144 144 144 145 ff. 1994 125 ff. 12000 61 ff. 1997 57 f. 1962 108 1971 80 1971	Kalkstein					1978 / 134 ff.
1991 / 171 ff.						
2006 29 ff. 2009 71 ff. 131 ff. 131 ff. 144 144 144 145 ff. 1994 125 ff. 2000 61 ff. 1997 57 f. 1997 57 f. 1962 108 1971 80 1971		1991 / 171 ff.				97 ff.
Xalorimetrie						1161.
Kalorimetrie 1970 / 181 ff. 1994 / 125 ff. 2000 / 61 ff. 1988 / 175 ff. 1991 / 178 202 f. 1961 / 138 1962 / 108 1962 / 108 1962 / 108 1962 / 108 1962 / 108 1962 / 108 1963 / 106 ft. 1963 / 106 ft. 1964 / 119 ft. 1964 / 119 ft. 1964 / 119 ft. 1964 / 119 ft. 1966 / 44 ft. 1966 / 46 ft. 1966 /				131 ff.	Körperschalldämmur	ng 1976 / 26 ff.
1994 125 ff. 1991 178 114 ft 2000 61 ff. 1997 57 f. 1961 138 1997 57 f. 1962 108 1962 108 1971 80 61 1963 106 ft 1964 119 ft 177 180 1968 46 1965 110 1967 36 ft 1968 46 1968 46 1969 176 ft. 1969 57 ft 1969 57 ft 1969 57 ft 1970 36 ft 1970 3	Kalorimetrie	1970 / 181 ff.			Korrosionsschutz	1960 / 83 ff.
Kaltwasser-Versuch 1968 / 30						114 ff. 1961 / 138
1971 / 80 1971 / 80 2000 / 42 f. Kanaldichtung 1978 / 22 2003 / 66 1965 / 110 99 1966 / 44 f Kapillarporen siehe Porenraum 103 1967 / 36 f 119 f. Kavitationswiderstand 1969 / 115 ff. 2006 / 7 ff. 2009 / 7 ff. 1969 / 57 f Kelly-Vail-Verfahren 1981 / 36 f.		2000 / 61 ff.				1962 / 108
1971 36 2000 42 f. 177 177 187 1965 110 1965 110 1965 110 1966 44 f. 1966 44 f. 1966 44 f. 1967 36 f. 1967 36 f. 1968 46 1968 46 1968	Kaltwasser-Versuch					1963 / 106 ff.
Kanaldichtung 1978 / 22 2003 / 66		1971 / 80				177
Kapillarporen siehe Porenraum 103 1967 / 36 f Kavitationswiderstand 1969 / 115 ff. 2006 / 7 ff. 98 Kelly-Vail-Verfahren 1981 / 36 f. 71 ff. 1970 / 36 f	Kanaldichtung	1978 / 22		2003 / 66		
119 f. 1968 / 46 Kavitationswiderstand 1969 / 115 ff. 2006 / 7 ff. 98 Kelly-Vail-Verfahren 1981 / 36 f. 1970 / 36 f	Kapillarporen	siehe Porenraum				1967 / 36 ff.
Kavitationswiderstand 1969 / 115 ft. 2009 / 7 ff. 1969 / 57 ft				119 f.		
Kelly-Vail-Verfahren 1981 / 36 f. 71 ff. 1970 / 36 f	Kavitationswiderstand	1969 / 115 ff.				1969 / 57 ff.
	Kelly-Vail-Verfahren	1981 / 36 f.		71 ff.		
	keramischer Stahilisati	or		93 ff.		125 ff.
1969 / 27 f Prüfverfahren 1985 / 17 ff. 189 f	norumbonor otabilioati		 Prüfverfahren 			189 f. 1978 / 100 ff.
2000 / 44 1979 / 56 f	Kernfeuchte	oioba Fiasafaabsa		3.50		1979 / 56 ff.
2003 / 107 f. 83 f		siene Eigenieuchte		2003 / 107 f.		83 ff.
	Kernreaktor	siehe Reaktorbau		2006 / / 11.	 Chloridgehalt 	1970 / 36 f.
Kleben 1962 / 77 - Vollaterials 1989 / 120	Kleben	1962 / 77	 Vorhaltemaß 			1978 / 100 ff. 1979 / 89 ff.
		1963 / 122		144		2000 / 145 ff.
Klinkerphasen 1961 / 44 Konstruktions- 1964 / 127 ff. – Metall in Beton 1979 / 85 f	Klinkerphasen	1961 / 44			- Metall in Beton	1979 / 85 ff.
1981 / 152 ff. 1983 / 63 Leichtbeton 1965 / 35 ff. 99 ff. - Ursachen von 1963 / 106 f			Leichtbeton		- Ureachen von	1963 / 106 ff.
172 1967 / 57 ff. Korrosion 1969 / 57 f					The state of the s	1969 / 57 ff.
2003 / 79 ff. 1974 / 111 ff. 1979 / 84 f		2003 / 79 ff.				1979 / 84 ff.
Kochbehandlung 1961 / 274 ff 133 π. 2000 / 145 f	Kochbehandlung	1961 / 274 ff.				2000 / 145 ff.
Kochversuch 1968 / 30 1976 / 143 1991 / 57 ff. Kraftableitung 1967 / 53 ff	V - shuggov - l	1000 / 00			Kraftahleitung	1967 / 53 ff.
1968 / 30 (siehe auch Leichtbeton) 1971 / 77 f. (siehe auch Leichtbeton)	Kochversuch				Kraitableitung	1971 / 35 f.
Kontaktzone 1972 / 145 ff. 1073 / 125 f	IZ W. T.		Kontaktzone	1972 / 145 ff.		123 ff. 1972 / 135 ff.
1976 / 1978 / 47 ff. 1976 / 152 f	Kolloidzement	1961 / 177				1976 / 152 f.
1983 / 51 ff. 1970 / 24	Kondenswasser					1978 / 31 ff.
1963 / 54 f.		1963 / 54 f.	V			0.00 \$2.40,000,000 (0.00)
Konsistenz 1961 / 113 Kornzusammensetzung Krafteinleitung siehe Lasteinleitur	Konsistenz	1961 / 113	Kornzusammense		Krafteinleitung	siehe Lasteinleitung
					Kriechen	1960 / 80 f.
1962 / 169 f. 108 f. 1964 / 23 181 139 f. 169 f						1964 / 23 169 ff.
1963 / 21 ff. 1962 / 168 1965 / 58 f				1962 / 168		1965 / 58 ff.
158 ff. 1963 / 67 f. 108 f 165 1964 / 29 f. 1970 / 67						108 f. 1970 / 67
1964 / 102 f. 75 f. 1971 / 29				75 f.		1971 / 29
						1976 / 158 ff. 1977 / 17 ff.
207 ff. 1965 / 47 29 f		207 ff.		1965 / 47		29 ff.
						1981 / 122 ff. 1983 / 26 ff.
90 178 142 f		90		178		142 ff.
1968 / 94 200 ff. 2003 / 55 1971 / 155 ff. 1968 / 92 f. 2009 / 57 f						2003 / 55 2009 / 57 ff.

kritische Beanspruchu		Leichtbeton (Forts.)		Luftgehalt (LP-Gehalt)	(Forts.)
	1971 / 40 ff.	Misshungssufhau	1004 / 150 ff	Massysufahran	1066 / 92 f
	1976 / 154	 Mischungsaufbau 	1964 / 153 ff. 1965 / 104 ff.	- Messverfahren (Forts.)	1906 / 62 l. 1975 / 51 f.
Kühlen des Betons	1964 / 38 ff.		1967 / 61 f. 1974 / 112 ff.		1977 / 60 ff. 1979 / 68
Labormischer	1978 / 57 ff.		122 ff. 134 ff.		2009 / 39 ff.
Lagerungseinfluss	1961 / 27 ff. 134		1976 / 139 ff.	Luftporenbildung	1961 / 245 f. 1962 / 168
	1962 / 124 ff.	- Normung in den US			1965 / 194 ff.
	1963 / 69 ff.		1964 / 140 ff.		2009 / 39 ff.
	1964 / 78 ff.	- Schwinden	1974 / 91 ff.	Luftnaran Kannusarta	1060 / 110 f
	1965 / 150 1966 / 128 ff.	Scriwingen	13747 3111.	Luftporen-Kennwerte	1960 / 119 f. 1962 / 94 ff.
	166 1968 / 120 ff.	Spannbeton	1964 / 179 f.		163 1965 / 191
	1970 / 114 ff.	 Wirtschaftlichkeit 	1964 / 138 ff.		1966 / 75 ff.
	1975 / 128 ff. 1994 / 119 f.	- Zuschlag siehe Ges	steinskörnung, leichte		1970 / 89 ff. 1971 / 113 ff.
(siehe a	uch Nachbehandlung)	Laitfähiakait alaktriaal	ha		1975 / 40 ff.
		Leitfähigkeit, elektrisch	1994 / 11 ff.		1977 / 58 ff.
Lasteinleitung	1963 / 73		1997 / 84 ff.		1981 / 169 ff. 1994 / 47
	1964 / 63 80 ff.	12	1070 / 10 55		1994 / 47
	1971 / 38	Liegezeit	1979 / 19 ff.		2009 / 7 ff.
	123 ff.	Lösungsgeschwindig-	1988 / 123 ff.		39 ff.
Loothallaldin	1001 / 100 (keit, spezifisch	145 f.		71 ff.
Lastkollektiv	1981 / 133 ff.	LP-Beton siehe Fros	st-Tausalz-Widerstand	- Berechnung	1981 / 177 ff.
Le-Chatelier-Versuch	1971 / 78 f.	LP-Zement	1962 / 131	- Messverfahren	1981 / 173 ff.
Leichtbeton	1960 / 59 ff.		1964 / 106	Luftschalldämmung	1976 / 18 ff.
	127 ff.	luftelektrische Felder	1975 / 143 ff.	Luitschalluariinung	1970 / 10 11.
	1964 / 107 ff. 127 ff.	Tuttelektrische Feider	1978 / 157 ff.	Mahlfeinheit	1961 / 181 ff.
	1965 / 35 ff.				1968 / 29 1971 / 81 ff.
	99 ff.	Luftgehalt (LP-Gehalt)			1976 / 68
	1967 / 57 ff.		118 130		116 f.
	1974 / 111 ff. 121 ff.		1961 / 245 ff.		1983 / 66 ff.
	133 ff.		1962 / 101 ff.		1997 / 75
	1976 / 143 f.		136	Maracaibo-Brücke	1962 / 143 f.
(siehe auch Kons	truktions-Leichtbeton)		159 ff. 1963 / 69		1964 / 199
- Anwendungsgebiete	9 1964 / 133 ff		89 f.	Maßeinheiten	1978 / 105 ff.
, anvendangsgebiete	0 1004/133 11.		127 f.	Masemmenten	1976 / 105 11.
 Bemessung 	1964 / 142		1964 / 105 ff.	Massenbeton	1961 / 89 f.
	177 ff.		1965 / 73 181		99 f.
	1991 / 57 ff.		190 ff.		117 ff. 1964 / 21 ff.
- Eigenschaften	1960 / 130 ff.		1966 / 27 ff.		1968 / 145 ff.
	1964 / 160 ff.		76 f.		
	1965 / 53 ff.		1968 / 96 1971 / 113 ff.	Meerwasserbauten	1963 / 102 1966 / 39 ff.
	106 ff. 1967 / 59 ff.		1972 / 192		1967 / 31 f.
	1974 / 123 ff.		1973 / 95 ff.		1968 / 33 ff.
			1976 / 138		1070 / 00 55
 Eignungsprüfung 	1974 / 126 ff.		1977 / 59 ff. 1979 / 67 f.	Meerwasserent- salzungsanlagen	1978 / 93 ff.
Description to don 11	CA		1981 / 170	Saizungsamagen	
 Erzeugung in den U 	1964 / 132 f.		1983 / 136	Mehlkorn	1960 / 101 ff.
			1994 / 46 f.		1964 / 113 ff.
 Kraftfluss 	1967 / 53 ff.		1997 / 93 ff. 2003 / 94		1968 / 94 1972 / 113 ff.
	1971 / 35 f.		99		181 f.
	123 ff. 1972 / 143 ff.		2009 / 7 ff.		1973 / 87 f.
	.0/2/ 143 11.		39 ff.		1975 / 116
- Kriechen	1974 / 91 ff.		71 ff.		1983 / 97 ff. 1988 / 175 ff.
D.A		 Messverfahren 	1962 / 171		1997 / 58 f.
– Merkblätter	1974 / 111 ff.		1963 / 128 ff.	(siehe auch Kor	nzusammensetzung)

Merkblätter (sie	ehe auch Richtlinien)	NA-Zement (Forts.)	1974 / 76 ff. 1997 / 118	Oberflächentextur	1967 / 121 ff.
- Anstriche	1974 / 157 ff.		2003 / 133 ff.	Ocratieren	1962 / 29 1967 / 99
 Anstriche auf Beton von Wasser-Samme anlagen 		Nachbehandlung	1960 / 23 f. 1961 / 124 1962 / 35	Ökobilanz	2000 / 141 f.
 Bodenverfestigung im Wasserbau 	1978 / 17 ff.		60 124 ff. 1963 / 69 ff.	Öleinwirkung	1963 / 98 f. 1966 / 169 ff. 1967 / 22
- Dampfmischen	1974 / 151 ff.		103 f. 122		1968 / 130
- Deckwerksteine	1967 / 143 ff.		1964 / 78 159 f.	Passivierung	1969 / 60 1972 / 127
- Hydratationswärme	1970 / 179 ff.		1965 / 150 f. 204	Permeabilität	1988 / 37 ff.
 Leichtbeton und Stahlleichtbeton I 	1974 / 111 ff.		1966 / 128 ff. 166 1968 / 113 ff. 1970 / 99 ff.		81 ff. 1994 / 62 105 177
 Leichtbeton und Stahlleichtbeton II 	1974 / 121 ff.		1973 / 90 f. 1974 / 141 1976 / 149	Pfähle	siehe Betonpfähle
 Leichtbeton und Stahlleichtbeton III 	1974 / 133 ff.		1988 / 84 f. 1991 / 129	Pfahlgründung	1962 / 143
– Öleinwirkungen	1966 / 169 ff.	(siehe auch Ob	209 perflächenbehandlung)	pH-Wert	1960 / 86 1962 / 147 ff.
 Schutzüberzüge 	1973 / 125 ff.	Nacherhärtung siehe	Festigkeitsentwicklung		1967 / 36 1969 / 57
– Spaltenböden	1966 / 69 ff.	Nachhaltigkeit	2003 / 29 ff.	D	1972 / 126 f.
– Wärmebehandlung	1967 / 35 ff.	Nachmischen	1963 / 38	Phasenneubildungen	1988 / 207 ff. 218
 Zementeinpressung 			44 1979 / 23 f.		227 1994 / 82
Mac Calada	1970 / 21 ff.	Nachverdichten	1960 / 117 125	Pilzbewuchs	1972 / 117 ff.
MgO-Gehalt	1971 / 80		1961 / 262 1971 / 109 ff.	Polymerbeton	1976 / 164
Mikrohärteprüfung	1983 / 41 ff.		1981 / 66 ff.	Porenraum	1960 / 109 ff. 1961 / 201 ff.
Mischbinder	1960 / 103	Neutronenstreuung	1981 / 36		1962 / 24 161 ff.
Mischen	1963 / 35 44 ff. 1972 / 194 1974 / 151 ff. 1976 / 147 f. 1978 / 57 ff. 1981 / 63 f.	Newtonsches Fließge Normalverteilung	esetz 1972 / 53 1973 / 23 ff. 1976 / 124 ff. siehe Statistik		1963 / 87 1965 / 190 1966 / 148 1967 / 77 1969 / 68 ff. 1975 / 106 ff.
	1985 / 124 144 f.	Normen	siehe Baunormen		1976 / 109 ff. 150
Mischergröße	1978 / 63 ff.	Normenfestigkeit			1983 / 47 66
Mischungsentwurf	10707 00 11.	siehe Ze	ementnormenfestigkeit		1988 / 53 f. 79
siehe Betonzusammensetzung nung	bzw. Stoffraumrech-	Normenmörtel	1962 / 132 1968 / 25		1991 / 127 ff. 1994 / 63
Mischzeit	1963 / 61 ff. 1964 / 159 1976 / 147 1981 / 160 f.	Oberflächenbehandlu	1961 / 267		2003 / 200 2006 / 17 ff. 2009 / 7 ff. 19 ff. 71 ff.
NA 1-1 C	1985 / 144 f. 2003 / 94 99 2009 / 39 ff.		1963 / 94 f. 103 ff. 1967 / 99 ff. 1973 / 127 f. 1974 / 158 f.	Porenwasser	1981 / 21 ff. 1994 / 101 1997 / 39 2003 / 81
Model Code	1979 / 52 ff.	(siehe auch Anstriche, Besch	1981 / 52 f.		148 2009 / 19 ff.
NA-Zement	1973 / 110 ff. 161 ff.	Oberflächenfeuchte	siehe Eigenfeuchte	Portlandzementklinker	

Portlandzementklinker (Forts.)	1971 / 60 1981 / 152 ff. 1983 / 63 ff.	Raumbeständigkeit (Forts.)	1968 / 30 1971 / 76 ff.	Risse (Forts.)	1979 / 13 ff. 1988 / 202 f. 1988 / 217
	172 2009 / 7 ff.	Raumgewicht	siehe Rohdichte		226 1994 / 181 ff.
	71 ff. 93 ff.	Reaktorbeton siehe	Strahlenschutzbeton		1994 / 101 ff. 1997 / 109 ff. 136 f.
Double advallanta in a second		Recycling	1988 / 144		2000 / 61 ff.
Portlandkalksteinzeme	2000 / 15 ff.		159 ff. 1994 / 102 f.		73 ff. 93
	2003 / 174		2003 / 29 ff.		2003 / 165
	2006 / 29 ff.		47 ff.		2009 / 57 ff.
	2009 / 19 ff.		2006 / 55 ff.		
	71 ff.	Regelkonsistenz	1985 / 120	Rissüberbrückung	1962 / 77 1963 / 121
Portlandkompositzem	ente				
	2006 / 29 ff.	Reife	1961 / 10 ff.	Rohdichte	1960 / 62 f.
	2009 / 7 ff.		1963 / 172		127 ff.
	71 ff. 93 ff.	Relaxation	1971 / 169 ff.		1961 / 106 f. 1964 / 155
	93 11.	Helaxation	2000 / 65 f.		160 ff.
Probenzahl	siehe Statistik				208 f.
		Restfestigkeit	1981 / 26 f.		1965 / 36 f.
Prüfkörperabmessung	en	Date (Care of the Care of the	2222 / 42.55		106
5	siehe Gestaltseinfluss	Restwasser	2000 / 49 ff.		1971 / 24 f.
Prüfmaschinen-	1978 / 116 ff.		2003 / 59 ff.		1976 / 139
Umstellung	1970 / 110 11.	Rheologie von	1973 / 21 ff.	Rohrinnenkühlung	1964 / 41 ff.
Omotonang		Zementleim und	1974 / 24 ff.		100.1
Prüfstellen	1972 / 197 f.	Frischbeton	1976 / 123 ff.	Rostschutz	siehe Korrosionsschutz
	1997 / 21		1985 / 132 ff.		
Pumpbeton sieh	F:		1997 / 33	Rüttelflasche	1960 / 124
r unipoeton sien	e Fördern des Betons		45 61 ff.		1962 / 87 ff.
Puzzolan	1964 / 113		2000 / 39 ff.	Rütteltisch	1960 / 60
	1983 / 64		2003 / 104		65 ff.
Durantana	1000 / 101 6		115		
Puzzolanzusatz	1960 / 101 ff. 1964 / 31 f.		126 f.	Säureangriff siehe che	em. Widerstandsfähigkeit
	113 ff.		2006 / 7 ff.	Schachtausbau	1060 / 25
	1979 / 74	Richtlinien (sie	he auch Merkblatter)	Schachtausbau	1960 / 25 1962 / 81
	2003 / 150	THO THING I	ne aden werkblatter)		177 ff.
DVC Drände	1070 / 22 (Alkalireaktion 	1974 / 71 ff.		1963 / 173 f.
PVC-Brände	1970 / 33 ff.		2006 / 69 ff.		1970 / 23 ff.
Qualitätsmanagement	1997 / 21	- Fließbeton	1974 / 143 ff.	Schadstoffe, organi	sche
Quarzsand	1983 / 84 ff.		100 1 6 100 211		1994 / 106
Quaizsailu	1903 / 64 11.	 Gärfuttersilos 	1962 / 33 ff.		2000 / 123 ff.
Quellen	1964 / 111 f.	0 1	1005 / 155 (5	0.1.1.	1001 / 00
	1971 / 80	 Grubenausbau 	1965 / 155 ff.	Schalenrisse	1961 / 99 1964 / 24
	2000 / 93 ff.	- Spritzbeton	1966 / 177 ff.		1968 / 161 f.
Quellzement	1964 / 109 ff.				
	1965 / 21 f.	 Wirksamkeitsprüfung 	1975 / 47 ff.	Schallschutz	1976 / 17 ff.
	1976 / 140	von Zusatzmitteln		0.1.1	1000 / 00
0	1004 / 100	PILEM Empfohlungen	1070 / 40 ff	Schalung	1962 / 30 55 f.
Querdehnung	1964 / 169 1968 / 73 ff.	RILEM-Empfehlungen	13/3 / 40 11.		55 1.
	1971 / 39 ff.	Risse	1960 / 23	Schaumbeton	1964 / 108
	123 ff.		79		
	1972 / 151 ff.		1961 / 99	Scheinfugen	1968 / 171
	1978 / 49 f.		133 f.	(Massenbeton)	
	1979 / 39 1985 / 1 10 f.		1963 / 106 1964 / 21 ff.	Schieferton	1964 / 143 ff.
	1909 / 110 1.		1966 / 44 ff.	Somoreiton	1004 / 140 11.
radioaktive Strahlen	1961 / 96		1968 / 161 ff.	Schildvortrieb	1962 / 145
D			1970 / 83 ff.		
Rammpfähle	siehe Betonpfähle		1971 / 40 ff.	Schlagfestigkeit	1962 / 144
RAM-Verfahren	1981 / 38 ff.		1972 / 137 ff. 1973 / 67 ff.		1968 / 49 ff. 1979 / 36 ff.
			1976 / 161 f.		1981 / 101 ff.
Raumbeständigkeit	1962 / 153		1978 / 45 ff.		1983 / 158

Schlammverfestigung mit Zement	1979 / 113 ff.	Sieblinien	1961 / 139 f. 1968 / 92 f.	Spritzbeton (Forts.)	1994 / 183
Schnellprüfverfahren	1981 / 34 ff.		1972 / 176 ff. 1976 / 141	Spritzmörtel	1963 / 119 ff. 1966 / 177 ff.
Schnellzement	1976 / 119 f.	(siehe auch Kor	1983 / 105 ff.	Spundwände	1962 / 72
	140	SI-Einheiten	1978 / 105 ff.	Stahlfaserbeton	1985 / 73 ff.
Schrumpfen	1961 / 133 1973 / 67 ff.	Silicastaub	2003 / 125 ff.	Stahlfaserspritzbeton	1983 / 155 ff.
	1976 / 161 f. 1979 / 13 ff.		152 185	Stahlleichtbeton	
	1983 / 99 ff. 2009 / 57 ff.		2009 / 57 ff.	siehe Konst	truktions-Leichtbeton
Schubfestigkeit	1964 / 167	Silos	1961 / 215 ff. 1962 / 23 ff.	Standardabweichung	siehe Statistik
	1965 / 110		33	Standspuren	1962 / 166
Schutzüberzüge	siehe Betonschutz	Sinterbims	1965 / 39 ff.	Startbahnen	1961 / 231
Merkblatt	1973 / 125 ff.	Spaltenböden	1966 / 57 ff. 69 ff.	Statistik	1960 / 91 ff. 1964 / 188 ff.
Schwermetalle	1988 / 143 ff.	0			1969 / 85 ff.
	173 f.	Spaltrisse	1961 / 99 1964 / 25 f.		1997 / 25 f.
Schwinden	1960 / 73 ff. 134		1968 / 146 ff.	Stauraumdichtung	1962 / 63 ff. 141
	1961 / 235 ff. 1963 / 24	Spaltzugfestigkeit	1963 / 61 f. 79 f.		1973 / 41 ff.
	1964 / 172 f.		1964 / 59 ff.	Steife	siehe Konsistenz
	1965 / 56 ff. 108 f.		166 f. 1970 / 103 ff.	Stoffraumrechnung	1960 / 109 f.
	1967 / 40 f. 1969 / 24 f.		1981 / 114		1961 / 105 ff.
	35 f.		1983 / 137 ff. 158		1963 / 130 ff. 1965 / 139 f.
	1970 / 127 ff.		1985 / 108		1976 / 137
	1971 / 169 1976 / 161		2009 / 57 ff.	Strahlenschutzbeton	1961 / 91 ff.
	1977 / 42	 Einflussgrößen 	1964 / 73 ff.		299 ff.
	1983 / 27 ff. 140 ff.	 Prüfverfahren 	1964 / 66 f.		1964 / 47 ff. 1971 / 21 ff.
	1994 / 186		80 ff.		1975 / 17 ff.
	2000 / 93 ff. 2003 / 55	– bei tiefen	1970 / 62 ff.		1976 / 31 ff. 168
	68	Temperaturen	1370 / 02 11.		
	159 2009 / 19 ff.	Spannbetonstraße	1961 / 232	 Zusätze 	1961 / 105
	57 ff.	Spannbetonstraise	1965 / 21 ff.	Straßenbau	1961 / 221 ff.
Schwindspannungen	1960 / 73 ff.	Spannungs-Dehnungs	1074 / 49		2000 / 93 111
	1961 / 134	Linien	1978 / 37 ff.		1.1.1
	237 ff.		1979 / 38	 hydraulisch geb. 	1988 / 155
	2009 / 57 ff.		1981 / 22 ff. 1983 / 158 f.	Tragschicht	159 ff. 1944 / 11 ff.
Schwingungen	1981 / 62 ff.		1985 / 108 ff.		102 ff.
	130 ff.		1991 / 57 ff. 1994 / 188 f.	Straßenbeton	1960 / 23
Selbstverdichtender	2000 / 39 ff.			Ottabolibetoli	1961 / 226 f.
Beton	2003 / 103 ff. 113 ff.	Spannungsrisskorrosio	on 1969 / 58 f.		1962 / 127 159 ff.
	2006 / 7 ff.				1965 / 25 ff.
– Prüfung	2003 / 106 f.	Spannungsverteilung	1970 / 83 ff. 1972 / 135 ff.		73 ff. 162 f.
	115		1981 / 138 ff.		201 ff.
 Zusammensetzung 	2002 / 122		2009 / 57 ff.		1966 / 26 ff.
	2003 / 122	spezifische Oberfläche	siehe Mahlfeinheit		75 ff. 1967 / 121 ff.
Sekundärstoff	1988 / 143 ff. 159 ff.				1973 / 73 ff.
0.1		Spritzbeton	1966 / 177 ff. 1971 / 99		1977 / 149 ff. 1979 / 81 f.
Setzmaß (Slump)	1985 / 18 ff.		1973 / 139 ff.		2000 / 93 ff.
(sie	ehe auch Konsistenz)		1983 / 155 ff.		2003 / 87 ff.

Straßenbeton (Forts.)	2009 / 39 ff.	Trass (Forts.)	1971 / 60 f. 1983 / 64 ff.	Verdichten (Forts.)	1971 / 155 ff. 1976 / 149
– Dränbeton	2000 / 111 ff.	Trasszement	1960 / 102	Verdichtungsmaß	1964 / 207 ff.
Streckenausbau	siehe Grubenausbau		1971 / 60 ff. 1983 / 77 ff.	voraiontangomais	1985 / 18 ff. 2009 / 71 ff.
Suevit-Trass-Zement	1960 / 102	Trasszusatz	1960 / 101 ff.		(siehe auch Konsistenz)
Sulfatträger	siehe Erstarren	Treiben	1962 / 153	Verflüssiger	siehe Zusatzmittel
Sulfatwiderstand siehe chemisch	e Widerstandsfähigkeit	Пешен	1962 / 133 1968 / 30 1971 / 80 ff.	Verformungen Verformungs-	siehe Formänderungen 1970 / 65 ff.
Synchrotronbau	1961 / 301	Trinkwasserbehälter	2003 / 191 ff.	charakteristik	1974 / 48 ff. 1978 / 34 ff.
Tausalz	1962 / 161 ff. 1965 / 189 f.	Trittschalldämmung	1976 / 26 f.		1979 / 38 1981 / 22 ff.
Tausalzwiderstand		Trockendocks	1962 / 144		1983 / 156 ff. 1991 / 57 ff.
CONTRACTOR AND	ost-Tausalz-Widerstand	Trocknungsrisse	1973 / 76 ff.		1971 / 46 f.
Tauwasser	siehe Kondenswasser	Tunnelbau	1962 / 145	(siehe auch Bel	astungsgeschwindigkeit)
Tellermischer	1978 / 60		1964 / 51 f.	Verpressen	siehe Auspressen
	1976/ 60		1994 / 181 ff. 2000 / 73 ff.	Verschleißwiderstar	
Temperaturbean-	1970 / 57 ff. 1981 / 19 ff.	Üb d l	*		siehe Abnutzwiderstand
spruchungen	1961 / 19 11. 141 ff.	Überdeckung s	iehe Korrosionsschutz	Verzinkung	1969 / 63
(siehe auch Frostdehnung	g und Wärmedehnung)	Uferbefestigung	1962 / 63 ff.		1979 / 86
Temperatureinfluss	siehe Betontemperatur		67 ff. 1967 / 143 ff.	Verzögerer	siehe Zusatzmittel
Tomporeturenessus			1968 / 33 ff.	Wärmebehandlung	1960 / 29 ff.
Temperaturspannung	1961 / 99		1971 / 89 ff. 1978 / 20 ff.		1961 / 273 ff.
	120		William of the second second		1963 / 169 ff. 1964 / 163 ff.
	134 211	Ultrahochfester Betor	n 2009 / 57 ff.		1967 / 35 ff.
	1962 / 107	Ultraschall-Prüfung	1994 / 39		51 f. 1988 / 199 ff.
	161 1964 / 22 ff.	Umrechnung von Fes	stiakeiten		215 ff.
	1967 / 39 f. 47	siehe Festigkeitsvergleich un	-	Wärmedämmung	siehe Warmeschutz
	1968 / 146 ff. 1970 / 82 ff.	Umweltschutz	1988 / 143 ff. 159 ff.	Wärmedehnung	1960 / 132 f.
	1973 / 72 ff.		1991 / 107 ff.		1961 / 210 f. 1962 / 106 f.
	1981 / 25 ff.		1994 / 53 ff.		1964 / 174
	141 ff. 1994 / 187 f.		89 ff. 151 ff.		1967 / 38 f. 1969 / 24 f.
(siehe	auch Wärmedehnung)		213 ff.		35 f.
Tetrapoden	1962 / 72		2000 / 135 ff.		1970 / 67
		Unterwasserbeton	1966 / 187 ff.		1976 / 162
Ton(schiefer)	1964 / 143 ff.		1972 / 192	Wärmeentwicklung	iehe Hydratationswärme
Tragverhalten	1972 / 135 ff. 1978 / 31 ff.	Vakuumbeton	1976 / 139	Wärmeleitfähigkeit	1960 / 134 f.
	1981 / 138 ff.	Variationskoeffizient	siehe Statistik		1964 / 32 f. 174
Transportbeton	1962 / 9 ff. 109 ff.	Vebe-Zeit	1985 / 18 ff.		1965 / 110 f. 1970 / 68 ff.
	117 1963 / 21 ff. 1964 / 219 ff.	Verankerungskörper	1964 / 53		1974 / 125 1976 / 44 ff.
	1965 / 113 ff. 144	Verarbeitbarkeit	siehe Konsistenz	Wärmeschutz	1963 / 54 ff. 1976 / 39 ff.
	1968 / 90	Verdichten	1960 / 59 ff.	(siehe a	uch Wärmeleitfähigkeit)
	1972 / 188 1974 / 138 f.		65 ff.	Maccaranan	1065 / 125 ff
	1985 / 124 f.		122 ff. 1962 / 83 ff.	Wasseranspruch	1965 / 135 ff. 1972 / 113 ff.
	2003 / 103 ff.		1964 / 159		1978 / 121 ff.
Trass	1960 / 101 ff.		207 ff. 1965 / 148 ff.		1991 / 200 2009 / 71 ff.

Wasseraufnahme	1960 / 116	Wasserzementwert-	144 f.	Zement (Forts.)	
	1964 / 154	Gesetz (Forts.)	1972 / 166		
	174 ff.		1976 / 137	– Füller	1983 / 64 ff.
	1965 / 180 f. 1975 / 113 ff.		1988 / 87 ff.	- Granulometrie	1983 / 61 ff.
	1988 / 220	Wasserzementwert-	1972 / 165 ff.	- Grandiometric	2000 / 25 ff.
	1991 / 206	Tafeln			2009 / 7 ff.
	1994 / 61	147	1004 / 007 /		71 ff.
	2006 / 17 ff.	Wegebau	1961 / 227 ff.	– heißer	1961 / 132 f.
Wasserbau	1961 / 267 ff.	Widerlager	1964 / 53	- Helisei	1301 / 132 1.
Managaria tanda asa	1000 / 100 5		1968 / 145 ff.	 Optimierung 	1985 / 117
Wasserbindung	1960 / 108 f. 1961 / 204	VAZ - L - L	1000 (150		131
	1962 / 105	Winterbau	1963 / 153 1968 / 99		147 2009 / 7 ff.
	1971 / 24		1300 / 33		71 ff.
	1975 / 19 ff.	Witterungsbeständig		- "	
	1991 / 200 f.		1972 / 33 ff.	 Prüfverfahren 	1971 / 57 ff. 1997 / 22 f.
Wasserdampfdiffusio	n 1975 / 112 f.		1976 / 164 f. 1981 / 141 ff.		1557 / 22 1.
\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	1000 / 100 5		10017 111 111	 Reaktivität 	2000 / 25 ff.
Wassergehalt	1962 / 169 f. 181	Wöhlerlinie	1981 / 130 ff.	 Sulfatgehalt 	1971 / 80 f.
	1964 / 156 ff.	Zeitfestigkeit	1001 / 10E f	- Sunatgenait	1981 / 155 f.
	208 ff.	Zeitlestigkeit	1981 / 135 f.		1988 / 205
	1965 / 139	Zement		0.15	
	1966 / 90 1971 / 155 ff.			 Sulfatträger 	1981 / 154 ff. 1983 / 171 ff.
	1973 / 87 ff.	- Alter	1961 / 190		1985 / 132 f.
	1974 / 153		196		1988 / 212
	1975 / 17 ff.	 Alkaligehalt 	1997 / 128	- 1774gn - HESTINGS - 127700	1001 / 100 5
	107 ff. 1976 / 138 ff.	by the state of th	138	 Temperatur 	1961 / 132 f.
	1978 / 121 ff.		145 2003 / 133 ff.	 Zumahlstoffe 	1983 / 82 ff.
(siehe auch Betonzusammense	tzung und Konsistenz)		2003 / 133 11.		1991 / 174 f.
– Prüfung	1977 / 106 ff.	- amerikanischer	1962 / 131		194 f.
Trulung	1981 / 36 f.		1964 / 31		2003 /133 ff. 2009 / 7 ff.
			1966 / 21 ff.		71 ff.
Wasserrückhalte-	1973 / 67 ff.	– Auswahl	1962 / 105	- Control of the Cont	2000 / 40
vermögen	1979 / 16 ff.	- Auswaiii	1963 / 102	Zementanwendung	2003 / 12 23 f.
Wasserstoffversprödu	ıng		1964 / 32		2009 / 93 ff.
	1969 / 59		1965 / 132		
Mossorundurahlä	I		1966 / 21 ff. 125 ff.	Zementarten	1971 / 61 ff. 1976 / 140
Wasserundurchlässig	siehe dichter Beton		161 ff.		1981 / 91 ff.
	Siene dienter beton		1967 / 30 f.		1983 / 72 ff.
 Prüfverfahren 	1966 / 146 f.		1978 / 147 ff.		1991 / 171 ff.
	1988 / 50 ff.		1981 / 91 ff. 164		193 ff. 1994 / 164
Wasserzementwert			2009 / 19 ff.		1997 / 8 f.
	tonzusammensetzung	D	1000 / 51 55		27
Dröfung	4077 / 407 (6	 Bestandteile 	1983 / 61 ff. 172		2000 / 12
– Prüfung	1977 / 107 ff. 1981 / 35 ff.		1988 / 68 f.		15 2003 / 13 f.
	1561 / 55 11.		1994 / 21 f.		133 ff.
wirksamer	1961 / 200 ff.		81		2006 / 29 ff.
	1962 / 136		1997 / 10 ff. 2003 / 13 f.		2009 / 7 ff. 19 ff.
	170 1974 / 124		2009 / 7 ff.		71 ff.
			71 ff.	(siehe auch Kolloidzement, ment, Quellzement, Schnell:	
Wasserzementwert- Gesetz	1960 / 111	Figorophoften	1007 / 10 #	Zement, Trasszement, Zeme ter chem. Widerstandsfähig	ntklinker sowie - un-
GOOGLE	1962 / 129 f. 1963 / 64 f.	 Eigenschaften 	1997 / 13 ff. 2009 / 7 ff.	hohem Sulfatwiderstand)	
	1964 / 73 f.		71 ff.	Zementeigenschaften	2003 / 11
	1965 / 140		NAME OF TAXABLE PARTY.		
	1966 / 133 ff.	 Erstarrungsverhalte 		Zementgehalt	1960 / 114 f.
	1967 / 67 1969 / 51 ff.		1983 / 169 ff. 1985 / 121 f.		1961 / 139 1963 / 146 ff.
	1970 / 165 ff.		131 ff.		1964 / 29 f.
	1971 / 74		(siehe auch Erstarren)		74 f.

Zementgehalt (Forts.)	161 f.	Zementstein	1960 / 108 ff.	Zugabewasser	siehe Anmachwasser
-	1966 / 34 ff.		1961 / 199 ff.		
	1968 / 88 f.		1963 / 87 f.	Zugfestigkeit	1962 / 106 f.
	1971 / 73		1967 / 37 f.		1963 / 60 f.
	142 f.		66 ff.		79 f.
	155		1969 / 67 ff.		1964 / 59 ff.
	1978 / 143 ff.		1976 / 107 ff.		1970 / 99 ff.
	1994 / 196 f.		150 f.		1976 / 156
	2009 / 7 ff.		1983 / 61 ff.		1981 / 114
	71 ff.		1994 / 80	(siehe auch Biegezugfestigke	it, Spaltzugfestigkeit)
(siehe auch Bete	onzusammensetzung)		96 f.		
			1997 / 39 f.	Zumahlstoff	1983 / 82 ff.
Prüfung	1977 / 106 ff.		2009 / 19 ff.		1991 / 174 f.
	1981 / 37 ff.				195 f.
	1994 / 11 ff.	 elastische Eigen- 	1970 / 149 ff.		2009 / 7 ff.
Zamantaaniaska	1001 / 071 6	schaften	1978 / 42 ff.		71 ff.
Zementgemische	1961 / 271 f.	- Erhärtungsgeschwin-	1060 / 7/ ff	Zusatzmittel	1962 / 57
	1964 / 99	digkeit	1976 / 114 ff.	Zusatzimittei	1964 / 87 ff.
Zement-Flugasche-	2003 / 171	digkeit	1994 / 117		1968 / 93
Gemische	174		1994 / 117		1972 / 179 f.
Germsone	2009 / 7 ff.	 Faserzusatz 	1969 / 78 ff.		1975 / 33 ff.
	2003 / / 11.	1 4001243412	1974 / 45 ff.		1976 / 144 ff.
Zementeinbindung	1988 / 143 ff.		1979 / 31 ff.		1979 / 13 ff.
	172 f.		10.07 0.1		1981 / 161 ff.
	1994 / 89 ff.	 Festigkeitsbildung 	1961 / 201 ff.		1983 / 169 ff.
	,		1969 / 67 ff.		1997 / 33 ff.
Zementinjektionen	siehe Auspressen		1976 / 108 ff.		45 ff.
No. of the state o			1978 / 43 ff.		61 ff.
Zementklinker	1961 / 44		1981 / 154 ff.		2000 / 40
	1971 / 60				127
	1981 / 152 ff.	 Festigkeitssteigerung 			2009 / 19 ff.
	1983 / 63 ff.	durch elektr. Verfahre	en		39 ff.
	172	F	1070 / 10 %		
	2003 / 74	 Formänderungen 	1978 / 42 ff.	 Beschleuniger 	1964 / 99 ff.
7	4004 / 000		2009 / 19 ff.		1973 / 142 ff.
Zementleim	1961 / 200		57 ff.		1975 / 44
	1963 / 46 ff.	Erastainwirkung	1062 / 97 f		
	1985 / 132 ff.	 Frosteinwirkung 	1963 / 87 f. 1979 / 62 f.	 Dichtungsmittel 	1964 / 117 f.
	1997 / 33		1979 / 02 1.		1975 / 42 f.
	69	– Gefüge	1983 / 61 ff.		105 ff.
	2009 / 19 ff.	derage	170 ff.		1977 / 64
- Scherwiderstand	1997 / 51 ff.		1988 / 53		THE PROPERTY OF THE PARTY OF TH
Concretedatana	2003 / 7 ff.		81 f.	 Einpresshilfen 	1975 / 44 f.
	133 ff.		149 f.	A	
	von Zementleim und		202 f.	 Fettalkohol 	1979 / 24 ff.
Frischbeton sowi	ie Zementsuspension)		1991 / 107 ff.		10711 00 11
70000000	1060 / 24 (1997 / 39 f.	 Fließmittel 	1974 / 32 ff.
Zementnorm	1968 / 21 ff.				1975 / 39 f.
	1971 / 55 ff.	 Korrosion 	2003 / 192 f.		1977 / 64
	1976 / 139 f. 1997 / 7 ff.				151
		 Schichtdicke 	1967 / 69		1979 / 17 ff.
			1968 / 68		1983 / 113 ff.
	2009 / 7 ff. 71 ff.	hai habaa	1000 / 00 11		1985 / 122 f.
	7 T II.	– bei hohen	1969 / 28 ff.		1991 / 21 ff. 1994 / 156
Zementnormenfestigk	ceit	Temperaturen	35		1997 / 61
	1960 / 111		1975 / 23 ff.		94 f.
	1962 / 123 ff.	 Tragverhalten 	1978 / 42 ff.		2003 / 91 ff.
	1963 / 146	nagvenialten	10/0/ 42 11.		125 ff.
	1965 / 132	 Wassergehalt 	1975 / 19 ff.		0 ,,,
	1966 / 125 f.		107 ff.	 Langzeitverzögerer 	2006 / 55 ff.
	1967 / 70 f.				emarani ina udit
	1968 / 25 ff.	 Wassertransport 	1975 / 109 ff.	- LP-Bildner	1960 / 9 ff.
	1969 / 51 ff.	a production of the control of the c	The American Indiana Company of the	the of the same and the same an	118
	1970 / 165 ff.	Zementsuspension	1961 / 177 ff.		1962 / 131
	1971 / 69 ff.		1962 / 141		160 ff.
	1997 / 13 f.		1970 / 21 ff.		1964 / 104 ff.
	69		1972 / 51 ff.		1965 / 167
	2003 / 10		1973 / 21 ff.		1975 / 40 ff.
	2009 / 7 ff.		1976 / 123 ff.		1977 / 64
	71 ff.		1994 / 18 f.		1991 / 204

Zusatzmittel (Forts.)		Zusatzmittel (Forts.)		Zusatzstoffe (Forts.)	114 f. 157 ff.
– LP-Bildner (Forts.)	1997 / 91 f. 2003 / 87 ff. 2009 / 39 ff.	– Verzögerer (Forts.)	1985 / 122 f. 1991 / 204 2003 / 71 ff.		1994 / 151 ff. 1997 / 69 ff. 2000 / 25 ff. 40
 Superverflüssiger 	siehe Fließmittel	- Wirksamkeitsprüfung1975 / 33 ff.			126
 Verflüssiger 	1961 / 241 ff.		47 ff.		2003 / 125 ff. 150 f.
	1964 / 102 ff. 1975 / 39 f.	– Elution	1997 / 39 ff.		2009 / 7 ff.
	1979 / 17 ff. 1985 / 122 f.	Sorption	1997 / 37 ff.	- organische	1994 / 166 2000 / 113 f.
	1991 / 204	- RR/UV-Spektroskopie 1997 / 34 ff.			
	1997 / 33			Zuschlag	siehe Gesteinskornung
	45	Zusatzstoffe	1960 / 101 ff.		25 Am (24 (177) 170 (13 (176) 4 (176)
	94 f.		1964 / 97 ff.	Zwangzugspannungen 1994 / 181	
			1968 / 93 f.		2000 / 64 f.
– Verzögerer	1961 / 260 ff.		1969 / 27 f.		76 f.
	1964 / 102 ff.		1972 / 180 f.		2003 / 164
	1969 / 75		1976 / 145 f.		2009 / 57 ff.
	1975 / 43 f.		1981 / 161 ff.		
	1979 / 17 ff.		1985 / 123	Zwischenlagen	1960 / 27
	1981 / 162 f.		1988 / 175 ff.		1961 / 49 ff.
	1983 / 169 ff.		1991 / 83 ff.		



Betontechnische Berichte Concrete Technology Reports

Verein Deutscher Zementwerke e.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie

2007 - 2009



